

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SOLARE ENERGIESYSTEME ISE

ABSCHLUSSBERICHT FÜR DAS VERBUND-VORHABEN OREO

Förderkennzeichen: 03B11018A Laufzeit: 01.01.2021 – 30.06.2024 Linda Ney, Jerónimo Horstmann de la Viña, Yanel Anahi Romero Arellano, Jakob Hog, Patrick David Schneider, Baljeet Singh Goraya, Dr. Sebastian Nold, Dr. Nada Zamel, Ulf Groos

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg

Heidenhofstraße 2 79110 Freiburg

Tel. 0761 4588 5432 Email: nada.zamel@ise.fraunhofer.de

Inhalt

1	Kurzdarstellung	4
1.1	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
1.2	Aufgabenstellung	5
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4	Wissenschaftlicher Stand der Technik zum Zeitpunkt der Antragstellung	7
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
2	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ergebnisse und andere w	reignisse 9
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.3 2.1.4 2.1.5	AP1 Tintenentwicklung Spezifikation PEMFC Spezifikation PEM-Elektrolyse Materialstudie Partikel-Tinten-Korrelation mittels Tintenanalytik Mischvorgänge	9 9 10 12 19
2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 2.2.5 2.2.6	AP2 Beschichtung Spezifikation Schichtanforderungen Oberflächenmodifikation Druckprozesse Alternative Applikationsprozesse Trocknungsprozesse Transferprozesse	22 22 22 24 32 35 38
2.3 2.3.1 2.3.1 2.3.2 2.3.3	AP3 In-situ MEA Charakterisierung Spezifikation Charakterisierung PEMFC Spezifikation Charakterisierung PEM-Elektrolyse Charakterisierung Brennstoffzelle Charakterisierung Elektrolysezelle	43 43 43 44 48
2.4 2.4.1 2.4.2 2.4.3 2.4.4	AP4 Ex-situ MEA-Charakterisierung Schichtdicke Porosität Grenzflächen Defektanalyse	56 61 62 64
2.5 2.5.1 Schlitz 2.5.2	AP5 Kostenabschätzung MEA-Produktion durch Flachbett-Siebdruck und Sheet-to-Sheet zdüsenbeschichtung MEA-Produktion durch Rolle-zu-Rolle Schlitzdüsenbeschichtung	68 68 73
3	Errolgte oder geplante Veroffentlichungen	/5

1.1 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Zum Zeitpunkt des Projektbeginns hatte sich das Fraunhofer ISE seit Anfang der 1990er Jahre mit Wasserstofftechnologien beschäftigt. In diesem Geschäftsfeld arbeiteten ca. 90 Angestellte, einschließlich studentischer Kräfte. Das Fraunhofer ISE erfüllte alle technischen Voraussetzungen, die nötig waren, um im Rahmen des Projekts OREO die geplanten Arbeitsziele zu erreichen.

Im Vorfeld von OREO wurden am Fraunhofer ISE zahlreiche Projekte durchgeführt, die thematisch mit OREO in Zusammenhang standen und damit die Voraussetzungen für die Erfüllung des Vorhabens schufen. Im Folgenden werden einige dieser Projekte aufgelistet:

- Die Abteilungen für Produktionsforschung und Brennstoffzellensysteme arbeiteten seit über sechs Jahren an der Herstellung von Brennstoffzellen-Katalysatorschichten. Dabei konnten umfangreiche Erfahrungen mit Laborgeräten zur Herstellung gesammelt werden. Die erzeugten Schichten zeigten bei gleichen Platinbeladungen ein Leistungsverhalten, das vergleichbar mit heutigen kommerziellen Komponenten ist.
- Im NIP2-Projekt "QuBK" wurden Testverfahren zur Untersuchung von MEAs entwickelt und die verschiedenen Subkomponenten einer MEA in unterschiedlichen Testprotokollen (z.B. DOE aus den USA und FCCJ/NEDO aus Japan) charakterisiert. Ziel war es, die Unterschiede der international üblichen Testprotokolle zu identifizieren. Die Erfahrungen zu den Testprotokollen sind in OREO eingeflossen. Das BMWi hat das Projekt "SoHMuSDaSS" gefördert, in dem das Fraunhofer ISE die Alterung von Brennstoffzellen-MEAs untersucht hat. Diese Erfahrungen sind in die Charakterisierung des Alterungsverhaltens bei OREO eingeflossen.
- Das BMBF hat die deutsch-kanadische Zusammenarbeit im Projekt "DEKADE" gefördert. Dabei wurde der Einfluss von in through-plane-Richtung gradierten Katalysatorschichten ermittelt (z.B. mit unterschiedlichen Ionomergehalten oder Platinbeladungen über die Höhe der Elektrode). Das Fraunhofer ISE hat dabei mit Hilfe von Siebdruck Katalysatorschichten gefertigt.
- Das BMBF förderte ferner das Verbundvorhaben "PowerMEE", an dem das Fraunhofer ISE zusammen mit weiteren FuE-Partnern beteiligt war. Kernthema des Projektes war die Lebensdauer- und Leistungserhöhung von PEM-Elektrolyseuren durch Hochleistungs-Membranelektrodeneinheiten, die durch spezielle Druckverfahren, u.a. durch Direkt-Membran-Druck (DMD), realisiert wurden.
- Das Fraunhofer ISE verfügte über langjährige Erfahrung im Bereich der Produktion von Silizium-basierten Solarzellen. In den bestehenden Pilotlinien werden Solarzellen auf Basis von z.B. Drucktechnik (Rotations- und Flachbett-Siebdruck, Dispensen, Inkjet) entsprechend industrieller Maßstäbe gefertigt und hinsichtlich Produktivität (Durchsatz, Ausbeute) sowie Qualität evaluiert. Die Applikation von funktionalen Schichten mit Rolle-zu-Rolle (R2R, engl. Roll-to-Roll)-Abwicklung von Folien wird im Bereich der Produktion von organischen Solarzellen evaluiert. Die Kernkompetenzen des Fraunhofer ISE zur großskaligen Produktion und Materialherstellung wurde in OREO eingesetzt, um eine industrielle Produktion von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren zu evaluieren.
- Das Landesprojekt HyFab-BW (in Baden-Württemberg) mit einer 3,5-jährigen Laufzeit startete im November 2019. In diesem Projekt wurde insbesondere ein Labor für die ex-situ-Analytik von Katalysatorschichten aufgebaut und eine

hochwertige Laborausstattung für die Beschichtungsprozesse von Katalysatorschichten installiert. Wissenschaftlich wurde der Einfluss von Prozessführung und erzeugter Struktur sowie Betriebsverhalten bei Brennstoffzellen untersucht. Dieses Projekt steuerte die erforderliche Geräteausstattung für das Projekt OREO bei. In OREO stand im Gegensatz zu HyFab-BW der Einfluss von Materialvariationen in Verbindung mit verschiedenen Beschichtungsprozessen auf die Struktur der Katalysatorschicht und das Betriebsverhalten im Vordergrund. Außerdem wurde die Forschung in OREO auf die Elektrolyse ausgeweitet, während sich HyFab-BW rein auf die Brennstoffzelle fokussierte.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Fraunhofer ISE zum Zeitpunkt des Projektbeginns über umfangreiche Erfahrungen und eine leistungsfähige Infrastruktur im Bereich der Wasserstofftechnologien verfügte. Die bestehenden Abteilungen und deren Forschungsprojekte bildeten eine solide Grundlage für die erfolgreiche Umsetzung des Projekts OREO. Durch die gezielte Zusammenarbeit in interdisziplinären Teams und die Nutzung bereits erprobter Verfahren und Techniken konnte das Fraunhofer ISE die erforderlichen Voraussetzungen für die Durchführung des Projekts gewährleisten.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Projekts OREO wurden drei grundlegende wissenschaftlich-technische Arbeitsziele definiert, die sich auf die Feasibility-Analyse von Beschichtungsprozessen, die Korrelation von Katalysatormaterialien und Mikrostrukturen sowie die Untersuchung des Betriebsverhaltens von Katalysatorschichten konzentrieren.

- Die Feasibility-Analyse verschiedener Beschichtungsprozesse zur Herstellung von Katalysatorschichten mit unterschiedlichen Katalysatoren umfasste die Implementierung und Untersuchung verschiedener Verfahren im Labor. Hierbei kamen Tischanlagen wie Schlitzdüse und Siebdruck sowie Gravurdruck zum Einsatz. Zudem sollten auch Technikums- und Industrieanlagen in die Evaluation einbezogen werden.
- Ein weiteres Ziel des Projekts bestand darin, die Korrelation zwischen Katalysatormaterial, Prozess und Prozessführung mit der erzeugten Mikrostruktur zu untersuchen. Dazu wurden zahlreiche Katalysatorschichten unter Verwendung unterschiedlicher Katalysatormaterialien und Beschichtungsprozesse hergestellt, wobei auch Variationen der Prozessparameter berücksichtigt wurden. Die anschließende Analyse der Mikrostruktur erfolgte mittels bildgebender Verfahren.
- Darüber hinaus wurde die Korrelation zwischen der Mikrostruktur in der Katalysatorschicht und dem Betriebsverhalten durch eine in-situ Charakterisierung verschiedener Katalysatorschichten aus unterschiedlichen Katalysatormaterialien untersucht, um deren Leistungs- und Alterungsverhalten zu analysieren.

Die industrielle Verwertung der Projektergebnisse wurde durch die Zusammenarbeit mit den industriellen Projektpartnern Audi, Continental und Heraeus sowie den assoziierten Partnern Coatema, FUMATECH und Siemens sichergestellt. Zudem koordinierte das Fraunhofer ISE im Projekt OREO eine Kooperation mit führenden Einrichtungen in den USA, insbesondere mit dem National Renewable Energy Lab (NREL) zur Untersuchung verschiedener Beschichtungsprozesse sowie mit den Universitäten von Connecticut (U-CONN) und Colorado (School of MINES) für bildgebende Mikrostrukturuntersuchungen.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt gliederte sich in fünf Arbeitspakete, die alle von Anfang bis Ende des Projekts parallel und ergänzend zueinander durchgeführt wurden:

- 1. Tintenentwicklung: Gemeinsam mit den assoziierten und den internationalen Partnern wurden die Ausgangsmaterialien festgelegt (lonomer, Katalysatorpulver, Lösemittel) sowie die Decalfolie, sodass möglichst eine gemeinsame und vergleichbare Referenz für die stoffliche Zusammensetzung aller Tinten und Katalysatorschichten vorlag. Für unterschiedliche Katalysatorpulver und Herstellungsmethoden wurden zur Prozessierung teilweise unterschiedliche Lösemittel und Lösemittelmengen benötigt. Je nach benötigter Pasteneigenschaft wurden die Zusammensetzungen sowie die Prozessparameter hinsichtlich Mischens (Verfahren, Zeit, Energieeintrag) abgestimmt.
- 2. Beschichtung: In diesem Arbeitspaket wurden Anlagen eingesetzt, die im Projekt HyFAB-BW mit Förderung des Landes Baden-Württemberg beschafft, implementiert und in Betrieb genommen wurden. Zur Inbetriebnahme gehörte auch die grundlegende Pastenentwicklung für die jeweiligen Beschichtungsprozesse. Die in OREO nachfolgend beschriebenen Arbeiten bezogen sich auf die Variation der Prozessparameter. Die Katalysatorschichten wurden mit unterschiedlichen Katalysatorpulvern und Beschichtungsparametern wurden die Prozessparameter (Beschichtungsgeschwindigkeit, -druck, -temperatur) hinsichtlich Trocknung (Verfahren, Temperatur, Zeit) und Transfer (Verfahren, Druck, Temperatur, Zeit) mit Bezug zu den eingesetzten Materialien optimiert. Außerdem wurden der verwendete Membrantyp, die Gasdiffusionslage (GDL) und die Verpressungsparameter dieser mit der Catalyst Coated Membrane (CCM) definiert. Damit sollte die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den Projektpartnern sichergestellt werden.
- **3.** In-situ MEA-Charakterisierung: Gemeinsam mit den Projektpartnern und den internationalen Partnern wurden die Bedingungen für die in-situ Charakterisierung festgelegt. Das Fraunhofer ISE schlug für die Test-Hardware die vom Fraunhofer ISE entwickelten und inzwischen in einigen Projekten etablierten Testzellen für Elektrolyse und Brennstoffzelle vor. Zusätzlich wurden die Testprotokolle inklusive Charakterisierungsprotokolle zur Bestimmung der Leistungs- und der Alterungseigenschaften definiert. Für die Degradationsuntersuchungen sollten Schnellalterungstests verwendet werden. Die Test- und Charakterisierungsprotokolle wurden zur besseren Reproduzierbarkeit vollautomatisiert durchgeführt und dementsprechend programmiert und getestet.
- 4. Ex-situ MEA-Charakterisierung: Die morphologischen Kenngrößen der Katalysatoren und der produzierten Katalysatorschichten (Dicke und Homogenität) wurden als Qualitätsmerkmale quantifiziert und verglichen. Insbesondere die Veränderung dieser Charakteristika über die Lebensdauer der PEM-Brennstoffzelle und Elektrolysezelle gab Aufschluss über deren Alterungsverhalten. Es wurde eine Kooperation mit UCONN und MINES, USA, beabsichtigt, da beide eine langjährige und ausgewiesene Expertise in der Mikroskopie von Elektroden-Komponenten besitzen.
- 5. Kostenabschätzung: Begleitend zu den wissenschaftlichen Versuchen wurde eine techno-ökonomische Bewertung durchgeführt, um den Projektpfad entsprechend geringerer Herstellungs- (COO, engl. Cost of Ownership) und Lebenszykluskosten (LCOE, engl. Levelized Cost of Energy) der Systeme zu steuern und so potentielle Marktbarrieren in der wirtschaftlichen Verwertung des Projekts abzuschwächen. Hierfür nutzte das Fraunhofer ISE ein Kostenmodell auf Basis von stetig aktualisierten Marktdaten, welches bereits erfolgreich in der Produktionsforschung für Solarzellen eingesetzt wurde. Continental führte ebenfalls eine Kostenabschätzung für die betrachteten Prozesse durch.

1.4 Wissenschaftlicher Stand der Technik zum Zeitpunkt der Antragstellung

Zum Zeitpunkt der Antragstellung war in der Brennstoffzellen- und PEM-Elektrolysetechnologie die Beschichtung mittels Schlitzdüsen im Decal-Verfahren gängig. Dieses Verfahren ermöglicht einen hohen Durchsatz im Roll-to-Roll (R2R)-Prozess bei gleichbleibender Qualität und führt zu sehr homogenen Beschichtungen. Allerdings sind die Möglichkeiten zur Erzeugung bewusst inhomogener Katalysatoreigenschaften begrenzt, und intermittierende Beschichtungen stellen eine Herausforderung dar. Die für Schlitzdüsen verwendete Tinte hat eine im Vergleich zu druckenden Verfahren niedrigere Viskosität, was bedeutet, dass sie höhere Lösemittelanteile enthält und die Trocknungszeiten zum Verdampfen des gleichen Lösemittels entsprechend länger sind.

Das National Renewable Energy Laboratory (NREL) in den USA hat bereits umfassende Studien zu verschiedenen Produktionsparametern durchgeführt, die im Projekt OREO detailliert ausgewertet werden sollen. Das NREL hat insbesondere Expertise in der Beschichtung mit Schlitzdüsen, Sprayverfahren und Tiefdruck (Gravurdruck) aufgebaut. Der vom Fraunhofer ISE etablierte Siebdruck als Referenzprozess wurde bislang jedoch nicht nennenswert vom NREL untersucht.

In früheren Jahren führten das Forschungszentrum Jülich und die R2R-Anlage von Coatema erste Untersuchungen mit Schlitzdüsen durch. Allerdings wurden vergleichsweise wenige Ergebnisse veröffentlicht, und aus den letzten Jahren sind keine relevanten Publikationen für die automobile Anwendung oder die Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse bekannt geworden.

Darüber hinaus sind keine nennenswerten Forschungsarbeiten von wissenschaftlichen Instituten zur Erzeugung von Katalysatorschichten für Elektrolyse oder Brennstoffzellen bekannt, da die Entwicklung von Produktionsverfahren hauptsächlich von der Industrie selbst, wie Daimler, Freudenberg, FUMATECH, Gore, Greenerity, Johnson Matthey und EWII, vorangetrieben wird. Andere Arbeiten von Institutionen wie dem Fraunhofer ICT in Pfinztal oder IMTEK in Freiburg konzentrieren sich auf Einzelaspekte der Katalysatorschicht, adressieren jedoch nicht die Fragestellungen zur großskaligen Produktion. Besonders hervorzuheben sind Arbeiten zur Katalysatorentwicklung, beispielsweise von den Professoren Stimming und Gasteiger (TUM) sowie Strasser (TU Berlin), wobei der Fokus hier nicht, wie im OREO-Projekt geplant, auf der Produktionsforschung liegt.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projekts wurde eine umfassende Zusammenarbeit zwischen den Antragstellern, assoziierten Partnern und internationalen Forschungseinrichtungen etabliert, um einen effektiven Wissensaustausch und die gemeinsame Entwicklung von Technologien zu fördern. Die AUDI AG verfolgt innerhalb des Volkswagen Konzerns das Ziel, Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologien zu marktfähigen Produkten weiterzuentwickeln. Gleichzeitig möchte Continental insbesondere im Bereich funktional beschichteter Substrate ein tieferes Verständnis für die Technologien aufbauen, um neue Produkte zu evaluieren und bestehende Produkte anzupassen. Heraeus bringt seine jahrzehntelange Expertise in der Herstellung von Heterogenkatalysatoren ein, um die Entwicklung effizienter Katalysatoren für Elektrodenbeschichtungen voranzutreiben.

Durch gemeinsame Round-Robin-Versuche zwischen den Antragstellern konnte der Wissensaustausch so gestaltet werden, dass jeder Partner wertvolle Erfahrungen für seine spezifischen Zielsetzungen einbrachte. Darüber hinaus wurden bedeutende assoziierte Partner wie Coatema, FUMATECH und Siemens in das Projekt integriert. Coatema, als führender Anlagenausstatter, berät das Fraunhofer ISE bei der

Schlitzdüsenbeschichtung, während FUMATECH als globaler Hersteller von Polymerelektrolyt-Membranen seine Produktionskapazitäten zur Verfügung stellt. Siemens nutzt die Projektergebnisse zur Stärkung seines Verständnisses in der MEA-Charakterisierung und zur Evaluation alternativer Beschichtungsprozesse.

Die internationale Forschungskooperation umfasst führende Einrichtungen in den USA, darunter das National Renewable Energy Laboratory (NREL), das eng mit der Colorado School of Mines (MINES) und der University of Connecticut (UCONN) zusammenarbeitet. Durch gegenseitige Besuche, gemeinsam publizierte wissenschaftliche Arbeiten und Vorträge wird der Austausch zwischen den Partnern weiter intensiviert. Diese synergetische Zusammenarbeit zwischen Industrie und Forschung ermöglicht es, die neuesten Erkenntnisse und Technologien effizient zu nutzen und innovative Lösungen im Bereich der Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologien voranzutreiben.

Fraunhofer ISE

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

2.1 AP1 Tintenentwicklung

2.1.1 Spezifikation PEMFC

In diesem Arbeitspaket wurde die Zusammensetzung der Feststoffanteile für die zu entwickelnden Elektroden definiert. Tabelle 1 ist das Resultat aus Marktrecherchen und aus Befragungen der relevanten Unternehmen.

	Range	PKW	LKW	Aerospace
Kathode Pt [mg/cm ²]	0.2 - 0.6	0.25	0.6	0.6
Kathode I/C	0.7 – 1.2	0.8	0.8	1.1
Kathode Iono- mer Typ	SSC, Low EW	SSC, Low EW	SSC, Low EW	SSC, Low EW
Anode Pt [mg/cm ²]	0.05 – 0.2	0.05	0.1	0.2
Anode I/C	0.8	0.8	0.8	0.8
Anode Iono- mer Typ	SSC, Low EW	SSC, Low EW	SSC, Low EW	SSC, Low EW

Tabelle 1: Spezifizierte Elektrodenzusammensetzungen je nach Anwendung

In OREO wird die Spezifikation für den Einsatz im PKW als Basis herangezogen.

2.1.2 Spezifikation PEM-Elektrolyse

Nach einer ausführlichen Literaturrecherche bzgl. der Spezifikationen, der relevanten Parameter für Elektrolyse-Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) wurden folgende Parameterräume gefunden (Tabelle 2) und auf u.a. dieser Grundlage spezifische Parameter für die ersten Entwicklungsschritte definiert (siehe Tabelle 6).

Tabelle 2: Literaturrecherche zu Beladungen und Ionomeranteilen in PEM-Elektrolyse-Elektroden

Kathode: Pt-Beladung [mg/cm ²]	0.1 – 3 [1–10]
Kathode I/C	0.26 – 0.6 [1–3,6–8]
Anode: Ir-Beladung [mg/cm ²]	0.1 – 3 [1–10]
Anode I/Cat	0.05 – 0.35 [1–10]

Zur wissenschaftlichen Einschätzung der Leistungsfähigkeit der am ISE entwickelten MEAs wurden 2 kommerzielle MEAs als Projektreferenzen definiert. Bei der als "Benchmark" bezeichneten MEA von Greenerity handelt es sich um eine E400 basierend auf einer N115 Membran. Diese MEA dient als interne Referenz der Elektrolyseabteilung des ISE. Als zweite Referenz dient eine vom Projektpartner Fumatech hergestellte MEA auf Basis einer faserverstärkten Membran mit einer Anodenbeladung von 1,8 mg/cm². Diese, innerhalb des OREO-Projekts als "Referenz" bezeichnete MEA wurde in relevanten Parametern (z.B. Edelmetallbeladung, Ionomeranteil, Polymertyp) den Entwicklungsschritten der ISE internen Arbeiten angepasst.

2.1.3 Materialstudie

PEMFC

In der Literatur wird am häufigsten kohlenstoffgeträgertes Platin als Katalysatormaterial für Anode und Kathode eingesetzt. In vielen Publikationen wird auf Anoden- und Kathodenseite das gleiche Katalysatorpulver verwendet. Nach Gesprächen mit der Industrie zeigte sich aber, dass auf der Kathodenseite eher ein Kohlenstoffträger mit erhöhter spezifischer Oberfläche zum Einsatz kommt, wodurch eine bessere Zugänglichkeit des Luftsauerstoffs zum Katalysator ermöglicht werden soll. Die Platinbeladung des Pulvers ist hier üblicherweise höher als auf der Anodenseite. Der verwendete Kohlenstoffträger der Anodenseite kann eine geringere Porosität haben, wodurch ein erhöhter Graphitisierungsgrad ermöglicht wird, was zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit führt. Da schon geringe Pt-Beladungen ausreichend sind, werden hier auch geringere Pt-Anteile auf Kohlenstoff verwendet. Üblicherweise wird Nafion als Ionomer für die Katalysator-schichten und als Membran verwendet. In neueren Publikationen kommt auch das kurzkettige Aquivion vor, welches temperaturstabiler ist. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht über die Materialien, welche für die katalysatorbeschichtete Membran zum Einsatz kommen könnten. In Tabelle 4 werden anschließend die Materialien für dieses Projekt ausgewählt.

Tabelle 3: Literaturrecherche Katalysatormaterialen und Membranen

Katalysator Kathodo	Tanaka TEC 10E50E 17 wt% Dt/HSC [11]
Ratalysator Ratiloue	Tanaka TECTOESOE 47 W(70 TUTISC [TT]) Tanaka Dt/C catalyst (46 7 wt 9/ Dt an)(ulcan) [12]
	10 w t 0 (Dt (C _ 5 _ 5 K / w = [12]
	40 Wt% Pt/C, E-TEK, Inc [13]
	Platinum 20 wt.% supported on carbon black
	(Pt/C) [14]
	40 wt % Pt/VC Hispec 4000 (Johnson Mat-
	they)[15–17]
	50 wt% PtCo, supported on Ketjenblack EC
	(PtCo/KB) [17]
	20 wt.% Pt loading on Vulcan XR-72R, Pt/C) [18]
Katalysator Anode	Platinum 20 wt.% supported on carbon black
	(Pt/C) [14]
	Tanaka Pt/C catalyst (46.7 wt.% Pt on Vulcan) [12]
	40 wt % Pt/VC (Hispec 4000 (Johnson Matthey)
	[15–17]
	50 wt% Pt/Ketjenblack [17]
	20 wt.% Pt loading on Vulcan XR-72R, Pt/C) [18]
Ionomer Kathode & Anode	Nafion D2020 [11]
	Nafion® solution (5 wt%, EW 1000) [13,18]
	Nafion (Dupont) SE-10072 [14]
	Aguivion D72-25BS, EW 720 (Solvay Solexis) [15]
	Aguivion® PFSA D79-25BS [17]
	Aguivion® PFSA D83-24BS [19]
	Nafion D520, EW 1100, Dupont [15,16,19]
Membran	25 μm Nafion membrane (NR-211) [11]
	Nafion® NRE212 membrane (~50 mm)
	[12,13,16,17]
	Nafion 115 membrane (Dupont) [14]
	Aguivion® 10µm reinforced membrane (Solvav
	Specialty Polymers) [17]
	25 µm Nafion HP [19]
Membran	25 μm Nafion membrane (NR-211) [11] Nafion® NRE212 membrane (~50 mm) [12,13,16,17] Nafion 115 membrane (Dupont) [14] Aquivion® 10μm reinforced membrane (Solvay Specialty Polymers) [17] 25 μm Nafion HP [19]

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Tabelle 4: Spezifikationen von Brennstoffzellen-MEAs für weitere Entwicklungsschritte

Membran	Perfluorierte protonenleitende Membran mit kurzen Sei-	
	tenketten (Short side chain, SSC) mit einer Dicke von	
	15 μm (FS715-RFS) der Firma Fumatech	
lonomer innerhalb der	Kurzkettiges lonomer der Firma Fumatech (Fumion) oder	
Elektroden	Aquivion von Sigma Aldrich	
Anodenelektrode	Referenzmaterial: Umicore Pt20 Elyst 0390 mit 20wt%	
	Platin auf Kohlenstoffträger mit geringer spez. Oberflä-	
	che; Ziel-Beladung: 0,05-0,1 mg/cm²	
Kathodenelektrode	Referenzmaterial: Umicore Pt50 Elyst 0550 mit 50wt%	
	Platin auf Kohlenstoffträger mit hoher spez. Oberfläche,	
	Ziel-Beladung: 0,2-0,25mg/cm ²	

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Elektrolyse

Für die Elektrolyseelektroden werden in der Literatur unterschiedlichste Materialien verwendet (Tabelle 5). Das am häufigsten genutzte Ionomer auf beiden Elektrodenseiten ist das langkettige Nafion, ähnlich zur Membran. In diesem Projekt sollen allerdings temperaturstabilere kurzkettige Ionomere (Fumion) vom Projektpartner Fumatech verwendet werden. Das Katalysatorpulver auf der Kathode wird auch in Brennstoffzellenanwendungen verwendet. Sowohl Kohlenstoffträger mit hoher spezifischer Oberfläche als auch mit geringer Oberfläche wie Vulcan kommen in der Literatur zum Einsatz. Nach Rücksprache mit den Projektpartnern wurde als Kohlenstoffträger VulcanXC72R mit 50wt% Platin gewählt, da mit diesem Pulver höhere Feststoffanteile in der Suspension erreicht werden können, wodurch der Aufwand im Beschichtungsprozess reduziert wird. Weitere Informationen dazu befinden sich in Kapitel 0.

