

Schlussbericht vom 06.05.2025

zum IGF-Vorhaben 01IF00047E

Thema

Entwicklung biobasierter Klebstoffe für die Anwendung in Brennstoffzellen

Berichtszeitraum

01.11.2021 bis 31.12.2024

Forschungsvereinigung

Schweißen und verwandte Verfahren des DVS e.V.

Aachener Str. 172

40223 Düsseldorf

Forschungseinrichtung(en)

Technische Universität Braunschweig, Institut für Füge- und Schweißtechnik (IFS)

Langer Kamp 8

38106 Braunschweig

ZBT - Zentrum für Brennstoffzellen-Technik GmbH (ZBT)

Carl-Benz-Straße 201

47057 Duisburg



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
2	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse.....	32
3	Verwendung der Zuwendung.....	98
4	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	105
5	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	106
6	Wissenstransfer in die Wirtschaft.....	108
7	Durchgeführte Transfermaßnahmen.....	109
8	Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit.....	111
9	Förderhinweis	112
10	Angaben über gewerbliche Schutzrechte	112
11	Kurzzusammenfassung	113
12	Literaturverzeichnis.....	114
13	Anhang	120

1 Einleitung

1.1 Problemstellung und Motivation

Brennstoffzellen tragen zur dezentralen und individuell steuerbaren Energieversorgung bei. Die Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle ist aufgrund ihrer niedrigen Betriebstemperaturen und ihrer Überlegenheit im diskontinuierlichen Betrieb sowohl für den stationären als auch für den mobilen Einsatz geeignet. Als Werkstoffe für bipolare Halbplatten können Thermoplaste verwendet werden, die den Vorteil kostengünstiger Herstellungsverfahren haben, da die Bauteile aufgrund ihrer hervorragenden Korrosionsbeständigkeit und elektrischen Kontaktierung keine kostenintensive Nachbearbeitung benötigen. Allerdings stellen die Umgebungsbedingungen im Betrieb eine große Herausforderung an die einzusetzenden Materialien dar: permanente Feuchtigkeit und schwefelsaure Umgebung bei 85°C, hohe geforderte elektrische Leitfähigkeit und Wasserstoffundurchlässigkeit. Dies stellt eine Herausforderung an die Werkstoffe dar, bietet aber auch ein weiteres Optimierungspotential für die Performance der Brennstoffzellen.

1.2 Zielsetzung

Der Einsatz biobasierter Klebstoffe in Brennstoffzellen ist eine bislang völlig neue Herangehensweise. Zu den notwendigen Eigenschaften, Möglichkeiten und Potentialen liegen bislang keinerlei Informationen vor. Hier bestand dringender Forschungsbedarf, wenn die Marktanteile steigen und der Gedanke der „grünen Brennstoffzelle“ unter zukünftigem, konsequentem Verzicht auf erdölbasierte Rohstoffe verfolgt werden soll. Um das Potenzial biobasierter Werkstoffe zu demonstrieren, wurden daher im Projekt Kleb- und Dichtstoffe sowohl für die Abdichtung als auch für die leitfähige Klebung aller Verbindungen innerhalb einer vollverklebten Brennstoffzelle entwickelt und getestet, um das Optimierungspotential geklebter Brennstoffzellen zu zeigen.

1.3 Stand der Technik

1.3.1 Einleitung

Die in Deutschland in den 1980er Jahren eingeleitete Energiewende wurde 2021 von der Bundesregierung in einem Generationenvertrag für das Klima nochmals deutlich verschärft, um bis 2045 vollständig klimaneutral zu sein und ab 2050 negative Emissionen zu erreichen. Sowohl die Batterie- als auch die Brennstoffzellentechnologie bieten Möglichkeiten, diese Ziele zu erreichen, jeweils in Kombination mit einer nachhaltigen Primärenergieerzeugung. Als elektrochemischer Wandler erzeugt die Brennstoffzelle durch die Reaktion zweier Brennstoffe (z.B. Wasserstoff und Sauerstoff) elektrischen Strom, der für verschiedene Anwendungen genutzt werden kann.

Ein umfassender Überblick über die historische Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie und eine Beschreibung der verschiedenen Brennstoffzellentypen und -anwendungen findet sich in der Literatur [2, 11, 21, 42, 53, 56]

Im Vergleich zu Kraftstoffen, für die fossile Energieträger wie Erdöl und Erdgas auf kostspielige und teilweise umweltschädliche Weise gewonnen werden, kann der für Niedertemperatur-Brennstoffzellen benötigte Wasserstoff durch Elektrolyse, z. B. aus erneuerbaren Energien, gewonnen und auf vielfältige Weise gespeichert werden. Damit kann ein wesentlicher Beitrag zur Dekarbonisierung geleistet werden. Darüber hinaus hat die Brennstoffzelle aufgrund des einstufigen Prozesses einen höheren Wirkungsgrad von ca. 50 % als herkömmliche Verbrennungsmotoren, [54] weshalb sie im Verkehr der Zukunft eine wichtige Rolle spielen wird [2, 30, 42].

Optimiert als Kraft-Wärme-Kopplungssystem [33], z. B. für den Hausgebrauch, können sowohl der elektrische Strom als auch die als Nebenprodukt entstehende Wärme genutzt werden, was den Wirkungsgrad auf bis zu 95 % erhöht [22].

Die Brennstoffzelle ist in Bezug auf Kapazität und Leistung unabhängig voneinander skalierbar, was sie wesentlich flexibler macht als die meisten Batteriesysteme. Diese Eigenschaften sowie der diskontinuierliche Betrieb sind grundlegende Voraussetzungen, für die sich Niedertemperatur-Brennstoffzellen besonders eignen.

Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit Polymerelektrolytmembran (LT-PEMFC) eignen sich besonders für den diskontinuierlichen Betrieb. Darüber hinaus bieten Brennstoffzellen die Möglichkeit, sowohl die Leistung durch Reihenschaltung mehrerer Einheiten als auch die Kapazität durch den Einsatz unterschiedlich großer Speichermodule unabhängig voneinander und je nach Bedarf zu skalieren [30]. Die Reihenschaltung wird durch die Kombination mehrerer einzelner Brennstoffzellen zu einem Brennstoffzellenstapel erreicht.

Während am Anfang und am Ende jedes Stapels jeweils eine Endplatte und ein Stromabnehmer installiert sind, bilden mehrere hundert Brennstoffzellen, bestehend aus anodischer Bipolarplatte (BPP), Membran-Elektrolyt-Einheit und kathodischer Bipolarplatte, das Zentrum. Die übliche Konstruktion dieser Systeme beinhaltet die Verwendung massiver und damit schwerer metallischer Endplatten. Der Grund für die offensichtliche Überdimensionierung der Endplatten (sie machen ca. 30 % des Gesamtgewichts eines Stacks aus) liegt darin, dass sie für die Medienzufuhr und -abfuhr zuständig sind und über die Endplatten und eine entsprechende Verschraubung hohe Klemmkraft eingeleitet werden müssen, um den Stack zu komprimieren und abzudichten. Abbildung 1 zeigt einen typischen Aufbau eines über Gewindestangen verspannten Polymerverbund-Brennstoffzellenstapels.

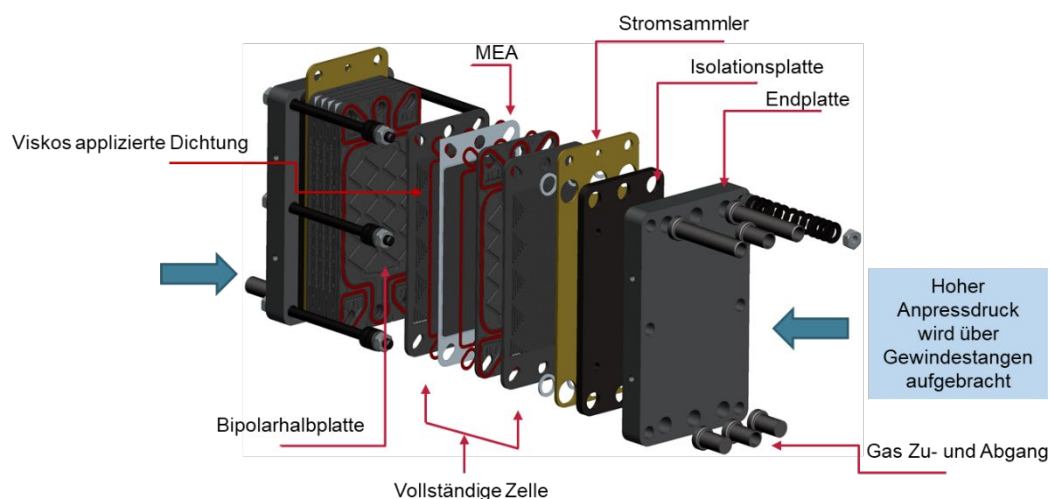


Abbildung 1: Verspannter Brennstoffzellenstapel aus Compoundmaterial mit Dichtungen, Isolationsplatte und metallischen Endplatten, Quelle: ZBT GmbH

Für die Herstellung von Bipolarplatten werden entweder dünnwandige Metalle oder spritzgegossene, mit Graphit und Ruß gefüllte Kunststoffe verwendet. Während metallische BPPs aufgrund der in Brennstoffzellen verwendeten Medien in einem aufwändigen Verfahren gegen Korrosion beschichtet werden müssen, um eine gute elektrische Leitfähigkeit an den Grenzflächen zu erhalten, entfällt dieser Schritt bei graphitischen BPPs. Die chemisch inerte Matrix (z. B. Polypropylen (PP)) und die verwendeten kohlenstoffbasierten Füllstoffe sind unempfindlich gegenüber den verwendeten Medien [10] und weisen ohne Beschichtung eine gute elektrische Kontaktierung auf. Die Herstellung ultraleichter Bipolarplatten auf Epoxidbasis wurde von Karoonsit beschrieben [28].

Bei der Herstellung von BPP müssen aufgrund der inneren Kühlstrukturen dieser Bauteile zunächst sogenannte Bipolarhalbplatten (BPHP) z. B. im Spritzgussverfahren [32] hergestellt werden, die im weiteren Verlauf des Produktionsprozesses zu einem BPP verpresst werden. Zusätzlich wird eine Silikondichtung auf die BPP aufgebracht, um eine äußerlich mediendichte Verbindung zwischen zwei BPHP herzustellen. Das verwendete Silikon muss gegen alle Medien beständig sein [10]. Der Kontakt zwischen den Halbplatten stellt die elektrische Verbindung zwischen den Komponenten her. Da die bipolare Halbplatte das gravimetrisch, volumetrisch und mengenmäßig wichtigste Bauteil eines Stapels ist, ist es notwendig, ihre Herstellung zu vereinfachen und kostengünstiger zu gestalten.

Das Fügen von BPHP durch Kleben stellt eine Optimierung des Herstellungsprozesses dar, bei der die Ausschussrate stark reduziert und die Funktion in Bezug auf Gasdichtigkeit und elektrische Leitfähigkeit sowie die Gesamtleistung deutlich verbessert werden kann [23, 31, 44, 52]. Trotz des Einsatzes eines zusätzlichen Prozessschrittes senkt der Einsatz von Klebstoffen die Produktionskosten von Bipolarplatten. Die breite Anwendung des Klebens für den Zusammenbau kompletter Brennstoffzellen(stapel) ist jedoch derzeit noch nicht im industriellen Maßstab umgesetzt. Die systematische Weiterentwicklung der geklebten Brennstoffzelle stellt daher neben dem Beitrag zur Energiewende einen wesentlichen Punkt zur Erschließung neuer Anwendungsfelder dar.

Will man den Nachhaltigkeitsgedanken auf die nächste Stufe heben, so steht nicht nur die Energiegewinnung aus grünem Wasserstoff mit Hilfe der Brennstoffzelle im Vordergrund, sondern der Gedanke lässt sich auf die Komponenten der Brennstoffzelle ausweiten. Eine Brennstoffzelle, deren Komponenten aus biobasierten Rohstoffen hergestellt werden und die den Klebprozess zur Optimierung der Leistung integriert, stellt die nächste Stufe zukünftiger Entwicklungen dar. Biobasierte Klebstoffe haben das Potenzial, zu solchen Anwendungen beizutragen.

Zunächst soll jedoch der Stand der Technik für die Klebung in Brennstoffzellen mit erdölbasierten Klebstoffen beschrieben werden.

1.3.2 Dichten und Kleben in Brennstoffzellen

Bislang spielten Dichtungen und Klebstoffe für die Gesamtleistung von Brennstoffzellen eine eher unbedeutende Rolle [12], was sich jedoch ändert, da ein Versagen dieser Materialien zu einem geringeren Systemwirkungsgrad, einem Systemausfall oder sogar zu Sicherheitsbedenken führen kann. Darüber hinaus bieten Klebstofflösungen das Potenzial, die Leistung zu verbessern und neue Konstruktionen zu ermöglichen [52].

Geklebte Dichtungen können starr oder elastisch sein. Eine Aufgabe der Dichtung ist es, Toleranzen der Konstruktionsteile sowie Druckunterschiede ausgleichen zu können [36]. Eine hermetische Abdichtung wird durch Adhäsion zwischen dem Dichtungsmaterial und den beiden Oberflächen, gegen die die Dichtung wirken soll, erreicht. Die Grundvoraussetzung dafür ist die Benetzung der Oberflächen. Typische Dichtungsmaterialien haben ein elastomeres Verhalten [3, 47] und können in die beiden Hauptkategorien *Form-in-Place*- und *Cure-in-Place*-Dichtungen unterteilt werden.

Einen umfassenden Überblick über verschiedene Arten von Dichtungsstrukturen und Dichtungstypen für PEMFC geben Zhao et al. [60]. Der Fokus liegt hier vor allem auf dem Aufbau der MEA, da die Dichtungsstruktur und -leistung einer MEA die Schlüsselfaktoren sind, die die Leistung und die Sicherheit von Brennstoffzellen oder Brennstoffzellenstapeln beeinflussen [59].

Insbesondere zur Vermeidung von Mikrorissausbreitung an der Seitenkante des Reaktionsbereichs wird der Randbereich einer MEA durch eine Dichtung, eine aufgeklebte Schicht oder einen Kunststoffabstandshalter geschützt, wie von Borup et al. [8] und den dort zitierten Patenten beschrieben.

Geht man über die Anwendung in der Randverstärkung der MEA hinaus bis zum Anschluss an den BPHP oder zur Erzeugung eines BPP, werden neben der reinen Dichtwirkung auch kraftübertragende Anforderungen an die Verklebung gestellt. Bevorzugt werden hier lichthärtende Klebstoffsysteme, wenn möglich für einen schnellen Produktionsprozess z. B. wie von Soga und Anai [50] und Indicatti et al. [24–26] beschrieben. Wenn elektrische Leitfähigkeit erforderlich ist, werden sowohl 1K- als auch 2K-Klebstoffsysteme vorgeschlagen [43].

Die Verklebung von Polymerverbindungen mit hohem Füllstoffgehalt wurde bisher nur selten beschrieben.

Rzeczkowski et al. [45] beschreiben mögliche Klebstoffe, die als Dichtungen und für Anforderungen an die Wärmeleitfähigkeit verwendet werden. Die Klebstoffe wurden in Zugschertests untersucht. Da sie für hochgefüllte Polymer-Verbundwerkstoffe evaluiert wurden, wurde auch die Plasmavorbehandlung der Compounds bewertet. Schließlich wurde die chemische Beständigkeit der Klebstoffe in 25%iger Schwefelsäure geprüft. Insbesondere bei einem 2K-Polyurethan und den meisten 2K-Epoxiden wurden signifikante Veränderungen der Klebstoffe durch starke Oxidation festgestellt. Rzeczkowski et al. untersuchten auch die Zugscherfestigkeit für plasma- und chemisch vorbehandelte hochgefüllte Polymerverbindungen [44] und stellten fest, dass die Zugscherfestigkeit aufgrund der Adhäsion zwischen Graphit und Polymer umso höher ist, je höher der Graphitgehalt ist. Die Gesamtfestigkeit bei Raumtemperatur überstieg nach chemischer Vorbehandlung 1,75 MPa und nach Plasmavorbehandlung 1,5 MPa nicht.

In bisherigen öffentlich geförderten Projekten wie [51, 58] wurden verschiedene Klebstoffsysteme auf ihre Eignung in der Brennstoffzelle hin untersucht. Neben der Undurchlässigkeit für Wasserstoff und einer geeigneten elektrischen Leitfähigkeit wurde auch die Haftung auf verschiedenen Oberflächen in einer vollgeklebten Brennstoffzelle betrachtet. Einige der zentralen Ergebnisse sollen hier erwähnt werden.

Im Rahmen der durchgeführten Projekte wurde ein einkomponentiger latent reaktiver Epoxidharzklebstoff entwickelt. Er besteht aus einem Laminierharz auf Bisphenol F-Basis (Epikote 862, HEXEL, Niederlande) und einer stöchiometrischen Menge eines latenten Härters aus Dicyandiamid mit einem Beschleuniger auf Uronbasis (Dyhard MCA 10, Alzchem, Deutschland). Die Rheologie bzw. Thixotropie des Klebstoffs wird mit Aerosil (R202, Evonik, Deutschland) eingestellt, die elektrische Leitfähigkeit wird

durch Zugabe von bis zu 30 % einer speziellen Graphit-Ruß-Mischung der ZBT GmbH erreicht, die auch als Füllstoff der BPHP-Compounds verwendet wird. Der Klebstoff härtet in 25 Minuten bei 120°C vollständig aus. Dieser Klebstoff wird in den unten beschriebenen Untersuchungen als Referenz unter der Bezeichnung „#18“ verwendet.

Der flächenspezifische Bulkwiderstand von BPHP-GDL-BPHP, gepresst unter einem Druck von 20 bar ohne Klebstoff, beträgt im Versuchsaufbau der ZBT GmbH 53 mΩcm². Dieser Wert wird von #18 mit 18 mΩcm² unterschritten. Ein handelsübliches Epoxidharzklebeband mit Nickel erreicht dagegen nur 50 mΩcm², ein Polyolefin-Hotmelt 118 mΩcm² und ein mit silbergefülltes Acrylatklebeband sogar nur 368 mΩcm². Werden die Verbundflächen nach dem Schleifen und der Coronavorbehandlung der Oberflächen mit den Klebstoffen geklebt, zeigt #18 deutlich höhere Festigkeiten als die anderen Vergleichsklebstoffe und ein besseres Bruchverhalten als das Acrylatklebeband und der Hotmelt (die unterhalb von 1 MPa adhäsiv versagen) bei einem kohäsiven Versagen der Compoundmaterialien sowie mit 16 MPa auf Kupfer (getestet bei Raumtemperatur). Nur das Epoxidklebeband zeigte ausreichende Ergebnisse für das Compoundmaterial mit kohäsivem Versagen und ca. 4 MPa, aber schwache Haftung auf Kupfer [14].

Andererseits zeigt #18 im Vergleich zu handelsüblichen Dichtungen mit einer Permeationsrate von 9,64 E-08 mbar l/s eine deutlich bessere Wasserstoffdichtigkeit als EPDM 60 Shore A (4,27 E-06 mbar l/s) und FKM 60 Shore A (5,5 E-07 mbar l/s) [14] oder Silikone zwischen 15 E-08 cm²/s bis über 100 E-08 cm²/s [58].

1.3.3 Biobasierte polymere Rohstoffe

Der Gehalt an biobasiertem Kohlenstoff in Polymeren kann z. B. nach DIN EN 16640 bestimmt werden [13]. Betrachtet man die Quelle dieses Kohlenstoffs, so werden insgesamt nur 0,028 % der Biomasse für die biobasierte Polymerherstellung verwendet [49].

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie ein Polymer auf der Basis biobasierter Rohstoffe aufgebaut werden kann: Diese Möglichkeiten werden in „drop-in“- , „smart drop-in“- und „spezifische“ Prozesse unterschieden. Drop-in-Lösungen haben direkte Homologe auf fossiler Basis und können diese ohne Unterschiede ersetzen. Dedizierte Lösungen hingegen haben neue Eigenschaften und Funktionalitäten, die die Petrochemie nicht bietet, und haben kein petrochemisches Gegenstück. Beide haben aus Sicht der

Produktion und des Marktes ihre eigenen Vor- und Nachteile. Die Gruppe der intelligenten drop-in-Chemikalien ist etwas Besonderes: Obwohl sie chemisch identisch mit den bestehenden Chemikalien auf petrochemischer Basis sind, bieten sie im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren erhebliche Vorteile. Ein gutes Beispiel ist das Epichlorhydrin, das für Epoxidklebstoffe verwendet wird: Die intelligente drop-in-Route vermeidet die problematische Chlorierung bei 500 °C (und auch chlorierte Nebenprodukte) durch den Weg über Glycerin aus Biodiesel oder Abfallfetten aus dem Lebensmittel-sektor (*Epiprovit-Brine*-Verfahren der Kanzler Verfahrenstechnik GmbH, Graz, Österreich), das von Bell et al. [5] ausführlich als Glycerin-Epichlorhydrin-Verfahren (GTE) beschrieben wurde.