Anodenseitig unterscheidet man zwischen geträgertem und ungeträgertem Iridium. In jüngerer Literatur wird allerdings weniger Iridium black (ungeträgert), sondern öfter Iridiumoxid oder Iridium auf Titanoxid verwendet. Innerhalb dieses Projekts wird der Projektpartner Heraeus Iridiumoxid zur Verfügung stellen.

Katalysator Kathode	Tanaka TEC10E50E Pt/C, 46.6wt %Pt [2,6]		
	Tanaka TEC10V50E Pt/C, 46.7wt% Pt [3,7,8]		
	Johnson Matthey Pt/C, 60wt% Pt [4]		
	Johnson Matthey Pt black [5]		
	Pt black [9]		
	Alfa Aesar Pt/C, 20wt% Pt [10]		
Katalysator Anode	Alfa Aesar IrO ₂ , 85wt% Ir [2,6]		
	Umicore Elyst Ir75 0480 IrO ₂ /TiO ₂ , 75wt% Ir [3]		
	30wt% Umicore Ir black, Ti ₄ O ₇ [4]		
	Johnson Matthey Ir black [5]		
	Surepure IrO2/Ti, 50wt% Ir [7,8]		
	IrO ₂ [9]		
	Ru _{0.7} Ir _{0.3} O ₂ [10]		
lonomer Kathode & Anode	Nafion D2020, 1000EW, 20wt% [2]		
	Nafion D2021, 1100EW, 20wt% [3]		
	Nafion, 20wt% [4]		
	Nafion, 5wt% [5,10]		
	Nafion D1021, 1000EW, 10wt% [6]		
	Nafion D520, 1000EW, 5wt% [7,8]		
	Nafion D521, 1100EW, 5wt% [9]		
Membran	Nafion 117 [2,10]		

Tabelle 5: Literaturrecherche Katalysatormaterialen und Membranen

Nafion 212 [3,4,6] Nafion 1135 [5]	Wissenschaftlich-technische
Nafion 115 [7–9]	Ergebnisse und andere wesentlichen Freignisse

In Tabelle 6 sind die geplanten Materialien und Spezifikationen der Elektrolyse CCM für dieses Projekt dargestellt.

Tabelle 6: Spezifikationen von Elektrolyse-MEAs für erste Entwicklungsschritte

Membran	Perfluorierte Protonenleitende Membran mit kurzen Sei- tenketten (Short side chain, SSC) mit einer Dicke von 90 um (FS 990 PK) der Firma Fumatech		
lonomer innerhalb der Elektroden	Short side chain polymer der Firma Fumatech (FSLA1010)		
Anodenelektrode	Ungeträgerter IrO2 Katalysator mit einer Beladung von 1.8 mg/cm ² Ir (Reduktion mit Projektfortschritt)		
Kathodenelektrode	Auf VulcanXC72R-Kohlenstoff geträgerter Pt-Katalysa- tor (Pt/C, 50wt% Pt) mit geringer spez. Oberfläche und einer Ziel-Beladung von 0,3 mg/cm ²		

2.1.4 Partikel-Tinten-Korrelation mittels Tintenanalytik

Dieses Kapitel fasst die Arbeitspakete "Partikel-Tinten-Korrelation" und "Tintenanalytik" zusammen. Es werden nachfolgend sowohl Studien und Erkenntnisse zu Elektrolyse und Brennstoffzellenmaterialien beschrieben.

Das Entwicklungskonzept der Katalysatortinten kann in zwei Richtungen eingeteilt werden. Zunächst müssen die Materialien der Grundkomponenten wie Katalysatorpulver, Ionomer und Lösungsmitteln so ausgewählt werden, dass die höchste Leistungsdichte und Lebensdauer der Brennstoffzelle erreicht werden kann. Die richtigen Mischungsverhältnisse der Komponenten untereinander, wie z.B. der I/C-Ratio (Ionomer zu Kohlenstoff-Verhältnis) müssen dabei ebenfalls beachtet werden. In einer zweiten Entwicklungsstufe muss die Tinte rheologisch an das jeweilige Druckverfahren angepasst werden. Dazu kann das Verhältnis aus Kohlenstoff zu Lösungsmitteln variiert werden, sowie

Einfluss des Platingehalts auf die Viskosität (Brennstoffzelle)

Die Unterschiede zwischen Kohlenstoffträgern mit großer (HSC, high surface carbon) und geringer (LSC, low surface carbon) Oberfläche wurden rheologisch untersucht und im nachfolgenden Kapitel Tintenanalytik beschrieben. Nun folgt die Evaluierung von verschiedenen Platinanteilen auf dem Kohlenstoff. Dazu werden zunächst die Pulver auf ihre Porengrößen mittels N₂-Adsorption untersucht. Die verschiedenen BET-Oberflächen sind in Abbildung 2.1 links dargestellt. Die linke Achse beschreibt die spezifische Oberfläche bezogen auf die Gesamtprobenmenge, die rechte Achse bezogen auf die reine Kohlenstoffmenge.



Abbildung 2.1: Links: BET-Oberflächen (bezogen auf Gesamtmasse links und auf Kohlenstoffmasse rechts) von den in OREO verwendeten Pt-Kohlenstoff-Pulvern. Angaben in grau mit Stern sind aus der Literatur. Unausgefüllte Symbole beziehen sich auf rechte y-Achse. Rechts: Viskositätsverlauf über Scherrate für verschiedene Katalysatorpulver. Der Anteil von Kohlenstoff zu Lösungsmittel wurde konstant gehalten für alle Pasten.

Heraeus hat die verschiedenen Platinanteile auf Ketjenblack (HSC) Pulver zur Verfügung gestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Kohlenstoffoberfläche der verschiedenen Pulver kaum ändert für verschiedene Platinanteile. Im Vergleich zu Umicore Pt50 (grüne Dreiecke) ist die BET-Oberfläche etwas größer. Das Umicore Pt20 (blaue Dreiecke) hat eine sehr geringe spezifische Oberfläche, was einen LSC-Kohlenstoffträger vermuten lässt. Der gängigste LSC ist Vulcan, wobei hier deutlich wird, dass der Umicore Kohlenstoff eine noch geringere BET-Oberfläche hat. Dies könnte auf einen höheren Graphitisierungsgrad zurückzuführen sein.

Die Korrelation der Kohlenstoffoberfläche mit den Eigenschaften der Tinte kann durch Viskositätsmessungen erfolgen. Dazu wurden Pasten angemischt mit konstanten I/C=0.8 und Aquivion-Ionomer mit Lösungsmitteln. Durch die verschiedenen Platinanteile steigt der Feststoffanteil mit erhöhter Platinmenge. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu dem Flüssiganteil der Paste wurde für alle Rezepturen konstant gehalten. Dadurch kann untersucht werden, ob der Platinanteil oder die Kohlenstoffart eine Auswirkung auf die Viskosität haben. Wie in Abbildung 2.1 rechts zu erkennen ist, hat der Platinanteil eine generell geringe Auswirkung auf die Viskosität. Im geringen Scherratebereich zeigt bspw. das Pt60 eine kleinere Viskosität als Pt10. Möglicherweise ist die Interaktion der Lösemittel oder des Ionomers mit Platin schwächer als mit Kohlenstoff, wodurch sich eine geringere Viskosität ausbilden würde.

Des Weiteren kann ein großer Unterschied zwischen dem Heraeus Pulver und Umicore Pulvern gezeigt werden. Die Umicore Pt50 Paste hat eine deutlich geringere Viskosität, was sich bereits durch die BET-Messung erahnen lässt. Die Ausprägung ist allerdings wesentlich stärker, als die BET-Messung zeigt. Das bedeutet, dass weitere wichtige mikrostrukturelle Unterschiede existieren müssen, die bisher noch nicht gemessen wurden. Ggf. kann eine Partikelgrößenmessung dabei in Zukunft Aufschluss geben.

Das Umicore Pt20 zeigt, wie zu erwarten aus den BET-Messungen, eine sehr geringe Viskosität durch die reduzierte Kohlenstoffoberfläche.

Bestimmung der Tinten Scherviskosität (Brennstoffzelle)

Für die Einstellung der Viskosität spielt die spezifische Oberfläche des Katalysatorpulvers eine entscheidende Rolle, welche im Projekt mittelst Stickstoffadsorption gemessen wurde. Bei hoher spezifischer Oberfläche kann sich mehr Lösungsmittel an die Oberfläche des Pulvers binden, was zu einer erhöhten Viskosität führt. Besonders ausgeprägt ist diese Viskositätsänderung im Vergleich von Vulcan XC72R mit geringer spezifischer Oberfläche (sog. low surface area carbon) und Ketjenblack mit hoher spezifischer Oberfläche (sog. high surface area carbon). Da die spezifische Oberfläche die Viskosität der Tinte maßgeblich beeinflusst, wurde das rheologische Verhalten mit Hilfe eines Rotationsrheometers (MCR 702, Anton Paar) näher untersucht (Abbildung 2.2). Generell zeigen Kohlenstoffsuspensionen scherverdünnendes Verhalten, da mit steigender Scherrate Agglomerate erneut aufbrechen.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse



Abbildung 2.2: Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate für verschiedene Kohlenstoffpulver (Vulcan und Ketjenblack) und verschiedene Feststoffanteile in Lösungsmittel (ohne Ionomer)

Es ist klar zu erkennen, dass bei vergleichbarem Feststoffanteil (gleiche Farbgebung), die Suspension mit Ketjenblack eine höhere Viskosität zeigt, welche durch eine erhöhte BET-Oberfläche zu erklären ist. Des Weiteren kann mit steigendem Feststoffanteil ein stärker ausgeprägtes scherverdickendes Verhalten bei Scherraten über 10 s⁻¹ erkannt werden. Durch das Aufbrechen von ungenügend dispergierten Agglomeraten, wird zusätzliche Kohlenstoffoberfläche "freigelegt", an welche sich das umgebende Lösungsmittel binden kann. Dementsprechend steigt die Viskosität temporär an. Auch in der Literatur kann dieses Verhalten bestätigt werden [20,21]. Während des Beschichtungsprozesses sollte eine möglichst homogen dispergierte Suspension vorliegen. Rheologische Messungen der Paste können daher Aufschluss geben, ob zu große Agglomerate enthalten sind, also unzureichend dispergiert wurde.

Es ist zu erwarten, dass Tinten mit Iridiumoxid-Pulver eine noch geringere Viskosität zeigen, als Vulcan-Tinten, durch die deutlich geringere spezifische Oberfläche. Im Siebdruckprozess soll durch möglichst wenige Beschichtungsschritte eine möglichst hohe Beladung erreicht werden. Dadurch werden die Suspensionen mit erhöhtem Feststoffanteil ausgelegt. Je nach BET-Oberfläche, muss der Pulver-zu-Lösungsmittel-Anteil entsprechend angepasst werden, mit dem höchsten Feststoffanteil für das Pulver mit geringster BET-Oberfläche.

Fokussiert wurden rheologische Verfahren für die Bestimmung der scherratenabhängigen Viskosität. Verfügbare rheologische Methoden (Aufbauten, Einstellungen, Probenpräparation, Protokolle) wurden dabei für die Charakterisierung von Katalysatorpasten, wie in AP 1.1.4 (Partikel-Tinten-Korrelation) dargestellt, eingesetzt und stetig optimiert.

Einfluss des Lösemittelsystems auf die Scherviskosität (Elektrolyse)

Im Rahmen einer Masterarbeit wurden geeignete Tinten für den Schlitzdüsenprozess entwickelt. Dafür wurden sieben verschiedene wasserhaltige IrO2-Tinten getestet und charakterisiert. Die Studie konzentrierte sich auf die Veränderung des Lösungsmittelsystems für die Tintenformulierung, was für dessen Struktur, Auftrag, Trocknung und elektrochemischen Verhaltens entscheidend ist. Es wurden die Auswirkungen von auf Wasser (H₂O) und unterschiedliche Lösemittel (LSM 1: niedrigsiedend, LSM 2: hochsiedend) basierten IrO₂-Tintenmischungen in verschiedenen Verhältnissen untersucht. Die Konzentration von IrO₂ und Ionomer in der Tinte wurde konstant bei 20 wt% bzw. 0,2 I/C gehalten. Die nachfolgenden Abschnitte erläutern die Ergebnisse der ex-situ TintenCharakterisierungen und heben die Auswirkungen unterschiedlicher Lösungsmittelsysteme auf die Eigenschaften der Katalysatortinten hervor.

Die Analyse der Scherviskosität gibt einen Einblick in die Mikrostruktur der Katalysatortinte und die Wechselwirkungen zwischen ihren Bestandteilen. Die folgende Abbildung zeigt die gemessene Scherviskosität über die Scherrate:



Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Abbildung 2.3: Scherviskositätsergebnisse für 20 wt% IrO2-Tinten mit verschiedenen Lösemittelsystemen.

Wenn die Scherviskosität mit steigender Scherrate abnimmt, spricht man von einem scherverdünnenden Verhalten. Dieser kontinuierliche Rückgang der Viskosität steht im Zusammenhang mit der Neuordnung und dem Aufbrechen von Agglomeraten. Das Vorhandensein von größeren Agglomeraten ist in Katalysatortinten unerwünscht. Eine Abnahme des Gradienten kann auf die Anwesenheit kleinerer Agglomerate in der Tinte und weniger Aufbrechen der Agglomeration hinweisen. Tinten, die über einen weiten Scherratenbereich ein konstantes Verhalten (newtonsches Verhalten) zeigen, haben normalerweise besser dispergierte Partikel. Der Übergang zu einem "newtonschen" Verhalten bei höherem Alkoholgehalt kann mit einer Zerstörung der agglomerierten Tintenstruktur in eine stärker dispergierte Tinte in Verbindung gebracht werden.

Die Viskosität der Tinten wurde eine Woche später erneut gemessen, um festzustellen, ob ein signifikanter Alterungseffekt auf die Tintenstruktur vorliegt, da dies im Produktionsmaßstab relevant sein kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die Tinte mit 100% H₂O nach sieben Tagen bei niedriger Scherrate leichte Unregelmäßigkeiten zeigt, deren Ursache jedoch unbekannt bleibt. Ein sehr interessanter Alterungseffekt ist der leichte Anstieg der Viskosität aller Tinten. Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass sich die Scherviskosität der Tinten nach 7 Tagen gleichbleibt.

Auswirkungen des Lösemittelsystems auf die Partikelgrößenverteilung (Elektrolyse)

Partikelgrößenverteilung-Messungen werden durchgeführt, um die Ergebnisse der Scherviskosität und des Zeta Potenzials zu untermauern. Zudem sollen sie ein besseres Verständnis für die Auswirkungen der Variation des Lösungsmittelsystems auf die Tintenstruktur liefern. Die nächste Abbildung zeigt die PGV-Ergebnisse der Tinten mit Alkohol im Vergleich zur Tinte mit 100% H₂O, um den Effekt der Alkoholkonzentration in der Tinte zu betonen. Ziel ist es, eine enge und unimodale Verteilung der Partikel zu schaffen. Wenn die Verteilung mehrere Peaks aufweist (polymodal), dann werden diese als Agglomerate interpretiert. Die Ergebnisse enthalten möglicherweise keine Messungen der primären IrO2-Partikel, sondern nur von primären Partikelaggregationen (≤ 1 µm) und Agglomeraten (> 1 µm). Dies liegt daran, dass die Partikelgröße von kommerziellem IrO2 laut Literatur deutlich kleiner als 1 µm ist:



Abbildung 2.4 Partikelgrößenverteilung-Ergebnisse für 20w% IrO2-Tinten mit verschiedenen Lösemittelsystemen.

Ein erkennbare Haupttrend ist die Verringerung der Agglomeration bei beiden Tintengruppen mit zunehmendem Alkoholgehalt. Ähnlich wie bei den rheologischen Ergebnissen ist die Verringerung der Agglomeration bei den Tinten mit Lösemittel 1 abrupter, wo bereits 10% die Verteilung erheblich verbessern, da sie weniger polymodal wird und der Hauptpeak deutlich anwächst. Andererseits werden mindestens 30% von Lösemittel 2 benötigt, um ein ähnliches Ergebnis zu erzielen.

Sedimentationsbox zur Bestimmung der Tinten Stabilität (Brennstoffzelle)

Für die meisten Messverfahren stehen bereits geeignete Messgeräte zur Verfügung, bis auf die Untersuchung der Sedimentation. Deshalb wurde eine sog. "Sedimentationsbox" gebaut. Mit dieser ist eine quantitative Auswertung der Sedimentationsvorgänge in 5 Proben gleichzeitig möglich. Der Aufbau besteht aus einer lichtgeschützten Kammer, einem Leuchttablet und einer Webcam (Abbildung 2.5). Über ein Python-Script können Intervalle eingestellt werden, in welchen die Webcam Bilder aufnimmt. Die orange markierten Bereiche können für jede Probe individuell gesetzt werden in einer GUI (graphical user interface und bestimmen die Menge an Pixel, die ausgewertet werden sollen. Über den Kontrast (schwarz zu weiß) wird die Transmission des Lichts durch die Tinte gemessen.





Abbildung 2.5: Experimenteller Aufbau einer Sedimentationsbox, in welcher fünf Katalysatortinten gleichzeitig auf deren zeitabhängiges Sedimentationsverhalten optisch untersucht werden können.

Gemittelt über die Breite der Probe lassen sich damit sog. Transmittogramme erstellen. Dieses Vorgehen wurde adaptiert aus der Publikation von Shalmali Bapat und Doris Segets (Universität Duisburg), welche eine Fotozentrifuge zur Verfügung hatten [22]. Die Transmittogramme (Abbildung 2.6) zeigen die Höhe des Probenglases über die Standzeit der Probe für die Transmission (man beachte unterschiedliche x-Achsen-Skalierungen).

In diesem Beispiel wurde 0.15wt% Umicore P50 auf HSC im jeweiligen Lösungsmittel vermischt (ohne lonomer). In Wasser sedimentieren die Partikel besonders schnell (innerhalb weniger Minuten; hohe Dielektrizitätskonstante), in Isopropanol dauert es ca. 5h bis 6h (niedrige Dielektrizitätskonstante). Ähnlich wie bereits in der Literatur beschrieben konnte auch hier quantitativ nachgewiesen werden, dass eine Mischung von Wasser und Alkohol (50:50) eine stabilere Suspension ergibt (>25h) durch die Änderung der Dielektrizitätskonstante zu $\varepsilon_r \approx 30 - 40$ [23].

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse



Abbildung 2.6: Transmittogramme resultierend aus dem zuvor beschriebenen Aufbau (gemittelt über die Breite der jeweiligen Probe. Es zeigt sich, dass die Mischung von DI-Wasser und Isopropanol zu einer 24h stabilen Tinte führt, was durch Literatur bestätigt werden kann. (0.15wt% Umicore Elyst 0550 Pt50) Feststoffanteil, ohne Ionomer).

Einfluss des Lösemittelsystems auf das Sedimentationsverhalten von IrOx in Wasser-Alkohol-Mischungen (Elektrolyse)

Es wurde eine Sedimentationsstudie der unter 2.1.4 beschriebenen Tinten aber ohne lonomer mit der vom Fraunhofer entwickelten "Sedibox" durchgeführt, um das Wechselspiel zwischen Katalysator und Lösungsmittel besser zu verstehen. Darüber hinaus wurde analysiert, wie sich diese Wechselwirkungen auf die Tinte auswirken könnten, sobald lonomer hinzugefügt wird. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Studie ohne lonomer dargestellt:



Abbildung 2.7 (A) Katalysator-Lösungsmittel-Gemische nach 45 Stunden. (B) Transmissionskurven von 1 Gew.-% IrO2 in verschiedenen Lösungsmittelmischungen (ohne Ionomer) über 45 Stunden

Die Abbildung zeigt die Transmissionskurve für jede Katalysator-Lösungsmittel-Mischung über einen Zeitraum von 45 Stunden. Eine Kurve repräsentiert den Durchschnitt des durchgelassenen Lichts über den Probenbereich zu jedem Zeitpunkt. Die Sedimente und schwebenden Materialien werden dabei aus dem Durchschnitt ausgeschlossen. Diese Grafik der Gesamtergebnisse liefert Hinweise darauf, dass die Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Lösungsmittel möglicherweise nur teilweise in den realen Tinten mit Ionomer bestehen bleiben. Die Verbesserung der Dispergierbarkeit von IrO2 in den Wasser-Alkohol-Mischungen bei höherem Alkoholgehalt stimmt mit den Ergebnissen der Scherviskosität und der Partikelgrößenverteilung (PSD) überein. Im Allgemeinen spiegelt sich die bessere Leistung von Lösemittel 1 im Vergleich zu Lösemittel 2 auch in der Sedimentationsstudie wider.

Die zwei Pulver von Heraeus unterscheiden sich in der Partikelgrößen, wobei das modifizierte die kleinere Partikelgröße aufweist. Das Iridiumoxid-Pulver von Alfa Aesar ist kommerziell erhältlich. Alle Proben hatten einen Feststoffanteil von 1,5 wt%. Mit Hilfe des Python-Skriptes wurden Transmittogramme erstellt, welche die Höhe des Probenglases über die Standzeit der Probe für die Transmission (man beachte unterschiedliche x-Achsen-Skalierungen) darstellen (Abbildung 2.8).



Abbildung 2.8: Transmittogramme resultierend aus dem zuvor beschriebenen Aufbau (gemittelt über die Breite der jeweiligen Probe). Es zeigt sich, dass die Heraeus

Iridiumoxid-Pulver zu deutlich stabileren Tinten als das kommerziell erhältliche Iridiumoxid von Alfa Aesar führen.

Die dargestellten Transmittogramme zeigen, dass die Iridiumoxid Pulver von Heraeus (Probe 1 & 2) ein sehr schwaches Sedimentationsverhalten in Vergleich zu Alfa Aesar (Probe 3) ohne Ionomer aufweisen. In Kombination mit Ionomer zeigt die Tinte mit dem modifizierten Heraeus-Pulver das beste Verhalten (siehe blaue Linie). Zusätzlich ist zu beobachten, dass sich das Sedimentationsverhalten des normalen Heraeus-Pulver in Kombination mit Ionomer über die Zeit verschlechtert. Zusammenfassend zeigen die Lösungen mit Heraeus-Pulver und ohne Ionomer das beste Verhalten für lange Zeiten (25h).

2.1.5 Mischvorgänge

Das Dispergierverfahren von Katalysatortinten zeigt bereits in Studien aus der Literatur einen Einfluss auf die Rheologie und Partikelgrößenverteilung der Tinte [24,25], Ionomer-Aggregation in der Katalysatorschicht [25], Risse nach dem Trocknungsprozess [26,27] und schließlich auf die Leistung der Brennstoffzelle [25,28].

Für die Untersuchung von unterschiedlichen Dispergiermethoden sollen in diesem Arbeitspaket verschiedene ex-situ Charakterisierungsverfahren angewendet werden: Partikelgrößenmessung durch Laserbeugung, Messung der Rheologie, Untersuchung der Sedimentationszeit (Kolloidstabilität der Suspension) und schließlich nach der Fertigung von CLs die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie durch konfokale Lasermikroskopie sowie in-situ Messung der Leistung der resultierenden MEAs.

Einfluss der Dispergiermethode auf Partikel-Agglomerate (Brennstoffzelle)

Dieses Arbeitspaket beinhaltet die Ergebnisse einer Dispergierstudie, wobei zunächst zwei sehr unterschiedliche Mischprozesse betrachtet wurden. Die hier gezeigten Ergebnisse sind AP übergreifend, da sie ex-situ Messergebnisse enthalten.

Mischvorgänge von Tinten sollten in zwei Kategorien unterschieden werden: (1) Das Mischen der Komponenten "Mixing Phase" und (2) das Dispergieren "Dispersing phase". In dieser Studie soll zwischen "Paste 1" und "Paste 2" unterschieden werden, wie in Abbildung 2.9 dargestellt. Letztere hat einen stärkeren Dispergierprozess durchlaufen mittels Ultraschallbad.



Abbildung 2.9: Prozessroute von Misch- und Dispergiervorgängen, um zwei unterschiedlich dispergierte Pasten herzustellen.

Anschließend wurden diese zwei Pasten mittels Flachbettsiebdruck auf Decalfolien aufgebracht. Die Pt-Beladungen wurden gemessen und die Oberfläche, sowie Defekte charakterisiert. Tabelle 7 zeigt die verschiedenen Katalysatorschichten der Dispergierstudie. Es wurden von der stärker dispergierten "Paste 2" zwei CLs weiter untersucht, da sie eine leicht unterschiedliche Anzahl an Löchern hatten.

Fraunhofer ISE

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse
 Tabelle 7: Übersicht über die unterschiedlich dispergierten Pasten und daraus entstan

 denen Katalysatorschichten, welche auch in-situ getestet wurden

CL Nr.	2347	6194	6191
Dispergierme- thode	"Paste 1" only pre-disper- sion	"Paste 2" ult- rasonic horn	"Paste 2" ultrasonic horn
Defekte	Agglomerate, Risse, Löcher	1401 Löcher	241 Löcher
Pt-Beladung [mg/cm²]	0.207	0.207	0.206

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Bereits die hochauflösenden optischen Bilder der Katalysatorschichten zeigen deutliche Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit und Morphologie, welche auf die verschiedenen Dispergiermethoden zurückzuführen sind (Abbildung 2.10). Außerdem erkennt man in den herangezoomten Ausschnitten, dass die mittlere CL etwas mehr Löcher aufweist als auf der rechten Seite (siehe Tabelle). Die Anzahl der Löcher wurde durch das künstliche neuronale Netz zur Defekterkennung ausgewertet, welches in Kapitel 2.4.4 näher erläutert wird. Da hier noch unklar ist, ob Löcher im Vergleich zu Agglomeraten einen Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle haben, wurden alle drei CCMs in-situ untersucht. Die Ergebnisse davon befinden sich in Kapitel 2.3.2.



Abbildung 2.10: Hochauflösende Bilder (mittels Spiegelreflexkamera und Durchlicht) von den in Tabelle 7 gezeigten Katalysatorschichten.

Die Oberflächenanalyse zeigt, dass durch eine unzureichende Dispergierung besonders große Agglomerate verbleiben, welche vermehrt zu einer Rissbildung während der Trocknung führen. Dies kann ebenfalls auf Bildern durch ein konfokales Laser-Scanning Mikroskop erkannt werden.

Nachfolgend wurden die Katalysatorschichten auf die Membran heißgepresst und als Querschnitte in einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Querschliffe wurden durch Ionenpolieren hergestellt. Es konnten unterschiedliche Effekte der Agglomerate, bzw. der unzureichenden Dispergierung identifiziert werden: Risse treten vermehrt um Agglomerate auf, welche zu einem Iokalen Verlust an in-plane oder through-plane Leitfähigkeit führen könnte. Durch die starke Oberflächenrauigkeit und damit Variation in der Schichtdicke der Katalysatorschicht wird die Membran an Stellen mit Agglomeraten stark komprimiert, wodurch in manchen Fällen eine Verformung bzw. ein Ausweichen durch die Katalysatorschicht zu sehen ist (Abbildung 2.11).



Abbildung 2.11: REM Bilder von unterschiedlichen Auswirkungen der Agglomerate (Dispergierprozess "Paste 1") auf den Querschnitt einer CCM. Aus rechtlichen Gründen kann der Querschnitt der Membran nicht vollständig dargestellt werden.

Die ex-situ Analysen der Katalysatorschichten mit unterschiedlichen Dispergiermethoden zeigen deutliche Unterschiede in der Morphologie der CCM. Etwaige Rissbildungen sollten in Zukunft verhindert werden. Die in-situ Ergebnisse sind in Kapitel 2.3.2. erklärt.

Etablierter Mischvorgang für IrOx-Tinten für Schlitzdüsenprozesse (Elektrolyse)

Zunächst wird die Methode präsentiert, die für das Mischen der IrO2-Tinten für den Schlitzdüsenprozess entwickelt wurde. Alle Tinten, die im Kapitel 2.1.4 erwähnt werden, wurden auch gemäß der Methode in der nächsten Abbildung vorbereitet. Die Methode wird im nächsten Abschnitt erklärt.



Abbildung 2.12 (A) Lösungsmittel-lonomer auf dem Magnetrührer. (B) Dosierung von Katalysatorpulver auf dem Magnetrührer. (C) Dispergierung der Katalysator-Tinte mit einem SpeedMixer®. (D) Katalysator-Tinte nach 30 Minuten Dispergierung. (E) Tinte nach Übernachtung auf dem Magnetrührer. (F) Tinte nach Entgasung im SpeedMixer® und vor der Verwendung

Zuerst wurde deionisiertes Wasser mit einer Mikroliterpipette in einen Plastikbecher gegeben und auf einer Mikrowaage gewogen. Anschließend wurden die Lösemittel hinzugefügt. Die Lösungsmittelmischung wurde für mehrere Minuten bei reduzierter Drehzahl auf einem Magnetrührer gemischt (A). Im nächsten Schritt wurde die Ionomer-Lösung zur Lösungsmittelmischung gegeben und für 25 Minuten weiter gemischt. Das Wasser aus der Ionomer-Lösung wurde als Teil des Flüssigkeitsgehalts der Tinte betrachtet. Sobald die Lösungsmittel und der Ionomer gleichmäßig gemischt waren, wurde der Becher in eine Handschuhbox mit kontrollierter inerter Atmosphäre gegeben, wo die Zugabe von IrO2 erfolgte. Vor der Dosierung wurde das erforderliche Katalysatorpulver in einem separaten Glasgefäß mit einem Mikro-Löffelpulver-Spatel gewogen. Die Lösungsmittel-Ionomer-Mischung wurde auf einem Magnetrührer platziert und das IrO2 wurde allmählich zugegeben (B). Anschließend wurde die Katalysator-Tinte mit einem SpeedMixer® (C) für 30 Minuten dispergiert. Der verwendete SpeedMixer® ist ein DAC System 150.1 FVZ-K von der Firma Hauschild Engineering. Das Aussehen der Tinte nach der Dispergierung ist in (D) gezeigt. Danach wurde der Plastikbecher für 20 Stunden bei reduzierter Drehzahl auf dem Magnetrührer geschlossen gelassen, um dem Ionomer und dem Katalysator Zeit zur Interaktion und Stabilisierung zu geben. Nach dieser Zeit bildeten sich mehrere Blasen in der Tinte (E). Daher wurde eine Entgasungsoperation durchgeführt, um die meisten Blasen vor der Verwendung der Tinte zu entfernen (F).

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

2.2 AP2 Beschichtung

2.2.1 Spezifikation Schichtanforderungen

Brennstoffzelle

Das Referenzmaterial für die Kathodenseite der Brennstoffzelle wird definiert als: Umicore Pt50 Elyst 0550, da dies ein Kohlenstoffträger mit hoher Oberfläche ist und vergleichsweise hoher Pt-Beladung. Das verwendete Ionomer wird je nach Experimentreihe Fumion (Fumatech) oder Aquivion® (Sigma Aldrich) sein (beides short side chain, kurzkettige Ionomere). Die zu verwendeten Lösungsmittel werden noch weiter untersucht. Anodenseitig wird die Referenz als Umicore Pt20 Elyst 0390 definiert mit geringerer spezifischer Oberfläche und vergleichsweise geringem Platin-Anteil. Alles weitere wird verwendet wie auch auf der Kathodenseite. (Tabelle 4)

Elektrolyse

Unter Berücksichtigung der Literaturwerte (2.1.2) wird als Katalysatormaterial anodenseitig ungeträgertes Iridiumoxid mit einer Beladung von ca. 1.8 mg/cm² verwendet. Im weiteren Verlauf soll die Beladung sukzessive verringert werden. Die Art des Katalysators wird im Verlauf des Projektes auch auf feiner gemahlenes IrOx und auf Titanoxid geträgertes IrOx verändert, um die Beschichtungsprozesse auch auf solche Materialien zu untersuchen. Auf der Kathodenseite wird auf Kohlenstoff geträgertes Platin mit geringer spezifischer Oberfläche (z.B. Vulcan) eingesetzt und eine Beladung von ca. 0.3 mg/cm² angestrebt. Als Ionomer wird, aufgrund der höheren Stabilität im Vergleich zu LSC-Polymeren, ein SSC-Polymer des Projektpartners Fumatech (FSLA-1010, 10wt%) verwendet. Die Literaturrecherche zeigte, dass die höchste Performance bei einem Ionomergehalt von etwa 10-20 wt% erzielt wird [3].

2.2.2 Oberflächenmodifikation

Die Untersuchung der Oberfläche der zu bedruckenden Substrate soll durch Kontaktwinkelmessungen erfolgen. Die Methodik erlaubt die Benetzbarkeit von unterschiedlichen Lösemittelmischungen zu spezifischen Substraten zu vorhersagen. Im nächsten Unterkapitel wird diese Methodik genauer erläutert.

Kontaktwinkelanalyse zur Bestimmung der Tinten-Benetzbarkeit

Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelsystemen und den Substraten wurde anhand ein optisches Kontaktwinkelmesssystem (OCA20) und die SCA20-Software von DataPhysics Instruments GmbH verwendet. Zu diesem Zweck wurde der statische Kontaktwinkel mittels der Sessile-Drop-Methode bestimmt. Das Gerät war mit einer leistungsstarken Kamera, einer einstellbaren Lichtquelle und einem automatischen Dosiersystem ausgestattet. Abbildung 3.8 (A-B) zeigt das optische System und den Aufbau für die Sessile-Drop-Methode.



Abbildung 2.13 (A) Das OCA20-System für Kontaktwinkelmessungen (B) Aufbau für die Sessile-Drop-Methode. (C) Kontaktwinkel bei 0 s. Baseline 1 und Tropfgrenzlinie 2. (D) Tropfen nach fünf Minuten ohne messbaren Kontaktwinkel aufgrund der Schwellung der PEM.

Einfluss von Lösemittelsystem und Substrat auf die Benetzung

Um die Benetzbarkeit des Substrats durch die Tinte vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess vorherzusagen, wurde der Kontaktwinkel (CA) zwischen Tinte und Substrat. Diese Ergebnisse wurden mit der Oberflächenspannungsanalyse (von Tinte und Substrat einzeln) korreliert, um eine bessere Abschätzung der Benetzung zu ermöglichen. Beide Analysen wurden mit der Sessile-Drop- bzw. Pendant-Drop-Methode bestimmt. Die Verträglichkeit der beschriebenen IrO2-Tinten wurden auf PTFE, ETFE, PET, N212, N115 und FS-990-PK untersucht. In der folgenden Abbildung wird beispielsweise die Absorptionsrate auf der PEM-Membran und ihr Schwellverhalten zu den einzelnen Tinten gezeigt:



Abbildung 2.14 (A) CA-Messungen verschiedener Lösungsmittelgemische auf Membranen über fünf Minuten. Es wurden weder Ionomer noch Katalysator verwendet. (B) Starke Schwellung auf Membran N-115. Schnelle Absorptionsrate auf NR-112 mit hoher Alkohol-Konzentration

Die Graphen links stellenden Kontaktwinkel über die Zeit für die jeweiligen Substrate dar. Hier zeigt die PEM FS-990-PK bei den 30% und 50% LSM 1-Mischungen eine schnelle Absorption. Die CA-Messung dieser beiden Mischungen wird innerhalb der ersten 30 Sekunden unterbrochen, da die Tropfen die Membran vollständig durchdringen (CA = 0°). Dies tritt auch bei 50% Lösemittel auf der Membran NR-212 auf. Diese beiden PEMs werden mit einer Trägerfolie geliefert, die für eine mechanische Stabilisierung sorgt. Daher ist trotz der hohen Absorptionsrate keine Deformation der PEM sichtbar, wie in (B) dargestellt. Das Verhalten dieser beiden PEMs mit echten Tinten ist daher in den SDC-Versuchen eine Untersuchung wert.

Die restlichen Lösungsmittelgemische zeigen keine schnelle Absorptionsrate. Ihr CA bleibt stabil für fünf Minuten. Das CA nimmt mit zunehmendem Alkoholgehalt ab, und

dies ist mit dem Zusatz von Lösemittel 1 stärker ausgeprägt. Die Mischungen mit 100% H₂O und Lösemittel 2 haben im Allgemeinen ein hohes CA (\geq 80°), was darauf hindeutet, dass die Tinten mit diesen Lösungsmittelsystemen möglicherweise eine schlechte oder keine Benetzung der PEM aufweisen. Basierend auf dem CA und der Absorptionsrate könnte die 10% LSM 1-Mischung (CA < 90°) für eine direkte Beschichtung auf beiden Membranen geeignet sein, sowie die 30% Mischung (CA << 90°) auf NR-212.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

2.2.3 Druckprozesse

Unterschiedlichste Beschichtungsprozesse kommen für die Herstellung der Katalysatorschichten für PEM-Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen in Frage. Tabelle 8 zeigt einige Beispiele für verschiedene Beschichtungsrouten (direkt/indirekt) und verschiedene Beschichtungsverfahren.

Tabelle 8: Literaturrecherche Beschichtungsmethoden

		-
Elektrolyse	Direkt	Sprühverfahren [2,9]
		Flachbettsiebdruck [4]
		Klingenbeschichtung [6],[5]
		Schlitzdüsenbeschichtung [29]
	Indirekt Decal-	Sprühverfahren [7,8,10]
	Transfer	Klingenbeschichtung [3]
Brennstoffzelle	Direkt CCM	Flachbettsiebdruck [13,30–32]
		Klingenbeschichtung (Blade Coating)[33]
		Sprühverfahren [15,31,34]
		Elektrospinning [35]
		Inkjet-Druck [36]
		Schlitzdüsenbeschichtung [29]
	Direkt GDL	Flachbettsiebdruck [14,31,37]
		Sprühverfahren [11,31,38]
		Gravurdruck [11]
		Flexodruck [39]
		Schlitzdüsenbeschichtung [40,41]
	Indirekt Decal-	Flachbettsiebdruck [14,42]
	Transfer	Inkjet-Druck [36]
		Klingenbeschichtung (Blade Coating)
		[43]

In diesem Projekt sollen speziell Beschichtungsverfahren untersucht werden, welche das Potential für hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten haben und damit für Rolle-zu-Rolle Beschichtung geeignet sind. Dabei sollen zunächst anhand der Weiterentwicklung des Flachbettsiebdrucks am Fraunhofer ISE die Grundlagen für die Pastenspezifikationen gelegt werden. Später sollen diese Erkenntnisse auf Schlitzdüse und Rotationssiebdruck übertragen werden.

Flachbettsiebdruck (Brennstoffzelle)

Der Flachbettsiebdruckprozess dient als Referenztechnologie für die Herstellung von Katalysatorschichten in diesem Projekt. Für die Verbesserung dieses Druckprozesses müssen verschiedene Einflussparameter evaluiert werden, welche Auswirkungen auf die Qualität der gedruckten CL haben. Dazu wurde eine umfassende Literaturstudie durchgeführt, welche alle Einflussgrößen im Druckprozess zusammenfasst. Die Zusammensetzung der Katalysatorpaste sowie die Wahl des Siebes bestimmen maßgeblich das Druckresultat. Für einen Vergleich mit anderen Druckverfahren ist es wichtig zu ermitteln, welche Platinbeladungen mit dem jeweiligen Verfahren realisiert werden können. Dazu wurden nachfolgend mehrere Druckexperimente durchgeführt, in welchen verschiedene Siebe verwendet wurden (siehe Abbildung 2.15). Für alle Siebe wurde die gleiche Menge an Paste zu Beginn des Druckprozesses appliziert. Die Anpassung des Feststoffanteils der Paste erlaubt eine zusätzliche Justierung der Platinbeldung. Über die Wahl des Gewebes entstehen verschiedene Volumina, in Abhängigkeit des Drahtdurchmessers und Drahtabstandes. Damit lässt sich die Platinbeladung steuern.

Es wird deutlich, dass für eine funktionale Katalysatorpaste mit 23wt% Feststoffanteil, I/C=0.7, Umicore Pt50 auf HSC und Aquivion lonomer Platinbeladungen von 0.12 bis 0.3 erreicht werden können, je nach Wahl des Gewebes. Desto geringer die Pt-Beladung, desto mehr CLs können mit gleicher Pastenmenge hergestellt werden. Der Anstieg der Platinbeladung innerhalb eines Siebes kann auf die geringer werdende Menge der Paste zurückgeführt werden. Durch Erhöhen der Pastenmenge im Sieb (Hochskalierung des Prozesses) wird der Prozess, bzw. die Platinbeladung mit Anzahl der Druckschritte stabiler (siehe "230/30 Upsc." in Abbildung 2.15).

Die Verwendung einer niedrigviskoseren Katalysatorpaste (17wt% Feststoffanteil) führt zu geringeren Platinbeladungen bei gleichen Prozessbedingungen, weil die Dichte dieser Paste geringer ist. Mit dem feinsten Sieb (400/18, d.h. Drahtzahl 400 pro inch und 18µm Drahtdurchmesser) konnten die geringsten Beladungen von 0.05mg/cm² für die Kathode erreicht werden. Dies ist nicht direkt vergleichbar mit CLs für die Anodenseite, da dafür ein Kohlenstoffträger mit geringerer Oberfläche (LSC), sowie ein geringerer Platin- auf Kohlenstoffanteil von nur 20wt% verwendet werden.



Abbildung 2.15: Einstellbarkeit der Platinbeladung über die Wahl des Siebes für eine Katalysatorpaste mit hohem Feststoffanteil (23wt%) und niedrigem Feststoffanteil (17wt%). Nomenklatur: "230/30" (MC/d) beschreibt 230 Drähte pro inch mit einem Drahtdurchmesser von 30µm. Die Abkürzung "Upsc." steht für Upscaling, hier wurden deutlich mehr Katalysatorschichten im gleichen Experiment hergestellt.

Die Einschätzung der Platinbeladung allein ist nicht ausreichend, um die Qualität des Druckprozesses zu beurteilen. Inhomogenitäten wie Löcher, Risse, Agglomerate, Verschmutzungen oder ähnliches müssen für jede CL individuell bewertet werden. Dafür wurde eine Qualitätssicherungsstation aufgebaut. Innerhalb einer Box werden reproduzierbare Lichtbedingungen geschaffen für die Aufnahme von Bildern mittels Makroobjektiv einer Spiegelreflexkamera. Durch die Beleuchtung von unten werden jegliche Risse oder Löcher sichtbar. Eine zusätzliche Beleuchtung von oben ermöglicht auch die Visualisierung von Agglomeraten. Eine Auflösung von ca. 15µm pro Pixel kann erreicht werden. Der Aufbau ist in Abbildung 2.16 dargestellt und wird aktuell verwendet, um Rohdaten in Form von hochauflösenden Bildern jeder CL zu erstellen.

Ausschnitte der CL-Bilder aus dem Experiment von zeigen unterschiedliche Agglomeratgrößen und Defektdichten je nach Verwendung eines Siebes. So werden durch die Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse Verwendung des feinmaschigen 400/18 Siebes ggf. Agglomerate aufgebrochen. Im Falle des gröbsten Siebes (80/50) konnte zwar eine hohe Beladung erreicht werden, allerdings mit vielen Defekten in der gedruckten Schicht, da der Drahtdurchmesser zu groß bzw. die Viskosität der Paste zu hoch waren. Eine Verringerung der Viskosität, z.B. durch Verwendung der 17wt% Paste könnte die Defekte reduzieren, allerdings wird dadurch auch die Pt-Beladung reduziert. Es ist ebenfalls ersichtlich aus den CL-Bildern, dass der hier verwendete Dispergierprozess unzureichend ist bzw. zu Agglomeraten führt. In kommenden Studien soll dieser angepasst werden.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse



Abbildung 2.16: Links: Aufbau der optischen Charakterisierung von Katalysatorschichten mittels Spiegelreflexkamera. Rechts: Via Flachbettsiebdruck hergestellte CLs mit verschiedenen Sieben.

Herstellung von Katalysatorschichten für einen Round Robin der ex-situ Methoden (Brennstoffzelle)

Ein "Round Robin" Experiment wurde durchgeführt, mit dem Ziel die ex-situ Charakterisierungsmethoden und Messprotokolle an unterschiedlichen Standorten der Projektpartner (bei Audi, Heraeus, ISE) anzugleichen. Dazu wurden zunächst möglichst viele gleiche CCMs am ISE hergestellt. Die Projektpartner Heraeus und Fumatech haben dabei die Materialien wie Pulver, Ionomer und Membran bereitgestellt. Die experimentelle Vorgehensweise ist in Abbildung 2.17 dargestellt.



Abbildung 2.17: Experimenteller Plan für die Herstellung von CCMs für einen Rund Robin Versuch zum Vergleich der ex-situ Messmethoden in unterschiedlichen Laboren (Heraeus, Audi, ISE).

Abbildung 2.18 zeigt die hergestellten Katalysatorschichten, wobei repräsentative Bilder ausgewählt wurden. Die Beladungen liegen im Durchschnitt bei 0.2mg/cm² (Kathode) und 0.07mg/cm² (Anode). Durch den Doppeldruck der Kathoden weisen diese nur

minimale Defekte auf, welche keine Auswirkungen auf die Leistung der Brennstoffzelle haben sollten. Dies wurde in diesem Projekt in einem anderen Arbeitspaket bereits gezeigt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die kontinuierliche Produktion von Katalysatorschichten mittels Siebdruck eine hohe Reproduzierbarkeit aufweist mit Standardabweichungen der Beladungen, welche keinen signifikanten Einfluss im Betrieb der Zelle haben würden. Insgesamt wurden ca. 200 Katalysatorschichten für jeweils Anode und Kathode erfolgreich hergestellt und verteilt für die unterschiedlichen ex-situ Analysen.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse



Abbildung 2.18: Hergestellte CLs für den Round Robin. Herangezoomte Bilder zeigen einige Defekte auf den Katalysatorschichten. Durch den geringeren Feststoffanteil konnten Defekte minimiert werden für die Kathoden-CLs.

Flachbettsiebdruck (Elektrolyse)

Die Herstellung der Katalysatorschichten für die Elektrolysezellen ist zu Beginn des Projektes am Fraunhofer ISE wenig etabliert. Es wird das indirekte Decal-Verfahren untersucht, indem per Siebdruck die Katalysatortinte für die Anoden und Kathoden Elektrode auf unterschiedliche Decalfolien gedruckt und anschließend mit Hilfe einer Heißpresse auf die Membran transferiert werden. Der bereits für die Brennstoffzellen verwendete Siebdruckhalbautomat und Drucktisch kann hierfür bestehen bleiben. Aufgrund der Geometrie der Elektrolysetestzelle von 2x2 cm musste jedoch ein neues Sieblayout entwickelt werden. Damit werden pro Druckschritt direkt vier Katalysatorschichten hergestellt.



Abbildung 2.19: Anpassung des Siebdruck Prozesses auf die 4 cm2-ISE-Test-Zelle

Für die Herstellung der Katalysatorschichten für PEM-Elektrolysezellen wird kathodenseitig eine ähnliche Pastenrezeptur verwendet, wie auch bei der Herstellung von PEM-Brennstoffzellen. Materialien und Zusammensetzungen können daher übernommen werden. Auf der Anodenseite kommt allerdings Iridiumoxid-Pulver zum Einsatz. Dieses Pulver hat eine wesentlich größere Dichte und geringere BET-Oberfläche als geträgertes Platin Katalysator Pulver. Daher müssen hier individuelle Pastenrezepturen und Dispergiermethoden entwickelt neu werden.

Im Laufe des Projektes wurde der Siebdruckprozess weiterentwickelt über Druckversuche mit unterschiedlichen Pastenrezepturen, Dispergiermethoden und Prozessparameter. Ziel ist es, einen möglichst breiten Parameterbereich abzudecken und damit Siebdruck-Produktions-Knowhow für die PEM-Elektrolyse zu erweitern. Abbildung 2.20 zeigt die Zusammenfassung der Druckexperimente und der variierten Parameter des letzten Jahres.



Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Abbildung 2.20: Zusammenfassung der Siebdruck-Versuche für PEM-Elektrolyse Katalysatorschichten mit Angabe der verwendeten Pasten- und Siebdruckparameter.

Die 19 Balken im Diagramm stellen jeweils ein Druckexperiment dar. Zu jedem Balken bzw. Druckversuch ist die Iridium-Beladung (orangene Balken, linke y-Achse), der Feststoffanteil der Paste (schwarze Linie, rechte y-Achse), das verwendete Sieb (untere x-Achse) und die Anzahl an Druckschichten (obere x-Achse) angegeben. Die untere Tabelle gibt zusätzlich folgende Parameter an: Iridiumoxid-Pulver-Typ (IrOx), Feststoffanteil Katalysator (C/S), Feststoffanteil Ionomer (I/S) und Decalsubstrat (Decal). Der Hintergrund ist in 3 Graustufen gefärbt, welches auf die Anzahl an Druckschichten hinweisen soll (1x, 2x, 3x). Die Standardabweichung an der Spitze der orangenen Balken ergibt sich aus den Beladungsdaten der einzelnen Schichten, die in den jeweiligen Experimenten gedruckt wurden. Es wurden insgesamt über 1000 Katalysatorschichten gedruckt.