Abbildung 2 stellt die o.g. Varianten graphisch dar und adressiert die im hier beschriebenen Projekt verwendeten Polymere.

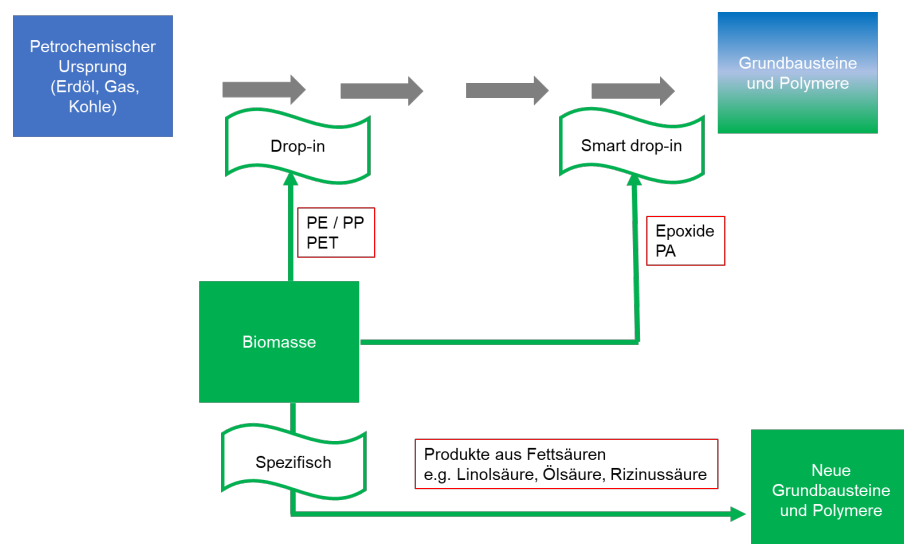


Abbildung 2: Graphische Darstellung des Ursprungs verschiedener Grundstoffe und Zuordnung der im Projekt genutzten Basispolymere

1.3.4 Biobasierte Klebstoffe

Klebstoffe auf natürlicher Basis wie Harze und Wachse, Blut- und Knochenleime, Stärken und Zucker werden seit vielen Jahrtausenden verwendet [19], aber auch auf dem Gebiet der modernen anwendungsspezifischen Klebstoffe auf der Basis biobasierter Rohstoffe mit definierten Eigenschaftsprofilen wurden vor allem in den letzten Jahren viele Forschungsaktivitäten unternommen. In den meisten Fällen liegt das Hauptaugenmerk dabei auf speziellen biobasierten Lösungen für Blöcke und Polymere. So ha-

ben sich beispielsweise Kim et al. [29] mit den Schälereigenschaften von PSA-Basismaterialien aus epoxidierten *Camelina sativa*-Ölen beschäftigt. Ferdosion et al. [16] und Islam et al. [27] beschreiben in ihrer Übersicht biobasierte Klebstoffe für Holzanwendungen. Wang et al. [57] berichten über Strukturklebstoffe auf Sojabohnenbasis mit hoher Duktilität.

Der Vorteil biobasierter Grundstoffe ist die Vielfalt der möglichen Eigenschaften, die auf die Grundstruktur der natürlichen Materialien zurückzuführen ist: Epoxidharze auf Ligninbasis weisen beispielsweise aufgrund der hohen Funktionalität der Gruppen eine deutlich schnellere Vernetzungsreaktion auf [17]. Die Verwendung biobasierter Fettsäuren (z. B. Sojaöle in ihrer epoxidierten Saccharoseesterform) führt zu deutlich hydrophoberen Bindemitteln (für Faserplatten) als vergleichbare Systeme, was sich positiv auf die Hydrolysebeständigkeit auswirken kann [48]. Die Epoxidierung natürlicher Fettsäuren kann zu einer guten Verträglichkeit mit Epoxidvernetzern führen [6, 20].

Insbesondere bei Polyurethanen haben verschiedene Forschergruppen höhere Festigkeiten von biobasierten Produkten im Vergleich zu kommerziellen Klebstoffen festgestellt [20].

Baroncini et al. beschreiben in ihrer Übersichtsarbeit die Möglichkeiten für biobasierte Epoxidharze und Epoxidhärter [4]. Moini et al. fassen in ihrer Übersichtsarbeit die Potenziale grüner Klebstoffe zusammen [39].

Der erste vollständig biobasierte Zweikomponenten-Epoxidstrukturklebstoff wurde 2019 von Patel et al. [41] vorgestellt. In ihrer eigenen Vorarbeit wurden biobasierte Monomere von n-Alkylestern der Diphenolsäure (DGEDP-Epoxide) mit vergleichbaren thermischen und mechanischen Eigenschaften wie klassische DGEBA-Epoxide entwickelt [38, 40]. Diese wurden mit einem Derivat aus Cashewnussölen copolymerisiert [37]. Nanokristalline Cellulose wurde als rheologisches Hilfsmittel und biobasiertes Bis(furfurylamin) als Vernetzer verwendet. Es wurde ein Klebstoff erhalten, der auf Aluminiumsubstraten eine Festigkeit von 20 MPa aufweist und damit eine vergleichbare Festigkeit wie erdölbasierte Automobilklebstoffe besitzt.

Inzwischen sind auch andere überwiegend oder vollständig biobasierte Epoxidharze bekannt, und die Entwicklung wird aufgrund der hohen Nachfrage in Bezug auf Sicherheit und technische Eigenschaften beschleunigt [1, 7, 9, 15, 34, 35].

1.3.5 Biobasierte Komponenten für Brennstoffzellenanwendungen

Im Bereich der Brennstoffzellenkomponenten gibt es bereits erste Ansätze, biobasierte Materialien als Komponenten mit Fokus auf die Membran einzusetzen.

Shaari et al. [46] untersuchten hierzu Chitosan- und Alginat-basierte Biopolymere, die die Leistung von Brennstoffzellen durch Verbesserung der Protonenleitfähigkeit erhöhen und die Langlebigkeit der erhaltenen Membran (basierend auf den oben genannten Biopolymeren) in der Brennstoffzellenumgebung nutzen.

Vilela et al. [55] untersuchten Cellulose (d. h. das am häufigsten vorkommende Biopolymer) und insbesondere ihre nanoskaligen Formen, nämlich Cellulose-Nanokristalle, Nanofibrillen und bakterielle Nanocellulose als Materialien für Ionenaustauschmembranen und die Katalysatorschicht (Anode und Kathode).

Erdölbasierte Kunststoffe wie Polypropylen haben eine hervorragende chemische Beständigkeit und werden daher seit langem in Brennstoffzellen eingesetzt. Auch Polyethylen wurde bereits erfolgreich für Bipolarplatten untersucht [18]. Den Polymeren wird als leitfähige Komponente Graphit zugesetzt und die Bipolarhalbplatten können im Heißpressverfahren oder im Spritzgussverfahren (kostengünstiger) hergestellt werden. Bei Verwendung von Naturgraphit sind solche BPHP daher schon zu einem hohen Anteil natürlichen Ursprungs (~80 %).

1.4 Forschungshypothese und methodischer Ansatz

Basierend auf dem Stand der Technik und den eigenen Vorarbeiten lautet die Forschungshypothese für das durchgeführte Projekt:

„Biobasierte Klebstoffe können analog zum Stand der Technik erdölbasierter Systemlösungen so formuliert werden, dass sie den Anforderungen in der Brennstoffzellenumgebung genügen und für Klebungen in einer Brennstoffzelle eingesetzt werden können.“

Das Ziel des Projekts, auch im Rahmen des Gesamtverbundes „Biobasierte Brennstoffzelle“ mit drei weiteren Teilprojekten (TP), ist die Formulierung von Kleb- bzw. Dichtstoffen für Anwendungen in einer biobasierten Brennstoffzelle mit folgenden Teilzielen:

- Formulierung von 2K Systemen mit ausreichend langer Topfzeit, bzw. von latent reaktiven Systemen, um Applikationsprozesse wie die Walzenapplikation zu ermöglichen
- Aushärtung bei $T < 110\text{ °C}$, um die thermische Belastung der Substrate möglichst gering zu halten
- Wasserstoffdicht bzw. Dichtfunktion gegenüber Gasen und Flüssigkeiten (Ziel: H_2 -Permeationsmessung $< 10^{-5}\text{ mbar}\cdot\text{l/s}$)
- Elektrischer Widerstand des geklebten Verbundes $< 50\text{ m}\Omega\text{cm}^2$
- Angepasste Viskosität, geeignet für Walzenapplikation (flächig) bzw. Düsendosierung (lokal)
- Festigkeit bzw. Elastizität entsprechend der zu definierenden Bedingungen (Vorgabe aus Lastenheft, TP 1)
- Haftung auf Polypropylen (PP) (TP 3) und holzbasierten Oberflächen (TP 2)
- Beständigkeit gegenüber demineralisiertem Wasser und verdünnter Schwefelsäure in der Auslagerung
- Möglichkeit zur Einformulierung elektrisch leitfähiger Partikel

Den Aufbau einer NT-PEM-Brennstoffzelle nach Stand der Technik zeigt Abbildung 3.

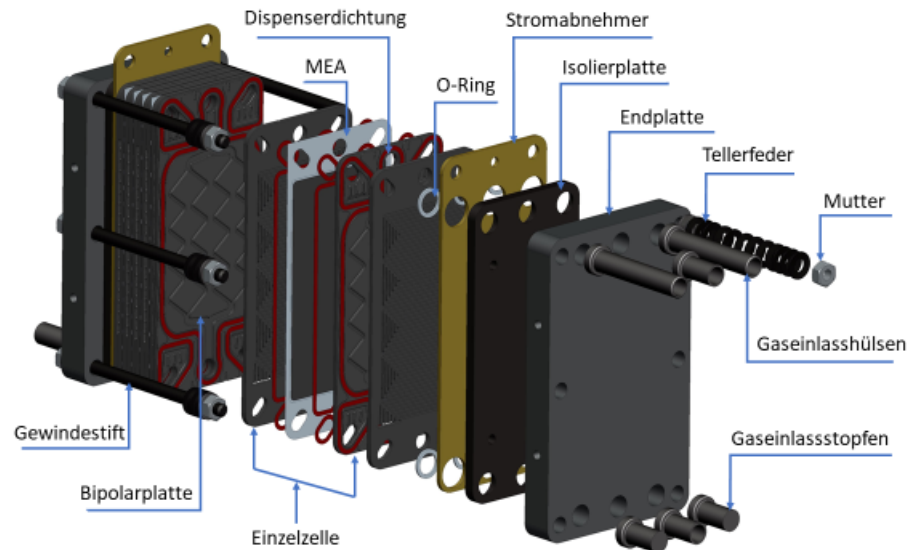


Abbildung 3: Aufbau eines NT-PEM-Brennstoffzellenstacks (Quelle: ZBT GmbH)

Der druckbasierte konventionelle Aufbau wird über klebtechnische Lösungen unabhängig vom Anpressdruck.

Abbildung 4 gibt einen Überblick über die notwendigen Klebstellen.

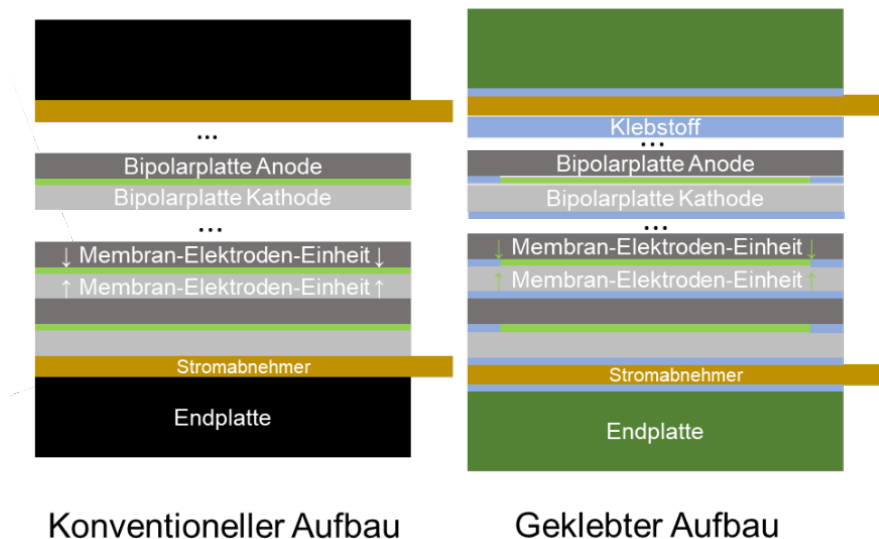


Abbildung 4: Vergleich des konventionellen Aufbaus (Abbildung links) mit der klebtechnischen Lösung (rechts, Quelle: ZBT GmbH, IFS)

Die einzelnen Positionen müssen entweder nur dichtend gegenüber den Prozessmedien sein oder auch elektrisch leitfähig. Im einfachsten Fall kann ein Klebstoff sowohl

die Leitfähigkeit als auch die Dichtung auf den unterschiedlichen Substratoberflächen gewährleisten.

Das Gesamtvorhaben „Biobasierte Brennstoffzelle“ im Rahmen der Leittechnologie Energiewende, in welches das hier dokumentierte Projekt eingebunden ist, befasst sich mit der Integration von neuen, biobasierten BPHP, Endplatten und Klebstoffen für Brennstoffzellenanwendungen. Die Ergebnisse aus den anderen Teilprojekten der Materialentwicklungen bis zum DesignFreeze zeigen, dass es zum einen Biopolymere als drop-in oder smart drop-in auf Basis von PE (bio-PE) und PA (bio-PA) gibt, die für den Spritzguss von BPHP verwendet werden können. Das PE besitzt einen biobasierten Anteil von mindestens 94 % gemäß ASTM D6866 und geeignet sich für das Spritzgießen bei einer Erweichungstemperatur von 121 °C. Damit erfüllt es die notwendigen Spezifikationen für den Einsatz in Brennstoffzellen. Das Bio-PA besitzt deutliche höhere Schmelzbereiche und ist dadurch ebenfalls einsetzbar. Gegen Projektende konnte das Portfolio noch um ein PP (PCM-PP) ergänzt werden, das zu 100 % aus *post consumer Rezyklat* besteht.

Spezielle Holzwerkstoffe sind darüber hinaus geeignet, metallische Endplatten bei vergleichbaren Einspannmöglichkeiten und unter Wegfall der Isolierplatten zu substituieren.

Alle Materialien und Oberflächen aus den anderen TP, die für die Klebstoffentwicklung und die Klebungen relevant sind, werden im Ergebnisteil beschrieben.

Zur Erreichung der Projektziele sind die in den nachfolgenden Arbeitspaketen (AP) beschriebenen Schritte notwendig. Der methodische Ansatz ist in Abbildung 5 dargestellt.



Abbildung 5: Methodischer Ansatz

1.5 Materialien und Methoden

Im Folgenden werden die im Projekt eingesetzten Materialien, Methoden, Prüfkörper und Probengeometrien, die verwendeten Prüfeinrichtungen und Versuchsaufbauten beschrieben.

Die im folgenden beschriebenen Compoundsubstrate wurden von TP 2 bereitgestellt und im Rahmen des hier dokumentierten Projektes hinsichtlich ihrer Klebeigenschaften untersucht.

1.5.1 Substrate

Als BPHP werden zunächst erdölbasierte Polypropylen (PP)-Polymercompounds verwendet, die hoch (ca. 80 Gew.-%) mit Graphit und Ruß gefüllt sind, verwendet. Nach dem Spritzgussverfahren befindet sich auf der Oberfläche der Platten eine Polymerhaut, die einen Kontakt mit z.B. dem Klebstoff verhindert. Aus diesem Grund wird die Polymerhaut zunächst abgeschliffen und poliert und anschließend mit 2-Propanol gereinigt. Anschließend wird eine Coronabehandlung durchgeführt, um die Oberflächenenergie zu erhöhen.

Im Projektverlauf wurden dann biobasierte Coumpounds beigestellt.

Die 60 mm x 60 mm x 2 mm großen Platten wurden unter Verwendung von

- bio-PE
- bio-PA 11
- bio-PA 6.10
- PCR-PP (100 % Rezyklat aus Fischernetzen)

hergestellt. Die Spritzgussplatten wurden zur weiteren Verwendung in vier Teile geteilt, um daraus die unten beschriebenen modifizierten Zug-Scher-Proben herzustellen, Kapitel 1.5.2.

Exemplarische Klebungen wurden an Polycarbonat (Makrolon® 099, Rocholl, GER, 2 mm Dicke; PC) und Kupfer (99,9 %, chinesischer Distributor, 0,5 mm Folienstärke; Cu) sowie an Polyethylen (PE), Polypropylen und Polyethylenterephthalat (PET) Vollmaterial (ohne Spezifikation), 2 mm Dicke, natur, durchgeführt.

Die Schälversuche wurden mit verschiedenen polymeren Folien durchgeführt. Die Polyesterfolie ist einseitig aktiviert und wurde von einem PA Mitglied beige stellt; sie wird üblicherweise als Träger für Haftklebstoffbänder genutzt.

Die Polyethylen naphthalat-(PEN)-Folie wurde ebenfalls durch ein PA Mitglied beige stellt und wird in MEA als Verstärkung für die GDL genutzt.

Die Oberflächenenergie nach Reinigung und Corona Vorbehandlung wurde mittels Kontaktwinkelmessung und Auswertung nach OWRK bestimmt, Kapitel 1.2. Die SE (total) beträgt 75,3 mN/m, der polare Anteil beträgt 32 mN/m. Im Vergleich zu den im Projekt genutzten Materialien ist die Folie also sehr polar.

Nähere Informationen zu den Folien liegen nicht vor.

1.5.2 Zug-Scher-Proben

Die Zugscherproben werden in Anlehnung an DIN EN 1465 hergestellt. Es wird eine Klebfläche von 25 mm x 12,5 mm angestrebt. Die spritzgegossenen Polymercompounds haben eine Geometrie von 60 mm x 60 mm x 2 mm.

Sie werden in vier Teile (je 30 mm x 30 mm) geteilt, poliert und coronavorbehandelt und mit einem Stahlblech (Werkstoff 1.4301; 100 mm x 25 mm x 2 mm) mit einem 2K-Epoxidharz geklebt. Diese zusätzliche Klebung ist notwendig, weil das Compound spröde ist und sich nicht ohne weiteres in eine Zugprüfmaschine eingespannt werden kann. Eine ähnliche Klebung wurde für die Kupferfolie vorgenommen.

Abbildung 6 zeigt die hergestellte Zug-Scher-Probe mit Hilfsklebung.



Abbildung 6: Modifizierte (verstärkte) Zug-Scher-Probe

Die Verbundflächen werden manuell mit einem Schleifvlies geschliffen und anschließend mit 2-Propanol gereinigt. Die Corona-Vorbehandlung dient der Aktivierung der Oberfläche. Der Klebstoff wird aufgetragen und die Probekörper werden gefügt und eingespannt.

Die Aushärtung der nachfolgend beschriebenen Klebstoffe erfolgt bei 80°C für 24 h, sofern nicht anders angegeben, in einem Ofen.

Vor der Prüfung werden die Probekörper bei Prüftemperatur für 10 Minuten akklimatisiert. Die Losgröße beträgt drei Proben.

Proben, die einer Alterung in Feuchtigkeit unterzogen wurden, werden nach der Entnahme bei 30 Minuten bei Raumtemperatur gelagert, dann konditioniert und bei Prüftemperatur getestet. Im Allgemeinen gibt es keine vollständig getrocknete Probe, um die für die Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle erforderliche Aussage zu erhalten.

Die Haftflächen werden während der quasistatischen Prüfung bei 10 mm/min ausgemessen, um eine korrekte Bestimmung der Festigkeit zu ermöglichen.

1.5.3 Zugproben

Die Probengeometrie S3A wurde der DIN 53.504 angepasst, und die Prüfungen wurden gemäß DIN EN ISO 527 durchgeführt. Die S3A-Geometrie hat eine Gesamtlänge von 50 mm, eine Dicke von 2 mm und einen reduzierten Querschnitt von 4 mm x 14 mm.

Die Klebstoffe werden gemischt und in Silikonformen mit S3A-Geometrie gefüllt. Die Aushärtung findet im Ofen statt. Anschließend werden die Proben

10 Minuten bei der Prüftemperatur akklimatisiert. Proben, die einer Feuchtigkeitssalterung unterzogen wurden, werden nach der Entnahme für 30 Minuten bei Raumtemperatur gelagert, dann konditioniert und bei Prüftemperatur geprüft. Die

Die Proben werden nicht vollständig getrocknet, um die für die Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle erforderliche Aussage zu erhalten.

Die Prüfgeschwindigkeit im Zugversuch beträgt 100 mm/min. Die Losgröße beträgt fünf Proben.

1.5.4 Schälproben

Im Projekt wurden exemplarisch verschiedene Schälprüfungen durchgeführt. Die primäre Bewertung der Klebstoffformulierungen erfolgte jedoch anhand von Substanz- und Zug-Scher-Proben.

1.1.1.1 Prüfung in Anlehnung an DIN EN ISO 8510-2

In Abbildung 7 ist die Prüfanordnung gemäß DIN EN ISO 8510-2 gezeigt. Diese Anordnung wird genutzt, um die Anhaftung von losen Partikeln auf einer Compoundoberfläche zu bewerten. Die Probenbreite ist 25 mm, die Prüfgeschwindigkeit beträgt 100 mm/min.

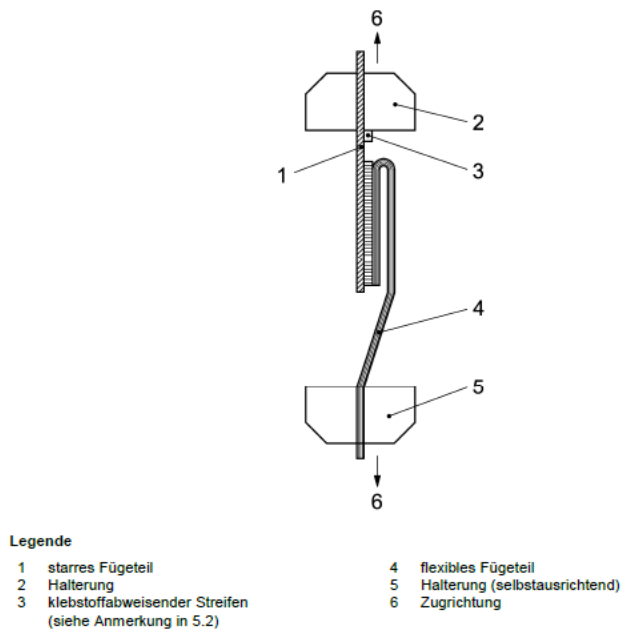


Abbildung 7: Prüfanordnung nach DIN EN ISO 8510-2, entnommen der Norm

Die Compoundplatten (erdölbasiertes PP) wurden wie in der späteren Klebung vorbehandelt, Abbildung 8.

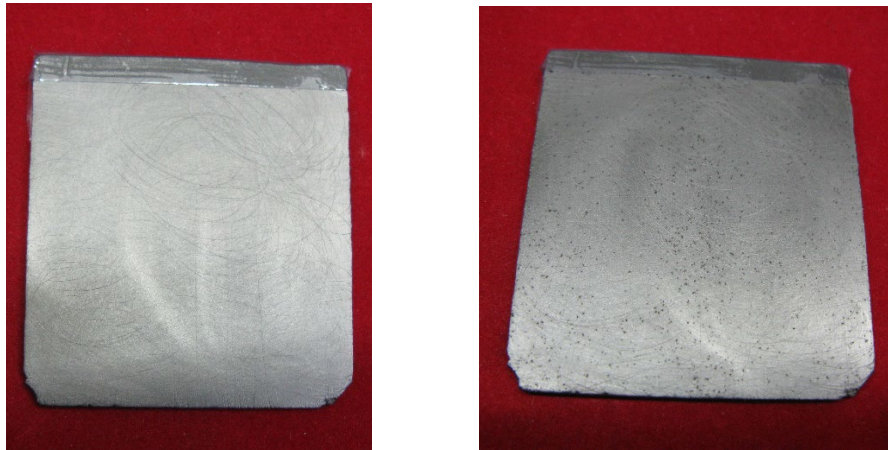


Abbildung 8: Spritzgegossene Prüfplatten des ZBT (gereinigt, geschliffen, gereinigt, links, danach CORONA-vorbehandelt, rechts)

Je Vorbehandlungsstep wurden Proben aufgebaut und das Haftklebeband VITOTAPE FT-2206272 (Träger, PET-Folie, 15 µm, transparent, Haftklebstoff auf Basis einer Acrylatdispersion, beigestellt von Firma Vito Irmen GmbH), mit einer Anpresskraft von 79N aufgebracht, Abbildung 9. Die Prüfung erfolgte von angussnah nach angussfern.

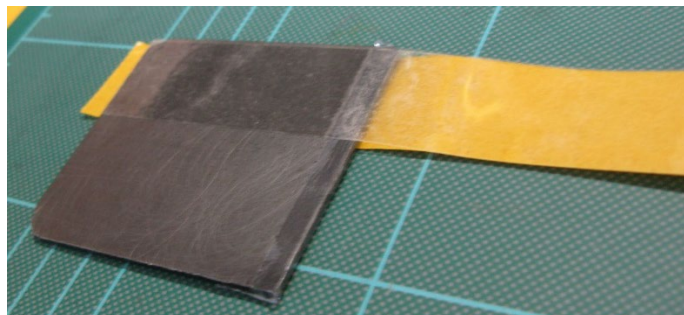


Abbildung 9: Probe mit appliziertem Haftklebeband

Nach dem Schälen wurde sowohl der Schälwiderstand bzw. die Schälkraft-Kurve, Abbildung 10, bewertet als auch das Ablösen loser Partikel von der Substratoberfläche als Grauwert.

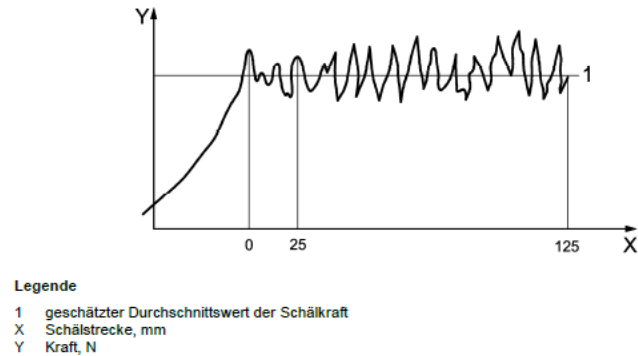


Abbildung 10: Schälkraft-Weg-Kurve, entnommen der Norm

1.1.1.2 Prüfung in Anlehnung an DIN EN ISO 11339

In Abbildung 11 ist die Prüfanordnung gemäß DIN EN ISO 11339 gezeigt. Die Probenbreite beträgt entsprechend der Norm 25 mm, die Prüfgeschwindigkeit 100 mm/min.

Die Prüfung wird an flexiblen Substraten durchgeführt. Im Projekt wurden die PEN- und die Polyesterfolie (PES) untersucht.

Der Test wird auch als T-Peeltest bezeichnet, wobei sich die Bezeichnung „T“ auf das Vorhandensein zweier Peelarme bezieht, die jeweils um 90° während des Peeltests gebogen werden, wodurch sich eine „T-Form“ ergibt.

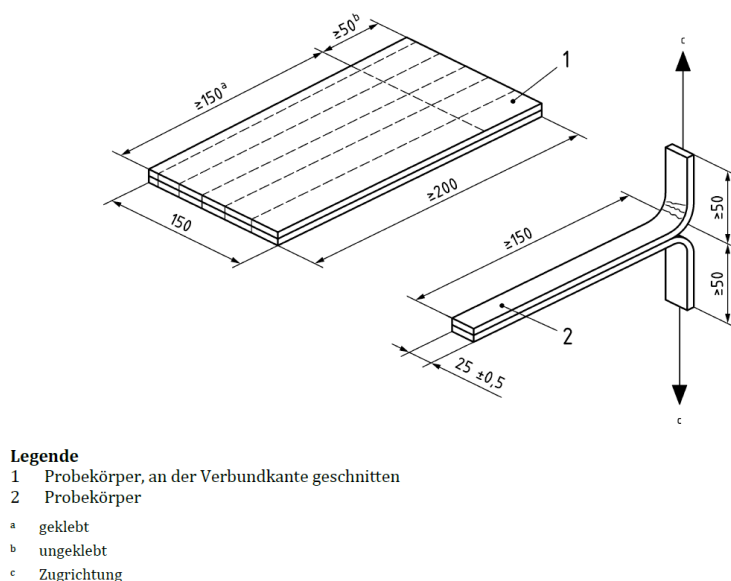


Abbildung 11: Proben und Prüfung nach DIN EN ISO 11339, entnommen der Norm

1.1.1.3 Prüfung in Anlehnung an DIN EN 1464 - Rollenschälversuch

Der Rollenschälversuch ist in Abbildung 12 gezeigt. Hier wird die flexible PES-Folie mit 30 mm Breite auf ein starres Vollmaterial (PE, PP, PET) geklebt. Die Prüfung erfolgt mit 100 mm/min bei Raumtemperatur.

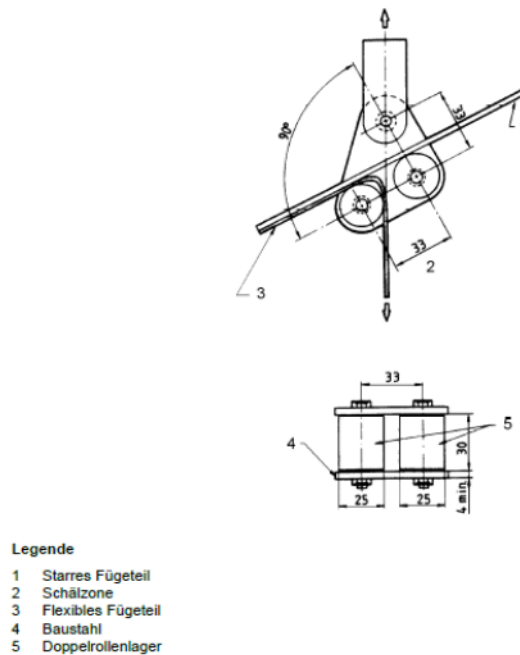


Abbildung 12: Rollenschälversuch nach DIN EN 1464; entnommen der Norm

1.5.5 Umwelttechnische Prüfbedingungen

Um die Beständigkeit unter Brennstoffzellenbedingungen prüfen zu können, werden die Klebstoffformulierungen vorzugsweise im Zug-Scherversuch bei + 85°C geprüft, da die Haftung zur Oberfläche bei dieser Temperatur noch gegeben sein muss (max. Temperatur unter Brennstoffzellen-Betriebsbedingungen). Auch der Einfluss von Feuchtigkeit wird geprüft. Dazu werden die Proben in einer Klimakammer bei 60°C und einer Luftfeuchtigkeit von 95% RH für 504 Stunden gelagert und wie oben beschrieben geprüft.

Die Haftzugproben werden in entmineralisiertem Wasser oder verdünnter Schwefelsäure (pH 3) in verschlossenen Glasbehältern bei 85°C gelagert und zu verschiedenen

Zeiten (168 h, 504 h, 1008 h) entnommen. Bei einigen Formulierungen wurde die Flüssigkeitsaufnahme durch gravimetrische Messungen von fünf S3A-Ausgangspunkten und den nach der Zeit eingetauchten Proben bestimmt und die durchschnittliche prozentuale Veränderung gegenüber dem Ausgangsgewicht berechnet.

Alle Proben wurden wie oben beschrieben konditioniert und geprüft.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die hier vorgestellten Alterungs- und Prüfbedingungen.

Tabelle 1: Probengeometrie, Prüfbedingungen und durchgeführte Auslagerungen

Probengeometrie und Prüfung	Prüftemperatur	Alterungsbedingungen		
Mod. Zug-Scher-Probe, DIN EN 1465	85°C	keine	504h @ 60°C/ 95% RH	
S3A, DIN 53504; Zugprüfung, DIN EN ISO 527	85°C (RT, -40°C)	(keine)	Immersion in	
			demin. Wasser, @ 85°C	verd. Schwefelsäure, pH3, @ 85°C
			168h, 504h und 1008h	

1.5.6 Klebstoff-Formulierungen

Die Berechnung der Anteile von Harz und Härter erfolgt stöchiometrisch nach

Formel 1.

$$m(\text{Härter}) = \frac{m(\text{Epoxy})}{EEW} \times HAEW$$

Formel 1

mit m: Masse

EEW: Epoxid-Äquivalentgewicht, *Epoxy Equivalent Weight*

HAEW: Amin-Äquivalentgewicht, *Hydrogen Amine Equivalent Weight*

Die Bestandteile mit funktionalen Gruppen werden entsprechend ausgewählt und kombiniert, je nach 1K- oder 2K Formulierung. Weitere notwendige Bestandteile werden für die Eigenschaften zugemischt.

Die Berechnung des daraus resultierenden Bio-C-Anteils wird auf die Bioanteile der Einzelkomponenten und deren Einwaage berechnet, Formel 2.

$$bio(gesamt) [\%] = \frac{(mEpoxy \times bioEpoxy) + (mHärter \times bioHärter) + (mFüllstoff \times bioFüllstoff) + (m... \times bio...)}{(mEpoxy + mHärter + mFüllstoff + m...)} \quad \text{Formel 2}$$

Für die Formulierung der Klebstoffe werden die Komponenten im SpeedMixer® (Hauschild, GER), ggf. nach erwärmen, vollständig gemischt.

Die Klebstoffe werden auf die Substrate aufgetragen und im Umluftofen ausgehärtet.

Das interne Ziel der Formulierungen ist es, einen Anteil von nachhaltigem Kohlenstoff im Polymer (Harz und Härter) ohne Füllstoffe > 30%, besser > 50% zu erzielen. Für die Einstufung in ein Zertifizierungssystem muss der Anteil an biobasiertem Kohlenstoff mindestens 20 % des Gesamtkohlenstoffs gemäß ASTM D6866 und ISO 16.620 betragen. Für die Klassifizierung werden berechnete (nicht gemessene) Werte in Abhängigkeit von den Beiträgen der Polymere und Füllstoffe in Tabelle 8 bis Tabelle 17 angegeben. Graphit und Ruß der ZBT-Mischung für die Compondmaterialien werden mit 0 % bio-Anteil bzw. mit 91 % berechnet, wenn Naturgraphit eingesetzt wird. Der Bioanteil im Gesamtkohlenstoff ist somit in den leitfähigen Formulierungen deutlich höher als in ungefüllten Formulierungen.

Die Referenzformulierung #18 aus den Vorprojekten [51] ist eine Bisphenol F-basierte 1K-Formulierung mit einer MCA-Mischung, die speziell für niedrige Aushärtungstemperatur angepasst ist. Der Klebstoff wird elektrisch leitfähig durch Zugabe von durch Zugabe von etwa 30 % einer Graphit-Ruß-Mischung. Laut DSC-Messung wird der Klebstoff bei 80°C nicht vollständig ausgehärtet, sondern zeigt eine Nachhärtung.

Die Aushärtung bei 120 °C führt zur vollständigen Aushärtung und einer hohen Glasübergangstemperatur.

Da eine Aushärtung bei 120°C für das neue bio-PE nicht in Frage kommt, sollen die in diesen Untersuchungen zu bewertenden Formulierungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen von < 100°C vollständig ausgehärtet sein.

Die Applikationsfähigkeit per Walzenauftrag oder Stempeln ist ein weiteres Erfolgskriterium.

1.5.7 Vorbehandlung

Alle Proben wurden vor der Vorbehandlung mit 2-Propanol entfettet. Danach erfolgte die Vorbehandlung mittels ARCOJET 1.1A“ der Firma arcotec Oberflächentechnik GmbH, Mönsheim.

1.5.8 Prüfeinrichtung für quasistatische Zug- und Schubversuche

Die Durchführung der quasistatischen Zug-, Zug-Scher- und Schälversuche erfolgte am IFS/ Aachen mittels Lloyd EasyTest EZ20 (Abbildung mit Temperierkammer, Abbildung 13).



Abbildung 13: Quasistatische Universalprüfmaschinen Lloyd EasyTest EZ20
(mit Temperierkammer)

Die Zugversuche der Substanzproben und die Zug-Scherversuche wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm / min bzw. 10mm/min bei 85°C und in einigen Fällen bei Raumtemperatur bzw. -40°C durchgeführt.

1.5.9 Analytik

1.5.9.1 *Kontaktwinkel und Oberflächenenergie*

Die Experimente wurden mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA30 (Dataphysics, GER) durchgeführt. Die Oberflächenenergie wurde mit der Sessile-Drop-Methode und je sieben Tropfen der Testflüssigkeiten Diiodmethan, Ethylenglykol und Wasser bestimmt. Die Auswertung erfolgte mit der Gerätesoftware nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK).

1.5.9.2 *Differentialthermoanalyse (DSC)*

Dieses Verfahren der thermischen Analyse dient der Messung von abgegebener oder aufgenommener Wärmemenge einer Probe bei Aufheizung, Abkühlung oder einem isothermen Prozess. Die Messungen wurden mit der Netzsch DSC214 Polyma durchgeführt. Zur Bestimmung des Glasübergangsbereichs der Klebstoffe wurde nach DIN EN ISO 11357-2 vorgegangen.

Für einzelne Proben wurde das Verhalten unter Temperatur- und Sauerstoffeinfluss bestimmt. Die Proben wurden dynamisch unter Stickstoff aufgeheizt und dann unter Sauerstoff isotherm 12 Stunden bei 85 °C bzw. eine Stunde bei 110 °C gehalten.

1.5.9.3 *Dynamisch-mechanischen Thermoanalyse (DMTA)*

Bei der dynamisch-mechanischen Thermoanalyse (DMTA), durchgeführt mit einem METTLER TOLEDO STARe System DMA/SDTA861e, werden die Klebstoffe einer periodischen Belastung im Schermodus unterzogen.

Das Modul wurde als Funktion der Temperatur gemessen und liefert Informationen über Phasenübergänge wie den Glasübergang. Die Klebstoffe wurden nach verschiedenen Aushärtungsbedingungen mit einer Frequenz von 1 Hz getestet.

1.5.9.4 *Rheologie*

Zur Messung der Viskosität und zur Abschätzung der Lagerstabilität wurden rheologische Messungen durchgeführt. Hierzu wurde ein Bohlin CSR10 Rheometer (rotatorische Messung) eingesetzt, Abbildung 14.

Die Viskositätsmessung am Bohlin erfolgten mit einer 20 mm Kegel-Platte-Geometrie bei 150 µm Spalt.



Abbildung 14: Rheometer Bohlin CRS10

Mit einem Malvern Kinexus Rheometer wurden für den 1K Klebstoff des Design Freeze #BZ100 die thixotropen Eigenschaften mittels ORO-Test (Oszillation-Rotation-Oszillation) untersucht.

1.5.10 Wasserstoff-Permeationsmessung

Die Wasserstoffpermeation wird am ZBT an einem eigens dafür entwickelten Messgerät bestimmt. Im Gegensatz zu verbreiteten Permeationsmessverfahren wird nicht per Druckabfall- oder Durchflussmessung die Permeationsrate bestimmt, sondern der durch eine Probe permeierte Wasserstoff mit einem Analysegerät (zunächst Sensistor H2000 mit Analysegerät AP33, aktuell Sensistor Sentrac mit AP29eco, alle von Inficon) quantifiziert. Der Aufbau entspricht Abbildung 15. Eine Probe wird beidseitig zwischen der Wasserstoff- und der Messkammer eingespannt und auf beiden Seiten jeweils mit O-Ringen nach außen abgedichtet. Die Wasserstoffkammer wird mit 100 % Wasserstoff mit einem Überdruck von 100 mbar bis 6 bar, in der Regel 1 bar befüllt, die Ventile geschlossen und der Druck kontinuierlich überwacht. Die Messkammer wird mit gereinigter Luft gespült und zum Start einer Einzelmessung die Ventile geschlossen. Nach Standardmesszeiten von 1, 10, 60 Minuten, ggfs. 2, 4, 8 Stunden werden jeweils die Ventile der Messkammer geöffnet, eine Probe entnommen, analysiert und die Kammer wieder gespült. Da das Analysegerät auf 10 PPM Wasserstoff in Luft kalibriert ist und eine hohe Genauigkeit nur zwischen 5 und 15 PPM gegeben ist, werden die Messkammergröße und die Messzeiten entsprechend angepasst. Bei sehr hohen Messwerten

wird auf eine größere Kammer gewechselt. Sobald bei einer der o. a. Messzeiten ein Messwert aufgenommen werden kann wird die nächste Messzeit so angepasst, dass möglichst 10 PPM erreicht werden. Ziel ist es, für eine Probe mindestens 5 Messwerte zwischen 5 und 15 PPM zu erhalten, die nicht mehr als 20 % voneinander abweichen. Wenn die Permeationsraten über die Zeit weiter ansteigen, ist noch keine stabile Permeation erreicht und es müssen mehr Messwerte aufgenommen werden. Auf Erfahrungswerten beruhend ist ein Material bis 3 mm Dicke brennstoffzellengeeignet, wenn nach einer Stunde kein Wert ermittelt werden kann. Längere Messzeiten dienen dann nur der Generierung von wissenschaftlich verwendbaren Messwerten.