Mit Hilfe dieses Diagramms können je nach Anforderung der zu druckenden Katalysatorschicht (Iridiumoxid-Pulver, Beladung, Ionomergehalt, Decal, etc.) die Siebdruck-Parameter eingestellt werden (Sieb-Feinheit, Feststoffanteil, Katalysator-Feststoffanteil). Das Diagramm dient als Zusammenfassung des erworbenen Siebdruck-Knowhow für die Herstellung von katalysatorschichten für die PEM-Wasser-Elektrolyse. Als wichtigste Erkenntnis für den Druck von Iridiumoxid-Katalysatorpasten mit Siebdrucktechnologe hat sich gezeigt, dass ein Iridium-Feststoffanteil von ca. 50% und ein Verhältnis Iridium/Lösungsmittel von ca. 65 % beim Zusammenmischen der Pasten eingehalten werden muss. Im Laufe des Projektes wurde das Ziel verfolgt, die Iridiumbeladung auf der Elektrode so weit zu reduzieren wie möglich. Dafür wurden Siebe mit verschiedenen Feinheiten bestellt und mit Anpassung der Tinteneigenschaften Druckversuche durchgeführt und die minimale Ir-Beladung pro Sieb bestimmt. Die folgende Abbildung zeigt eine Zusammenfassung dieser Druckversuche:



> Lowest possible catalyst loading with commercially available screens: > 0.35 mglr/cm2

Abbildung 2.21: Resultierende Katalysatorbeladung in der Katalysatorschicht abhängig von der Siebfeinheit

Die niedrigste Beladung, die mit den untersuchten Sieben erreicht werden konnte, beträgt 0.35 mglr/cm2. Mit einer weiteren Reduzierung des Feststoffgehaltes kann die Beladung weiter gesunken werden, jedoch kommen dann Einschränkungen beim Drucken aufgrund der niedrigen Viskosität der Paste.

Rundversuch zum Vergleich von Siebdruck und Schlitzdüsen Druckprozesse

In der ersten Hälfte des Projektjahres wurde ein Ringversuch zwischen den deutschen Partnern und den amerikanischen Forschungseinrichtungen im Rahmen des Oreo-Projekts gestartet. Ziel ist es, die Drucktechnologien Siebdruck und Schlitzdüse miteinander zu vergleichen. Als Anwendungsgebiet wurde die PEM-Elektrolyse festgelegt. Die Zusammenarbeit und die Stärken der einzelnen Institute sollen in diesem Ringversuch gezielt genutzt werden. Abbildung 2.22 zeigt schematisch die Vorgehensweise in der Zusammenarbeit.



Abbildung 2.22 Vorgehensweise des Rundversuches zwischen ISE, NREL, UCONN und MI-NES zum Vergleich der Drucktechnologien Siebdruck und Schlitzdüse für die Herstellung von Katalysatorschichten für die PEM-Elektrolyse

Für das Experiment werden Katalysatoren (Iridiumoxid: Anode und Platin auf Kohlenstoff: Kathode) von Partner Heraeus und Ionomer und PEM-Membran von Partner Fumatech verwendet. Die erste Spalte "Tinte/Paste" zeigt die abgestimmte Formulierung der Elektroden (Anode und Kathode). NREL und ISE, d.h. diejenigen, die die Elektroden drucken, haben sich darauf geeinigt, anodenseitig eine Iridium Beladung von 0,4 mglr/cm2 mit 17 wt% lonomeranteil und kathodenseitig eine Platinbeladung von 0,3 mgPt/cm2 mit 27 wt% lonomeranteil zu verwenden. Der Schwerpunkt des Experiments liegt auf dem Vergleich der Anoden, d.h. der Elektroden, die für die Sauerstoffbildungsreaktion verantwortlich sind. Aus diesem Grund druckt das ISE-Standardkathoden (Cathode 1) für beide Institute. Auf der anderen Seite druckt das NREL Anoden (Anode 1) nach einer vereinbarten Rezeptur mit einer Schlitzdüse und Fraunhofer mit einem Siebdruckverfahren (Anode 2). Die Elektroden werden in einer Größe von 25 mm x 25 mm gedruckt. Anode 1 & 2 werden zusammen mit Kathode 1 am Fraunhofer ISE mittels Heißpressverfahren auf FS-990-PK Fumatech Membran übertragen, so dass die CCM-Typen 1 & 2 fertig hergestellt sind. Beide CCM-Typen werden sowohl am ISE als auch am NREL elektrochemisch nach einem standardisierten Testprotokoll und mit selbst hergestellten Testharzen charakterisiert. Zusätzlich zur elektrochemischen Analyse werden Anode 1 & 2, Kathode 1 und CCM1 & 2 zur ex-situ Analyse an UCONN und die Colorado School of MINES geschickt. Die ex-situ-Analyse umfasst REM- und EDX-Analysen der CCM-Querschnitte und -Oberflächen sowie TEM-Analysen. Die finalen Ergebnisse der Zusammenarbeit werden in der zweiten Hälfte des Jahres 2023 ausgewertet und evaluiert.

Entwicklung und Anwendung von Beschichtungen via Schlitzdüse (PEM-Brennstoffzelle)

Die Beschichtung via Schlitzdüse wird als Standard in der Industrie angesehen zur Herstellung von Elektroden. Daher wurde dieses Verfahren auch am Fraunhofer ISE entwickelt und in Betrieb genommen im Rahmen einer Abschlussarbeit. Der Drucktisch wird dabei mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, wodurch zunächst ein kontinuierlicher Film aufgebracht wird. Nach Stoppen des Volumenstroms kommt es allerdings zum Nachlaufen von Paste, wodurch eine erhöhte Nassschichtdicke am Ende jedes Druckes entsteht. Um dieses Nachlaufen zu verhindern, müsste der Basis-Aufbau der Schlitzdüse durch zusätzliche Komponenten erweitert werden. Der Volumenstrom wird über eine Schneckenpumpe eingestellt. Die Katalysatorpaste wurde durch mehrere Iterationen an den Schlitzdüsen-Druckprozess angepasst. Homogene Schichten konnten mit folgender Pastenzusammensetzung erzeugt werden: 7,5wt% Feststoffanteil, Umicore Pt50 auf HSC, I/C=0,7, Aquivion Ionomer. Der Unterschied zu den Pasten für den Siebdruckprozess ist deutlich zu erkennen bei Messung der rheologischen Eigenschaften.

Die Einstellung der Platin Beladung wurde durch die Änderung des Volumenstroms Q und/oder der Substratgeschwindigkeit untersucht. Abbildung 2.23 zeigt die resultierende Pt-Beladung in Abhängigkeit der Substratgeschwindigkeit für einen konstanten Volumenstrom (schwarze Punkte) und mit gleichzeitiger Anpassung des Volumenstroms (rote Punkte). Die Messdaten folgen klar einem Trend, welcher theoretisch berechnet werden kann.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse



Abbildung 2.23: Links: Mittels Schlitzdüse gedruckte Katalysatorschicht (Nass). Rechts: Änderung der Druckgeschwindigkeit (substrate velocity) bzw. Änderung des Volumenstroms (Q) verhält sich entsprechend der Korrelation in Gleichung 1.

Des Weiteren wurde auch die Homogenität der Schicht entlang der Druckrichtung untersucht. Dabei wurden nach der Trocknung kleine Flächen ausgestanzt, gewogen, von Katalysatorschicht befreit und nochmals gewogen. Abbildung 2.24 zeigt die Änderung der Pt-Beladung entlang der Druckrichtung. Es wird deutlich, dass in Start- und Stopp-Zone die Pt-Beladung am stärksten abweicht. Die erhöhte Nassschichtdicke am Ende des Prozesses führt im Trocknungsprozess zu Rissbildungen. Für die in-situ Analyse wurde der mittlere Bereich der gedruckten Schichten als Kathode verwendet, um Inhomogenitäten in der Schichtdicke weitgehend auszuschließen.



Abbildung 2.24: Einstellung der Platinbeladung (Nassschichtdicke) für drei unterschiedliche Sets an Prozessparametern. Die Beladung entlang der Druckrichtung wurde durch ausgestanzte Teile ermittelt. Durch das Nachlaufen der Paste nach dem Stoppen des Druckprozesses wird die kritische Nassschichtdicke überschritten, sodass während des Trocknens Risse entstehen.

Entwicklung von Beschichtungen via Schlitzdüse (PEM-Elektrolyse)

Die Herstellung von Anoden für PEM-Elektrolyseure über das Schlitzdüsenverfahren (SD) wurde zum ersten Mal im Rahmen einer Masterarbeit im Projekt OREO umgesetzt. Das Know-how für diese Beschichtungstechnologie wurde aus der Abteilung für Brennstoffzellen teilweise genutzt, um den finalen experimentellen Ansatz zu etablieren.

Die Tinten wurden zunächst mit Heraeus IrO₂ hergestellt und für die Parametrisierung des Startvorgangs verwendet. Später, für die Versuche zur Definition des Beschichtungsfensters, wurden die Tinten ein zweites Mal mit Alfa Aesar IrO2 hergestellt. Diese letzten Versuche wurden aufgrund von Verbesserungen des experimentellen Ansatzes und der Maschinenparameter mit kleineren Chargengrößen durchgeführt. Die folgende Abbildung zeigt eine Zusammenfassung der Parametervariation, die für eine Tinte mit hohem Alkoholgehalt durchgeführt wurde:



Abbildung 2.25 Zusammenfassung der Schlitzdüsenexperimente für alkoholhaltige IrO2 Tinte

2.2.4 Alternative Applikationsprozesse

Es wurde zusammen mit Partner Heraeus Precious Metals ein Rundversuch durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zwischen vier unterschiedlichen Applikationsprozesse zur Herstellung von Katalysatorschichten auf Basis von geträgertes und ungeträgertes Iridiumoxid Pulver zu prüfen. Der Versuch wird im nächsten Unterkapitel vorgestellt.

Rundversuch zum Vergleich von Schlitzdüse, Spray, Siebdruck und Rakel Applikationsverfahren (Elktrolyse)

Fraunhofer ISE stellt die Kathoden zur Verfügung, welche über Siebdruck hergestellt werden. Die Anoden werden am Fraunhofer mittels Schlitzdüse und Siebdruck hergestellt. Heraeus dagegen stellt Anoden via Rakel und Spray. Für jedes Druckprozess wird die Tinte angepasst und eine Zielbeladung von 0.6 mglr/cm2 sowie ein Ionomer Feststoffgehalt von 16.66 wt% gezielt. Die CCMs werden am Fraunhofer ISE heißgepresst. Alle Schichten müssen direkt auf Membran FS-990-PK gedruckt werden. In der nächsten Abbildung ist der detaillierte Versuchsverlauf dargestellt:

Fraunhofer ISE

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse



Abbildung 2.26: Rundversuchsplan mit Partner Heraeus zum Vergleich von konventionellen (Siebdruck, Schlitzdüse) und alternativen (Spray, Rakel) Applikationsprozessen

Jeder Partner übernimmt unterschiedliche Methoden zur Qualitätsprüfung. Fraunhofer übernimmt die XRF- und in-situ Analyse der Elektroden, Heraeus überprüft die Homogenität der Querschnitte und die Leitfähigkeit der Schichten.

Die XRF-Analyse der unterschiedlichen Schichten zeigt, dass die hergestellten Anoden leicht voneinander abweichen, wobei die Rakel Anoden die höchste und die via Schlitzdüse gedruckten Schichten die geringste Beladung aufzeigen. Dies muss später bei der Evaluierung der elektrochemischen Analyse berücksichtigt werden.



Abbildung 2.27 XRF-Analyse der anodischen Katalysatorschichten hergestellt mit 2 unterschiedlichen Iridiumoxid Pulver und 4 verschiedenen Applikationsprozesse.

Die Anoden Elektroden werden zusammen mit den Kathoden am Fraunhofer ISE Heißgepresst. Die nächste Tabelle zeigt die Finalen CCs und die über Gewicht und XRF bestimmte Beladung überprüft wurden:

Туре	Printing Method	IrOx type	Weight Loading [mg _{ir} /cm ²]	XRF Loading [mg _{lr} /cm ²]
CCM_1	Slot die (SD)	Ir fine	0.341	0.3409
CCM_2	Slot die (SD)	Ir supported	0.359	0.2652
CCM_2	Slot die (SD)	Ir supported	0.359	
CCM_3	Screen print (SC)	Ir fine	0.684	0.4881
CCM_4	Screen print (SC)	Ir supported	0.532	0 3002
CCM_4	Screen print (SC)	Ir supported	0.594	0.0002
CCM_7	Bar coating (BC)	Ir fine	0.600	0.9834
CCM_8	Bar Coating (BC)	Ir supported	0.630	0.6258
CCM_9	Spray coating (SP)	Ir fine	0.610	0.5033
CCM_10	Spray Coating(SP)	Ir supported	0.440	0.4318

Abbildung 2.28: Zusammenfassung der CCMs die im Rahmen des Rundversuches in-situ analysiert werden.

Entwicklung und Anwendung von Rotationssiebdruck (PEM-Brennstoffzelle)

Im Vergleich zum Flachbettsiebdruck kann der Rotationssiebdruck bei höheren Prozessgeschwindigkeiten ausgeführt werden. Dabei muss das Substrat nicht angehalten werden, sondern kann in einem kontinuierlichen R2R-Prozess durchlaufen. Im Vergleich zur Schlitzdüse ist der Rotationssiebdruck automatisch ein intermittierendes Verfahren mit guter Kantenschärfe (vgl. zum Nachlaufen der Paste bei Schlitzdüse).

Mit dem Ziel eines Technologievergleichs zwischen dem Referenzverfahren Flachbettsiebdruck und dem Rolle-zu-Rolle-kompatiblen Rotationssiebdruck wurden in Kooperation mit dem Projektpartner Continental insgesamt vier Beschichtungsversuche durchgeführt.

Continental stellten hierbei die Räumlichkeiten, die Rotationssiebdruck-Anlage (*Challenger 173* vom Hersteller *Norbert Schläfli AG*, gezeigt in Abbildung 2.29) und das Personal zur Bedienung der Anlage zur Verfügung. Aufgabe des Fraunhofer ISE war die Versuchsvorbereitung (Erstellen des Versuchsplans, sowie die Pastenentwicklung und -Produktion), die Versuchsdokumentation vor Ort und wissenschaftliche Auswertung der Ergebnisse (ex-situ und in-situ Charakterisierung der produzierten Katalysatorschichten), sowie die Durchführung des Referenzversuch mittels Flachbettsiebdruck (am Asys EKRA XH-STS Siebdruck-Halbautomaten).

Um das Potenzial von Rotationssiebdruck für hohe Durchsatzraten zu evaluieren, wurden in den Versuchen bei Continental Druckgeschwindigkeiten von 1-20 m/min getestet. Andere relevante Prozessparameter waren die relative Höhe ("Zustellung") des Siebs zum Substrattisch, sowie der Winkel der Rakel bezüglich der Auflagefläche im Sieb. Im Rahmen dieser Versuche wurden erfolgreich Katalysatorschichten mit einer Beladung von durchschnittlich 0,35 mg_{Pt}/cm² produziert – die Flachbettsiebdruck-Referenz erzielte mit Paste derselben Rezeptur gleiche Beladungen. Auch optisch sind die mit beiden Technologien produzierten Katalysatorschichten bezüglich ihrer Defektdichte von vergleichbarer Qualität. Im Arbeitspaket der in-situ Charakterisierung werden beide Drucktechnologien auch im elektrochemischen Betrieb verglichen.



Abbildung 2.29: Rotationssiebdruck-Anlage (Schläfli) bei Continental. Rundsieb (Gallus) mit 110 Drähten pro Inch, 75 µm Drahtdurchmesser und zwei Öffnungen (Rakel innerhalb).



Abbildung 2.30: Ermittlung der optimalen Druckgeschwindigkeit durch Bewertung der Schichthomogenität unter Verwendung hochauflösender Bilder. Es zeigt sich ein geeignetes Prozessfenster zwischen 5 bis 15m/min.

2.2.5 Trocknungsprozesse

Beim Trocknungsprozess sollen sämtliche Lösungsmittel aus der Katalysatorschicht ausdampfen. Während die benötigte Zeit des Trocknungsprozesses aus Kostengründen minimiert werden sollte, muss darauf geachtet werden, die Schichten dabei nicht zu beschädigen. Insbesondere die Glasübergangstemperatur des Ionomers darf nicht überschritten werden, da dieses sonst irreversibel zerstört wird und somit die protonische Leitfähigkeit abnimmt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) zur Bestimmung von geeigneten Prozesstemperaturen

Eine Methode, die Glasübergangstemperatur zu bestimmen ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Dynamic Scanning Calorimetrie, DSC), dabei wird ein Metalltiegel mit der Probe befüllt, hermetisch versiegelt und erhitzt. Auf eine zweite Heizplatte wird ein ungefüllter Referenztiegel gestellt, der ebenfalls erhitzt wird. Anhand der zugeführten Energiemenge kann dann ein Temperaturprofil erstellt werden, aus dem sich charakteristische Temperaturen, beispielsweise die Glasübergangs- oder Schmelztemperatur, bestimmen lassen.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen für die Ionomerlösungen Fumion FSLA-710 und FSLA-1010 befinden sich in Abbildung 2.31Abbildung 2.32. Die Glasübergangstemperaturen wurden daraus auf 144-147°C (FSLA-710) bzw. 149-154°C (FSLA-1010) bestimmt.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse



Abbildung 2.31: DSC-Messergebnisse des Ionomers Fumion FSLA-710. (Tg ist die Glasübergangstemperatur)



Abbildung 2.32: DSC-Messergebnisse des Ionomers Fumion FSLA-1010. (Tg ist die Glasübergangstemperatur)

Somit könnten die ersten Trocknungsprozesse mit Fumion innerhalb der Katalysatorschicht bei einer Temperatur von 150°C gerade noch durchgeführt werden.

Einfluss der Katalysator Partikelgröße auf die Crackbildung während des Trocknungsprozesses

Die Variation des Iridiumoxid-Pulvers (beispielsweise die Partikelgröße) in der zu druckenden Paste führt zu einer großen Veränderung der Morphologie und der Interaktion zwischen Katalysator, Ionomer und Lösungsmittel. Der unterschiedliche Zusammenhalt der Paste während des Trocknungsprozesses kann zu Rissbildungen auf die Katalysatorschichtoberfläche erzeugen. Ein solches Verhalten wurde beim Druck der zwei unterschiedlichen Heraeus-Katalysatorpulvern beobachtet (Heraeus Ir80 und Heraeus Ir80_mod). Die Oberflächenunterschiede werden anhand von REM-Aufnahmen zunächst in Abbildung 2.33 gezeigt:




Der Unterschied der beiden IrOx-Pulver liegt in der Partikelgröße. IrOx_mod hat eine ca. 10-fach kleinere Partikelgröße. Zur Untersuchung wurden beim Druck der zwei unterschiedlichen Pasten gleiche Trocknungsparameter angewendet (150 °C, 15cm/min, Konvenktionstrockner). Es wird deutlich, dass Katalysatorschichten mit größerer Iridiumoxid-Partikelgröße keine Risse aufweisen. Dagegen zeigten die Katalysatorschichten mit feinerem Iridiumoxid Risse auf der Oberfläche auf.

Zudem wurde beobachtet, dass die Größe der Rissbildung abhängig der Anzahl an Druckschichten (aufeinander) ist. In Abbildung 2.34 sind Aufnahmen von drei unterschiedlichen Katalysatorschichten mit dem feineren Iridiumoxid-Pulver, welche mit einem Laserscanning-Mikroskop aufgenommen wurden.



Abbildung 2.34: REM-Aufnahmen von Katalysatorschichten mit unterschiedlicher Anzahl an Druckschichten (links 3x, mitte 2x, rechts 1x) und damit unterschiedlicher Iridium-Beladung vom Katalysatorpulver Heraeus_Ir80_mod.

Die Höhenunterschiede auf der Oberfläche sind farbig dargestellt. Mit Hilfe der Farbskalen kann die Höhe zugewiesen werden. Es deutlich, dass mit zunehmender Anzahl an Druckschichten (1x, 2x, 3x) die Größe der Cracks zunimmt. Die Crackbildung findet Großteils an den Agglomeraten statt (vgl. runde Stellen in roter Farbe).

Zusätzlich zur Rissbildung auf der Oberfläche wurde die Rissbildung über die Schichtdicke untersucht. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 2.35 zeigen die Querschnitte der getrockneten Katalysatorschichten. Bei der dargestellten Katalysatorschicht handelt es sich um einem 3-Schicht-Druck mit Katalysatorpulver Heraeus_IrOx_mod. Die während der Trocknung entstandenen Risse sind in der Größenordnung 2 µm und die 3-fache Schicht erreicht eine Dicke von ca. 10 µm. Es wird deutlich, dass die sich Risse durch die gesamte Schichtdicke gebildet haben. Zu beobachten sind auch Ionomer-Fäden innerhalb der Cracks. Diese deuten darauf hin, dass das Ionomer während der Trocknung in einen

Schmelzzustand gewesen ist und damit die Schichthälften nicht zusammenhalten werden konnten.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse





Aus der Studie wurde gelernt, dass beim Druck von Katalysatorpasten mit Iridiumoxid kleinerer Partikelgröße der Trocknungsprozess angepasst werden muss, wenn Risse in der Schicht vermeidet werden sollen. Dafür müsste bei gleicher Temperatur eine kürzere Trocknungszeit eingestellt werden.

2.2.6 Transferprozesse

Transferprozesse für Brennstoffzellen- und Elektrolyse-Elektroden von Decalfolie auf Membran werden durch den anliegenden Druck und die Temperatur eingestellt. Im Folgenden werden Transferergebnisse für Brennstoffzellen-Elektroden beschrieben.

Brennstoffzelle

Für typische Brennstoffzellen-Materialien, wie in Tabelle 3 dargestellt, (PFSA Membran, PFSA Binder, Platinlegierungen auf Kohlenstoff) ergeben sich relativ breite Prozessfenster für funktionierende Transfers. Die Breite der Prozessfenster, insbesondere der Temperatur, werden durch die Glasübergangstempertur des verwendeten lonomers mitbstimmt. So liegt das Temperaturfenster für lonomere mit kurzen Seitenketten prinzipiell höher als für lonomere mit langen Seitenketten.

Selbst innerhalb eines geeigneten Prozessfensters gibt es optimale Parameter für Druck und Temperatur, die zu maximierter Leistungsdichte der Brennstoffzelle führen. Es wurden Experimente zur Bestimmung der optimalen Prozessbedingungen für Transferprozesse automotiver Brennstoffzellen durchgeführt. Hierbei wurde der Druck von 2 – 8 MPa bei konstanten 150 °C Transfer Temperatur variiert, während eine Temperaturvariation von 140 – 190 °C bei konstanten 3 MPa durchgeführt wurde. Alle diese Parameter haben einen erfolgreichen Transfer ermöglicht, dennoch wurden die optimalen Werte in-situ in laufenden Brennstoffzellen ermittelt. Um den Einfluss der Transferbedingungen unter einem möglichst breiten Spektrum an Brennstoffzellen-Betriebsbedingungen zu testen, wurde bei einer typischen Zelltemperatur und einem typischen Zelltruck von 80 °C und 150 kPa ein realitätsnaher Lastpunkt von 1.5 A/cm² eingestellt. An diesem Lastpunkt wurde die relative Feuchte der Zelle von 20 % (extrem trockener Betrieb) bis 120 % (Überbefeuchtung) variiert.



Abbildung 2.36: Links: Spannung bei 1,5 A/cm² für Zellen mit unterschiedlichen Transferdrücken. Rechts: Spannung bei 1,5 A/cm² für Zellen mit unterschiedlicher Transfertemperatur.

Abbildung 2.36 (links) zeigt die jeweilige Zellspannung für unterschiedliche Transferdrücke an diesem Betriebspunkt. Es zeigt sich, dass ein optimaler Transferdruck von 6 MPa zu maximaler Zellleistung führt. Für geringere Transferdrücke lässt sich kein klarer Trend erkennen, jedoch ist es plausibel, dass ein zu geringer Druck in einer suboptimalen Verbindung zwischen Katalysatorschicht und Membran führt, während ein zu hoher Druck (8 MPa) potentiell zu einer Schädigung des Porenraums führen kann, was sich insbesondere bei Überbefeuchtung zeigt. Insgesamt ergeben sich aber mittlere Spannungsunterschiede von ca. 5 mV, weswegen man zusammenfassend sagen kann, dass der Transferdruck keine wesentliche Rolle spielt, solange man sich in einem tauglichen Prozessfenster bewegt. Derselbe Test wurde für Zellen mit unterschiedlichen Transfertemperaturen durchgeführt. Hier zeigen sich stärkere Einflüsse von ca. 10 – 15 mV, die Temperatur scheint also, im Vergleich zum Druck, der wesentlichere Parameter. Bei der Temperaturvariation zeigt sich ein schöner Trend von zunehmender Spannung mit zunehmender Transfertemperatur, allerdings nur bis die Glasübergangstemperatur des lonomers erreicht ist (hier liegt diese bei 170 °C – 180 °C). Höherer Transfertemperaturen führen zu einer Abnahme der Zellleistung, vermutlich durch eine Schädigung oder morphologische Änderung des Ionomers. Dieser Effekt wird bei Überbefeuchtung egalisiert, da hier die Protonenleitung auch durch das auskondensierte Wasser in der Zelle erfolgen kann. Zusammengefasst wurden optimale Transferbedingungen von 6 MPa bei 180 °C ermittelt. Diese Werte ändern sich jedoch für andere Membran und Ionomertypen.

Elektrolyse

Im Berichtszeitraum wurde der Transferprozess auch für Elektrolyse untersucht und optimiert. Elektrodenschichten mit verschiedenen Beladungen zwischen 0,6 und 1,8 mg IrOx/cm² und dem Ionomergehalt zwischen 5 und 10 wt% auf der Anodenseite hergestellt. Da es sich bei Anode in der PEM-Elektrolyse um die relevante Seite (mit dem größten Anteil an der Gesamtüberspannung) handelt wurde die Kathodenseite konstant gehalten (0,3 mg Pt/cm²). Diese Schichten wurden in einem Temperaturbereich von T = 160° - 180 °C, bei Anpresskräften von f = 5 – 20 kN (4 – 10 MPa, Flächenmessung ungenau) für Anpresszeiten von t = 3 – 15 min von den PTFE basierten Transferfolien auf die von der Fumatech GmbH bereitgestellten, PEEK faserverstärkten, Membranen transferiert. Weiterhin wurden Versuche zum anschließenden Abzug von der Transferfolien von den Elektroden durchgeführt.

Mittels Fotografien, einer Präzisionswaage, mit Hilfe eines Lasermikroskops und eines Rasterelektronenmikroskops wird der Transfererfolg untersucht und nach Möglichkeit quantifiziert.



Abbildung 2.37: Ex situ Methodik zur Untersuchung der Transferqualität

Ein Auszug der Transferfolien, nach dem Transferprozess, mit Rückständen der Elektroden sind in Abbildung 2.38 dargestellt. Es sind unabhängig der verwendeten Parameter Transfererfolge von > 84 % möglich. Eine Erhöhung der Transferzeiten, der Transfertemperatur und des Anpressdruckes erhöhte auch den Anteil der transferierten Elektrode auf > 99 %. Weiterhin zeigte sich bei gleichen Transferparametern höhere Transfererfolge (höherer Anteil transferierter Elektrode) für die Iridium basierten Anodenschichten im Vergleich zu den Pt/C basierten Kathodenschichten.



Abbildung 2.38: Bilder von Transferfolien nach Transferprozess bei verschiedenen Temperaturen und Anpresskräften der verwendeten Hydraulikpresse.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, wurde außerdem der Prozess des Abzugs der Transferfolien (oder Decalfolien) untersucht. Hierbei zeigte sich die zentrale Bedeutung dieses Prozessschrittes hinsichtlich des Transfererfolges. Dabei kommen den Parametern Abzugsgeschwindigkeit und Homogenität der Anpresskraft eine große Bedeutung zu. Der in Abbildung 2.39 gezeigte Aufbau wurde als einfachste Version eines Prototyps eines Teiles einer Rolle-zu-Rolle (R2R) Anlage aufgebaut, um den Abzugsprozess der Transferfolien reproduzierbar zu gestalten. Weiterhin können hiermit die Abzugsgeschwindigkeit und die Anpresskraft reproduzierbar variiert werden.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse



Abbildung 2.39: Rolle-zu-Rolle Prototyp zur Untersuchung des Prozesses des Transferfolien-Abzugs.



Abbildung 2.40: Übersicht der Transferquoten für die variierten Transferparameter [2a]

Es wurde eine ausführliche Studie mit Variation der Transferparameter für sowohl Anode als auch Kathode durchgeführt. Alle verwendeten Elektrodenschichten wurden mit Materialien der Projektpartner Fumatech (Membran: FS 990 PK) und Heraeus (Katalysator: IrOx ungeträgert) durchgeführt. Hierbei wurden folgende Transfer-parameter variiert:

- Transfertemperatur $T_p = 140 180 \,^{\circ}\text{C}$
- Anpresskraft (Wert an der verwendeten Presse) $F_p = 2.5 20$ kN
- Anpresszeit $t_p = 2.5 20$ min
- Abzugsgeschwindigkeit (der Decalfolie) $v_{Ab} = 0.01 1$ m/s
- Abkühlzeit nach Heißpressvorgang tabk = 0 5 min

Bezüglich des Heißpressprozesses haben sich ein Anpresszeit von $t_p = 10$ min, eine Anpresskraft $F_p = 10$ kN und eine Transfertemperatur von $T_p = 160$ °C als ideal erwiesen. Für den darauffolgenden Abzugsprozess der Decalfolien von der gefertigten MEA (peel-off) stellten sich geringe Abkühlzeiten (so schnelle wie möglich nach Heißpressprozess) und hohe Abzugsgeschwindigkeiten von $v_{Ab} = 1$ m/s als vorteilhaft heraus. Mit dem ermittelten Parametersatz können Transferquoten von 98 - 100% realisiert werden. Mit den hier verwendeten Materialien kann der gefundene Parametersatz als etablierter Parametersatz angesehen werden und der Transferprozess gilt für die Elektrolysezelle als etabliert.

Im Rahmen des Ringversuchs mit NREL werden die anodischen Katalysatorschichten beider Institute am ISE mit einer Heißpresse auf die PEM-Membran FS-990-PK übertragen. Da die Katalysatorschichten auf unterschiedliche Decalfolien gedruckt wurden, sind Unterschiede in der Oberflächenmorphologie nach dem Transferprozess zu erwarten. Die Katalysatorschichten von ISE wurden im Siebdruckverfahren auf faserverstärkte Teflon Folie gedruckt (Abbildung 2.41 links). Die Katalysatorschichten von NREL wurden mittels Schlitzdüsenverfahren auf ETFE-Folie gedruckt (Abbildung 2.41 rechts). Die Oberflächen der Proben vor und nach dem Transfer wurden mit dem Laser-Scanning-Mikroskop des ISE analysiert. Abbildung 2.41 zeigt Höhenbilder der Oberflächen mit 20-facher Vergrö-Berung vor (CL on Decal) und nach (CCM) dem Transferprozess. Die Höhenunterschiede sind an der Farbskala abzulesen. Unter jedem Bild ist das Linienprofil eingezeichnet, das diagonal entlang der hellblauen Linie auf dem Oberflächenbild verläuft:



Abbildung 2.41 Vergleich der Oberflächen der Katalysatorschichten aus dem Rundversuch mit Partnerinstitut NREL vor und nach dem Transferprozess

Die Analyse zeigt erwartungsgemäß, dass sich die Oberflächen der Katalysatorschichten auf dem Decal kaum unterscheiden, nach dem Transfer jedoch sehr unterschiedliche Oberflächen aufweisen. Die Oberfläche der ISE-Elektroden weist linienförmige Erhebungen von bis zu 4 Mikrometer Höhe auf, die auf Kratzer und Risse auf der Decalfolie zurückzuführen sind. Die Oberfläche der NREL-CCM weist unerwarteterweise Löcher mit einer Tiefe von 2 Mikrometern und einer Breite von 50 Mikrometern auf. Diese können auf eine unvollständige Übertragung der Katalysatorschicht auf die Membran zurückzuführen sein. Die Löcher befinden sich in den Kreuzungen der Fasern innerhalb der PEM-Membran. Aufgrund der inneren Faserverstärkung weist die Membran entlang der Faser eine etwas höhere Dicke auf, was dazu führen kann, dass sich der Druck während des Transfers auf diese Stellen konzentriert und dadurch der Druck innerhalb der Kreuzungen und damit die Transferqualität abnimmt. Der Grund, warum solche Löcher bei den ISE-ECCM nicht zu finden sind, könnte in der Festigkeit der Decalfolie liegen. Es ist zu prüfen, ob eine Decalfolie weicher ist als die andere und wie sich solche Eigenschaften auf die

Übertragungsqualität der Katalysatorschichten auswirken. Die Peakdifferenz im Linienprofil der Oberfläche reduziert sich in beiden Fällen von 8 Mikrometer auf 3 Mikrometer, was darauf hindeutet, dass die herausragenden Katalysatorpartikel während des Heißpressens in die PEM-Membran gedrückt werden.

2.3 AP3 In-situ MEA Charakterisierung

2.3.1 Spezifikation Charakterisierung PEMFC

Die Versuche in 2.2 finden an HighAmp-Einzelzellen von der Batlic FuelCells GmbH statt.



Abbildung 2.42: Baltic liquid cooling high amp PEMFC Testzelle

Diese Testzelle stammt aus einer gemeinsamen Entwicklungsarbeit zwischen balticFuelCells GmbH und dem Fraunhofer ISE und wird üblicherweise für differentielle Untersuchungen verwendet.

Das OREO-Konsortium einigte sich im ersten Halbjahr 2021 auf das Testprotokoll, welches bereits auf die Programmiersprache der Fraunhofer ISE Teststände übersetzt wurde. Die finalen Testprotokolle werden im nächsten Schritt mit den amerikanischen Partnern sowie den Industriepartnern harmonisiert.

2.3.1 Spezifikation Charakterisierung PEM-Elektrolyse



Abbildung 2.43: Fraunhofer ISE Elektrolyse Testzelle

Die für das OREO Projekt verwendete Testzelle für Elektrolyseanwendungen wurde innerhalb eines öffentlich geförderten Projektes des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) entwickelt. Die Testzelle wird aktuell als Referenzzelle eines Benchmarking Gremiums der des Internationalen Energieargentur (IEA) verwendet. Dies führte zu breitem Interesse an der Hardware, die mittlerweile in 20 verschiedenen Forschungsinstituten/Unternehmen auf 5 Kontinenten als Referenzzelle verwendet wird. Innerhalb des OREO Projektes wurden die entsprechenden Messprotokolle auf die relevanten

Fragestellungen angepasst und die Durchführbarkeit der Protokolle an den Testständen erprobt.

Die finalen Testprotokolle werden im nächsten Schritt mit den amerikanischen Partnern sowie den Industriepartnern harmonisiert.

2.3.2 Charakterisierung Brennstoffzelle

Konditionierung- und Charakterisierungsprotokoll

Zur elektrochemischen In-Situ Charakterisierung kommt das in Abbildung 2.45 aufgeführte Protokoll zum Einsatz. Hierbei wird die Zelle zunächst sowohl unter einem konstantem Strompunkt also auch potentiostatische Zyklen für 5h initial konditioniert. Im Anschluss daran folgen verschiedene Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der Zellleistung in verschiedenen Betriebsbedingungen, sowie die damit verbundene Ladungs- und Massentransport Widerstände. Das Protokoll ist dabei auf eine Laufzeit von ~ 24h ausgelegt.

Step Nr.	Method				
1		Galvanostatic BreakIn, 1h @ 1.5 A/cm2			
2	Breakin	Recovery			
3	Diedkiii	Potentiostatic BreakIn, 4h cycling between OCV, 0.7, 0.4 V			
4		Recovery			
5.1		Limiting Current Measurement			
5.2		Polarization Curve, EIS @ RH 100 %, 80°C, 2bara			
5.3		EIS H2-N2 @ 200, 400 mV @ RH 100%, 80°C, 2bara			
5.4		Recovery Protocol			
5.5		Polarization Curve, EIS @ RH 40 %, 80°C, 1.5bara			
5.6	BoT Characterization	EIS H2-N2 @ 200, 400 mV @ RH 40%, 1.5bara			
5.7		Recovery Protocol			
5.8		Humidity Sweep @ 1.0 A/cm2, 80°C			
5.9		Recovery Protocol			
5.10		CV @ 100 mV/s			
5.11		LSV @ 1mV/s			

Abbildung 2.44: Konditionierungs- und Charakterisierungsprotokoll der Einzelzelltests

Während der Charakterisierung werden Strom-Spannungskennlinien unter H_2 / Luft Umgebung bei 80°C unter trockenen und voll befeuchteten Bedingungen in einem Spannungsbereich von OCV – 0.2 V gemessen. Während der Messungen werden in jedem Strompunkt zusätzlich die Hochfrequenzwiderstände ermittelt, sowie vollständige Impedanzen von 10.000 – 1 Hz an 3 charakteristischen Strompunkten gemessen. Zur Ermittlung der Sauerstoffdiffusionswiderstände werden insgesamt 16 Grenzströme bei unterschiedlichen Gasdrücken und Sauerstoffkonzentrationen ermittelt. Abbildung 2.45gibt einen Überblick über die ausgewerteten Daten der einzelnen Methoden.

Strom/Spannungs Kennlinien und Hochfrequenz Widerstandsmessung



Abbildung 2.45: Übersicht über die angewandten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden

Einfluss unterschiedlicher Beschichtungsmethoden auf den Betrieb der Brennstoffzelle

Im Rahmen des Projektes wurde der Referenzprozess des Siebdrucks mit einer Beschichtung mittels Schlitzdüse verglichen. Hierzu wurden CCM's mit einer Kathodenbeladung von jeweils 0.15 mg_{Pt} cm⁻² produziert, und anschließend nach dem früher beschriebenen Testprotokoll elektrochemisch charakterisiert.

Tabelle 1: Herstellungsparameter und elektrochemische Oberfläche (ECSA) der verschieden hergestellten CCMs

	Flachbett- siebdruck	Schlitzdüse
Platinbeladung [mg/cm²]	0,149	0,149
Wassergehalt im Lösungsmittelgemisch [wt%]	18	19
Feststoffanteil der Paste [wt%]	19	7,5
ECSA [m²/g _{Pt}]	36.2	42.0





Abbildung 2.46: Strom-Spannungs-Kennlinien bei 80°C, 2bara, H2/Luft, und 100 % und 40% relativer Gasfeuchte: Vergleich einer mittels Siebdruck und Schlitzdüse produzierten MEA

Die Strom-Spannungskennlinien wurden unter vollbefeuchteten (RH 100%) und trockenen (RH 40%) Bedingungen gemessen. Die Leistungen zeigen eine sehr gute Vergleichbarkeit unter trockenen Bedingungen, lediglich mit leichten Abweichungen bei 100% relativer Gasfeuchte im ohmschen Bereich. Hier erreicht die mittels Schlitzdüse produzierte Zelle leicht höhere Stromdichten, allerdings lassen die verhältnismäßig geringen Abweichungen den Schluss zu, dass das Beschichtungsverfahren im konkret gezeigten Fall keinen signifikanten Einfluss auf die Zellleistung hat.

Des Weiteren wurde in vorherigen Arbeitspaketen CCMs hergestellt, welche mittels Rotationssiebdruck hergestellt wurden. Diese werden im Teststand vergleichen mit einer Flachbettsiebdruck-Referenz.

Abbildung 2.47 zeigt die Polarisationskurven aufgenommen unter feuchten und trockenen Bedingungen. Die Leistung beider CCMs ist sehr vergleichbar. In trockenen Bedingungen sind geringe Unterschiede zuerkennen welche ggf. auf leicht unterschiedliche Defektverteilungen der Katalysatorschicht zurückzuführen sein können. Grundlegend ist mit diesem Experiment zum ersten Mal gezeigt worden, dass auch Rotationssiebdruck zur Herstellung von Katalysatorschichten geeignet ist und zu einer vergleichbaren Leistung führt bei gleicher Tintenzusammensetzung.



Abbildung 2.47: Polarisationskurven von CCMs hergestellt via Rotationssiebdruck und Flachbettsiebdruck. Links: RH 100%, rechts RH 40%

Einfluss unterschiedlicher Dispergiermethoden auf den Betrieb der Brennstoffzelle

Um die Auswirkung von unterschiedlichen Mischvorgängen auf die Leistungsdichte der MEA zu untersuchen, wurden elektrochemische in-situ Messungen durchgeführt. Die in Kapitel 2.1.5 genannten Mischmethoden werden nachfolgend als

- "Paste 1 (pre-dispersing)" vor Dispergierung, viele große Agglomerate
- "Paste 2 (US, wenige Def.)" via Ultraschall dispergiert, mit Defekten
- "Paste 2 (US, kaum Def.)" via Ultraschall dispergiert, mit sehr wenigen Defekten

benannt. Diese sind auch in Tabelle 7 beschrieben.

Zunächst ist festzustellen, dass die CCM mit großen Agglomeraten eine signifikant höhere ECSA aufweist im Vergleich zu homogeneren CCMs. Die Unterschiede in der Anzahl der Löcher für beide "Paste 2" CCMs scheint keine Auswirkungen auf die ECSA zu haben.

Die Polarisationskurven unter trockenen und feuchten Bedingungen zeigen eine minimale Verbesserung der Leistung für die CCM mit großen Agglomeraten, dennoch ist der Unterschied sehr gering. Die Sauerstoffdiffusion wurde durch Grenzstromdichtemessungen ermittelt. Dabei ist zu erkennen, dass der Diffusionswiderstand leicht geringer ist für die CCM mit großen Agglomeraten. Dies deutet daraufhin, dass das Ionomer ungleichmäßig verteilt sein könnte, wodurch die O2-Diffusion durch die Porenräume weniger gehindert wird. Diese Ergebnisse lassen zunächst den Schluss zu, dass die unzureichende Dispergierung und die dadurch entstehenden Unregelmäßigkeiten in der CCM kaum einen Einfluss, oder sogar zu verbesserten elektrochemischen Eigenschaften führen können. Es bleibt aber zu beachten, dass dies nur sog. "Begin-of-Life" Messungen sind und die in Abbildung 2.11 beschriebenen Defekte wie die Kompression der Membran oder größere Rissstrukturen einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer und damit das "Endof-Life"-Verhalten der Brennstoffzelle haben könnten. Dies gilt es allerdings noch zu untersuchen.



Abbildung 2.48: Polarisationskurven, gemessen unter feuchten (links) und trockenen (rechts) Bedingungen.





2.3.3 Charakterisierung Elektrolysezelle

Konditionierung- und Charakterisierungsprotokoll

Zur Charakterisierung von PEM-Elektrolysezellen bzw. PEM-Elektrolyse MEAs wurde ein spezielles Messprotokoll entwickelt, das eine möglichst hohe Anzahl an Messungen in dem zur Verfügung stehenden Zeitraum ermöglicht. Dieses basiert auf den Arbeiten des Annex 30 Gremiums innerhalb der Internationalen Energieagentur (IEA), in welchem sich das Fraunhofer ISE maßgeblich an der Protokollentwicklung für die Kurzzeitcharakterisierung von PEM-Elektrolysezellen beteiligt. Die Einzelschritte sind in Abbildung 2.50 dargestellt.

Zur Vorqualifizierung und somit Überprüfung des erfolgreichen Aufbaus der Testzelle werden 3 potentiostatische Schritte ($U_{PQ} = 0.8$; 1,0 und 1,2 V bei Haltezeiten von $t_{PQ} = 2$ min) unterhalb der Zersetzungsspannung von Wasser durchgeführt. Hierdurch werden etwaige elektrische Kurzschlüsse detektiert und quantifiziert. Der resultierende Strom sollte bei diesen Schritten nahe 0 A/cm² sein und es sollte sich für alle 3 Schritte ohmsches Verhalten ergeben. Anschließend werden die Zellkomponenten (vorrangig die MEA) konditioniert. 2 kurze galvanostatische Schritte (i = 0,2 und 1,0 A/cm² mit t = 30 min Haltezeit) gefolgt von einem längeren potentiostatischen Schritt bei U = 1,7 V für t = 3 h stellen erfahrungsgemäß einen Vergleichbaren Anfangszustand der MEAs her. Veränderungen der Katalysatorschichten oder der Membran können hierbei Anpassungen notwendig machen. Zur elektrochemischen Charakterisierung der Leistungsfähigkeit kommen sowohl Polarisationskurven, als auch elektrochemische Impedanzspektren zum Einsatz. Letzteres dient vor Allem der Quantifizierung der Einzelverluste. Für den ersten Entwicklungszeitraum innerhalb des Projektes werden beide Methoden bei einer Temperatur (T = 80 °C) durchgeführt um die Anzahl der charakterisierbaren Proben zu maximieren.

Step	Methode	Beschreibung
1		$U_{PQ} = 0.8 \text{ V} \text{ für } t_{PQ} = 2 \text{ min}$
2	Pre-Qualifizierung (Kurzschlusstest)	$U_{PQ} = 1,0 \text{ V}$ für $t_{PQ} = 2 \text{ min}$
3		$U_{PQ} = 1,2 \text{ V}$ für $t_{PQ} = 2 \text{ min}$
4		i = 0,2 A/cm2 für t = 30 min
5	Konditionierung (break-in)	i = 1,0 A/cm2 für t = 30 min
6		U = 1,7 V für t = 3 h
7		Vi-Kurve (up; 0,05 - 2,0 A/cm ²) bei T = 80°C; Haltezeit t_{H} = 5 min
8	Charakterisierung	Vi-Kurve (down; 2,0 - 0,05 $\mbox{ A/cm}^2)$ bei T = 80°C; Haltezeit t_{H} = 5 min
9		EIS (up; 0,1 - 2,0 A/cm ²) bei T = 80°C, f = 1 Hz - 10 kHz (5 % AC); 10 points/dec, 5 min DC-bias
10		ElS (down; 2,0 - 0,1 A/cm ²) bei T = 80°C, f = 1 Hz - 10 kHz (5 % AC); 10 points/dec, 5 min DC-bias

Abbildung 2.50: Messprotokoll zur Kurzzeitcharakterisierung von PEM-Elektrolyse-MEAs

Abbildung 2.51 zeigt beispielhaft anhand von kommerziellen MEAs Resultate der oben beschrieben Methoden. Die gezeigten Daten wurden innerhalb des Projektes als Referenz MEAs vermessen und dienen im weiteren Projektverlauf als Vergleich zu institutsintern produzierten MEAs.



Konditionierungstransienten (U und i vs. t)





Variation des Konditionierungsprotokolls

Eine Konditionierungsstudie wurde als Masterarbeit im Rahmen des Projektes durchgeführt. Hierbei wurden die CCMs mit drei Konditionierungsprotokollen konditioniert und verglichen. Folgende Protokolle wurden durchgeführt (vgl. Abbildung 2.52):

- Protokoll 1: 0,2 A*cm⁻² (30 Minuten); 1 A*cm⁻² (30 Minuten); 1,7 V (15 Stunden)
- Protokoll 2: 7 Kennlinien (ansteigende und abfallende Stromdichte) inklusive drei Impedanzspektren; Haltezeit je Stromdichte fünf Minuten
- Protokoll 3: 15 Kennlinien (ansteigende und abfallende Stromdichte) inklusive drei Impedanzspektren; Haltezeit je Stromdichte 30 Sekunden)



Abbildung 2.52: Stromdichte- bzw. Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Zeit für Konditionierungsprotokoll 1, 2 und 3

Im Vergleich der Protokolle, wiesen alle drei Konditionierungen eine gleiche Leistungsfähigkeit im Rahmen des Erwartungsfensters der erreichbaren Spannung bei gegebener Stromdichte auf. Ein statisches Protokoll (Protokoll 1) eignet sich ebenso gut als Einfahrprozedur und kann stets mit den gleichen Parametern gefahren werden. Möchte man mehr über die Vorgänge während der Konditionierung, beispielsweise bei einer neu entwickelten MEA erfahren, wird das Aneinanderreihen von Polarisationskurven mit Impedanzspektren empfohlen (Protokoll 2). Es wurde gezeigt, dass die Haltezeit der Stromdichten gekürzt werden kann, um die Konditionierungszeit zu verringern (Protokoll 3).

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Für die OREO-MEAs (Heraeus Katalysator und Fumatech Ionomer) mit einer Beladung von 1,2 mg IrOx/cm² auf der Anode und 0,3 mg Pt/cm² auf der Kathode, transferiert auf FS-990-Pk Membran (Fumatech), wurde eine Verschlechterung während der Konditionierung beobachtet. Die Spannungswerte der Kennlinien erhöhten sich stetig, eine Erhöhung der kinetischen Verluste wurde festgestellt (Abbildung 2.53). In den Impedanzspektren wurde eine Erhöhung der ohm'schen Verluste festgestellt, jedoch reduzierten sich Massentransportverluste (Abbildung 2.54).



Im Vergleich der OREO-MEAs (Abbildung 2.55: ISE-SSC) mit einer kommerziell erhältlichen Referenz-MEA (Abbildung 2.55: Referenz-LSC) weisen die institutsintern produzierten MEAs höhere Spannungswerte als die kommerzielle Referenz auf. Ausschlaggebend waren hier ohm'sche Überspannungen, was sich in den Impedanzspektren erkennen lässt. Hinzu kommen Massentransportverluste bei den OREO-MEAs, welche sich jedoch über die Konditionierungszeit verringerten. Ebenso wurde beobachtet, dass es wichtig ist, den manuellen Elektroden-Transferprozess zu verbessern, da dieser zu Unregelmä-Bigkeiten in der Leistungsfähigkeit der MEAs führen kann.



Abbildung 2.55: Vergleich der OREO-MEAs (blau) mit einer kommerziellen Referenz-MEA (orange) inklusive iR-Korektur; rechts: Vergleich der Impedanzspektren bei 2,5 A*cm⁻²

Erste Reproduzierbarkeitsmessungen der intern hergestellten MEAs

Um die Performance der intern produzierten CCMs weiter zu verbessern, und die Unterschiede zu den kommerziellen CCMs zu verstehen, wurden anodische Elektroden mit unterschiedlicher Anodenbeladung mittels Flachbettsiebdruck hergestellt. Die Kathodenbeladungen werden für alle Versuche konstant gehalten. Hierbei sollen vorrangig Erfahrungen mit der Tintenzusammensetzungen, den Beladungsgrenzen des Flachbettsiebdrucks und Charakterisierbarkeit der neu produzierten MEAs untersucht werden. Zur Einordnung der Leistungsfähigkeit werden die produzierten MEAs mit kommerziellen Referenzen auf Basis von Nafion Membranen und hohen Anodenbeladungen (> 2 mg_{II}/cm₂) verglichen.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Abbildung 2.56 zeigt Strom-Spannungskennlinien (Polarisationskennlinien), links) und Impedanzspektren im Nyquist Plot (rechts) von repräsentativen Proben mit einer Anodenbeladung von 1,2 mg_{Ir}/cm₂ (dargestellt in blau) im Vergleich zu kommerziellen Referenzen (grau, und schwarz). Die Ionomeranteile wurden mit 18 wt% an die Referenz angeglichen.