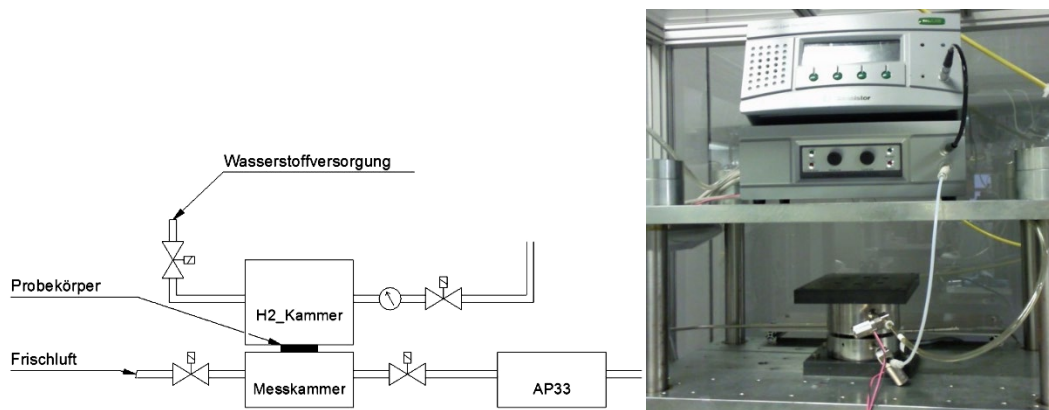


Abbildung 15: Schematischer und realer Aufbau der Wasserstoffpermeationsmessung am ZBT

Aus der gemessenen Konzentration, dem Volumen der Messkammer und der Messzeit wird die absolute Leckrate in $\text{mbar} \cdot \text{l/s}$ bestimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit wird diese Einheit umgerechnet in cm^3/s (flächen- und partialdruckspezifisch) und in $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (zusätzlich dickenspezifisch).

Bei den Proben handelt es sich entweder um Vollmaterial wie Compound- oder ausgehärtete Klebstoffmünzen oder um geklebte Proben, bei denen neben dem Klebstoff auch die Adhäsion eine Rolle spielt, Abbildung 16. Bei den geklebten Proben gibt es neben dem Pfad entlang der Klebung noch drei weitere mögliche Permeationspfade. Erstens durch die große Münzprobe, zweitens durch die kleine Münzprobe und drittens durch den Klebstoff. Idealerweise wird von allen eingesetzten Proben vorher eine Referenzmessung durchgeführt.

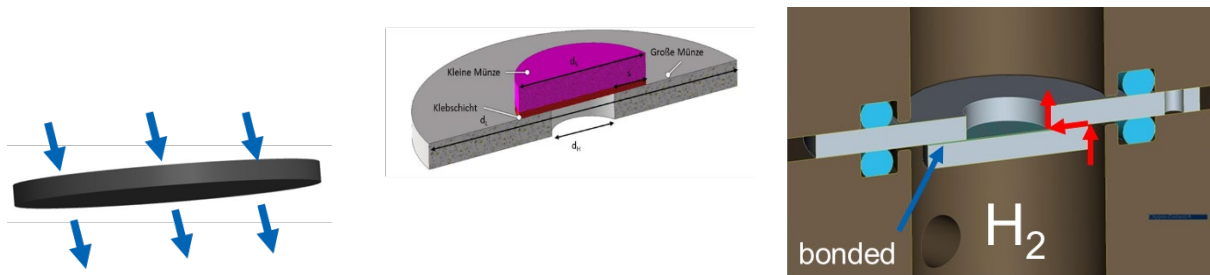


Abbildung 16: Links: Permeationspfad durch Bulkmaterial, Mitte: Schnittdarstellung geklebte Münzprobe, Rechts: Permeationspfad durch geklebte Münzprobe

1.5.11 Elektrische Leitfähigkeit

Die Ermittlung der druckabhängigen elektrischen Widerstände erfolgt an einer am ZBT aufgebauten Widerstands-Messapparatur, Abbildung 17, die aus dem Förderprojekt *BePPeI* (Verbundvorhaben NIP II – BePPeI – Bipolarplatten für Brennstoffzellen und Elektrolyseure 03B11002B / 03B11002B2 01.04.2017 – 31.03.2020, Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, über NOW)) entstanden ist. Die zu charakterisierende Probe wird zwischen zwei Gasdiffusionslagen (GDL) eingespannt. Die elektrische Flächenkontaktierung erfolgt durch die GDL. Die Messung wird in der Regel bei vier, bei diesem Vorhaben bei 10 verschiedenen Anpressdrücken (0,6; 1; 2; 3; 4; 5; 10; 15; 20; 30 bar) durchgeführt, um neben den zellrealistischen Anpressdrücken zwischen 10 und 20 bar auch sehr niedrige Drücke zu erfassen, die für den angestrebten Betrieb und die Beurteilung von Klebungen relevant sind. Zu jedem Messpunkt werden vier verschiedene Ströme (0,5 A; 1,0 A; 1,5 A; 2,0 A) durch die Probe geleitet und die dafür notwendige Spannung aufgezeichnet. Über das Ohm'sche Gesetz wird der Gesamtwiderstand der Probe ermittelt. Nach Abzug der ebenfalls vermessenen intrinsischen Widerstände und den Widerständen der GDL ergibt sich daraus der Durchgangswiderstand der Probe. Der Durchgangswiderstand setzt sich aus dem Bulkwiderstand der Probe und zweimal dem Kontaktwiderstand zwischen Probe und GDL zusammen. Der Bulkwiderstand der Probe ist abhängig von der Dicke der Probe bzw. bei assemblierten Proben zusätzlich von dem internen Kontaktwiderstand zueinander, wobei der Kontaktwiderstand sich hauptsächlich auf die Oberflächeneigenschaften der Probe zurückführen lässt. Um belastbare Messwerte zu generieren, wurden für jede

Klebung mindestens drei identisch hergestellte Probekörper vermessen und die Werte gemittelt.

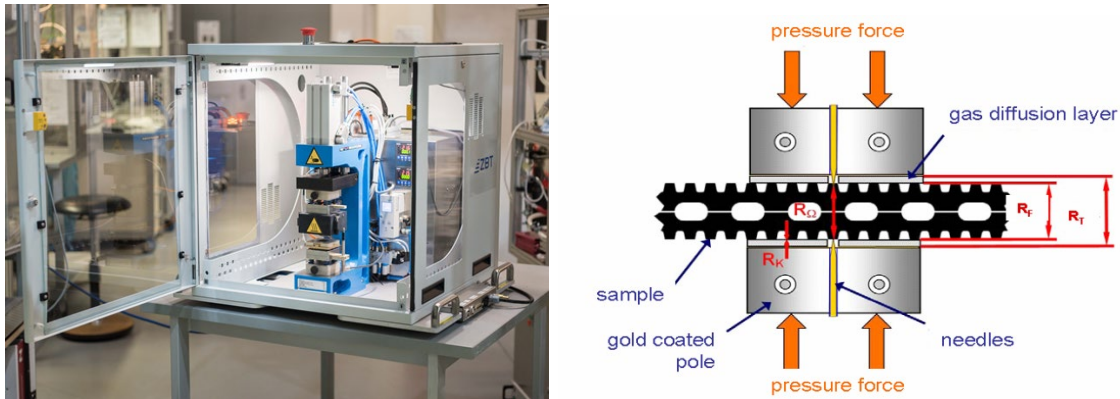


Abbildung 17: BePPel Widerstandsteststand (links) und Messprinzip (rechts)

Die zu vermessenden Proben werden zunächst präpariert, um die Leitfähigkeit zu erhöhen bzw. den Kontaktwiderstand zu verringern. Dabei wird die oberste Polymer-schicht der spritzgegossenen Probekörper mittels Schleifen abgetragen.

2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

2.1 Vorgehen

Im Rahmen des Projektes erfolgte die Entwicklung von geeigneten Klebstoffen so, dass Aushärteverhalten, Applikationsfähigkeit und bio-Anteil im Fokus standen.

Die formulierten Klebstoffe wurden daher bei Temperaturen unter 100 °C ausgehärtet, vorzugsweise 80 °C, um eine temperaturbedingte Verformung der Komponenten zu vermeiden. Einzelne Formulierungen, die auch auf PA zum Einsatz kommen können, wurden bis 140 °C ausgehärtet. Um eine vollständige Aushärtung zu erreichen, wird zunächst eine Aushärtezeit von 24 h gewählt.

Die Klebversuche erfolgten zunächst auf dem Standardmaterial (PP, nicht-bio), bis die Materialien Bio-PE und Bio-PA zur Verfügung standen. Weiterhin wurde Kupfer, PC und am Ende auch PCR-PP betrachtet. Die Eignung des Klebstoffs wird in einem Zug-Scherversuch bei 85 °C bestimmt. Bei dieser Temperatur muss eine ausreichende Haftung an der Oberfläche gegeben sein.

Außerdem werden aus den Klebstoffen Zugproben hergestellt, die in verschiedenen Alterungsszenarien gealtert werden, die die Brennstoffzellenumgebung simulieren. Auch hier werden die Proben bei 85 °C getestet, um die resultierende Festigkeit bei der maximalen Betriebstemperatur der Brennstoffzelle zu bewerten.

Die Ergebnisse zur elektrischen Leitfähigkeit wurden an Proben durchgeführt, bei denen zwei Compoundproben aneinandergeklebt wurden, um die elektrische Leitfähigkeit der kühlseitigen Klebung zu beurteilen. Zusätzlich wurden geklebte Proben bestehend aus dem Sandwich Compoundplatte-GDL-Compoundplatte vermessen, um die Eignung der Klebungen auf der aktiven Seite zu beurteilen.

Für die Vermessung der Wasserstoffundurchlässigkeit wurden ausgelagerte und nicht ausgelagerte, geklebte Münzproben verwendet und als Referenz die Compoundsubstrate vermessen.

2.2 AP 1: Recherche verfügbarer Rohstoffe und Abgleich mit erstelltem Lastenheft (IFS)

Zu Projektbeginn wurde eine umfangreiche Recherche zu verfügbaren biobasierten Klebstoffen auf Epoxidharzbasis und zu für die Formulierung geeigneten Rohstoffen durchgeführt.

Zentrale Vorgaben durch das unter den Projekten abgestimmte Lastenheft sind:

- Temperaturbeständigkeit von 60-85 °C über Wochen/ Monate
- Min. Umgebungstemperatur -40 °C
- Medienfeuchte: kondensierende Feuchte, über Tage/ Wochen, abgeschaltet
- elektr. Leitfähigkeit (BPP, geklebt) <70 mΩcm²
- Applikationsverfahren: Walzen, Dispensen
- Laufleistung >500 h

Im Folgenden sind die zentralen Ergebnisse aus diesen Recherchen sowie die Diskussion mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses zusammengefasst.

2.2.1 Kommerzielle biobasierte Klebstoffe auf Epoxidharzbasis

Kommerzielle Klebstoffe konnten vom Unternehmen LivingRconcept, Barcelona (E), zur Verfügung gestellt werden. Des Weiteren wurde ein Laminierharz von Sika Deutschland GmbH beigestellt.

Tabelle 2: Beigestellte kommerzielle Klebstoffe/ Laminierharze

Unternehmen	Produkt	Bio-Anteil in %	Mischungsverhältnis	Topfzeit in min	Aushärtung
LivingConcept	Polar Bear	19	100:46	25	15min@85°C
	Leopard	k.A.	1:1	3	24h@RT
	Beluga Whale fast	19	100:35	20-40	4h@60°C + 6h@80°C
	Beluga Whale extra slow	19	100:35	600-750	4h@60°C + 6h@80°C

Sika Deutsch- land GmbH	Sika Biresin CR75/ CH75-1	19	100:40	28	16h@23°C 16h@80°C	+
------------------------------------	------------------------------	----	--------	----	----------------------	---

Zur Verfügung gestellten Materialien finden sich in der Liste der Formulierungen im Arbeitspaket 2.

2.2.2 Rohstoffe für die Formulierung von biobasierten Klebstoffen auf Epoxidharzbasis

Nachfolgend in Tabelle 3 bis Tabelle 7 beige stellte Rohstoffe wurden in den Formulierungen genutzt. Nicht genutzte beige stellte Materialien sind nicht aufgeführt.

Tabelle 3: Beige stellte Rohstoffe für die eigenen Formulierungen – Harze und Weichmacher

Unternehmen	Kategorie	Produkt	Bio-Anteil in %	Viskosität in mPa*s (TDS)	EEW / HAEW in g/Eq	Bemerkung - Chemische Basis - Eigene Messungen
Hexion NL	Epoxidharz	Epikote 862	0	2.500-4.500	166-177	Referenz Bisphenol F <i>4.000 mPas bei 100/s, 23°C</i>
Leuna Harze	Epoxidharz	Epilox A 19-00G	28	9.000-13.000	182-192	Bisphenol A
Leuna Harze	Epoxidharz	Epilox F 17-00G	30	2.500-4.500	165-173	Bisphenol F
Hobum Oleochemicals	Epoxidharz	LV16277	44			<i>2.860 mPas bei 100/s, 23°C</i>
Hobum Oleochemicals	Weichmacher	Merginat ELO	100	700 – 1.300	188	Epoxidiertes Leinsamenöl <i>830 mPas bei 100/s, 23°C</i>
Hobum Oleochemicals	Weichmacher	ELO 4500	100		235	Vorpolymerisiertes ELO
Hobum Oleochemicals	Weichmacher	ELO 30000	100		296	Vorpolymerisiertes ELO
Hobum Oleochemicals	Weichmacher	ELO 40000	100		301	Vorpolymerisiertes ELO

Tabelle 4: Beigestellte Rohstoffe für die eigenen Formulierungen – Elastifizierer und Reaktivverdünner

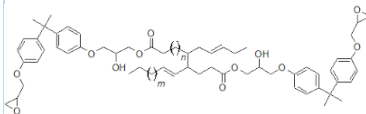
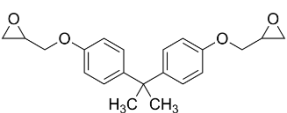
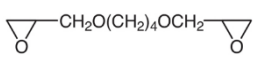
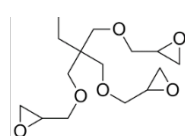
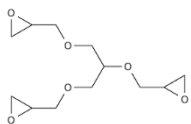
Unternehmen	Kategorie	Produkt	Bio-Anteil in %	Viskosität in mPa*s (TDS)	EEW / HAEW in g/Eq	Bemerkung z.B. - Chemische Basis - Eigene Messungen
Struktol	Elastifizierer	Polycavit 3632	40	4.700	600	Bisphenol A, mod. Dimerfettsäure C18 ungesättigt (DEGBA) CAS 67989-52-0  CAS 1675-54-3 
Struktol	Elastifizierer	Polycavit 3530	0	2.500	460	Bisphenol A, Polyurethan-Prepolymer, abgemischt mit Epoxidharz
ipox chemicals GmbH	Reaktivverdünner	Ipox RD3	0	12-22	130-145	CAS 2425-79-8 
ipox chemicals GmbH	Reaktivverdünner	Ipox RD20		120-180	140-150	CAS 30499-70-8 
ipox chemicals GmbH	Reaktivverdünner	Ipox CL12		160-200	140-150	CAS 90529-77-4 

Tabelle 5: Beigestellte Rohstoffe für die eigenen Formulierungen – Härter

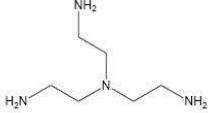
Unternehmen	Kategorie	Produkt	Bio-Anteil in %	Viskosität in mPa*s (TDS)	EEW / HAEW in g/Eq	Bemerkung z.B. - Chemische Basis - Eigene Messungen
Croda/Cargill	Härter (2K)	Priamin 1071 LQ	100	200-600	140 180-200	Dimerdiamin
Croda/Cargill	Härter (2K)	Priamin 1074 LQ	100	200	202-212	Dimerdiamin
Croda/Cargill	Härter (2K)	Priamin 1075 LQ	100	210	200-210	Dimerdiamin
Hobum Oleochemicals	Härter (2K)	Merginamid LV15877	60			Polyaminoamide CAS 90640-67-8  30.030 mPas mit 100/s bei 23°C
Hobum Oleochemicals	Härter (1K)	Admerginsäureanhydrid ADA	81		189	Octadecadiensäure, Verbindung mit Bernsteinsäureanhydrid (1:1) 33.100 mPas mit 1/s bei 23°C
Duroplast GmbH	Härter (1K)	Epodur D702	0	Fest		Dicyandiamid (DICY)
Alzchem	Härter (1K)	Dyhard MCA10	0	Fest	182-192/100	Härter-/ Beschleunigmischung

Tabelle 6: Beigestellte Rohstoffe für die eigenen Formulierungen – Beschleuniger, Verzögerer, Rheologieadditive

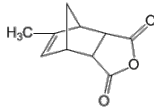
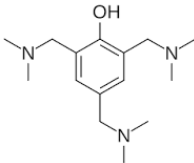
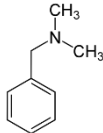
Unternehmen	Kategorie	Produkt	Bio-Anteil in %	Bemerkung
Sigma Aldrich	Beschleuniger	Methyl-5-norbonen-2,3-dicarboxyanhydrid	0	CAS 25134-21-8 
Merck	Beschleuniger	2,4,6 Tris-(dimethylaminomethyl)phenol, DMP-30	0	CAS 90-72-2 
Duroplast GmbH	Beschleuniger	Epodur P750	0	Benzyl dimethylamin (BDMA) 103-83-3 
Alzchem	Verzögerer	Dyhard LA1		
BYK Chemie GmbH	Rheologieadditiv	Rheobyk R606	81	Polyhydroxycarbonsäureester 5-15 % Additiv auf pyrogene Kieselsäure
Evonik	Rheologieadditiv	Aerosil R202	0	Mit PDMS nachbehandelte pyrogene Kieselsäure
Evonik	Rheologieadditiv	Aerosil 200	0	hydrophile pyrogene Kieselsäure

Tabelle 7: Beigestellte Rohstoffe für die eigenen Formulierungen – elektrisch leitfähige Partikel

Unternehmen	Kategorie	Produkt	Bio-Anteil in %	Bemerkung
ZBT GmbH	Leitfähige Füllstoffe	G+R ZBT	~91	Standardmischung (Compound) aus Naturgraphit und synthetischem Leitruss
	Leitfähige Füllstoffe	TiN 0-32µm	0	
XG Science (USA)	Leitfähige Füllstoffe	Graphene GNP M-25	0	Nanoplättchen, 25µm
Covestro	Leitfähige Füllstoffe	CN Baytubes C-150P	0	multi-wall carbon nanotubes

2.3 AP 2: Formulierung & Charakterisierung von biobasierten Klebstoffen mit unterschiedlichen Anforderungsprofilen inkl. Optimierungsschritten (IFS)

Die durchgeführten Formulierungen sowie die Auswertungen von Reaktivität und Glasübergang und biobasiertem Anteil finden sich in der Liste der Formulierungen in den nachfolgenden Tabellen.

Es wurden sowohl 1K- als auch 2K-Formulierungen untersucht.

2.3.1 Kommerzielle, anteilig biobasierter Klebstoffe

2.3.1.1 2K-Klebstoffe von R*Concept

Die Ergebnisse der 2K-Klebstoffe von R*Concept sowie die leitfähigen Weiterformulierungen sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Formulierungen auf Basis kommerzieller anteilig biobasierter Klebstoffe – R*Concept

Formulierung		#BZ36	#BZ8	#BZ14	#BZ15		#BZ9	#BZ13	#BZ17	
%-bio laut Hersteller	19,0					19,0				19,0
%-bio auf Gesamt-KS			11,9	11,3	10,4		10,6	11,2	8,8	
0%-bio aus G+R										
%-bio auf Gesamt-KS			46,0	48,3	51,5		50,8	48,4	57,9	
91%-bio aus G+R										
kommerzieller Klebstoff	Polar Bear	Polar Bear	Polar Bear	Polar Bear	Polar Bear	Beluga Whale extra slow	Beluga Whale extra slow	Beluga Whale extra slow	Beluga Whale extra slow	Beluga Whale fast
Anteil in g		14,6	14,6	14,6	14,6		13,5	20,3	15,4	
G+R ZBT in g			8,8	10,0	12,0		10,7	14,0	18,1	
Aushärtung		30min@85°C	30min@85°C	30min@85°C	30min@85°C		8h@100°C	8h@100°C	8h@100°C	
Nachreaktion in DSC			>90°C; 7,5J/g	>100°C; 6J/g	n.a.		keine	keine	keine	
T _g ^{DSC, 1.+2. Heizlauf} in °C	87		70, 91	59+79, 87	n.a.	50	77, 87	69, 86	74, 86 ^{DSC} , 80 ^{DMA}	90
ZSP @ T ⁱⁿ °C (Al-Al) in MPa	8,27 ⁸⁰					12,66 ⁸⁰				10,18 ⁸⁰
ZSP @ T ⁱⁿ °C (Al-ZBT) in MPa	5,27 ⁸⁰		3,43 ⁸⁵	3,88 ⁸⁵		3,64 ⁸⁰	3,27 ⁸⁵	2,3 ⁸⁵		5,17 ⁸⁰
ZSP @ T ⁱⁿ °C (ZBT-ZBT) in MPa	3,56 ⁸⁵				2,75 ⁸⁵				1,71 ⁸⁵	
OIT (12h@85°C, 1h@110°C)	✓					✓				✓

Die Aushärtung erfolgte nach Angabe im Datenblatt. Die Klebstoffe haben nicht-leitfähig einen bio-Anteil von 19 %, leitfähig ausgerüstet unter Annahme von 0 %-bio-C durch die ZBT-Mischung reduziert sich der bio-C-Anteil im Gesamtklebstoff, erhöht sich jedoch auch bei der Annahme von 91 %-bio-C massiv.