Abbildung 2.56: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (links oben) mit zoom bei charakteristischen Stromdichten (links unten) und Impedanzspektren im Nyquist Plot (rechts oben) mit Daten (rechts unten) für 1,2 mg_{lr}/cm² Anodenbeladung im Vergleich zur kommerziellen Referenz. [2a]

Die Resultate zeigen vergleichbare Reproduzierbarkeit. Die am Fraunhofer ISE produzierten MEAs (wird im Folgenden ISE Probe genannt) zeigen eine Reproduzierbarkeit von $\Delta U_{ISE} = 30$ mV (bei der Referenzstromdichte von i = 1 A/cm²) im Vergleich zur kommerziellen Referenz von $\Delta U_{Ref} = 25$ mV (bei gleicher Referenzstromdichte). Es zeigt sich außerdem im hohen Stromdichtebereich bei einer der ISE Proben nicht-lineares Verhalten, was auf Massentransportverluste hindeuten kann.

Weitergehende Üntersuchungen zu diesem Effekt finden anhand der weiteren Messreihen statt. Im niederfrequenten Bereich der Impedanzspektren zeigen sich etwas größere Abweichungen der selbst produzierten MEAs im Vergleich zur kommerziellen Referenz als dies in den Polarisationskennlinien zu sehen ist. Der Ursprung dessen bleibt noch zu untersuchen. Generell zeigen sich sowohl in der Polarisationskennlinien als auch in den Impedanzspektren etwas höhere ohmsche und auch etwas höhere kinetische Verluste in Vergleich zur Referenz. Es muss jedoch beachtet werden, dass die kommerzielle Referenz mit 2,2 mg_{Ir}/cm² eine um 1,0 mg_{Ir}/cm² höhere Beladung hat als die ISE Proben. Der Fokus der bisherigen Arbeiten war auf der Überprüfung des Beschichtungsprozesses und somit auf der Reproduzierbarkeit. Eine Optimierung der Leistungsfähigkeit stand zu diesen Projektzeitpunkt noch aus.

Untersuchung der Abhängigkeit der elektrochemischen Leistung von der Iridium-Beladung:

Aufgrund der Notwendigkeit, die Menge an eingesetztem Katalysator in den CCMs zu reduzieren, hat das DOE eine Zielbeladung auf der Anodenseite von 0,4 mg lr/cm2 festgelegt. Um zu untersuchen, wie sich die Reduktion der Beladung auf die Leistung der CCMs auswirkt, werden hier Anoden mit unterschiedlichen Prozessparametern gedruckt, um die Beladung auf der Anodenseite schrittweise zu reduzieren und anschließend zu vergleichen.

Es werden CCMs mit Katalysatoren von Heraeus und Membranen und Ionomeren von Fumatech hergestellt und anschließend elektrochemisch charakterisiert. Die Messungen werden in der 4 cm² ISE-Labortestzelle und im automatisierten Teststand durchgeführt. Die CCMs unterschieden sich nur in der Beladung auf der Anode und wie sie gedruckt wurden. Membran, Ionomergehalt, Kathodenseite und Transferparameter sind identisch. Abbildung 2.57 sind auf der linken Seite die Polarisationskurven (HFR-korrigiert und unkorrigiert) in einem Diagramm dargestellt. In der Tabelle auf der rechten Seite sind die Anodendaten für jede getestete CCM aufgeführt:



Abbildung 2.57: Elektrochemische Charakterisierung: Zusammenhang Iridium-Beladung mit Leistungsfähigkeit

Um unterschiedliche Beladungen zu erhalten, wurden die Anoden mit unterschiedlichen Sieben (Mesh), unterschiedlicher Anzahl von Schichten (Print) und auf unterschiedlichen Substraten gedruckt (siehe Tabelle in Abbildung 2.57). Die Ergebnisse zeigen, dass eine Verringerung der Katalysatorbeladung um 50 % zu einer Verringerung der BOL-Leistung um 30 mV führt. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Wahl des Siebes, des Substrates und der Anzahl der gedruckten Schichten einen Einfluss auf die endgültige CCM-Leistung haben. So zeigen z.B. die dritte und vierte CCM in der Tabelle die gleichen Leistungswerte, obwohl sie unterschiedliche Beladungen aufweisen. Um sicherzustellen, dass die Ergebnisse reproduzierbar sind, wurde jeder CCM-Typ mindestens dreimal unter den gleichen Bedingungen gemessen. Die Ergebnisse zeigen eine Reproduzierbarkeit < 16 mV für CCMs des gleichen Typs.

Untersuchung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit von direkt und indirekt beschichteten Anoden:

Der direkte Druck von Katalysatorschichten auf PEM-Membranen bietet gegenüber dem klassischen indirekten Druck auf Decal nicht nur die Einsparung eines weiteren Prozessschrittes (Decal-Transfer), sondern auch geringere ohmsche Widerstände zwischen Katalysatorschicht und PEM-Membran. Dieser Zusammenhang wird in der folgenden Untersuchung bestätigt. In den folgenden Diagrammen in Abbildung 2.58 werden drei CCMs (2, 4, 5) anhand ihrer Polarisationskurven (links) und Impedanzspektren (rechts)

Fraunhofer ISE

miteinander verglichen. Die Eigenschaften der einzelnen CCMs sind in der Tabelle unter den Diagrammen zusammengefasst. Die Unterschiede sind rot markiert, z.B. unterscheidet sich CCM 2 von CCM 4 und 5 durch eine um ca. 0,18 mglr/cm2 geringere Beladung. Andererseits unterscheiden sich CCM 2 und 5 von CCM 4 dadurch, dass sie im Decal-Verfahren zuerst auf Teflon Folie und dann auf die Membran übertragen wurden. Bei CCM 4 ist die Anode direkt auf die Membran aufgedruckt. Die CCMs werden im Bereich von 0,01 A/cm2 bis 7 A/cm2 getestet. Die Impedanzspektren sind hier für 1 und 7 A/cm2 von 0,01 Hz bis 100000 Hz dargestellt.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse



Abbildung 2.58: Elektrochemische Charakterisierung: Vergleich der Leistungsfähigkeit von direkt und indirekt gedruckten Anoden anhand von Polarisationskurven (links) und Impedanzspektren (rechts)

Die Polarisationskurven zeigen eine um ca. 60 mV bessere Leistung von CCM 4 im Vergleich zu den indirekt gedruckten CCMs 2 und 5. CCM 5 mit einer um 0,18 mglr/cm² höheren Beladung als CCM 2 zeigt eine Leistungsverbesserung von nur 10 mV. Die Impedanzspektren zeigen, dass CCM 2 und 5 die gleiche HFR haben. CCM 4 ist nur im ohmschen Bereich besser mit einem um ca. 10 mOhmcm2 geringeren Widerstand. Die Kinetik der 3 CCMs ist gleich, wobei CCM 5 aufgrund der höheren Beladung etwas besser ist als die beiden anderen Membranen. Zusammenfassend zeigt die Studie, dass durch den Direktdruck auf PEM-Membranen verbesserte ohmsche Widerstände in der CCM erzielt werden können. Außerdem wird deutlich, dass diese Verbesserung einen größeren Effekt hat als eine Erhöhung der Katalysatorbeladung um 0,18 mglr/cm².

Einfluss der Tinten-Lösemittel auf die elektrochemische Leistung

Die über Schlitzdüse gedruckten CLs wurden zu MEAs zusammen mit PEM produziert und in-situ charakterisiert. Alle produzierten MEAs wurden mit Standardkathoden hergestellt und auf dieselbe PEM Membran (FS-990-PK) transferiert, um nur die Anoden. Diese Proben wurden mit polarisationskurven und EIS untersucht. In der folgenden Abbildung sind beispielsweise die Ergebnisse des ersten Vergleichs dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die beiden Anoden mit 30% H₂O in Vergleich zu 50% H₂O besser kinetisch performen.



Abbildung 2.59: Vergleich der In-situ Ergebnisse von drei gleich Ir-beladene Anoden mit unterschiedlichen Lösemittelsystem und Ir-O2-Typ

Einfluss der Beschichtungsmethode auf die elektrochemische Leistung der CCM

Wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert, wurden im Rahmen eines Rundversuchs mit Heraeus CCMs mit geträgerten und ungeträgerten Iridiumoxid-Pulvern über vier unterschiedliche Druckmethoden hergestellt und miteinander verglichen. Alle CCMs weisen dieselbe PEM-Membran (FS-990-PK) und dieselbe Kathodenstruktur auf. Nur die Beschichtungsmethode und die damit verbundenen Lösungsmittel in der Tinte wurden variiert. Im Vergleich muss beachtet werden, dass die CCMs leicht unterschiedliche Beladungen aufweisen.

In der nächsten Abbildung sind die Polarisationskennlinien und Impedanzspektren der CCMs mit ungeträgertem Iridiumoxid dargestellt. In der darauffolgenden Abbildung sind die Polarisationskennlinien und Impedanzspektren der CCMs mit geträgertem Iridiumoxid zu sehen.



Abbildung 2.60: Polarisations- und Impedanzkurven zum Vergleich der CCMs auf Basis von geträgertes Iridiumoxid und hergestellt mit unterschiedlichen Beschichtungsmethoden



Abbildung 2.61: Polarisations- und Impedanzkurven zum Vergleich der CCMs auf Basis von ungeträgertem Iridiumoxid und hergestellt mit unterschiedlichen Beschichtungsmethoden

Es zeigt sich, dass die Performanceunterschiede durch unterschiedliche HFR-Werte entstehen, was darauf hinweist, dass die Elektroden aufgrund der verschiedenen Beschichtungsmethoden unterschiedliche Interfaces zu den porösen Transportschichten in der Zelle hatten (hier: beidseitig platinbeschichtete PTLs der Firma Baekard mit einer Dicke von 0,25 mm). Die Impedanzspektren zeigen bei niedrigen Stromdichten, dass die über Rakel (CCM7 und CCM8) hergestellten CCMs mit der höchsten Beladung am besten performen, was jedoch bei höheren Stromdichten nicht der Fall war. CCM3 (Siebdruck, ungeträgert) und CCM10 (Spray, geträgert) zeigten die höchsten kinetischen und ohmschen Widerstände. Vor allem CCM10 zeigte sehr hohe Massentransport-Effekte bei höheren Stromdichten im Vergleich zu den anderen CCMs.

Zusammengefasst lässt sich erkennen, dass unabhängig von der Druckmethode die Performanceunterschiede kleiner als 30 mV waren. Da die Reproduzierbarkeit der verwendeten Testzelle bei 20 mV liegt, lässt sich zusammenfassen, dass die Rundversuchs-MEAs sehr ähnlich performt haben und tiefere Analysen in einem so kleinen mV-Bereich nicht aussagekräftig sind. Somit haben sowohl das ISE als auch Heraeus ihre Tintenzusätze für die unterschiedlichen Beschichtungsmethoden erfolgreich optimiert.

2.4 AP4 Ex-situ MEA-Charakterisierung

2.4.1 Schichtdicke

Die Schichtdicke von Katalysatorschichten kann z.B. mit einem konfokalen Laserscanning Mikroskop gemessen werden, wenn lokal Schicht entfernt wird und dann die Stufe von Substrat zu Katalysatorschicht ausgewertet wird. Diese Methode zerstört allerdings die Katalysatorschicht. Ebenfalls zerstörend ist die Untersuchung des Querschnitts der Schicht mittels Rasterelektronenmikroskop. Als zerstörungsfrei kommt in diesem Projekt ein µXRF der Firma Bruker zur Messung der Röntgenfluoreszenz von Proben zum Einsatz. Das Ziel ist es mithilfe der Floureszenzantwort unter dem Einfluss eines zerstörungsfreien Röntgenstrahls die chemischen Bestandteile der Probe lokal zu bestimmen. Dies kann dazu verwendet werden, um lokale Unterschiede in der Platin-Beladung von PEM-Brennstoffzellen-Katalysatorschichten oder Iridium-Beladung von PEM-Elektrolyse-Katalysatorschichten zu untersuchen.

Ex-situ Analyseergebnisse aus dem Round Robin (Brennstoffzelle)

Wie bereits in vorherigen Kapiteln beschrieben, wurden Kathoden und Anoden Katalysatorschichten am Fraunhofer ISE hergestellt mit den Materialien der Projektpartner Heraeus und Fumatech. Diese wurden in einem Round Robin wiederum unter den Projektpartnern verteilt, um an möglichst gleichen Proben die ex-situ Analytik-Methoden zu vergleichen. Nachfolgend sind die Ergebnisse dieser Messungen von Fraunhofer-ISE Seite dargestellt. Diese werden in regelmäßigen Projekttreffen mit den anderen Projektpartnern, wie Audi und Heraeus verglichen.

Zunächst werden die Schichten mit optischen Analysemethoden untersucht. Dabei kommt am Fraunhofer ISE ein konfokales Laserscanning Mikroskop von Keyence zum Einsatz. Aus Abbildung 2.62 lässt sich erkennen, dass durch die sehr geringe Schichtdicke der anodenseitigen Katalysatorschicht, Defekte der Oberfläche der Decalfolie (des Substrats) deutlicher zum Vorschein treten. Die sichtbaren "Risse" kommen nicht intrinsisch aus dem Trocknungsprozess der Schicht, sondern waren bereits auf der Decalfolie vorhanden. In diese Vertiefungen fließt die Paste im Druckprozess hinein, was man ebenfalls leicht auf der Kathodenseite sehen kann (Abbildung 2.63). Nachdem die Katalysatorschichten transferiert wurden, sind die vorherigen Vertiefungen invertiert als Überhöhungen zu erkennen (Abbildung 2.64). Des Weiteren erkennt man kleine ellipsenförmige, regelmäßige Überhöhungen auf der Oberfläche, die dem Muster der Sieb-Drahtüberkreuzungen folgen. Dies zeigt, dass durch den Siebdruckprozess die Decalfolie an den Stellen der Drähte leicht plastisch verformt wurde, d.h. der Rakeldruck etwas zu hoch gewählt wurde.



Abbildung 2.62: Aufsicht auf eine Anoden-Katalysatorschicht auf Decal mittels konfokalem Laserscanning Mikroskop

Die Oberfläche der rissigen Decalfolie wurde daraufhin ebenfalls untersucht und es konnten die Risse in der Folie nachgewiesen werden. Es zeigt sich, dass eine Eingangskontrolle in Form einer Stichprobe auch für die Decalfolie sinnvoll ist in Zukunft. Dennoch ist nicht geklärt, ob diese Risse, d.h. später Erhöhungen, auch einen Effekt auf die Leistung oder Alterung der Brennstoffzelle haben.

Aus den Oberflächen-Topografien kann auch eine Aussage zu den Agglomeraten der Paste getroffen werden, so hat z.B. die Anoden-Paste mit der geringeren Support-Oberfläche auch kleinere Agglomerate und die Kathodenpaste mit hoher Supportoberfläche größere Agglomerate.



Abbildung 2.63: Aufsicht auf eine Kathoden-Katalysatorschicht auf Decal mittels konfokalem Laserscanning Mikroskop

Diese Agglomerate auf der Katalysatorschicht auf Decalfolie sind dann nach dem Transfer nicht mehr sichtbar, da sie zur Membran hinzeigen und diese verformen oder komprimiert werden durch den Transferdruck.



Abbildung 2.64: Aufsicht auf eine Kathodenseitige-Katalysatorbeschichteten Membran (nach dem Transfer) mittels konfokalem Laserscanning Mikroskop



Abbildung 2.65: Aufsicht auf unbeschichtete Decalfolie. Es sind Risse entlang der Glasfaserverstärkung zu erkennen.

Zusätzlich zu den Oberflächen-Analysen wurde auch die Pt-Beladungsverteilung untersucht. In Abbildung 2.66 sind die Verteilungen von Platin für Anode und Kathode auf Decal dargestellt. Besonders auf der Anode zeigen sich Inhomogenitäten in Form von Streifen entlang der Druckrichtung, welche vorher durch das Laserscanning-Mikroskop nicht erkennbar waren. Diese Streifen wurden höchstwahrscheinlich von Kratzern/Vertiefungen in der Druckrakel erzeugt. Wenn der Druck nicht gleichmäßig über die Rakel verteilt wird, kann es an Stellen geringeren Drucks zu einer Erhöhung der Schichtdicke kommen, da die Paste nicht homogen von der Sieboberfläche abgeschabt wird.



Abbildung 2.66: Platin-Verteilung mittels µXRF auf der Katalysatorschicht für Kathode (links) und Anode (rechts) aus dem Round Robin Experiment für Brennstoffzellen. (unterschiedliche z-Achse)

Auch aus den REM-Querschnittsbildern nach dem Transferprozess können die zuvor beschriebenen Defekte und Inhomogenitäten erkannt werden, in welchen auch die linienhaften Erhöhungen, entstanden durch Risse in der Decalfolie, erkennbar sind.

Der Round Robin der ex-situ Charakterisierungsmethoden wurde damit erfolgreich beendet. Sowohl bei Heraeus als auch Audi konnten ähnliche Defekte und Inhomogenitäten gemessen werden, trotz unterschiedlicher Standorte und Gerätehersteller.

Analyse der Katalysatorbeladungsverteilung (Elektrolyse)

Zur Überprüfung der Homogenität der gedruckten Katalysatorschichten in Hinblick auf die Iridiumoxid-Verteilung wurde die XRF-Methode (Röntgenfluoreszenzanalyse) angewendet. Dafür wurde das am ISE vorhandene XRF-Gerät auf das Element Iridium anhand zahlreicher Proben mit unterschiedlicher Iridium-Beladung kalibriert. In der Praxis wird die Iridium-Beladung der Schichten aus der Masse der gedruckten Schichten nach dem Druckprozess berechnet. Bei der Berechnung wird die Annahme getroffen, dass die Materialien innerhalb der Elektrodenpaste während des Druckprozesses konstant verteilt bleiben. Wenn die Paste nicht homogen bleibt, kann die Beladung der CLs über den Druckprozess variieren, was einen Einfluss auf die Leistung der MEA hat. Damit stellt sich die Notwendigkeit heraus, die berechnete Beladung mit dieser Analyse-Methode zu überprüfen. In der folgenden Abbildung wird ein Beispiel aus den erfolgten Analysen vorgestellt:



Abbildung 2.67: Iridium-Verteilung auf der Katalysatorschicht-Oberfläche für drei Druckversuche mit unterschiedlichen Sieben und Anzahl an Druck-Schichten.

In Abbildung 2.67 sind insgesamt 12 Proben in 4er-Kombination nebeneinander dargestellt. Jede 4er-Kombination gehört jeweils zu vier Schichten, die gleichzeitig gedruckt wurden (vgl. Abbildung unten links). Damit kann beobachtet werden, ob beispielsweise eine Unebenheit im Sieb oder der Rakel eine unregelmäßige Verteilung der Paste über die 4 Decale erzeugt. In dem hier dargestellten Beispiel wurde festgestellt, dass die Verteilung über die Druckrichtung auf die vier Decale gleichmäßig stattgefunden hat. Die berechnete Beladung stimmt mit der am XRF ermittelten überein. Die Ergebnisse zeigen auch, dass gröbere Siebe (hier 230/30, grün) im Vergleich zu feineren (520/11, hell und dunkel blau) häufiger Iridium-Partikel-Agglomerate auf der Oberfläche der Schichten verursachen (vgl. rote Punkte in Kontrast du grünen Stellen).

Die XRF-Methode ist eine zeitintensive Methode. Die Bestimmung der Beladung für jede produzierte Schicht würde mit einem hohen Aufwand verbunden sein. Daher eignet sich diese Methode lediglich für eine stichprobenartige Überprüfung.

Die Evaluierung der via Schlitzdüse gedruckten Schichten aus 2.2.3 erfolgte ebenfalls anhand von XRF-Analyse. Die Ergebnisse wurden dazu genutzt, um die tatsächliche IrO2 Beladung über die Fläche mit der aus den gewählten Schlitzdüsenparameter erwarteten Beladung zu vergleichen. Für die Auswertung wurde der verarbeitete Bereich jeder CL ohne Ausreißer abgegrenzt, wie durch das rote Rechteck in Abbildung 2.68 (A) angezeigt. Dies war notwendig, um eine repräsentative durchschnittliche Ir-Beladung des potenziell verwendbaren beschichteten Bereichs für die MEA-Produktion zu erhalten. Die Ausreißer befanden sich hauptsächlich an den Rändern der CL aufgrund von Beschichtungsfehlern. Die Ir-Werte des ausgewählten Bereichs wurden in absolute Ir-Beladungswerte umgerechnet (B), unter Verwendung der erstellten Kalibrierungsmethode und eines Python-Skripts, das am Fraunhofer ISE entwickelt wurde. Basierend auf den generierten Daten wurden spezifische Schneidebereiche von 33 x 33 mm2 mit ähnlicher Ir-Verteilung mit Quadraten markiert, wie in (B) angezeigt.





57 CLs wurden mit den genannten Schritten analysiert und in 32 Gruppen nach durchschnittlicher Ir-Beladung, Lösungsmittelsystem, Katalysatorpulver und direkter oder indirekter Beschichtung eingeteilt. Nur 18 CLs aus acht Gruppen mit der homogensten Ir-Verteilung und mindestens drei verfügbaren Schneidebereichen wurden für die MEA-Produktion ausgewählt.

Querschnitte im Rasterelektronenmikroskop (Elektrolyse)

Zum Vergleich der Schichtdicke der gedruckten Katalysatorschichten wurde das Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet. Als Beispiel soll die nächste Abbildung betrachtet werden:

Fraunhofer ISE



- 2,5 mglr/cm²
- 3x Print

1,6 mglr/cm²
 2x Print

Abbildung 2.69: REM-Aufnahmen vom Querschnitt der Katalysatorschichten nach dem Druckprozess im trockenen Zustand mit Angabe der Schichtdicke

Es wurden zwei Katalysatorschichten aus denselben Druckprozess mit einer 5000x-Vergrößerung betrachtet. Links handelt es sich um einen 3-fach Druck und rechts um einen 2-fach Druck. Die Tatsache, dass keine Stufe zwischen den einzelnen Druckstufen beobachtet werden kann, spricht dafür, dass die einzelnen Schichten gut miteinander verbunden sind. Die 3-fach bedruckte Katalysatorschicht weist eine Dicke von 11,4 µm auf und die 2-fach bedruckte 6,5 µm. Beide Schichtarten zeigen eine konstante Dicke. Die Schichtdicken der Katalysatorschichten nach dem Transferprozess auf die Membran wurden auch untersucht. In der nächsten Abbildung ist links der Querschnitt einer gesamten CCM dargestellt. Rechts daneben werden Anode (oben) und Kathoden-Schicht (unten) vergrößert dargestellt:



Abbildung 2.70: REM-Aufnahme vom gesamten CCM-Querschnitt (links) mit vergrößerter Darstellung von Anode (rechts oben) und Kathode (rechts unten) und Angabe der Schichtdicken.

Die dargestellte CCM wurde anodenseitig mit Heraeus-Iridiumoxid-Pulver (2,5 mglr/cm², Variante mit größeren Iridium-Partikeln), kathodenseitig mit auf Kohlenstoff geträgertem Platin (0,3 mg Pt/cm²) von Heraeus und beidseitig mit Fumatech Ionomer (Anode: 18 wt%, Kathode:26 wt%) gedruckt. Die Dicke der Katalysatorschichten ist auf beiden Elektrodenseiten nicht konstant. Dies ist auf die unregelmäßige Dicke der PEM-Membran und des Decal-Materials zurückzuführen. Das Sieb hinterlässt an den Stellen, an denen sich mehrere Drähte kreuzen ein gewisses Muster (sog. "mesh marks") auf der Oberfläche der Katalysatorschichten, was Unregelmäßigkeiten der Dicke der Katalysatorschichten ten erzeugt.

2.4.2 Porosität

Fraunhofer ISE

Die Katalysatorpulver, die zur Herstellung der Kathoden- und Anoden-Katalysatorschichten für den FC-Round Robin genutzt wurden, wurden mittels Stickstoff-Physisorption untersucht. Die Messungen wurden mit dem Physisorptionsgerät NOVA 800 durchgeführt und dabei eine BET-Oberfläche [m²/g] und eine Porengrößenverteilung [cm³/g] bestimmt. Für eine valide Messung ist das Abwiegen des Probenmaterials entscheidend, daher wurde eine ionisierende Feinwaage inklusive Wägetisch genutzt. Die Analyse erfolgt mit N₂ im Relativdruckbereich von 0,03 – 0,95 p/p0. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.71 (links) dargestellt und zeigen das größere Porenvolumen für das Kathodenmaterial. Dies ist begründet durch die Auswahl des Supportmaterials für die verschiedenen Elektroden. Für die Kathode wurde ein high surface area carbon (HSAC) gewählt, während für die Anode ein low surface area carbon (LSAC) genutzt wurde. Unter der Annahme, dass Platin keine Poren hat, wurde eine Normierung des HPt50 auf den Kohlenstoffanteil durchgeführt und im Vergleich zu Ketjenblack in Abbildung 2.71 (rechts) dargestellt. Anhand dieser Daten kann gezeigt werden, dass Poren < 3 nm kaum von Platinpartikeln besetzt werden. Im Bereich zwischen 3 und 25 nm ist eine deutliche Abnahme des Porenvolumens messbar, was das Eindringen des Platins in diese Porengrößen zeigt. Oberhalb von 25 nm Porengröße steigt das Porenvolumen an, da durch Platinpartikel, welche sich außerhalb der Poren anlagern, der Abstand zwischen den Kohlenstoffpartikeln größer wird und das Sekundärporenvolumen zunimmt.



Abbildung 2.71 Porengrößenverteilung des Katalysatormaterials von Anode (HPt40) und Kathode (HPt50) (links). Porengrößenverteilung von HPt50 nach der Normierung auf den Kohlenstoffgewichtsanteil (rechts)

Zusätzlich zur Porengrößenverteilung wurde die BET-Oberfläche der Katalysatormaterialien und des Ketjenblack gemessen. Die Ergebnisse inkl. Standardabweichung sind in Tabelle 9 dargestellt und zeigen die abnehmende Oberfläche für 50 wt% Pt auf Kohlenstoff gegenüber reinem Kohlenstoff und die geringere Oberfläche der 40 wt% Pt Materials aufgrund des LSAC-Kohlenstoffsupportmaterials.

Tabelle 9: BET-Oberfläche der Katalysatormaterialien

	Ketjenblack EC300J	50Pt-C700	40Pt-C240
BET-Oberfläche [m2/g]	786±33	386±2	107±3

Alle Ergebnisse wurden mit Messungen von Audi und Heraeus abgeglichen. Während die BET-Oberfläche eine gute Übereinstimmung zwischen den Partnern zeigt, sind bei der Porengrößenverteilung große Unterschiede zu erkennen. Dies ist auf die unterschiedlichen Physisorptionsgeräte zurückzuführen.

2.4.3 Grenzflächen

Mikro-Computer Tomographie µCT

Zur Analyse von Grenzflächen, welche nicht durch Oberflächenanalyse-Methoden (wie SEM, EDX oder Laser-Scanning) zugänglich sind, können Tomografien mit hochenergetischer penetrierender Strahlung hilfreich sein. Hierfür wurde ein Röntgentomograf (Bruker SkyScan 2211, Abbildung 2.72) verwendet. Zur generellen Überprüfung der Eignung dieser Methodik wurden Elektrodenschichten auf ein Siliziumsubstrat aufgebracht und tomografiert. Größere Defekte, welche auch in der Draufsicht sichtbar gewesen sind, konnten ebenfalls detektiert werden (Abbildung 2.73). Kleiner Defekte in der Grenzschicht zwischen Katalysatorschicht und Siliziumsubstrat konnten allerdings nicht detektiert werden. Aufgrund der schwierigen



Abbildung 2.72: Bild eines Bruker SkyScan 2211 Röntgentomographs

Probenvorbereitung und der geringen Auflösung im einstelligen µm-Bereich ist die Anwendung für den Untersuchungsgegenstand MEA in Frage zu stellen.



Abbildung 2.73: Mikro-Computertomographie-Aufnahmen von einer Katalysatorschicht auf einem Silizium-Substrat. Durch 3D-Ansicht konnten Oberflächendefekte mittig auf der Schicht sichtbar gemacht werden. a) Querschnitt mit Defekt, b) Querschnitt ohne Defekt an anderer Stelle der gleichen Probe.

Elementanalyse (EDX) der Katalysatorschicht (Elektrolyse)

Das verwendete REM-Mikroskop verfügt über einen EDX-Detektor, mit dem die Röntgenstrahlen aus der REM-Messung aufgefasst werden. EDX kann sowohl zur gualitativen als auch zur guantitativen Analyse verwendet werden und ermöglicht es dem Benutzer, sowohl die Art der vorhandenen Elemente als auch den prozentualen Anteil der Konzentration jedes Elements in der Probe zu bestimmen, wodurch die Quantifizierung der flächigen Elementzusammensetzung einer Katalysatorschicht möglich ist. Die Querschnitte der gedruckten Katalysatorschichten werden auf die Elemente Iridium Ir (Katalysator), Fluor F (lonomer), Sauerstoff (Oxid) und Kohlenstoff analysiert. Ziel ist es, ein genaues Bild zu bekommen, wie die Verteilung der einzelnen Komponenten innerhalb der Katalysatorschicht sind, beispielsweise die Verteilung von Ionomer und Katalysatorpartikel. In der nächsten Abbildung 2.74 sind die REM-Aufnahmen mit überlagerten EDX-Bildern (grün: Fluor-Signal, Magenta: Iridium-Signal) von zwei Querschnitten von Katalysatorschichten nach dem Transferprozess dargestellt. Links befindet sich ein Einfachdruck mit dem feineren Iridiumoxid und rechts ein Doppeldruck mit dem gröberen Iridiumoxid. Unter den jeweiligen Katalysatorschichttypen sind einzeln die EDX-Maps für Fluor und Iridium dargestellt. Es wird deutlich, dass die Verteilung des Ionomers bei feinerem Iridiumoxid-Partikel homogener ist.



Abbildung 2.74: EDX-Maps überlappt mit REM-Aufnahme für zwei Katalysatorschichten mit unterschiedlichem Iridiumoxidpulver zur Analyse der Grenzfläche zwischen Iridium und Fluor.

Es ist zu beobachten, dass für beide Proben der Übergang vom Fluorsignal an der Grenzfläche PEM- Katalysatorschicht (unterer Teil des EDX-Maps) klar erkennbar ist und es keine Lücke dazwischen gibt. Diese Information gibt einen Hinweis darauf, dass die Anbindung zwischen Katalysatorschicht und Membran gut ist.

2.4.4 Defektanalyse

Optische Defekterkennung und Defektklassifizierung

Zum Thema Defektanalyse wurde am Fraunhofer ISE eine Masterarbeit angefertigt. Das Ziel der Defektanalyse ist es ein Erkennungssystem zu etablieren, das es ermöglicht Defekte automatisch identifiziert und anschließend kategorisiert. Hierfür werden die hergestellten Schichten mit einer optischen Kamera fotografiert und anschließend von einem Skript analysiert.

Im ersten Schritt sollte das Bild der CL in zwei verschiedene Bereiche segmentiert werden. Der eine Bereich stellt dabei die aktive Schicht dar und der andere Bereich den, in dem keine Schicht detektiert werden kann. Zum Trennen dieser beiden Bereiche wurde der Umstand genutzt, dass die CL-Schichten sehr dunkel sind. Durch Umwandeln des Bildes in ein Grauskalenbild kann mithilfe eines Algorithmus von OTSU (OTSU-Algorithmus) ein Schwellwert *Torsu* gefunden werden, der die Bereiche voneinander trennt. Bei einem Grauskalenbild stellt ein Wert zwischen 0 und 255 die Helligkeit jedes einzelnen Bildpunktes dar. Innerhalb des OTSU-Algorithmus wird nun das Histogramm der Helligkeitsverteilung des gesamten Bildes betrachtet. Die hellen und dunklen Bereiche des Bildes bilden im Histogramm Cluster. Die Aufgabe des Algorithmus ist nun das Aufteilen der Cluster in zwei diskrete Bereiche in einer Weise, dass die Varianz der Cluster minimiert wird. Die Grenzline bildet den Schwellwert, an welchem das gesamte Bild in Bereiche mit CL und Bereiche ohne CL aufgeteilt wird.

Anschließend werden alle Bereiche, die als defekt identifiziert worden sind in separate Bilder geschnitten, um diese in unterschiedliche Kategorien einordnen zu können. Für eine automatisierte Kategorisierung der gefundenen Defekte benötigt es einen Datensatz, der für das Training eines neuronalen Netzes verwendet werden kann. Hierfür wurden die Defekte manuell zu acht verschiedenen Klassen zugeordnet, die die Grundlage für das zu trainierende Netz darstellen. Eine Übersicht über die gefundenen Defektarten ist in Abbildung 2.75 gegeben.

Krater	-	<u>.</u>	\sim	Ő	S	5
Risse um ein Agglomerat	0	\heartsuit	.C	0	0	0
Löcher	•					-Ö
Dünner Schichtauftrag	1	45	7	1		
Risse		Ň	T	~	~	Y
Kratzer	1	1	./	1	1	
Fremdkörper	<	3		1	2	
Verbundene Löcher	2	20		-	10	

Abbildung 2.75: Übersicht über betrachtete Defektkategorien mit Beispielen

Mit dem trainierten neuronalen Netzwerk ist es nun möglich, auf neuen Schichten die vorhandenen Defekte automatisiert zu identifizieren und in die genannten Defektarten zu kategorisieren, wie es in Abbildung 2.76 dargestellt ist.



Abbildung 2.76: Anwendung des trainierten neuronalen Netzes zur Kategorisierung von Defekten auf einer via Siebdruck hergestellten Katalysatorschicht. (A): Realbild der 4x5cm² Katalysatorschicht. (B) Identifizierte Defekte.

Defekterkennung mit Thermographie

In AP4.4 wurde eine thermographische Methode zur Defektanalyse getestet. Im gezeigten Beispiel wurde eine Katalysatorschicht auf Transferfolie thermisch angeregt (durch Lichtblitze), und die thermische Antwort abgefragt, siehe Abbildung 2.77



Abbildung 2.77: Thermographische Antwort einer angeregten Katalysatorschicht auf Transferfolie.

Beschichtungsinhomogenitäten sind in unterschiedlichen Grauwerten ersichtlich, zum Beispiel im Bereich oben links. Ebenso Fehlstellen, wie im unteren rechten Bereich zu sehen. Bei dem hellen Punkt in der Mitte des Bildes könnte es sich entweder um ein Platin-Agglomerat handeln oder um einen Schmutzpartikel.

Defekterkennung mittels Laserscanning-Mikroskopie (Elektrolyse)

Im Rahmen der Produktion der oben beschriebenen MEAs wurden Auffälligkeiten in der Oberfläche der Elektrodenschichten beobachtet. Die Beobachtungen betreffen die Schichten sowohl vor als auch nach dem Heißpress- und Transferprozess. Zur Überprüfung der Defekte wurden repräsentative Proben mit Hilfe eines konfokalen Lasermikroskops untersucht (siehe Abbildung 2.78). Es konnte eine Höhe der Defekte von ca. 10 µm nachgewiesen werden. Dies entspricht der Gesamthöhe der Elektrodenschicht. Somit kann gezeigt werden, dass die Defekte über den gesamten Bereich des Defektes die Membran freilegen. Die Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit wurden nicht näher untersucht, da es noch nicht möglich war, vollkommen defektfreie Proben mit identischen Parametern herzustellen. Der Fokus hierbei liegt auf den Ursachen, die dazu führen und die Behebung dieser. Aktuell wird davon ausgegangen, dass das Verdampfen von Lösungsmitteln beim Beschichtungsprozess diese Defekte erzeugt.



Abbildung 2.78: REM Bilder (oben) und Linienscans mit Hilfe eines Lasermikroskops (unten)

Zur Untersuchung von Defekten von Elektrolyse-MEAs wurden bisher im Wesentlichen die oben beschriebene Methode des Laser-Scanning Mikroskops verwendet. Diese Methode eignet sich aufgrund der hohen möglichen Auflösung (sub-µm Bereich) bei gleichzeitig geringer Messdauer gut, um eine Vielzahl von Proben zu analysieren. Jedoch ist damit keine Elementanalyse möglich, wodurch es in Fällen von möglicher Kontamination nicht möglich ist diese von reinen Fehlstellen in der Elektrodenschicht zu unterscheiden. Deshalb wird die Laser-Scanning Methode durch SEM-Messungen mit EDX (Elementanalyse ergänzt). Abbildung 2.79 zeigt anhand einer Beispiel MEA (Anode: 1,2 mg IrOx/cm²) der Einfluss des Transferprozesses auf die Struktur der Elektrode. Anhand dieser Bilder kann unter Zuhilfenahme einer EDX-Messung entschieden werden, ob es sich um einen Defekt (Krater) oder eine Fremdpartikel-Kontamination handelt.



Abbildung 2.79: REM Bilder von anodischen und kathodischen Elektrodenschichten vor (linke zwei Spalten) und nach Transferprozess (rechte zwei Spalten) bei zwei verschiedenen Auflösungen (50-fach obere Reihe, 300-fach untere Reihe)

2.5 AP5 Kostenabschätzung

Im Rahmen des Projekts wurden die zu erwartenden Produktionskosten für verschiedene Varianten zur Herstellung von PEMFC-Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) analysiert. Dazu wurde ein in der Photovoltaik- (PV) und Halbleiterindustrie etabliertes Bottom-up-Kostenmodell verwendet - das SCost-TCO-Modell [44]. Dabei handelt es sich um ein am Fraunhofer ISE entwickeltes Modell zur Analyse der Total Cost of Ownership (TCO) von industriellen Produktionsprozessen und Prozessketten. Das Modell basiert auf den vom Halbleiterindustrieverband "Semiconductor Equipment and Materials International" (SEMI) herausgegebenen Standards SEMI E35 [45] zur Berechnung der Cost of Ownership (COO) von Produktionsanlagen und SEMI E10 [46] zur Messung ihrer Zuverlässigkeit, Verfügbarkeit, Wartbarkeit und Auslastung.

Das SCost-TCO-Modell ist in Microsoft Excel implementiert und wurde bisher hauptsächlich zur Analyse der Produktionskosten von Produktionsprozessen entlang der PV-Wertschöpfungskette eingesetzt. In der ersten Phase des Projekts wurde die Implementierung des SCost-TCO-Modells angepasst, um darauf aufbauende Produktionsprozesse und Prozessketten für die Herstellung von PEMFC MEAs untersuchen zu können. Der Schwerpunkt und Aufwand der Anpassung der Modellimplementierung lag in der Anfangsphase darin, die Integration und Modellierung von prozess- und produktspezifischen Parametern und Einflussgrößen des Brennstoffzellenherstellungsprozesses zu ermöglichen, die sich deutlich von den bisher integrierten PV-Produktionsparametern, wie z.B. Rollezu-Rolle-Produktionsprozessen, unterscheiden. In einem ersten Schritt wurde festgelegt, welche Herstellungsverfahren und zugehörigen Parameter im Rahmen dieses Projektes kostenmäßig untersucht werden sollen und welche Verfahren bereits industriell eingesetzt werden und als Referenz mit den Kosten der neuen Verfahren verglichen werden sollen. Für die zu untersuchenden Fertigungsprozesse wurde das SCost-Modell erstellt, um alle prozessspezifisch relevanten Eingangsgrößen und deren Einfluss auf die TCO analysieren zu können. Die Implementierung des SCost-Modells wurde entsprechend weiterentwickelt, um die Kosten aller in diesem Projekt zu betrachtende Fertigungsprozesse analysieren zu können.

2.5.1 MEA-Produktion durch Flachbett-Siebdruck und Sheet-to-Sheet Schlitzdüsenbeschichtung

Im folgenden Abschnitt werden die MEA-Herstellungskosten für den Flachbett-Siebdruck und die Sheet-to-Sheet-Schlitzdüsenbeschichtung mit unterschiedlichen Katalysatorund Tintenmengen dargestellt.

Um zu ermitteln, welche Herstellungsprozesse und die damit verbundenen technischen und kostenrelevanten Parameter im Rahmen dieses Projekts kostenmäßig berücksichtigt werden sollten, wurde zunächst eine Literaturrecherche zu den bestehenden Produktionskosten für die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) für eine Brennstoffzelle durchgeführt. Im Laufe des Projekts erfolgten folgende innerhalb dieses Arbeitspaketes die kostenseitige Betrachtung folgender Entwicklungen:

- i) Tintenformulierung verändert und CL Beladung angepasst für die Kathode und Anode von insgesamt 0,5 mg/cm² auf 0,25 mg/cm²,
- ii) ii) neue Geometrie der aktiven Fläche von 300 cm² anstelle der zuvor verwendeten 200 cm², und,
- iii) Realisierung eines Sheet-to-Sheet-Herstellungsprozesses (engl. Sheet-tosheet, kurz. S2S) sowohl für den Flachbett-Siebdruck als auch für die Schlitzdüsenbeschichtung.

Die hierfür angenommenen Details sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Angenommene technische Schlüsselparameter für die MEA-Produktion füreine Brennstoffzelle und die entsprechenden Aktualisierungen

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Technische Schlüs- selparameter	Grundüberlegungen / Annahmen	Aktualisierte Annahmen		
Zellspannung (V)	0.7	0.7		
Stromdichte (mA/cm ²)	1500	1500		
Aktive Fläche der Zelle (cm ²)	200 (20 cm mal 10 cm)	300 (30 cm mal 10 cm)		
Anzahl der aktiven Zellen	420	420		
Leistungsdichte (mW/cm ²)	1050	1050		
Bruttoleistung (kW)	88.2	132.3		
Material der Memb- ran	14-micron Nafion® (850EW) unterstützt auf ePTFE			
GDL-Schicht	150 microns (105 μm GDL, 45 μm MPL, unkomprimiert)			
CCM-Vorbereitung	Indirekter DECAL-Transfer CCM-Prozess			
Katalysator Anwen- dung	Rotationssiebdruck und Schlitzdüsenbeschich- tung von: Kathode: 0.4 mgPt/cm ² Pt/C Anode: 0.1 mgPt/cm ² Pt/C	Flachbett-Siebdruck und S2S-Schlitz- düsenbeschichtung von: Kathode: 0.2 mgPt/cm ² Pt/C Anode: 0.05 mgPt/cm ² Pt/C		

Für den Produktionsprozess wurde ein indirektes Membranbeschichtungsverfahren verwendet, wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben. Zur Anpassung an die Entwicklung der Tintenrezeptur wird ein Sheet-to-Sheet-Verfahren verwendet. Bei der Sheet-to-Sheet-Blatt (S2S)-Beschichtung wird die Katalysatorschicht entweder mit einem Flachbett-Siebdrucker oder alternativ mit einem S2S- Schlitzdüsen-Beschichter auf eine DE-CAL-Transferfolie aufgebracht, gefolgt von einem Trocknungsschritt. Hier spielen die Trocknungszeiten eine wichtige Rolle, welche einen signifikanten Einfluss auf die Länge des erforderlichen Ofens hat und sich entsprechend auf den Preis der Anlage sowie auf die für den Betrieb des Werkzeugs erforderlichen Energiekosten auswirkt. Im Anschluss an die Trocknung erfolgt die DECAL-Übertragung auf die katalysatorbeschichtete Membran (CCM) durch Heißpressen. Danach folgt die Zusammenführung mit der Gasdiffusionsschicht (engl. Gas diffusion layer, kurz. GDL).

Die Investitionskosten (CAPEX, kurz für Capital Expenditure) und der Durchsatz der Systeme, wie in Tabelle 11 dargestellt, wurden auf der Grundlage von Daten aus der Literaturrecherche und Gesprächen mit den Projektpartnern geschätzt. Tabelle 11: Angenommene Anlagenparameter für eine Sheet-to-Sheet-Produktion von MEA mit einem jährlichen Produktionsvolumen von 100.000 Brennstoffzellenstapeln (stacks)

Prozessschritt Anlage		CAPEX pro An- lage (€)	Anzahl er- forder- licher Anla- gen	Durchsatzrate	
Tinten- Dosierung	Anoden- Tintendosierer	216.000	1	100 l/batch	
	Kathoden- Tintendosierer	170.000	1	Too voatch	
Blatt-zu-Blatt (S2S)-Be-	Flachbett-Siebdru- cker	500.000	4	3600 Pcs/Std.	
schichtung	SS2-Schlitzdüsen- Beschichter	430.000	4	36 m²/ Std. (1MEA pro 2 Sek.)	
S2S- Trocknung	Trocknungsofen (30min)	3,3 Mio.	2	6.000 Pcs/Std.	
S2S- Trocknung	Trocknungsofen (60min)	6,2 Mio.	2	6.000 Pcs/Std.	
Heißpressen	Heißpressen-Station CCM	1,0 Mio.	3	36 m²/ Std.	
	Heißpressen-Station GDL	2,5 Mio.	3	Sek.)	
Unterdich- tung Zusatz	3M Patent	2,5 Mio.	/io. 3 36 m²/ Std. (1MEA pro 2 Sek.)		

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Tabelle 12 zeigt die angenommenen Materialkosten für die Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit für eine PEM-Brennstoffzelle, die zunächst für ein jährliches Produktionsvolumen von 1.000 Stacks/Jahr erhoben und dann für verschiedene jährliche Produktionsvolumina von bis zu 500.000 Stacks/Jahr skaliert wurden. Da der Brennstoffzellensektor bis dato ein kleiner Markt ist, wird eine Senkung der Materialkosten aufgrund von Skalierungseffekten durch eine höhere Nachfrage in der Zukunft auf der Grundlage eines höheren Produktionsszenarios als sichere Annahme betrachtet. Es wird davon ausgegangen, dass Chemikalien wie Ethylenglykol und Methoxypropanol, die bereits in anderen großskaligen Industrien verwendet werden, nicht mehr durch Skaleneffekten der Brennstoffzellenproduktion beeinflusst werden. Die Rohstoffkosten für das Platin selbst für die Herstellung von Anoden- und Kathoden-Katalysatorpulver ist ebenfalls nicht mit dem Volumen skaliert und wurde auf der Grundlage der bestehenden Marktpreise festgelegt. Die erwartete Kostendegression bei den Katalysatorpulvern ist vielmehr auf eine erwartete Senkung der Produktionskosten der Pulver zurückzuführen, die bis zu 50 % der Kosten für die Szenarien mit höherem jährlichem Produktionsvolumen ausmachen.

Material	Ein- heit	1.000 Stacks/ Jahr	10.000 Stacks/ Jahr	50.000 Stacks/ Jahr	100.000 Stacks/ Jahr	500.000 Stacks/ Jahr
Anode Katalysator Pulver (Prozesskosten)*	€/g	21,21	12,33	9,37	8,54	7,28
Kathoden Katalysator Pul- ver (Prozesskosten)*	€/g	29,05	20,16	17,20	16,38	15,12
Aquivion Ionomer-Disper- sion	€/	745,21	516,32	399,52	357,74	276,81
DECAL-Folie	€/m²	11,25	9,23	8,04	7,57	6,60
Membran	€/m²	167,71	50,87	28,27	21,91	13,06
GDL	€/m²	88,27	23,74	9,67	7,08	4,27
Ethylenglykol €			-	0,94	-	-
Methoxypropanol	€/I			0,92		

Tabelle 12: Skalierung der Materialkosten für die Brennstoffzellen-MEA-Produktion bei unterschiedlichen jährlichen Produktionsmengen

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Auf der Grundlage der in

Tabelle 10 und Tabelle 11 aufgeführten Eingangsparameter sowie der Materialkosten erhalten wir die aktualisierten TCO-Ergebnisse (Total Cost of Ownership) für die MEA-Produktion einer Brennstoffzelle sowohl für den Flachbett-Siebdruck als auch für das S2S-Schlitzdüsenbeschichtung, wie in Abbildung 2.80 bzw. Abbildung 2.81 dargestellt. Die Analyse wird für ein Produktionsvolumen von 100.000 Stacks pro Jahr durchgeführt. Das Diagramm auf der linken Seite in jeder Abbildung zeigt die TCO-Ergebnisse auf der Grundlage des vorherigen Tintenrezepts mit einer höheren Platinbeladung und einer anderen Geometrie der MEA. Das Diagramm auf der rechten Seite zeigt die aktualisierten Ergebnisse für jede Verarbeitungsroute. In beiden Fällen lassen sich die Produktionskosten in \notin/m^2 mit dem aktualisierten Tintenrezept um fast 60% (61% und 59% für den Siebdruck bzw. die Schlitzdüsenbeschichtung) senken. Dies ist direkt auf die geringere Platinbeladung zurückzuführen (0,25 mg/cm² im Vergleich zu 0,5 mg/cm²), wodurch der Materialverbrauch sowohl für die Anoden- als auch für die Katalysatorschicht gesenkt wird.



Abbildung 2.80 Aktualisierte TCO-Ergebnisse für die Sheet-to-Sheet MEA-Produktion im Flachbett-Siebdruck.



Abbildung 2.81 Aktualisierte TCO-Ergebnisse für die Sheet-to-Sheet MEA-Produktion mit Schlitzdüsenbeschichtung

Abbildung 2.82 zeigt die aktualisierten TCO-Ergebnisse der MEA-Produktion in €/m² sowohl für den Flachbett-Siebdruck (links) als auch für die S2S- Schlitzdüsenbeschichtung (rechts), um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Bei beiden verglichenen Verfahren liegen die Produktionskosten bei etwa 160 €/m², wobei der Flachbett-Siebdruck etwas günstiger ist (1,3% geringer).



Abbildung 2.82 Aktualisierte TCO-Ergebnisse (in €/m²) für die Sheet-to-Sheet MEA-Produktion mit Flachbett-Siebdruck (links) und Schlitzdüsenbeschichtung (rechts).