Es konnten erste Erkenntnisse zur Formulierung und zum Adhäsionsverhalten festgestellt werden, wie in AP 3 beschrieben. Da die Klebstoffe jedoch rheologisch bereits voreingestellt sind, wurde im Folgenden bei den kommerziellen Systemen primär auf das CR75/ CH75 fokussiert mit vergleichbarem bio-Anteil, da dies ungefüllt und damit gut rheologisch anzupassen ist. Weiterhin ist es in größeren Mengen verfügbar und kann auch für andere Formulierungen sowie zum Abdichten genutzt werden.

2.3.1.2 2K-Laminierharz CR75/CH75 von Sika Deutschland GmbH

Das Laminierharz CR75 wurde mit dem Härter CH75 als 2K-System formuliert. Dabei wurden für die rheologische Einstellung der nichtleitfähigen Variante Aerosil in Kombination mit einem Additiv eingesetzt. Für die leitfähige Variante wurden die ZBT-Graphit+Ruß-Mischung (ZBT G+R) oder TiN Partikel einformuliert. Die hergestellten Mischungen und einige Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Formulierungen auf Basis kommerzieller anteilig biobasierter Klebstoffe - Sika

Formulierung	#BZ12	#BZ25	#BZ37	#BZ63	#BZ72	#BZ73	#BZ74	#BZ75	#BZ76	#BZ131
%-bio auf Harzanteil	19,0	19,0	19	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0
%-bio auf Gesamt-KS 0%-bio aus G+R		8,6	8,6	18,3	12,1	10,1	11,9	13	11,3	18,7
%-bio auf Gesamt-KS 91%-bio aus G+R		57,9	57,1		45,2	50,8	43,7	34	41,6	
Epoxidharze										
Epikote 862										
Epilox A 19-00G										
Epilox F 17-00G										
LV16277										
Sika CR75	10,0	7,5	5	5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	5
Härter										
Dyhard MCA 10										
Priamin 1071										
Priamin 1074										
Priamin 1075										
LV15877										
Sika CH75	4,0	3	2	2	1	1	1	1	1	2
Epodur D702										
Admerginsäureanhydrid										
Rheologieadditiv										
Aerosil R 202										
Aerosil 200		0,4	0,4	0,4		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Rheobyk R606		0,04	0,04	0,04		0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Leitfähige Füllstoffe										
G+R ZBT		13	8,5		2	3	2	1,2	2	
Graphene GNP M-25										
CN Baytubes C-150P										
TiN 0-32								0,3	0,3	
CN+GNP 1:1										
CN+GNP 0,75:1,25										
Aushärtung	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@RT+ 24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C
Nachreaktion in DSC	keine		keine							
T _g ^{DSC, 1.+2. Heizlauf} in °C	71, 105		62, 109 ^{DSC} , 76 ^{DMA}							
ZSP @ T ^{in °C} (AI-ZBT) in MPa										
ZSP @ T ^{in °C} (ZBT-ZBT) in MPa		DF - 1,3 ⁸⁵								

Das Laminierharz hat einen bio-C-Anteil von 19 %, analog zu den Klebstoffsystemen oben. Aufgrund der Performance in der ersten Projekthälfte wurde in einem ersten Dauerlauftest der Klebstoff #BZ37 als geeignetes Klebstoffsystem ausgewählt und zeigte eine gute Performance.

2.3.2 Eigene Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe

Im Folgenden werden die Formulierungen mit den zur Verfügung gestellten Rohstoffen vorgestellt. Mögliche zielführende Formulierungen werden in den Ergebnissen der Zugprüfungen und der Zug-Scher-Versuche inklusive der Alterungsversuche dargestellt.

Die Aushärtung wurde für alle Formulierungen, wenn nicht anders angegeben, bei 80 °C für 24 h durchgeführt, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Dies wurde anhand von DSC-Messungen überprüft. Klebstoffe, die eine deutliche Nachreaktion zeigten, wurden in der Regel nicht weiterverfolgt. Ausnahmen waren Systeme, die für temperaturstabilere Materialien geprüft wurden, hier wurden auch höhere Aushärtetemperaturen überprüft.

Die Formulierungen wurden anhand von Substanzproben untersucht.

Die in der DSC-OIT untersuchten Substanzproben zeigten keinen Einfluss durch den Sauerstoff über 12 h bei 110 °C.

Als erste zielführende Formulierungen vorlagen wurde deutlich, dass die Applikationsfähigkeit per Walzenauftrag einen hohen Stellenwert besitzt. Diese wurde dann zum Ausschlusskriterium. Dies galt sowohl für nicht-leitfähige, aber besonders auch für leitfähig formulierte Klebstoffe.

2.3.2.1 Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe, Basisharz nicht-biobasiert, mit und ohne Elastifizierer

Zu Projektbeginn stand noch kein geeignetes Basisharz mit biobasiertem Anteil zur Verfügung. Diese wurden erst im späteren Verlauf des Projektes beigelegt.

Aus diesem Grund starteten die Formulierungen auf Basis des Bisphenol F basierten Systems Epikote 862, auf dem auch die Referenz #18 [51] beruht.

Die ersten Ergebnisse sind hierzu in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe – Epikote 862 als Basisharz, 1K und 2K, mit und ohne Weichmacher/ Elastifizierer

Formulierung	#18 (Ref)	#BZ1	#BZ2	#BZ3	#BZ4	#BZ5	#BZ6	#BZ7	#BZ10	#BZ11	#BZ16	#BZ18	#BZ19	#BZ20	#BZ21	#BZ22	#BZ23	#BZ24	#BZ26	#BZ27	#BZ48
%-bio auf Gesamt-KS 0%-bio aus G+R	0,0	0,0	11,3	38,5	39,7	44,4	50,4	48,3	26,9	39,3	21,6	44,2	43,5	50,2	50,2	47,8	47,8	39,2	23,7	13,1	26,4
%-bio auf Gesamt-KS 91%-bio aus G+R	27,2										62,6								70,6	59,8	
Epoxidharze																					
Epikote 862	100,0	10,0	9,6		6,8	10,0		3,0	3,0	3,0	3,0	10	10			2,98	2,98	2,98	1,5	1,5	6,03
Epilox A 19-00G																					
Epilox F 17-00G																					
LV16277																					
Sika CR75																					
Weichmacher und Elastifizierer																					
Polycavit 3632			4,1	10,0	2,9		10,0	7,0	7,0	7,0	7,0			10	10	7,02	7,02	7,02	3,5	3,5	14,21
Polycavit 3530																					
ELO																					
ELO4500																					
ELO30000																					
ELO40000																					
Härter																					
Dyhard MCA 10	8,3	0,9	0,6	0,2					0,4	0,2	0,2							0,206		0,206	0,834
Priamin 1071					4,6	8,3	2,3	4,1		2,0	2,0								2,05		
Priamin 1074												7,94		2,25		3,95					
Priamin 1075													7,94		2,25		3,95	1,97			
LV15877																					
Sika CH75																					
Epodur D702																					
Admerginsäureanhydrid																					
Rheologieadditiv																					
Aerosil R 202	1,7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2				0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2				
Aerosil 200																					0,6
Rheobyk R606																					0,061
Leitfähige Füllstoffe																					
G+R ZBT	47,0										10,0								7,5	5,5	
Graphene GNP M-25																					
CN Baytubes C-150P																					
TIN 0-32																					
CN+GNP 1:1																					
CN+GNP 0,75:1,25																					
Aushärtung		24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	72h@80°C	72h@80°C	72h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C
Nachreaktion in DSC		>110°C; 37J/g	>150°C; 6J/g	keine	keine	keine	keine	keine	>240°C; 0,9J/g	keine											keine
T _g ^{DSC} 1 + 2 Heizlauf in °C	124	100, 115	95, 97	39, 36	50, 50	53, 53	23, 25	33, 32	46, 61 ^{DSC} / 71 ^{DMA}	44, 44	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	53+70?, 60
ZSP @ T _{in} ^{°C} (Al-ZBT) in MPa		3 ⁸⁰	3,1 ⁸⁰	0,43 ⁸⁰	0,8 ⁸⁰	0,64 ⁸⁰	0,54 ⁸⁰	0,32 ⁸⁵	3,08 ⁸⁵	1,96 ⁸⁵	1,96 ⁸⁵	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			
ZSP @ T _{in} ^{°C} (ZBT-ZBT) in MPa						AF - 1,35 ⁸⁵	AF - 1,38 ⁸⁵	AF - 1,64 ⁸⁵	CF - 2,48 ⁸⁵	AF - 1,65 ⁸⁵	AF - 1,65 ⁸⁵										
ZSP @ T _{in} ^{°C} (PC-PC) in MPa										AF - 1,93 ⁸⁵	AF - 1,37 ⁸⁵	AF - 1,13 ⁸⁵	AF - 1,58 ⁸⁵	AF - 1,3 ⁸⁵	AF - 1,14 ⁸⁵	AF - 1,19 ⁸⁵	AF - 1,42 ⁸⁵				
OIT (12h@85°C, 1h@110°C)									✓												

Aufgrund der Ergebnisse früherer Projekte sollten neue Formulierungen neben den Anforderungen des Lastenheftes auch etwas elastischer formuliert sein, um Spannungen auszugleichen. Daher war es von Vorteil, dass gerade die Elastifizierer und Weichmacher oftmals dem Bereich der epoxidierten Pflanzöle zuzurechnen sind und daher hohe Anteile an bio-C mitbringen.

Während die Referenz #18 bei der niedrigen Aushärtetemperatur von 80 °C nicht vollständig ausreagiert ist (besser 120 °C, dann $T_g > 115$ °C) und vom T_g her um 100-115 °C liegt, wird durch den Elastifizierer der T_g deutlich erniedrigt. Nur die Formulierung #BZ2 liegt knapp unter 100 °C (der bio-Anteil ist jedoch nur um 10 %), alle übrigen Formulierungen liegen <60 °C und damit im Anwendungsbereich. Von der Performance auf Compoundmaterial (nicht-bio PP) her schneidet #BZ10 (1K) am besten ab mit einem bio-Anteil von knapp 27 %. Hier versagt das Compoundmaterial kohäsiv. Im Zug-Scher-Versuch sind für solche Materialien Werte um 2-3 MPa bei einer Prüftemperatur von 85 °C kaum zu überschreiten, daher wird das Erreichen solcher Werte als ausreichend betrachtet. Dabei wird die oberste Lage des hochgefüllten Substrates abgerissen, was aufgrund der Farbe und Struktur schwer erkennbar ist.

Die 2K Formulierungen mit Priaminen als Vernetzer, die den bio-C-Anteil stark heraufsetzen, zeigen Schwächen in der Kohäsion und Adhäsion; Ergebnisse sind in den nächsten Arbeitspaketen gezeigt. Im späteren Verlauf des Projektes konnte das Basisharz durch ein teilweise nachhaltiges System (smart drop in) ersetzt werden. Für Priamin 1071 wurden damit weitere 2K Formulierungen durchgeführt, Tabelle 11.

In den nächsten Arbeitspaketen wird besonders #BZ122 bei Alterungsuntersuchungen und Klebungen betrachtet. Das System zeigt eine gute Beständigkeit, ist aber für die manuelle Verarbeitung in diesem Projekt zu schnell.

Tabelle 11: Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe – 2K mit Priamin 1071 und *smart drop* in Basisharz

Formulierung	#BZ122	#BZ123	#BZ124	#BZ125	#BZ128	#BZ134	#BZ135	#BZ136	#BZ139
%-bio auf Gesamt-KS 0%-bio aus G+R	42,1			36,7					
%-bio auf Gesamt-KS 91%-bio aus G+R	61,8			73,6					
Epoxidharze									
Epikote 862									
Epilox A 19-00G	1,6	3,67	2,14			1,6	1,48	1,48	1,6
Epilox F 17-00G				2	1,5				
LV16277									
Sika CR75									
Weichmacher und Elastifizierer									
Polycavit 3632	3,5	1,47			3,5	3,5	1,6	1,6	3,5
Polycavit 3530									
ELO									
ELO4500									
ELO30000									
ELO40000									
Härter									
Dyhard MCA 10									
Priamin 1071	2,05	2,29	1,66	1,66	2,05	2,05	1,5	1,5	2,05
Priamin 1074									
Priamin 1075									
LV15877									
Sika CH75									
Epodur D702									
Admerginsäureanhydrid									
Rheologieadditiv									
Aerosil R 202	0,1	0,1			0,1		0,1		0,1
Aerosil 200						0,1		0,1	
Rheobyk R606						0,01		0,01	
Leitfähige Füllstoffe									
G+R ZBT	2	2	2,5	2,5	2	2	2	2	
Graphene GNP M-25									
CN Baytubes C-150P									
TIN 0-32									
CN+GNP 1:1									
CN+GNP 0,75:1,25									
Aushärtung	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	Rheologie	24h 80°C	Rheologie	24h@80°C
Nachreaktion in DSC	keine	keine	keine	keine	keine		keine		
T _g ^{DSC, 1.+2.Heizlauf} in °C	32, 34	41, 43	45, 52	40+246, 42+242	30+243, 30+243		40+238, 42+242		
Walzenapplikationsfähigkeit	gut+	gut/nass	gut++	gut+++	gut++				gut+

2.3.2.2 Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe, 2K Laminierharz von Hobum Oleochemicals

Das Laminierharz von Hobum aus Bisphenol A Harz LV16277 mit Härter Merginamid LV 15877 werden an dieser Stelle nicht als kommerzielles System betrachtet, sondern als separater Harz und Härter, da vor allem das Basisharz auch in anderen Formulierungen verwendet wird. Als 2:1 System enthält die Mischung knapp 50 % bio-C-Anteil, Tabelle 12.

Die Versuche zur Aushärtung zeigen, dass mindestens 80 °C, besser 100 °C zur vollständigen Umsetzung notwendig sind. Dann wird auch ein Tg von über 95 °C erzielt. Die leitfähig formulierte Variante #BZ33 erreicht nahezu die Zielvorgabe für den elektrischen Widerstand.

Tabelle 12: Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe – Harz/ Härter System (Hobum)

Formulierung	#BZ28	#BZ28	#BZ28	#BZ33	#BZ71	#BZ132	#BZ133	#BZ145	#BZ146
%-bio auf Gesamt-KS <i>0%-bio aus G+R</i>	48,8	48,8	48,8	24,7	32,9	47,9	32,3	24,4	29,1
%-bio auf Gesamt-KS <i>91%-bio aus G+R</i>				70,2	63,2		61,9	69,2	64,7
Epoxidharze									
Epikote 862									
Epilox A 19-00G									
Epilox F 17-00G									
LV16277	7	7	7	14	2	4	4	2	2
Sika CR75									
Härter									
Dyhard MCA 10									
Priamin 1071									
Priamin 1074									
Priamin 1075									
LV15877	3	3	3	7	1	2	2	1	1
Sika CH75									
Epodur D702									
Admerginsäureanhydrid									
Rheologieadditiv									
Aerosil R 202									
Aerosil 200						0,2	0,2	0,1	0,1
Rheobyk R606						0,02	0,02	0,01	0,01
Leitfähige Füllstoffe									
G+R ZBT				21	1,5		3	3	2
Graphene GNP M-25									
CN Baytubes C-150P									
TIN 0-32									
CN+GNP 1:1									
CN+GNP 0,75:1,25									
Aushärtung	24h@80°C	72h@50°C	72h@RT	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C
Nachreaktion in DSC	keine	>120°C; 10J/g	>90°C; 28J/g	>60°C; 1J/g?					
$T_g^{DSC, 1.+2. Hei\lambda u\text{f}}$ in °C	58+96, 96	69, 87	55, 88	?, 95°C					
ZSP @ $T^{in °C}$ (AI-ZBT) in MPa									
ZSP @ $T^{in °C}$ (ZBT-ZBT) in MPa				DF - 1,2 ⁸⁵					
ZSP @ $T^{in °C}$ (PC-PC) in MPa									
OIT (12h@85°C, 1h@110°C)									
Walzenapplikationsfähigkeit									gut++
Widerstand in mΩcm ²				72					

Die nicht leitfähige Variante #BZ28, ausgehärtet bei 100 °C, war eine der möglichen Formulierungen im späteren Design Freeze. Gleiches gilt für die leitfähige Variante #BZ133, die neben einigen anderen Formulierungen noch durch Hilfsmittel in der Rheologie angepasst werden musste, dann jedoch eine hervorragende Applikationsfähigkeit hatte in #BZ145 und #BZ146. Letztlich konnte das System nur bei einigen der Dauerlauftests mit geprüft werden, da die Topfzeit von weniger als 30 min für den derzeit noch stark manuell geprägten Zusammenbau der Stacks zu kurz war.

2.3.2.3 Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe, Systeme mit sehr hohem bio-C-Anteil (ELO/ADA)

In Tabelle 13 sind Beispiele für Formulierungen aufgezeigt, deren bio-C- Anteil nicht leitfähig bzw. mit Naturgraphit bei >90 % und leitfähig bei um 50 % im Fall von nicht-nachhaltigem Graphit liegen. Basis der Formulierungen sind epoxidierte Leinsamenöle (ELO und ELO-ADA-Gemische), die mit Admerginsäureanhydrid gehärtet werden. Die resultierenden Glasübergangstemperaturen liegen unter der Raumtemperatur.

Um eine fast vollständige Aushärtung erreichen zu können, sind Temperaturen von >100 bis 150 °C notwendig. Diese Härtung ist nur für temperaturstabile thermoplastische Substrate denkbar.

Mechanisch sind die Klebstoffe für die Anwendung nicht ausreichend. Die im Projekt später entwickelten Formulierungen versagen bei Spannungen um 1 MPa bei 85 °C Prüftemperatur im ungealterten Zustand, was deutlich unter der Festigkeit des Compounds liegt.

Dieser Weg wurde daher trotz der hohen bio-Anteile nicht weiterverfolgt.

Tabelle 13: Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe – ELO/ ADA Systeme

Formulierung	#BZ29	#BZ29	#BZ30	#BZ30	#BZ31	#BZ31	#BZ32	#BZ32	#BZ34	#BZ35	#BZ52	#BZ53	#BZ55	#BZ56	#BZ58
%-bio auf Gesamt-KS <i>0%-bio aus G+R</i>	90,50	90,50	92,4	92,4	92,4	92,4	92,4	92,4	44,7	55,7	56,9	56,9	94,8	91,3	51
%-bio auf Gesamt-KS <i>91%-bio aus G+R</i>									85,7	91,8	89,4	89,4			91,2
Weichmacher und Elastifizierer															
Polycavit 3632															
Polycavit 3530															
ELO	5	5							10						
ELO4500			7,5	7,5											
ELO30000					7,5	7,5									
ELO40000							7,5	7,5		15	15	15	10	7,5	7,5
Reaktivverdünner															
ipox RD3															
ipox RD20															
ipox CL12															
Härter															
Dyhard MCA 10															
Priamin 1071															
Priamin 1074															
Priamin 1075															
LV15877															
Sika CH75															
Epodur D702															
Admerginsäureanhydrid	5	5	5	5	5	5	5	5	10	10	11	11	3,12	5	5
Beschleuniger/ Verzögerer															
DMP-30												1	0,1	0,15	0,15
Methyl-5-norbornen-2- dicarbonsäureanhydrid											1				
Epodur P750															
DyhardLA1															
Leitfähige Füllstoffe															
G+R ZBT									20,5	16,5	15	15			10
Graphene GNP M-25															
CN Baytubes C-150P															
TIN 0-32															
CN+GNP 1:1															
CN+GNP 0,75:1,25															
Aushärtung	24h@100°C	24h@150°C	24h@100°C	24h@150°C	24h@100°C	24h@150°C	24h@100°C	24h@150°C	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C
Nachreaktion in DSC	>160°C; 1,5J/g	>140°C; 4J/g	>120°C; 53J/g	>140°C; 5J/g	>120°C; 35J/g	>110°C; 9J/g	>140°C; 33J/g	>130°C; 8J/g					>180°C; 61J/g	>140°C; 8-18J/g	
$T_g^{DSC, 1+2\text{-Heizlauf}}$ in °C	12, 11	21, 13	3, -14	9, -7	3, -17	11, -8	3, -16	9, -8			n.a.	n.a.	-10, -8	15, 11	
ZSP @ $T^{in °C}$ (AI-ZBT) in MPa															
ZSP @ $T^{in °C}$ (ZBT-ZBT) in MPa											Einspannung ⁸⁵	AF - 1,28 ⁸⁵	n.a.	AF - 0,95 ⁸⁵	AF/CF - 1,1 ⁸⁵
Widerstand in mΩcm ²															67

2.3.2.4 Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe, Basisharz nicht-biobasiert, 1K Formulierungen mit Weichmacher

Zum Basisharz Epikote 862 wurden in dieser Serie die oben bereits ohne Harz untersuchten Weichmacher auf Basis des epoxidierten Leinöls zugegeben. Die Beispiele sind Tabelle 14 aufgeführt.

Die Härtung erfolgte mit dem klassischen latent reaktiven Härter für niedrige Temperaturen. Bei rund 30-40 % bio-C im Klebstoff sind Spannungen um 2 MPa bei 85 °C erreichbar auf dem Standard-PP des ZBT, je nach Weichmacher. Auf PC liegen die Spannung bei Raumtemperatur deutlich darunter bei kohäsivem Versagen.

Die vollständige Aushärtung wird nur ab 24 h @ 100 °C erzielt, bei 80 °C finden Nachreaktionen statt. In Abhängigkeit von der Weichmacherformulierung sind Glasübergangstemperatur um 60°C erreichbar, vielfach liegen sie jedoch deutlich darunter.

Tabelle 14: Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe – 1K Systeme mit Epikote 862 und Weichmacher auf Leinölbasis

Formulierung	#BZ40	#BZ41	#BZ42	#BZ43	#BZ44	#BZ44	#BZ44	#BZ44	#BZ45	#BZ45	#BZ45	#BZ45	#BZ47	#BZ47	#BZ47	#BZ47
%-bio auf Gesamt-KS 0%-bio aus G+R	48,6	59,2	48,6	59,2	29,8	29,8	29,8	29,8	40,3	40,3	40,3	40,3	51,1	51,1	51,1	51,1
%-bio auf Gesamt-KS 91%-bio aus G+R																
Epoxidharze																
Epikote 862	4,75	3,613	4,75	3,613	6,78	6,78	6,78	6,78	5,69	5,69	5,69	5,69	4,63	4,63	4,63	4,63
Epilox A 19-00G																
Epilox F 17-00G																
LV16277																
Sika CR75																
Weichmacher und Elastifizierer																
Polycavit 3632																
Polycavit 3530																
ELO	5,25		5,25		3,22	3,22	3,22	3,22								
ELO4500																
ELO30000																
ELO40000		6,396		6,396					4,31	4,31	4,31	4,31	5,47	5,47	5,47	5,47
Härter																
Dyhard MCA 10	0,788	0,6	0,788	0,6	0,804	0,804	0,804	0,804	0,674	0,674	0,674	0,674	0,641	0,641	0,641	0,641
Priamin 1071																
Priamin 1074																
Priamin 1075																
LV15877																
Sika CH75																
Epodur D702																
Admerginsäureanhydrid																
Aushärtung	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	48h@80°C	24h@100°C	48h@100°C	24h@80°C	48h@80°C	24h@100°C	48h@100°C	24h@80°C	48h@80°C	24h@100°C	48h@100°C
Nachreaktion in DSC			>130°C; 21J/g	>170°C; 16J/g	>160°C; 6J/g	>160°C; 9J/g	>180°C; 2J/g		>170°C; 10J/g	>180°C; 7J/g	keine	keine	>160°C; 13J/g	>160°C; 15J/g	>180°C; 6J/g	>190°C; 3J/g
$T_g^{DSC, 1, +2 \text{ Heizlauf}}$ in °C			9, 32	ohne, 20	49, 62	45, 58	48, 60		78, 46	40, 48	44, 51	46, 51	35, 35	14, 31	30, 35	30, 33
ZSP @ $T^{in °C}$ (Al-ZBT) in MPa																
ZSP @ $T^{in °C}$ (ZBT-ZBT) in MPa			CF - 0,33 ⁸⁵	CF - 0,71 ⁸⁵	DF - 2,15 ⁸⁵		DF - 1,01 ⁸⁵		CF - 2,27 ⁸⁵		AF, CF - 1,92 ⁸⁵		Hilfsklebung - 3,87 ^{RT}			
ZSP @ $T^{in °C}$ (PC-PC) in MPa					CF - 1,4 ^{RT}				CF - 1,87 ^{RT}				CF - 0,95 ^{RT}			

2.3.2.5 Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe, 1K Formulierungen auf Basis des Laminierharz von Hobum mit leinölbasierten Weichmachern

In Tabelle 15 sind 1K-Formulierungen aufgeführt, die aus dem Bisphenol A-Harz und den Weichmachern von Hobum formuliert wurden. Auch hier zeigt sich, dass Aushärtetemperaturen von mind. 100 °C für eine vollständige Reaktion notwendig sind. Bei #BZ69 ist dies nicht ausreichend, auch wenn die Klebung bei ausreichender Festigkeit versagt. Insgesamt beobachtet man eine verstärkte Blasenbildung, was zu Undichtigkeiten führen kann. Die Formulierungen haben hohe Anteile an bio-C von minimal um 30 % bis über 60 %. Im Vergleich zu elektrisch leitfähigen Formulierungen mit der ZBT-Mischung wurden für einige Ansätze auch Nanotubes oder Graphene untersucht, was aufgrund der geringen Anteile dieser Füllstoffe den Gesamt-bio-C-Gehalt nur geringfügig beeinflusst.

Tabelle 15: Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe – Systeme Hobum, 1K

Formulierung	#BZ59	#BZ59	#BZ60	#BZ60	#BZ61	#BZ62	#BZ64	#BZ65	#BZ66	#BZ67	#BZ68	#BZ69
%-bio auf Gesamt-KS 0%-bio aus G+R	63,9	63,9	32,7	32,7	63,0	62,5	58,2	58,5	55,3	54,8	54,8	27,2
%-bio auf Gesamt-KS 91%-bio aus G+R			77,1	77,1								75,1
Epoxidharze												
Epikote 862												
Epilox A 19-00G												
Epilox F 17-00G												
LV16277	5,69	5,69	11,4	11,4	5,7	5,7	5,7	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Sika CR75												
Weichmacher und Elastifizierer												
Polycavit 3632												
Polycavit 3530												
ELO								1,61	1,61	1,61	1,61	1,61
ELO4500												
ELO30000												
ELO40000	4,31	4,31	8,6	8,6	4,3	4,3	4,3					
Härter												
Dyhard MCA 10	0,674	0,674	1,35	1,35	0,674	0,674	0,674	0,402	0,402	0,402	0,402	0,402
Priamin 1071												
Priamin 1074												
Priamin 1075												
LV15877												
Sika CH75												
Epodur D702												
Admerginsäureanhydrid												
Rheologieadditiv												
Aerosil R 202												
Aerosil 200									0,2			
Rheobyk R606									0,02			
Leitfähige Füllstoffe												
G+R ZBT			20,343	20,343								6
Graphene GNP M-25												
CN Baytubes C-150P												
TIN 0-32												
CN+GNP 1:1					0,1	0,2	1			0,25		
CN+GNP 0,75:1,25											0,25	
Aushärtung	3h@100°C	24h@80°C	3h@100°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	23h@80°C+1h140°C	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C	24h@100°C
Nachreaktion in DSC		>130°C; 85J/g	keine					>180°C, 112J/g	>130°C, 140J/g			>150°C, 65J/g
$T_g^{DSC, 1.-2. Hei\beta lauf}$ in °C		35, 39	42					42, 48	42, 50			48, 55
ZSP @ $T^{in °C}$ (AI-ZBT) in MPa												
ZSP @ $T^{in °C}$ (ZBT-ZBT) in MPa			AF/CF - 1,6 ⁸⁵	AF/CF - 1,85 ⁸⁵				AF/CF - 1,5 ⁸⁵				DF - 2,1 ⁸⁵
ZSP @ $T^{in °C}$ (PC-PC) in MPa	CF ~ 0,7 ^{RT}											
Widerstand in mQcm ²			55,5	55,5								

2.3.2.6 Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe, Basisharz anteilig biobasiert

In der zweiten Projekthälfte standen neben dem biobasierten Basisharz von Hobum auch ein Bisphenol A- und ein Bisphenol F- Harz von Leuna zur Verfügung. Diese Harze werden über eine nachhaltige Glycerin-Route unter Nutzung von Reststoffen aus der Biodieselproduktion hergestellt. Dadurch ist keine Hochtemperaturchlorierung notwendig. Die Harze, die chemisch gleich den nicht-biobasierten Systemen von Leuna sind, sind sogenannte *smart drop in* Varianten.

In Tabelle 16 sind 1K-Formulierungen aufgeführt. Im Zuge dieser Formulierungen wurde die Walzenapplikationsfähigkeit als wichtiges Kriterium festgelegt, da die Formulierungen im Bereich ~#BZ77 bis ~#BZ95 nicht oder nur sehr unzureichend per Walze applizierbar waren. Dies war besonders kritisch, da die Systeme mechanisch gute Werte hatten. Ohne Übertrag auf die Bipolarhalbplatten war dies jedoch ein Ausschlusskriterium für die notwendig manuelle Fertigung der Stacks. Durch die Zugabe von Reaktivverdünnern ab #BZ100 konnte die Walzenapplikation optimiert werden bei vergleichsweise guten mechanischen Werten.

Weitere Optimierungen sind im Folgenden aufgezeigt. Hier wurde sowohl mit Elastifizieren und Weichmachern als auch mit Reaktivverdünnern und Beschleunigern gearbeitet.

Bei den letzten Formulierungen zur Optimierung der 1K Systeme wurde die zielführende Formulierung #BZ100 bzw. #BZ107 mittels Verzögerer als #BZ150 optimiert, um die Lagerbeständigkeit zu erhöhen.

Tabelle 16: Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe – 1K, mit anteilig biobasiertem Harz (smart drop in)

Formulierung	#BZ77	#BZ78	#BZ79	#BZ80	#BZ81	#BZ82	#BZ83	#BZ88	#BZ89	#BZ90	#BZ95	#BZ100	#BZ101	#BZ102	#BZ103	#BZ104	#BZ105	#BZ106	#BZ107	#BZ108	#BZ109	#BZ110
%-bio auf Gesamt-KS 0%-bio aus G+R	25,7	25,1						25,7	25,1	34,8		30,8	23,5	24,8	24,0				23,5			
%-bio auf Gesamt-KS 91%-bio aus G+R	51	50,5						51	50,5				47,1	49,7	47,7				47,1			
Epoxidharze																						
Epikote 862																						
Epilox A 19-00G		3,14	1,92	1,92	1,92		1,58		3,14	3,14		1,6	1,6	1,6			1,6		1,6		1,6	
Epilox F 17-00G	2,97					1,49		2,97			2,97				1,5	1,5		1,5		1,5		1,5
LV16277																						
Sika CR75																						
Weichmacher und Elastifizierer																						
Polycavit 3632	7,03	6,8	6,01	6,01	6,01	3,51	3,4	7,03	6,8	6,8	7,03	3,4	3,4	3,4	3,5	3,5	3,4	3,5	3,4	3,5	3,4	3,5
Polycavit 3530			2,07	2,07	2,07																	
ELO																						
ELO4500																						
ELO30000																						
ELO40000																						
Reaktivverdünner																						
ipox RD3												0,5					0,1	0,1	0,5	0,6	1	1
ipox RD20													0,5	0,1	0,5	0,1					0,1	0,1
ipox CL12																						
Härter																						
Dyhard MCA 10	0,413	0,403	0,353	0,353	0,353	0,206	0,206	0,413	0,403	0,403	0,413	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Priamin 1071																						
Priamin 1074																						
Priamin 1075																						
LV15877																						
Sika CH75																						
Epodur D702																						
Admerginsäureanhydrid																						
Rheologieadditiv																						
Aerosil R 202																						
Aerosil 200												0,2										
Rheobyk R606												0,02										
Leitfähige Füllstoffe																						
G+R Z5T	4	4	5g Misch./3g	5g Misch./2g			4	4					2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Graphene GNP M-25																						
CN Baytubes C-150P																						
TIN D-32																						
CN+GNP 1:1																						
CN+GNP 0,75:1,25					5g Misch./0,25+0,5g	5g Misch./0,25+0,25g	5g Misch./0,25g															
Aushärtung	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C
Nachreaktion in DSC				keine	keine	keine	keine	keine	keine				>230°C 7J/g						>230°C 3J/g		>180°C 35J/g	>210°C 30J/g
T _g DSC, 1+2 Heizlauf in °C				42+71, 55+241	42+71, 55+241	40+71, 61+240	48+83, 63+240	70, 60	49+91, 70+244				56, 69						49, 59		39, 48	34, 44
Walzenapplikationsfähigkeit						geht nicht		RT+60°C schlecht	RT+60°C schlecht			gut++	gut+	gut/schlecht	gut	gut	gut	gut	gut++	gut++	gut++	gut++

Tabelle 17: Formulierungen anteilig biobasierter Klebstoffe – 1K, mit anteilig biobasiertem Harz (*smart drop in*), Optimierungen

Formulierung	#BZ118	#BZ119	#BZ120	#BZ121	#BZ126	#BZ127	#BZ129	#BZ130	#BZ137	#BZ138	#BZ140	#BZ147	#BZ148	#BZ149	#BZ150	#BZ151
%-bio auf Gesamt-KS 0%-bio aus G+R	23,0	20,4				22,8	15,2	15,7	22,9						23,0	
%-bio auf Gesamt-KS 91%-bio aus G+R	46,2	51,3				45,7	53,1	55,2	45,7						46,2	
Epoxidharze																
Epikote 862																
Epilox A 19-00G	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6		2,6		1,6	1,6		1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Epilox F 17-00G						1,5		2,4			1,5					
LV16277																
Sika CR75																
Weichmacher und Elastifizierer																
Polycavit 3632	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4			3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Polycavit 3530																
ELO																
ELO4500																
ELO30000																
ELO40000																
Reaktivverdünner																
ipox RD3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			0,5	0,75	0,5			0,5	0,5	0,5
ipox RD20																
ipox CL12																
Härter																
Dyhard MCA 10	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,202	0,2	0,25	0,25	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
Priamin 1071																
Priamin 1074																
Priamin 1075																
LV15877																
Sika CH75																
Epodur D702																
Admerginsäureanhydrid																
Beschleuniger/ Verzögerer																
DMP-30				0,1						0,1						
Methyl-5-norbornen-2- dicarbonsäureanhydrid																
Epodur P750	0,15	0,15	0,075		0,25	0,25					0,25					
DyhardLA1														0,03	0,06	
Rheologieadditiv																
Aerosil R 202																
Aerosil 200									0,2		0,1					
Rheobyk R606									0,02		0,01					
Leitfähige Füllstoffe																
G+R ZBT	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2				2	2	2
Graphene GNP M-25												0,25				
CN Baytubes C-150P													0,25			
TIN 0-32																
CN+GNP 1:1																
CN+GNP 0,75:1,25																
Aushärtung	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C	24h@80°C
Nachreaktion in DSC	>200°C 1,7J/g	>210°C 7J/g	>200°C 10J/g	>240°C 10J/g	>200°C 15J/g	>200°C 14J/g	>120°C 31J/g									
T _g ^{DSC, 1-2 Heizlauf} in °C	47, 50+241	51, 56+243	38+73, 56+240	51, 56+240	48, 50+243	43, 41	260, 134+258									
Walzenapplikationsfähigkeit	gut++	geht	gut	schlecht	gut++	gut+	gut+	gut+								

Abbildung 18 zeigt, dass bei Raumtemperatur der Klebstoff #BZ100 und auch der #BZ107 maximal sieben Tage genutzt werden kann, unabhängig von den Füllstoffen.

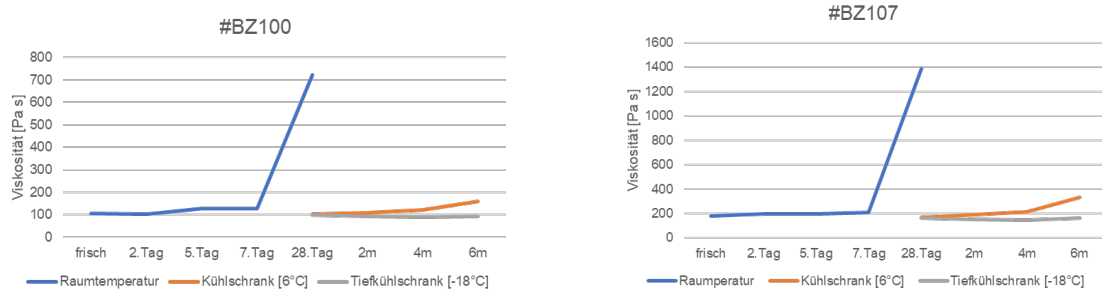


Abbildung 18: Lagerbeständigkeit von #BZ100 und #BZ107

Im Kühlschrank bei 6 °C ist der Klebstoff mindestens drei Monate haltbar, tiefgekühlt mindestens sechs Monate. Die Kältelagerung ist hinsichtlich der Nachhaltigkeit als kritisch zu betrachten.

Durch die Einformulierung eines Verzögerers kann die Nutzung bei Raumtemperatur auf mehr als zwei Wochen ausgeweitet werden, Abbildung 19.

Dieser Zusatz bewirkt jedoch eine Verlängerung der Aushärtezeit, Abbildung 20.

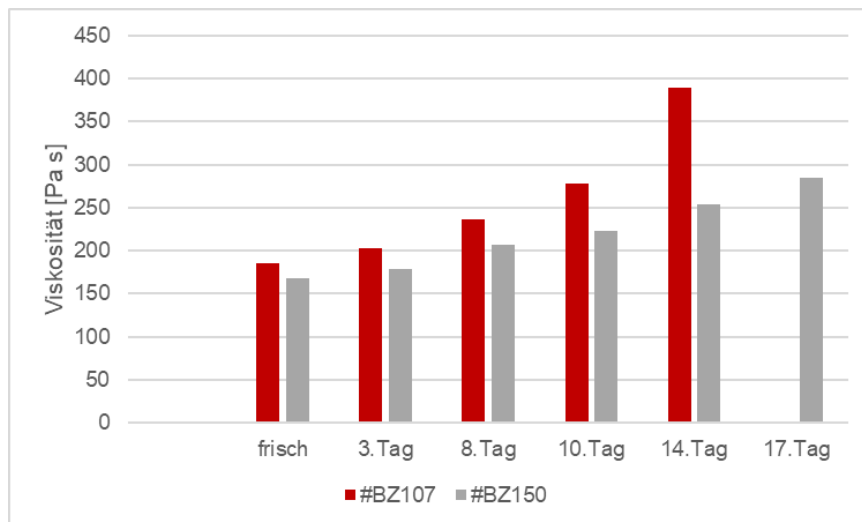
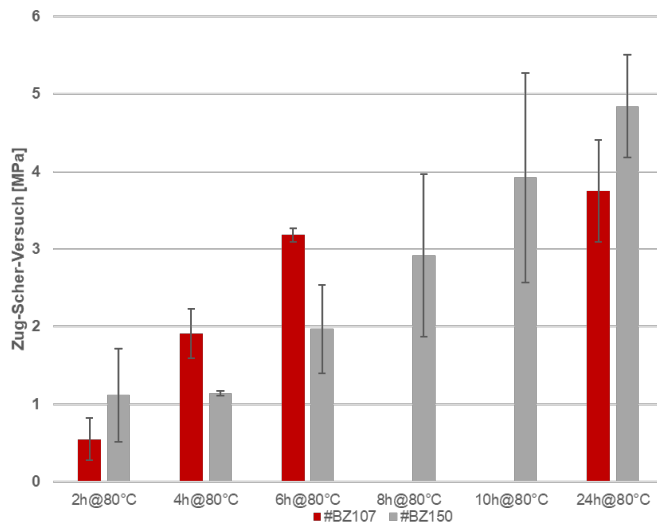


Abbildung 19: Vergleich der Lagerbeständigkeit über rheologische Messungen



Zug-Scher-Versuch DIN EN 1465
Substrat PC
Formulierungen (leitfähig) #BZ107, #BZ150
Aushärtung 2 bis 24h@80°C
Alterung Ohne
Prüftemperatur 23°C
Prüfgeschwindigkeit 1mm/min

Abbildung 20: Optimierung der Aushärtezeit bei 80 °C

2.3.3 Design Freeze

Zum Design Freeze lagen mehrere Formulierungen vor, die für den Einsatz in Brennstoffzellen denkbar sind. Das Ziel des AP 2 wurde damit erreicht.