Es ist wichtig zu beachten, dass die Materialkosten die Produktionskosten (in Gelb dargestellt) für beide Produktionswege dominieren. Die höheren Produktionskosten für die S2S-Schlitzdüsenbeschichtung sind auf die längeren Trocknungszeiten (60 min gegenüber 30 min) zurückzuführen, die die Produktionskosten für den Trocknungsschritt um 60% erhöhen. Die verlängerte Trocknungszeit entspricht einer linearen Vergrößerung der für die Trocknung benötigten Fläche (über die Trocknungslänge des Ofens). Für einen Flachbett-Siebdruck-Prozess mit einer erforderlichen Trocknungszeit der Tinte von 30 min und einem Durchsatz des Trocknungsofens von 6.000 Stück/Stunde wäre eine Ofenlänge von 90 m erforderlich. Für einen Schlitzdüsenbeschichtungsprozess mit einer erforderlichen Trocknungszeit der Tinte von 60 Minuten und demselben Durchsatz von 6.000 Stück/Stunde wäre dementsprechend eine Ofenlänge von 180 m erforderlich. Der Investitionsaufwand für einen entsprechenden Trocknungsofen als auch die benötigten Betriebsmittel wurden von bekannten Angaben eines konventionellen Brennofens aus der Photovoltaik-Produktion übernommen und mit der Ofenlänge skaliert (3 min Trockenzeit, 6.000 Stück/Stunde bei 9 m Ofenlänge).
2.5.2 MEA-Produktion durch Rolle-zu-Rolle Schlitzdüsenbeschichtung

Um die Produktionskosten für ein industrielles Produktionsverfahren von MEA abzuschätzen, wurde eine Rolle-zu-Rolle-Produktionssequenz mit Schlitzdüsenbeschichtung analysiert. Die verwendete Materialzusammensetzung ist dieselbe wie in der Tabelle 13 angegeben. Die wichtigsten Parameter für die Kostenberechnung der Rolle-zu-Rolle-Produktionslinie sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Tabelle 13: Angenommene Parameter für die Kostenberechnung der Rolle-zu-Rolle-MEA-Produktion für eine Brennstoffzelle

Input-Parameter	Wert
Durchsatz (m²/h)	150
Auslastung der Produktionslinie (%)	90
Produktionslinie Yield (%)	90
Equipment CAPEX pro Linie (Millionen €)	40
Gebäude und Einrichtungen CAPEX pro Linie (Millionen €)	20
Equipment Abschreibung (Jahre)	7
Gebäude und Einrichtungen Abschreibung (Jahre)	15
Operatoren und Techniker (Vollzeitäquivalente)	30
Verbrauchskosten (Millionen €, inkl. Strom, CDA, PCW, Abgas, Wasser, etc.)	4
Wartungskosten pro Jahr (%)	3% des Equipment CAPEX

Für diese Analyse wurde eine Produktionslinie mit einer Beschichtungs-geschwindigkeit von 5 m/min und einer Beschichtungsbreite von 0,5 m angenommen, welche eine Durchsatzkapazität von 150 m²/h erreichet. Die jährliche Betriebszeit wurde mit 350 Tagen bei einem 24-Stunden-Betrieb pro Tag an 7 Tagen die Woche im 5-Schichtbetrieb angesetzt. Die durchschnittliche Anlagenauslastung wurde mit 90% und einer Ausbeute (Yield) der Produktionslinie von 90% angenommen. Dabei wurden sowohl unbrauchbar verarbeitete MEAs als auch Verluste durch Bruch, falsche Verarbeitung usw. berücksichtigt. Mit diesen Faktoren und unter Berücksichtigung einer durchschnittlichen MEA-Fläche von 10 Quadratmetern pro Stack ergibt sich ein jährliches Volumen von etwa 100.000 Stacks. Die Höhe des Investitionsaufwandes (CAPEX) für die gesamte Produktionslinie, einschließlich aller Produktionsschritte - Druckfarbenvorbereitung, Beschichtung, Trocknung, Heißpressen, Trennung der Transferfolien, Hinzufügen von Sub-Gaskets, Heißpressen der GDL und anschließendes Schneiden - wurde mit 40 Millionen Euro berechnet. Die Gebäude- und Infrastrukturkosten für den Produktionsbetrieb wurde mit 20 Mio. Euro angenommen.

Auf der Grundlage der in Tabelle 13 aufgeführten Eingangsparameter und der Materialkosten ergibt sich eine Aufteilung der TCO (Total Cost of Ownership) für die Rolle-zu-Rolle MEA-Produktion einer Brennstoffzelle wie in Abbildung 2.83 dargestellt.



Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Abbildung 2.83 TCO-Ergebnisse für die Rolle-zu-Rolle-MEA-Produktion mit Kostenanteilen der einzelnen Kategorien.

Wie bei der Herstellung von MEA von Blatt zu Blatt dominieren die Materialkosten auch bei der Rolle-zu-Rolle-Produktion (gelb dargestellt) die Produktionskosten und machen 87% der gesamten Produktionskosten von 176,8 €/m2 aus, wobei allein das Kathoden-katalysatorpulver 40% der gesamten Produktionskosten ausmacht.

Der Investitionsaufwand für die Produktionsanlagen (Equipment CAPEX) macht knapp 4% der gesamten Produktionskosten aus und hat somit nur marginale Auswirkungen auf die Gesamtkosten. Eine Verdoppelung des Anlagen-CAPEX auf 80 Mio. Euro bei Beibehaltung aller anderen Parameter würde die Gesamtkosten der MEA-Produktion in dieser Simulation um etwa 4% erhöhen, wobei der jeweilige Anteil des Anlagen-CAPEX auf 7% steigen und der Anteil der Materialkosten leicht auf 84% sinken würde. Daher sollte der Schwerpunkt der weiteren Forschung auf der Entwicklung neuer Tintenformulierungen oder Verarbeitungsmethoden liegen, die den Materialverbrauch (vor allem des Platins) verringern, oder auf der Entwicklung neuartiger Materialien mit geringeren Kosten, die eine Senkung der Gesamtkosten für die MEA-Produktion ermöglichen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die MEA-Produktion Tintenrezepte für den Katalysatorauftrag mit unterschiedlicher Beladung und Substratgröße bewertet wurden - von 0,5 mgPt/cm² bis 0,25 mgPt/cm² und 200 cm² bis 300 cm². Die sich daraus ergebenden Produktionskosten sowohl für den Flachbett-Siebdruck als auch für die Schlitzdüsenbeschichtung sinken um ca. 38 % (von 259,6 €/m² auf 161,08 €/m² bzw. 259,7 €/m² auf 163,3 €/m²). Die resultierenden Produktionskosten für eine angenommene industrielle R2R MEA-Verarbeitung betragen 176,8 €/m².Bei allen Verarbeitungstechnologien dominieren die Materialkosten die Gesamtproduktionskosten für die MEA. Bei der R2R-Verarbeitung z. B. beträgt der Anteil der Katalysatormaterialien 53% - 13% Anode und 40% Kathode.

Im Rahmen der oben beschriebenen SCost-TCO-Modellimplementierung wurden prozess- und produktspezifische Parameter und Einflussgrößen des Brennstoffzellenherstellungsprozesses erhoben und in das Kostenmodell für die MEA einer PEM-Brennstoffzelle implementiert. Die Auswirkung aktualisierter Tintenrezepte und neuer Geometrien auf die Sheet-to-Sheet- und Rolle-zu-Rolle-Verarbeitung der MEAs wurde demonstriert. Der industriespezifische Herstellungsweg der Rolle-zu-Rolle-Produktion der MEA zeigt, dass die Materialkosten und nicht die ausrüstungs- oder gebäude- und anlagenbezogenen Investitionskosten den dominierenden Anteil der Produktionskosten ausmachen und deren Senkung ohne Beeinträchtigung der MEA-Leistung das Ziel aktueller und zukünftiger Forschung ist.

3 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Das Fraunhofer ISE konnte sieben Veröffentlichungen zu den Projektergebnissen erreichen:

- Huiyuan Liu, Linda Ney, Nada Zamel, Xianguo Li "Effect of Catalyst Ink and Formation Process on the Multiscale Structure of Catalyst Layers in PEM Fuel Cells", Appl. Sci. 2022, 12(8), 3776.
- P. Schneider, M. Batool, A. Godoy, R. Singh, D. Gerteisen, J. Jankovic, N. Zamel, "Impact of Platinum Loading and Layer Thickness on Cathode Catalyst Degradation in PEM Fuel Cells", Journal of The Electrochemical Society, (2023) 170, 024506.
- D. Brinker, N. Hensle, J. Horstmann de la Vina, I. Franzetti, L.V. Buehre, U.A. Andaluri, C. menke, T. Smolinka, A. Weber. "Inductive loops in impedance spectra of PEM water electrolyzers", J. Power Sources. 2024, 622(1), 235375.
- Ney et al, "Impact of the drying temperature during catalyst layer manufacturing on PEM fuel cell performance", to be submitted.
- Ney et al, "Rotary Screen Printing of Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", to be submitted.
- Ney et al, "Inhomogeneity Detection and Categorization by Artificial Neural Network in Catalyst Layers of PEM Fuel Cells", to be submitted.
- Hog et al, "Linking defects and production process parameters for Catalyst Layers in PEMFC", to be submitted.
- J. Horstmann de la Vina, A. Romero, S. Metz, T. Smolinka: "Development of anodic catalyst inks for PEM water electrolysis for slot die coating method", to be submitted.
- S. Pedram, M. Batool, M. Ahmadi, P. Schneider, N. Zamel, J. Jankovic, "Ionomer Content and Relative Humidity Effects on Cathode Layer Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Microscopic Insights and Quantification", in preparation.

Folgende Konferenzvorträge wurden gehalten:

- J. Hog, L. Ney, R. Singh, J. Krause, M. Singler, S. Auerbach, A. Patil, S. Tepner, N. Zamel, R. Keding, F. Clement, U. Groos. Defect prediction and categorization in catalyst layers of PEMFC by machine learning. 27th EFCF, Lucerne, 07.07.2023.
- Linda Ney & Jasna Jancovic "Scaling up fabrication for fuel cells and electrolyzers: US – German collaboration on Overall Research on Electrode Coating Processes (OREO)", hy-fcell, Stuttgart 04.10.2022
- Zamel et al. "(Invited) Characterization of PEM Fuel Cell Catalyst Layers from Powder to End of Life" Electrochemical Society Meeting Abstracts 244, 1749-1749, 2023
- Jankovic et al. (Invited) Overall Research on Electrode Coating Processes (OREO) - the Role of Imaging and Spectroscopy in Scale-up Fabrication of Low Temperature Water Electrolyzers, Electrochemical Society Meeting Abstracts 243, 1981-1981, 2023
- Horstmann et al. "Pushing the limits of screen printing towards low iridium loadings of catalyst layers for PEM water electrolysis", ICE 2023, Sun City, South Africa, 26.08.2023-01.09.2023
- Horstman et al. "Fabricating Catalyst Layers for PEM WE by Screen Printing" OREO Workshop, UCONN, Connecticut, 27.05.2023

- J. Jankovic, M. Batool, S. Pedram, A. O. Godoy, O. Sanumi, M. Ahmadi, (University of Connecticut), J. Foster, G. Stelmacovich, S. Pylypenko (Colorado School of Mines), S. Khandavalli, C. Baez Cotto, S. A. Mauger (National Renewable Energy Laboratory), P. Schneider, L. Ney, I. Franzetti, J. Horstmann de la Vina, N. Zamel, T. Smolinka and U. Groos (Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems), From Inks to Electrodes From Lab-Scale to Scale-Up: Correlating Microstructural Parameters to Performance and Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Water Electrolyzers, 75th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Montreal, Canada, (invited keynote), August 2024.
- J. Jankovic, R. A. Ortiz Godoy, M. Batool, S. Pedram, O. Sanumi, M. Ahmadi (University of Connecticut, USA), S. A. Mauger, C. M. Baez-Cotto (National Renewable Energy Laboratory, USA), S. Pylypenko, J. Foster (Colorado School of Mines, USA), N. Zamel, U. Groos, T. Smolinka, L. Ney, P. Schneider, I. Franzetti, J. Horstmann de la Vina (Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, Germany), M. H. Eikerling, K. Malek, M. Eslamibidgoli, A. Colliard-Granero, J. Jitsev, (Forschungszentrum Juelich, Germany), D. R. Dekel, R. K. Singh (Technion - Israel Institute of Technology, Israel), M. Chatenet, Q. Labarde (Laboratory of Electrochemistry and Physical-Chemistry of Materials and Interfaces – LEPMI, France), The Role of International Collaboration in the Scientific Advances of PEM and AEM Fuel Cells, World Hydrogen Conference 2024, Cancun, Mexico, (Chair Address), June 2024.
- J. Jankovic, M. Ahmadi, M. Batool (University of Connecticut), L. Ney (Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE), I. Franzetti, J. Horstmann de la Vina (Fraunhofer ISE), S. Khandavalli (National Renewable Energy Laboratory), J. Foster (Colorado School of Mines), A. O. Godoy (University of Connecticut), S. A. Mauger (National Renewable Energy Laboratory), S. Pylypenko (Colorado School of Mines), N. Zamel (Fraunhofer ISE), T. Smolinka (Fraunhofer ISE), and U.Groos (Fraunhofer ISE), Overall Research on Electrode Coating Processes (OREO) - the Role of Imaging and Spectroscopy in Scale-up Fabrication of Low Temperature Water Electrolyzers, 243 ECS Conference, Boston, US, (invited), May 2023.
- M. Batool, S. Pedram, A. Ortiz Godoy, M. Ahmadi, L. Ney, I. Franzetti, J. Horstmann de la Vina, S. A. Mauger, A. Yilmaz, J.V. Yang, H. Xu, N. Zamel, T. Smolinka, U.Groos, J. Jankovic, A Novel Automated Energy Dispersive Spectroscopy Map Analysis Code (EDS-MAC) for In-Depth Characterization of Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Water Electrolyzers, ECS Prime, Hawaii, Oct 2024

Durchgeführte Abschlussarbeiten im Rahmen des OREO Projekts

- Jean-Luc Wolken, Optimierung der Trocknungsparameter für die Her-stellung von Katalysatorschichten in PEM-Brennstoffzellen, Bachelor thesis, RWTH Aachen University, 2021
- Oladunni Arinola Olabisi, Techno-Economic Analysis of the Membrane Electrode Assembly Production Technologies in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, University of Freiburg, 2021
- Nathalie Göttlicher, In-plane Strukturierung von Katalysatorschichten für PEM-Brennstoffzellen mittels Flachbettsiebdruck, Bachelor thesis, Hochschule Offenburg, 2022
- Lennart Vollenbröker, "Prozessoptimierung für die Herstellung von Katalysatorschichten in PEM-Brennstoffzellen mittels Schlitzdüse", Bachelorarbeit Fraunhofer ISE, Fachhochschule Münster, 2022
- Jeronimo Horstmann de la Viña, "Untersuchung des Transferprozesses bei der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für die Polymer-Elektrolyt-Membran Wasser Elektrolyse. In situ und ex situ Charakterisierung", Masterarbeit Fraunhofer ISE, RWTH Aachen, 2022

- Jakob Hog, "Evaluierung des Defektvorkommens in Katalysatorschichten von PEM-Brennstoff-zellen durch Variation von Druckprozessparametern mittels Me-thoden des Maschinellen Lernens", Masterarbeit Fraunhofer ISE, RWTH Aachen, 2022
- Selina Klose, "Untersuchung der Einfahrprozedur von Membran-Elektroden-Ein-heiten für die Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse", Masterarbeit Fraunhofer ISE, Uni Freiburg, 2022
- Varun Kumar Reddy Malipeddi, Investigation of Gas Permeation at low current densities on Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis Cells"
- Anahi Romero Arellano, "Development and optimization of a slot-die coating process to produce anode catalyst layers for PEM water electrolysis", Masterarbeit, PEM RWTH Aachen, 2023
- Maria Kolla, "Method Development for Gas Adsorption Measurements on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layers", Masterarbeit Fraunhofer ISE, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2024

Zusätzlich wurden Industrieworkshops gehalten

- 3rd International Conference on Electrolysis (ICE)at the Colorado School of Mines on June 20-23, 2022.
- OREO Workshop 2023 "Overall Research on Electrode Coating and Characterization Processes", University of Connecticut UCONN, USA, May 25th & 26th, 2023.
- International Hybrid Workshop "Fuel Cell MEA Characterization", Fraunhofer ISE, Freiburg, September 11th & 12th, 2023.

Es wurden keine Schutzrechte angemeldet.

Literaturangaben im Bericht

- [1] Lagarteira TMR. MEAs preparation via wet routes for PEM electrolysis: Master Thesis: DLR: Institute of Technical Thermodynamics; 2016.
- [2] Alia SM, Reeves KS, Baxter JS, Cullen DA. The Impact of Ink and Spray Variables on Catalyst Layer Properties, Electrolyzer Performance, and Electrolyzer Durability. J. Electrochem. Soc. 2020;167(14):144512.
- [3] Bernt M, Gasteiger HA. Influence of Ionomer Content in IrO 2 /TiO 2 Electrodes on PEM Water Electrolyzer Performance. J. Electrochem. Soc. 2016;163(11):F3179-F3189.
- [4] Lagarteira T, Han F, Morawietz T, Hiesgen R, Garcia Sanchez D, Mendes A et al. Highly active screen-printed Ir Ti4O7 anodes for proton exchange membrane electrolyzers. International Journal of Hydrogen Energy 2018;43(35):16824–33.
- [5] MA L, SUI S, ZHAI Y. Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. International Journal of Hydrogen Energy 2009;34(2):678–84.
- [6] Park J, Kang Z, Bender G, Ulsh M, Mauger SA. Roll-to-roll production of catalyst coated membranes for low-temperature electrolyzers. Journal of Power Sources 2020;479:228819.
- [7] Rozain C, Mayousse E, Guillet N, Millet P. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II – Advanced oxygen electrodes. Applied Catalysis B: Environmental 2016;182:123–31.
- [8] Rozain C, Mayousse E, Guillet N, Millet P. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I–Pure IrO 2 -based anodes. Applied Catalysis B: Environmental 2016;182:153–60.
- [9] Xie Z, Yu S, Yang G, Li K, Ding L, Wang W et al. Optimization of catalyst-coated membranes for enhancing performance in proton exchange membrane electrolyzer cells. International Journal of Hydrogen Energy 2021;46(1):1155–62.

Fraunhofer ISE

- [10] Xu W, Scott K. The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. International Journal of Hydrogen Energy 2010;35(21):12029–37.
- [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] Lei C, Yang F, Macauley N, Spinetta M, Purdy G, Jankovic J et al. Impact of Catalyst Ink Dispersing Solvent on PEM Fuel Cell Performance and Durability. J. Electrochem. Soc. 2021;168(4):44517.
- [13] Wang W, Chen S, Li J, Wang W. Fabrication of catalyst coated membrane with screen printing method in a proton exchange membrane fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 2015;40(13):4649–58.
- [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] Li T, Shen J, Chen G, Guo S, Xie G. Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders. ACS Omega 2020.
- [16] Ngo TT, Yu TL, Lin H-L. Influence of the composition of isopropyl alcohol/water mixture solvents in catalyst ink solutions on proton exchange membrane fuel cell performance. Journal of Power Sources 2013;225:293–303.
- [17] Gatto I, Carbone A, Saccà A, Passalacqua E, Oldani C, Merlo L et al. Increasing the stability of membrane-electrode assemblies based on Aquivion® membranes under automotive fuel cell conditions by using proper catalysts and ionomers. Journal of Electroanalytical Chemistry 2019;842:59–65.
- [18] Huang D-C, Yu P-J, Liu F-J, Huang S-L, Hsueh K-L, Chen Y-C et al. Effect of Dispersion Solvent in Catalyst Ink on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance. Int. J. Electrochem. Sci. International Journal 2011;6:2551–65.
- [19] Garsany Y, Atkinson RW, Sassin MB, Hjelm RME, Gould BD, Swider-Lyons KE. Improving PEMFC Performance Using Short-Side-Chain Low-Equivalent-Weight PFSA lonomer in the Cathode Catalyst Layer. J. Electrochem. Soc. 2018;165(5):F381-F391.
- [20] Negi AS, Osuji CO. New insights on fumed colloidal rheology—shear thickening and vorticity-aligned structures in flocculating dispersions. Rheol Acta 2009;48(8):871–81.
- [21] Osuji CO, Kim C, Weitz DA. Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions. Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics 2008;77(6 Pt 1):60402.
- [22] Bapat S, Segets D. Sedimentation Dynamics of Colloidal Formulations through Direct Visualization: Implications for Fuel Cell Catalyst Inks. ACS Appl. Nano Mater. 2020;3(8):7384–91.
- [23] Berlinger SA, McCloskey BD, Weber AZ. Understanding Binary Interactions in Fuel-Cell Catalyst-Layer Inks. ECS Trans. 2017;80(8):309–19.
- [24] Du S, Li W, Wu H, Abel Chuang P-Y, Pan M, Sui P-C. Effects of ionomer and dispersion methods on rheological behavior of proton exchange membrane fuel cell catalyst layer ink. International Journal of Hydrogen Energy 2020;45(53):29430– 41.
- [25] Wang M, Park JH, Kabir S, Neyerlin KC, Kariuki NN, Lv H et al. Impact of Catalyst Ink Dispersing Methodology on Fuel Cell Performance Using in-Situ X-ray Scattering. ACS Appl. Energy Mater. 2019;2(9):6417–27.
- [26] Uemura S, Yoshida T, Koga M, Matsumoto H, Yang X, Shinohara K et al. Ink Degradation and Its Effects on the Crack Formation of Fuel Cell Catalyst Layers. J. Electrochem. Soc. 2019;166(2):F89-F92.

- [27] Kumano N, Kudo K, Suda A, Akimoto Y, Ishii M, Nakamura H. Controlling cracking formation in fuel cell catalyst layers. Journal of Power Sources 2019;419:219– 28.
- [28] Bapat S, Fricke S, Kohsakowski S, Goessling S, Peinecke V, Segets D. Tailoring of Electrocatalyst Inks for Performance Enhancement in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Meet. Abstr. 2020;MA2020-01(38):1630.
- [29] 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.
- [30] Ihm JW, Ryu H, Bae JS, Choo WK, Choi DK. High performance of electrode with low Pt loading prepared by simplified direct screen printing process in PEM fuel cells. J Mater Sci 2004;39(14):4647–9.
- [31] 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.
- [32] Andrade AB, Bejarano MLM, Cunha EF, Robalinho E, Linardi M. Fabrication of High Precision PEMFC Membrane Electrode Assemblies by Sieve Printing Method. J. Fuel Cell Sci. Technol. 2009;6(2).
- [33] 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.
- [34] Sassin MB, Garsany Y, Gould BD, Swider-Lyons KE. Fabrication Method for Laboratory-Scale High-Performance Membrane Electrode Assemblies for Fuel Cells. Analytical chemistry 2017;89(1):511–8.
- [35] Waldrop K, Wycisk R, Pintauro PN. Application of electrospinning for the fabrication of proton-exchange membrane fuel cell electrodes. Current Opinion in Electrochemistry 2020;21:257–64.
- [36] 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 Trans. 2013;58(1):797–806.
- [37] Jhong H-R", Brushett FR, Kenis PJA. The Effects of Catalyst Layer Deposition Methodology on Electrode Performance. Adv. Energy Mater. 2013;3(5):589–99.
- [38] Klingele M, Britton B, Breitwieser M, Vierrath S, Zengerle R, Holdcroft S et al. A completely spray-coated membrane electrode assembly. Electrochemistry Communications 2016;70:65–8.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Mauger S. Influence of Coating Method on the Performance of Roll-to-Roll Coated PEM Fuel Cell Catalyst Layers; 2020.
- [42] Alink R, Singh R, Schneider P, Christmann K, Schall J, Keding R et al. 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 (Basel, Switzerland) 2020;25(7).
- [43] Hoffmann E, Zhang S, Thoma M, Damm C, Peukert W. Formulation of carbon black-ionomer dispersions for thin film formation in fuel cells. Particuology 2019;44:7–21.
- [44] Nold S. Techno-ökonomische Bewertung neuer Produktionstechnologien entlang der Photovoltaik-Wertschöpfungskette: Modell zur Analyse der Total Cost of Ownership von Photovoltaik-Technologien. Dissertation: Fraunhofer Verlag; 2019.
- [45] Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI). SEMI E35-0312: Guide to calculate Cost of Ownership (COO) metrics for semiconductor

manufacturing equipment(E35-0312). San Jose, CA, USA: Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI); 2018; Available from: www.semi.org.

- [46] Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI). SEMI E10-0814E: Specification for Definition and Measurement of Equipment Reliability, Availability, and Maintainability (RAM)(E10-0814E). San Jose, CA, USA: Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI); 2014; Available from: www.semi.org.
- [47] Mauger S. Roll to Roll (R2R) Manufacturing of Electrolysis Electrodes for Low Cost Hydrogen Production: Cooperative Research and Development Final Report, CRADA Number CRD-18-00780; 2022.
- [48] Baez-Cotto CM, Pfeilsticker JR, Yu H, van Cleve T, Villers BT de, Cetinbas CF et al. Impact of polymer additives on crack mitigation of rod-coated fuel cell cathode catalyst layers. Journal of Power Sources 2024;592:233852.
- [49] Pfeilsticker J, Baez-Cotto C, Ulsh M, Mauger S. Crack detection in fuel cell electrodes using a spatial filtering technique for overcoming noisy backgrounds. Fuel Cells 2023;23(5):353–62.
- [50] Baez-Cotto CM, Pfeilsticker JP, Godoy AO, Batool M, Zaccarine S, Wang M et al. The effect of ink ball milling time on interparticle interactions and ink microstructure and their influence on crack formation in rod-coated catalyst layers. Journal of Power Sources 2023;583:233567.
- [51] Stoll J, Jeong J, Huynh P, Kjeang E. Impacts of Catalyst Ink Composition and Wet Film Thickness on Fuel Cell Catalyst Layers Fabricated by Direct Film Coating Method. Journal of The Electrochemical Society 2024;171(5):54520.
- [52] Stoll J, Zhao N, Yuan X-Z, Girard F, Kjeang E, Shi Z. Impacts of bubble defects in proton exchange membranes on fuel cell performance and durability. Journal of Power Sources 2024;596:234072.
- [53] Stoll J, Zhao N, Yuan X-Z, Girard F, Kjeang E, Shi Z. Impacts of cathode catalyst layer defects on performance and durability in PEM fuel cells. Journal of Power Sources 2023;583:233565.
- [54] Chen Y, Singh Y, Ramani D, Orfino FP, Dutta M, Kjeang E. 4D imaging of chemomechanical membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells - Part 1: Understanding and evading edge failures. Journal of Power Sources 2022;520:230674.
- [55] Chen Y, Singh Y, Ramani D, Orfino FP, Dutta M, Kjeang E. 4D imaging of chemomechanical membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells - Part 2: Unraveling the coupled degradation mechanisms within the active area. Journal of Power Sources 2022;520:230673.