Für die weiteren Versuche in Teilprojekt 1 wurden fünf Formulierungen vorgeschlagen: #BZ100 (30,8 % bio-C) als nichtleitfähige und #BZ107 (23,5 % bio-C bei synthetischem Graphit, 47 % bio-C bei ZBT-Mischung) als leitfähige 1K Formulierung. Als 2K Formulierung wurde die relativ früh bereits im Stack getestete Formulierung #BZ37 (8,6% bio-C bei synthetischem Graphit, 57,1 % bio-C bei ZBT-Mischung) sowie #BZ28 (nichtleitfähig, 48,8 % bio-C) und #BZ133 (leitfähig, 32,3 % bio-C bei synthetischem Graphit, 61,9 % bio-C bei ZBT-Mischung) ausgewählt. Die 2K-Formulierungen besitzen Tg über 90 °C, die Topfzeiten sind mit <30 min jedoch kaum für die manuelle Fertigung des Komplettestacks geeignet. Sie wurden nur zur Klebung der Bipolarplatten genutzt.

Alle Klebstoffe für den Design Freeze waren dicht gegenüber Wasserstoff gemäß der Anforderung und zeigten eine ausreichend elektrische Leitfähigkeit.

Das ausgeprägte thixotrope Verhalten des #BZ100 wurde durch die Messung im ORO-Test exemplarisch untersucht. Die Viskosität ist bereits nach 10 sec wieder auf dem Ausgangsniveau, Abbildung 21. Hierdurch ist gewährleistet, dass der Klebstoff nach

der Applikation nicht wegfließt und auch nach dem Verpressen nicht weiterfließt. Die temperaturbedingte Reduktion der Viskosität ist hierdurch aber nicht einschätzbar.

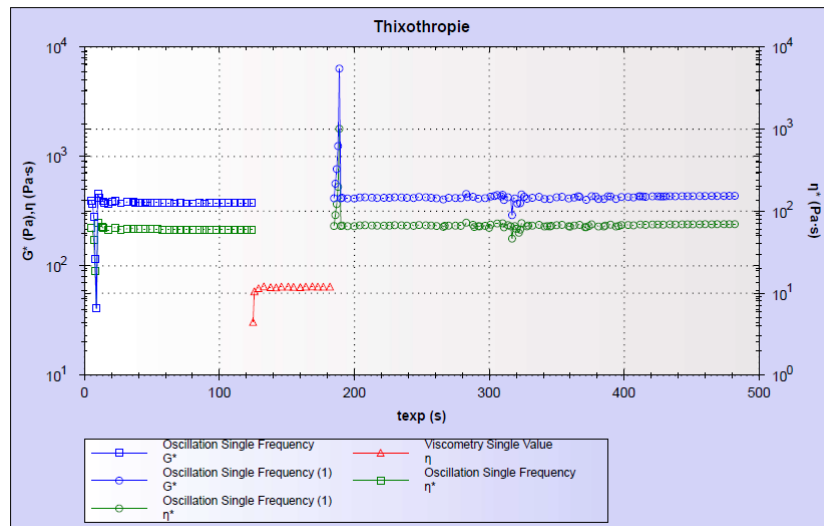


Abbildung 21: ORO-Test für #BZ100

2.4 AP 3: Überprüfung der für die Brennstoffzelle notwendigen Eigenschaften des Bulkmaterials (IFS, ZBT)

Die im Anhang zusammengestellten und aufgrund der analytischen Untersuchungen in AP 2 interessanten Formulierungen wurden zur Prüfung der mechanischen Eigenschaften im Zugversuch ungealtert und nach Auslagerung in Medien (demin. Wasser, verdünnte Schwefelsäure mit pH3) zu verschiedenen Zeiten geprüft. Die Prüfzeiträume wurden im Vergleich zum Antrag erweitert; neben der Auslagerung über 504h bei 85°C wurde auch nach 168h und 1008h ein Vergleichswert ermittelt. Die Prüftemperatur ist, wenn nicht anders angegeben, +85°C als maximale Anwendungstemperatur. Es hat sich herausgestellt, dass die Prüfung bei dieser Temperatur am besten die Unterschiede der Klebstoffformulierungen herausstellt.

Die Prüfungen wurden genutzt, um Unterschiede der Formulierungen auch hinsichtlich der Anwendung darzustellen. Dabei wurden sowohl die Applikationsfähigkeit als auch die Zusammensetzung (1K-/ 2K) und die bio-Gehalte verglichen.

Besonders interessante Formulierungen wurden nach dem Design-Freeze bei -40°C und Raumtemperatur geprüft und mit der Referenz #18 (ohne bio-Anteil) verglichen.

Im Antrag war vorgesehen, für die geeignete Formulierung das Auslagerungswasser auf ausgewaschene Ionen (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}) hin zu untersuchen, um mögliche Katalysatorgifte identifizieren zu können. Hierzu war eine EDX-Analyse geplant. Aufgrund des Erkenntnisgewinns wurde die Analyse relevanter Ionen gegenüber dem Antrag deutlich erweitert. Hierzu wurden ICP-MS (Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) und Ionenchromatographische Analysen extern durchgeführt.

Die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen an geklebten Münzproben werden in AP 5 beschrieben, die Ergebnisse der Widerstandmessungen an geklebten Proben ebenfalls.

2.4.1 Zugversuche nach DIN EN ISO 527

In Abbildung 22 sind die Vorversuche zur Beständigkeit der ersten Formulierungen dargestellt. Hier wurde lediglich die Zugfestigkeit bei RT und 85 °C und die Zugfestigkeit nach drei Tagen Lagerung in Wasser bei 85 °C bewertet. Die Referenz #18 zeigt bei

hoher Prüftemperatur die höchste Festigkeit. Den größten Abfall durch die hohe Prüftemperatur im Vergleich zum Ausgangswert zeigt die Formulierung #BZ12 sowie die Klebstoffe Polar Bear und Beluga Whale. #BZ37 und #BZ28 sind nicht so beständig wie die Referenz, von der Performance im Vergleich aber besser als die übrigen Formulierungen.

Durch die Wasserauslagerung sind die Formulierung #BZ37 und der Klebstoff Polar Bear nicht beeinflusst, während alle anderen Formulierungen eine Reduktion der Festigkeit zeigen.

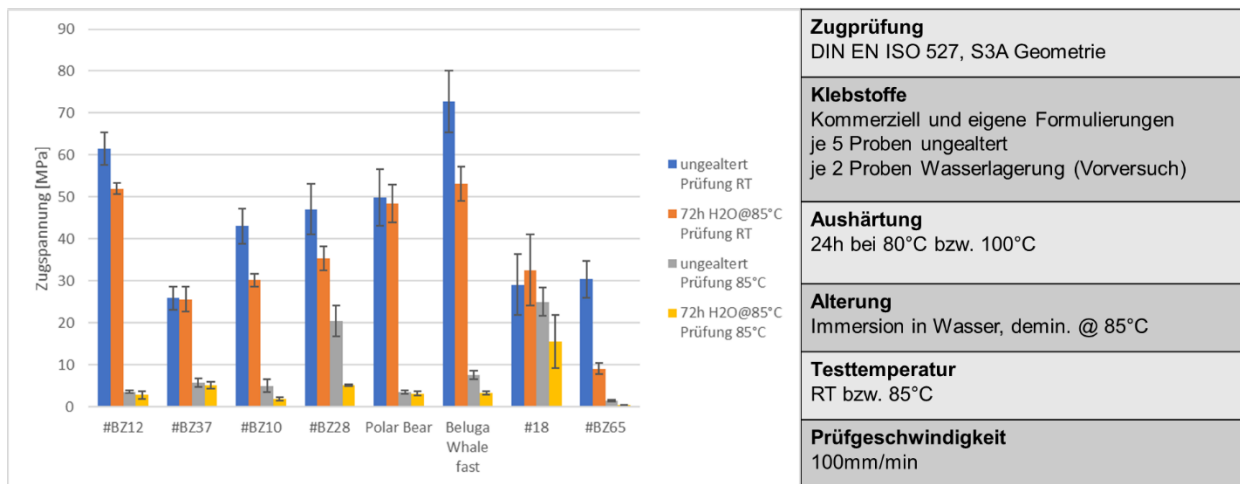


Abbildung 22: Ergebnisse von Zugprüfungen der ersten Formulierungen bzw. der kommerziellen Klebstoffe

In Abbildung 23 sind exemplarisch Ergebnisse von 1K Formulierungen dargestellt, die im Verlauf des Projektes optimiert wurden. Bei #BZ10 handelt es sich um eine der ersten Formulierungen mit anteilig biobasierten Elastifizierer, aber noch einem nicht nachhaltigen Basisharz (Bisphenol F, wie Referenz #18). Die Formulierungen #BZ88 (Bisphenol F, bio) und #BZ89 (Bisphenol A, bio) besitzen einen höheren nachhaltigen Anteil aufgrund des eingesetzten Basisharzes. Die Änderung des Basisharzes (anderes System, anderer Hersteller) führt zu einer schlechteren Applikationsfähigkeit, ein Walzenauftrag ist nicht möglich. Hierdurch wurde die rheologische Anpassung notwendig; für das Bisphenol A-Harz war die erfolgreich und führte zu letztlich den Projektanforderungen am besten passenden Formulierungsergebnis #BZ107.

Die Auslagerung in demineralisiertem Wasser bei 85°C führt zu einer Reduktion der Zugspannung. Für #BZ107 ist der Abfall am geringsten, was auf eine im Vergleich bessere Stabilität in diesem Medium schließen lässt.

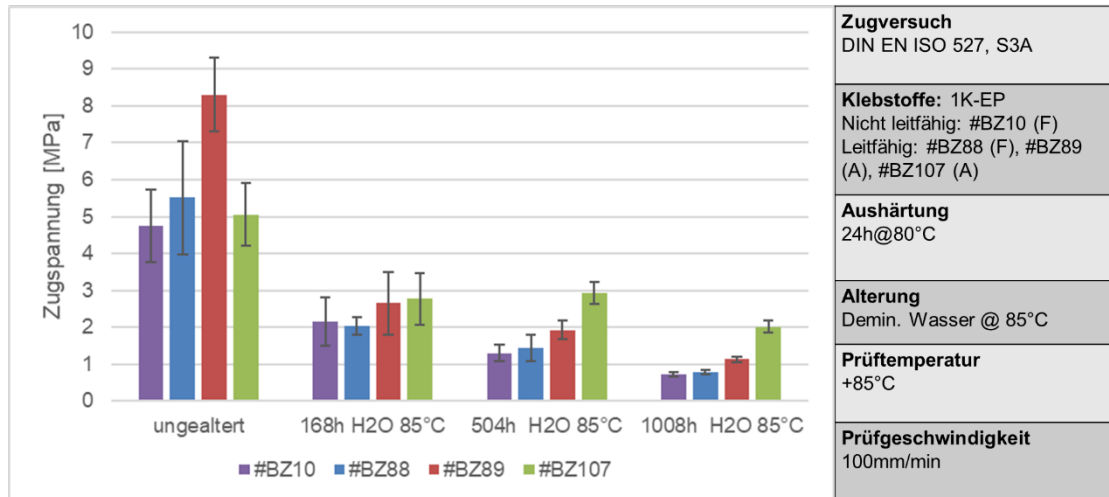


Abbildung 23: Optimierung der 1K Klebstoffformulierungen, Vergleich vor und nach Auslagerung in demin. Wasser

Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse von 2K Formulierungen. Der Klebstoff #BZ28 (Tg 1. Heizlauf 58 und 96°C, 2. Heizlauf 96°C) ist nicht leitfähig formuliert. Es handelt sich um ein Laminierharz der Firma HOBUM mit einem Bioanteil von 48,8%. #BZ133 (32% bio-C bei synthetischem Graphit, ~62% bio-C bei der ZBT-Mischung) ist die leitfähig formulierte Variante von #BZ28. Beide Klebstoffe zeigen ungealtert vergleichsweise sehr hohe Zugspannungen. Nach einer Woche Auslagerung in demineralisiertem Wasser sinken die Zugspannungen auf das Niveau der Vergleichsformulierung #BZ37, der leitfähig und rheologisch angepassten Formulierung eines Laminierharzes der Firma SIKA (19 % bio als Basisharz; 8,6% bio-C mit synthetischem Graphit, ~57% bio-C mit ZBT-Mischung), Tg 1. Heizlauf 62°C, 2. Heizlauf 109°C).

#BZ122 (~42% bio-C mit synthetischem Graphit, ~62% bio-C mit Naturgraphit in ZBT-Mischung) enthält als Vernetzer Priamin 1071 (100% biobasiert) von CARGILL. Die Topfzeit ist sehr kurz und die Zugspannung vergleichsweise niedrig, auch im ungealterten Fall. Der Abfall durch die Wasserlagerung ist jedoch gering, was durch die hydrophobe Natur des dimeren Diamins bedingt ist.

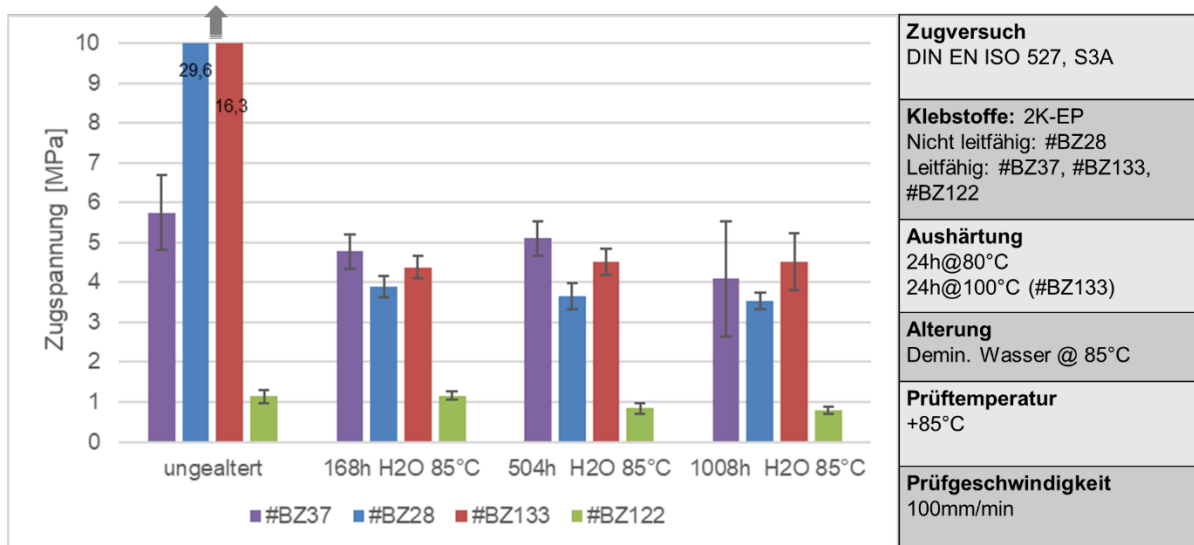


Abbildung 24: 2K Klebstoffformulierungen, Vergleich vor und nach Auslagerung in demin. Wasser

Abbildung 25 zeigt für die interessantesten Formulierungen das Ergebnis nach Auslagerung in verdünnter Schwefelsäure bei pH 3. Das Ergebnis zeigt, dass sich keine Unterschiede zur Auslagerung in demin. Wasser ergeben. Die Schwefelsäure führt nicht zum Polymerabbau, Wasser bei erhöhter Temperatur führt zum Plastifizieren der Klebstoffe.

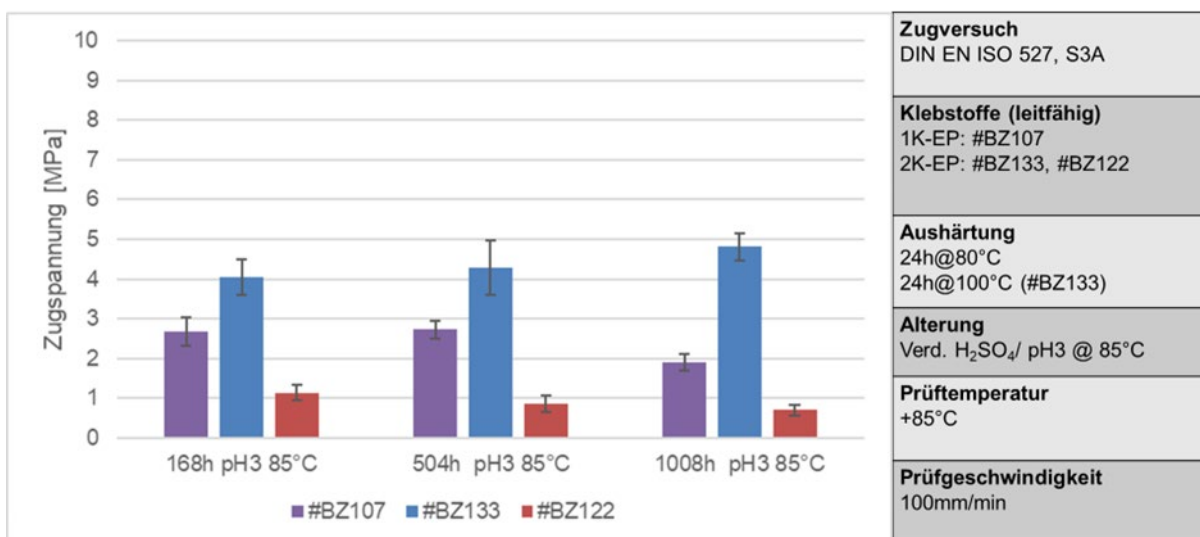


Abbildung 25: Klebstoffformulierungen, Vergleich nach Auslagerung in verdünnter Schwefelsäure

Abbildung 26 zeigt den Vergleich der Klebstoffe bei Prüfung bei -40°C, Raumtemperatur und +85°C. Es wird hier noch einmal deutlich, warum die Validierungen immer bei 85°C durchgeführt wurden: Die Klebstoffe zeigen nur hier deutliche Unterschiede.

Die Referenz #18 zeigt aufgrund des hohen Glasübergangs >110°C kaum einen Einfluss der Prüftemperatur. Die Formulierungen mit Bioanteil sind deutlich empfindlicher gegenüber der hohen Temperatur, da der Elastifizierer sich hier deutlich auswirkt. Daher ist der Einfluss auch bei Formulierung #BZ133 gering, denn diese Formulierung enthält den Elastifizierer nicht.

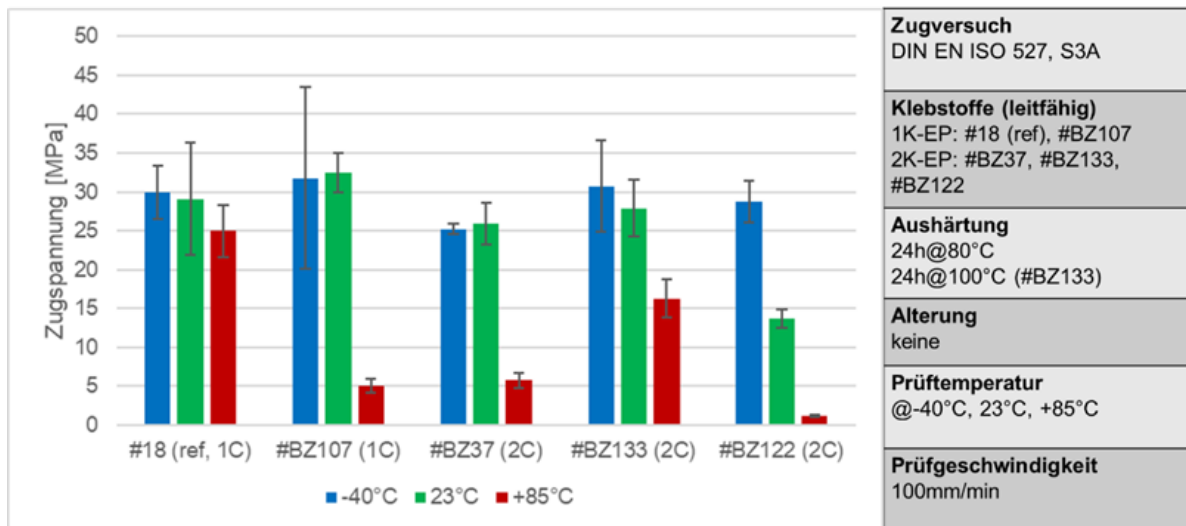


Abbildung 26: Prüfung interessanter Formulierungen bei verschiedenen Temperaturen, Vergleich zur Referenz #18

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Vielzahl von Formulationsansätzen im Bereich der 1K und 2K Systeme mit anteilig biobasierten Rohstoffen möglich sind. Bei Raumtemperatur und niedrigeren Temperaturen sind die Festigkeiten der aktuellen Referenz vergleichbar. Unterschiede zeigen sich bei erhöhten Temperaturen. Biobasierte Rohstoffe benötigen, je nach Ausgangsrohstoff bzw. in Abhängigkeit der reaktiven Gruppen und deren sterischer Anordnung, häufig höhere Aushärtetemperaturen. Durch die Einschränkungen im vorliegenden Fall, dass niedrigschmelzende Substrate zum Einsatz kommen, können diese vielfach nicht angewendet werden. Bei den niedrigen Aushärtetemperaturen bis 100 °C können dann vielfach keine hohen Glasübergangstemperaturen erzielt werden. Hierdurch zeigt sich ein deutlicher Abfall der Festigkeit

bei Prüfung bei 85 °C. Nichts desto trotz sind die Festigkeiten für den Anwendungsfall meist ausreichend, wenn die Adhäsion zur Dichtigkeit des Verbundes führt.

Es ist zu beachten, dass biobasierte Systeme, je nach Formulierung, zur Wasseraufnahme tendieren und dadurch die Festigkeit reduziert werden kann, was oben für #BZ28 und #BZ133 gezeigt wurde. Die Wasseraufnahme ist aber grundsätzlich nicht in einem für Epoxidharze unüblichen Bereich. Immersionsversuche bei 85 °C der interessanten 2K Formulierungen zeigt Tabelle 18.

Tabelle 18: Quellung in Wasser und verdünnter Schwefelsäure bei 85 °C

Immersionsmedium	Formulierung	168h	504h	1008h
H ₂ O bei 85°C		Mittlere Gewichtszunahme in %		
	#BZ28	6,3	7,0	7,3
	#BZ37	0,6	0,9	0,8
	#BZ122	1,7	2,3	3,4
	#BZ133	6,2	7,1	11,5
pH3 bei 85°C				
	#BZ28	6,1	7,6	8,6
	#BZ37	2,9	3,3	4,1
	#BZ122	2,7	4,6	7,7
	#BZ133	7,3	10,3	14,1

Hier werden noch Ergebnisse der Auslagerung nach knapp zwei Jahren bei RT in Wasser ergänzt.

2.4.2 Ionenanalyse/ Auswaschbeständigkeit

Um die Eignung des im Fokus stehenden 1K Klebstoffes #BZ107 besser bewerten zu können wurde die Auswaschbeständigkeit durch Auslagerung über 1500 h bei 85 °C in Wasser bestimmt. Die Einlagerung erfolgte nach DIN EN ISO 175. Hierbei wurden 8ml Wasser pro cm² Probenoberfläche für die Einlagerung genutzt.

Mittels ICP-MS (Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma), Tabelle 19, und Ionenchromatographie, Tabelle 20, wurden dann die ausgewaschenen Ionen bestimmt.

Tabelle 19: Ergebnisse der ICP-MS Messungen für Wasser (Referenz) und Wasser nach Auslagerung von #BZ107 über 1500 h

Element	Wasser (Referenzprobe) mg/L	#BZ107 mg/L
Eisen (Fe)	0,057	0,029
Cobalt (Co)	< 0,001	< 0,001
Chrom (Cr)	< 0,005	< 0,005
Kupfer (Cu)	0,18	0,12
Nickel (Ni)	< 0,005	< 0,005
Silizium (Si)	6,5	5,7
Titan (Ti)	0,003	0,001

Tabelle 20: Ergebnisse der Ionenchromatographie für Wasser (Referenz) und Wasser nach Auslagerung von #BZ107 über 1500 h

Element	Wasser (Referenzprobe) mg/L	#BZ107 mg/L
Fluorid (F ⁻)	0,17	0,33
Acetat (CH ₃ COO ⁻)	0,33	0,09
Formiat (HCOO ⁻)	0,28	1,39
Chlorid (Cl ⁻)	4,6	27
Nitrit (NO ₂ ⁻)	< 0,12	< 0,12
Bromid (Br ⁻)	< 0,08	< 0,08
Nitrat (NO ₃ ⁻)	0,31	0,28
Phosphat (PO ₄ ³⁻)	< 0,03	< 0,03
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	2,3	1,3
Oxalat (C ₂ O ₄ ²⁻)	0,22	0,36
Iodid (I ⁻)	< 0,07	< 0,07
Lithium (Li ⁺)	< 0,07	< 0,07
Natrium (Na ⁺)	1,5	1,1
Ammonium (NH ₄ ⁺)	0,10	12
Kalium (K ⁺)	0,03	0,33
Magnesium (Mg ²⁺)	< 0,06	< 0,06
Calcium (Ca ²⁺)	0,50	0,57

Die ursprünglich im Antrag adressierten Ionen Na⁺, Ca²⁺, Fe²⁺ sind nur in sehr geringen Anteilen vorhanden und werden quasi nicht ausgewaschen. Cl⁻ und NH₄⁺ aus dem Herstellungsprozess bzw. der Formulierung sowie Formiat verzeichnen einen deutlichen Anstieg. Aufgrund der nicht extra aufgearbeiteten Ausgangsstoffe war dies zu erwarten.

Bemerkenswert ist der geringe Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Sulfaten und Phosphaten. Als diese wären Katalysatorgifte und sind z.B. in einem UV Acrylat, wie es für Brennstoffzellen eingesetzt werden kann, in deutlich höherer Konzentration enthalten.

Tabelle 21: Werte für ein analog untersuchtes UV Acrylat

Li+	<0,002
Na+	48
Mg ²⁺	3,3
K+	6
Ca ²⁺	4,6
Cl-	3,8

2.4.3 Permeationsmessung (Münzproben)

Permeationsmessungen an reinen Klebstoffproben wurden nicht durchgeführt, weil bereits aus vergangenen Projekten hinlänglich bekannt ist, dass Epoxidharzproben äußerst dicht sind. Stattdessen wurden die Messkapazitäten zugunsten aufwändigerer Langzeituntersuchungen der geklebten Proben verschoben bei denen nicht das Materialverhalten selbst sondern die Adhäsion die entscheidende Rolle spielt.

2.4.4 Elektrischer Widerstand (Bulkmaterial)

Um bei der gewählten Vorgehensweise mit relativ großen Graphitpartikeln die Leitfähigkeit zwischen zwei benachbarten Bauteilen herzustellen, spielt die intrinsische Leitfähigkeit des Klebstoffs erfahrungsgemäß nur eine untergeordnete Rolle. Vielmehr ist die Kontaktierung der enthaltenen Partikel möglichst zu beiden Bauteilen entscheidend für die Leitfähigkeit des geklebten Verbundes. Dies kann auch an den weiter unten dargestellten Ergebnissen geklebter Proben mit unterschiedlichen Anpressdrücken abgelesen werden. Ein höherer Anpressdruck sorgt für eine bessere Leitfähigkeit, obwohl die Leitfähigkeit des Klebstoffes dadurch keine übermäßige Änderung erfährt. Damit zwischen einzelnen Graphitpartikel eine noch bessere elektrische Kontaktierung stattfinden kann, befindet sich in den leitfähigen Additiven zusätzlich Leitruf.

2.5 TP4: Klebungen auf Coupon-Ebene & mechanische Prüfungen zur Ermittlung der Verbundeigenschaften und TP5: Ermittlung der Eigenschaften der auf Coupon-Ebene hergestellten Proben (IFS, ZBT)

Die Ergebnisse der Arbeitspakete 4 und 5 werden aufgrund des Zusammenhangs der Inhalte bezogen auf die Formulierungen gemeinsam dargestellt.

Zu Projektbeginn standen noch keine biobasierten Materialien zur Verfügung. Daher wurde für die ersten Formulierungen zum Test der Adhäsion noch erdölbasierte PP-Compoundplatten genutzt. Diese wurden oberflächenanalytisch mittels Mikroskopie untersucht und die Ausrichtung der Füllstoffe zur Ausbildung der Leitpfade untersucht. Für diese Platten und alle biobasierten Compoundplatten wurde im Projektverlauf die Oberflächenenergie bestimmt. Dies erfolgte im unbehandelten Zustand, nach Reinigung und Schleifen und nach einer zusätzlichen Coronavorbehandlung. Parallel hierzu wurde der Schmelzpunkt der Substrate mittels DSC gemessen, um die Aushärtebedingungen verifizieren zu können.

Die vorbehandelten Platten wurden primär in Zug-Scher-Versuchen in Anlehnung an DIN EN 1465 zur Prüfung der Verbundeigenschaften und Optimierung der Formulierungen getestet. Hierzu wurden Hilfsklebungen auf Edelstahl benötigt, da die Compoundplatten an sich zu spröde sind. Die Klebungen wurden meist bei +85 °C geprüft und das Bruchbild nach DIN EN ISO 10365 bewertet. Die Klebungen wurden bei 60 °C/ 95 %RF bzw. auch in demin. Wasser und verd. Schwefelsäure bei 85 °C gealtert und bei +85 °C geprüft. Für die Zug-Scher-Proben waren Alterungsversuche im Antrag nicht vorgesehen. Schälversuche wurden nur für einige Klebungen untersucht, wenn flexibles Material zur Verfügung stand. Hierzu zählten PEN-Folie für die Randverstärkung der MEA und Polyesterfolie. Die Versuche wurden als T-Peel-Prüfung durchgeführt.

Die Zeiträume wurden im Vergleich zum Antrag erweitert.

Für die Prüfung der Dichtigkeit gegenüber Wasserstoff wurden sogenannte geklebte Münzproben hergestellt (vgl. Abbildung 16). Hierzu wurden sowohl Compoundmaterial als auch PC als favorisiertes Material für die Medienkanäle und Endplatten verwendet.

2.5.1 Oberflächenanalyse und Oberflächenenergie

Abbildung 27 zeigt zur Veranschaulichung der spritzgegossenen Oberflächen eine Übersicht und REM-Aufnahmen des PP-Compounds (petrochemischer Ursprung).

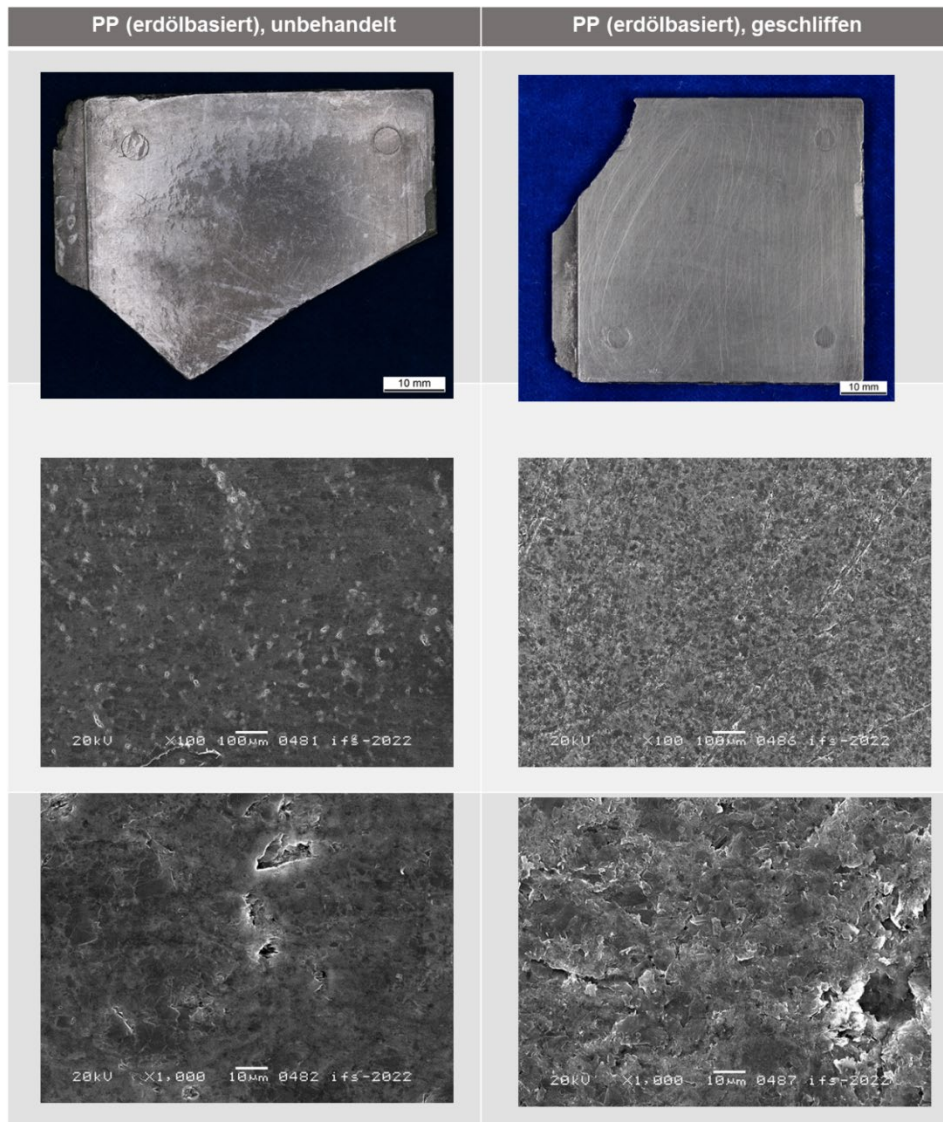


Abbildung 27: PP Compound Oberflächen, erdölbasiert.

Die dichte Polymerhaut wird durch den Polier-/ Schleifprozess entfernt, wodurch die leitfähigen Partikel für die Kontaktierung freigelegt werden.

Dies zeigen die folgen Schälversuche in Anlehnung an DIN EN ISO 8510-2 mit den in Kapitel 1.1.1.1. beschriebenen Proben.

Abbildung 28 zeigt das Ergebnis der Schälprüfung von drei Proben beim Schälen von einer nur gereinigten Compoundoberfläche sowie die Graustufenbewertung der übertragenen Partikel auf dem Klebeband. Es werden nur in geringem Maße Partikel übertragen (Graustufe 0-5), auf der Compoundoberfläche ist ein leichter Übertrag zu sehen.

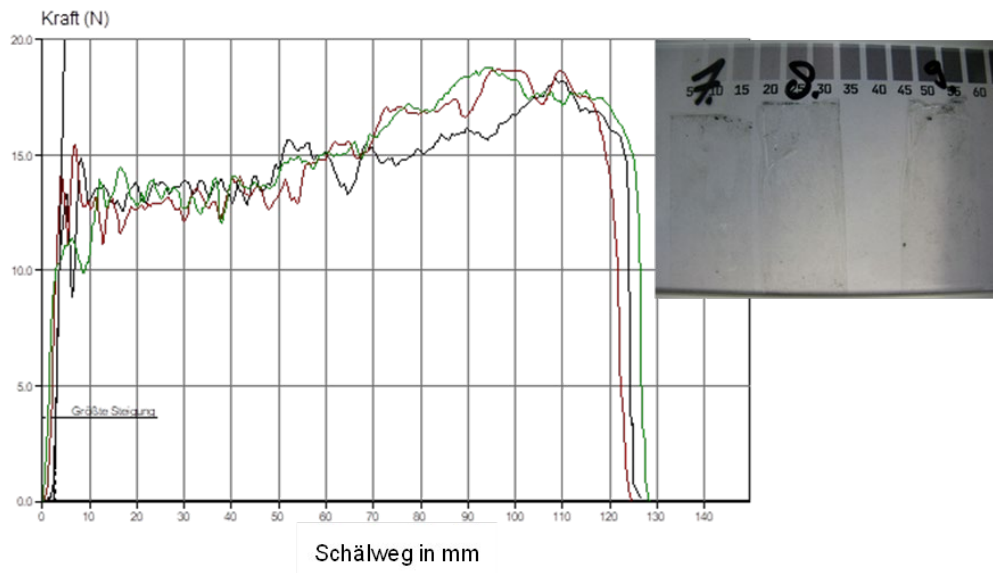


Abbildung 28: Kraft-Weg Diagramm (Maschine), Abschälen von der gereinigten Compoundplatte, Grauwertbestimmung

Nach dem Abschleifen der oberen Schicht und erneutem Reinigen ist der Partikelabtrag deutlich höher, auch wenn die Schälwerte nur wenig steigen, Abbildung 29. Die Bewertung nach Graustufenskala liegt bei 25-30.

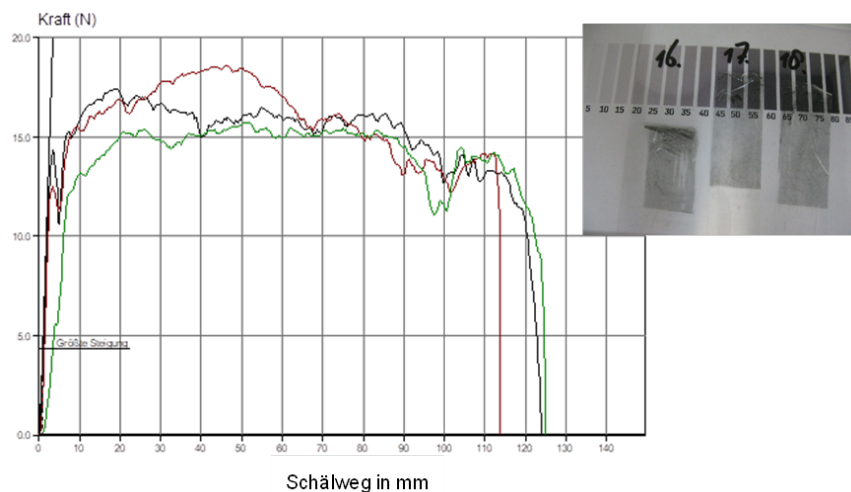


Abbildung 29: Kraft-Weg Diagramm (Maschine), Abschälen von der gereinigten-geschliffenen-gereinigten Compoundplatte, Grauwertbestimmung

Nach der zusätzliche Coronavorbehandlung steigt die Schälkraft nochmals an, Abbildung 30. Auf dem Klebeband ist jedoch weniger Partikelübertrag zu sehen (Graustufe 15-20), der Klebstoff wird fast vollständig auf die Compoundplatte übertragen, Abbildung 31.

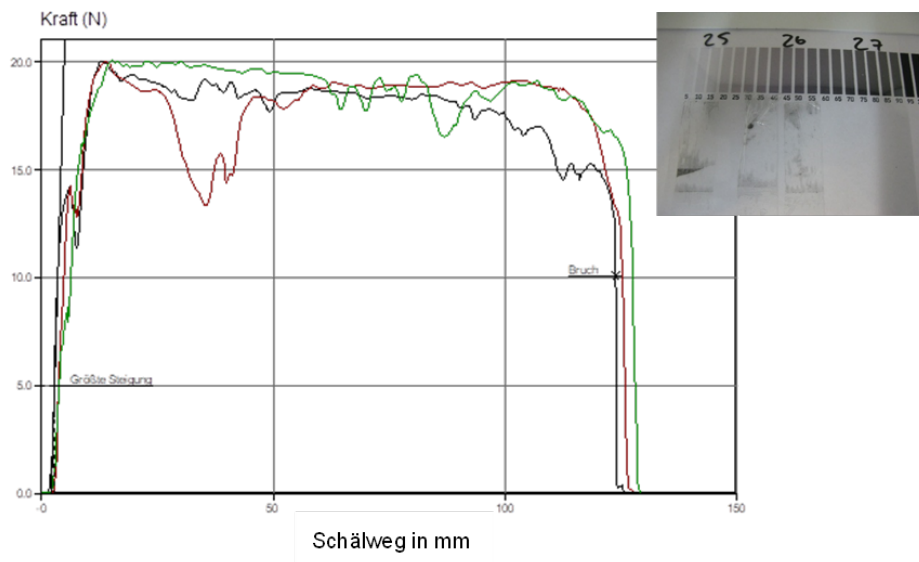


Abbildung 30: Kraft-Weg Diagramm (Maschine), Abschälen von der zusätzlich Corona vorbehandelten Compoundplatte, Grauwertbestimmung

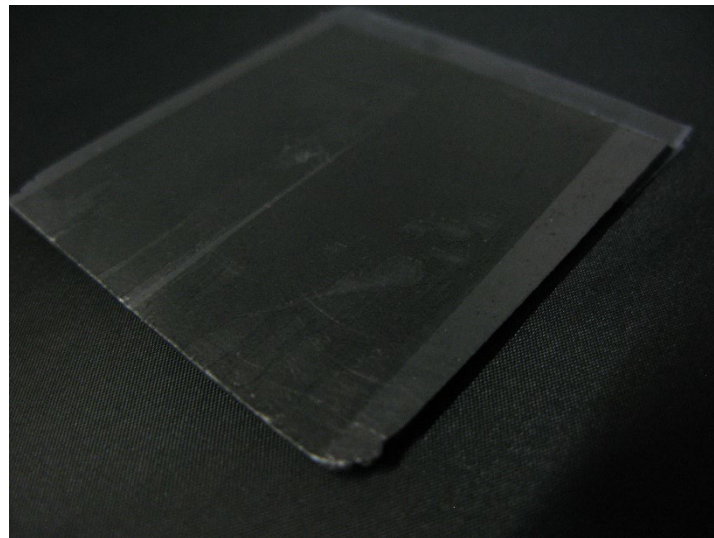


Abbildung 31: Deutlich sichtbare Übertragung des Klebstoffes auf die Compoundplatte

Die Versuche zeigen, dass trotz Reinigung immer lose Partikel auf der Oberfläche liegen, die durch den Klebstoff gebunden werden müssen. Eine elektrische

Kontaktierung ist gegeben. Die Vorbehandlung mittels Corona führt zu einer guten Haftung, was durch die erhöhte Oberflächenenergie erwartet wurde.

Eine grundsätzliche Aussage konnte so getroffen werden. Der Versuche wurde aufgrund der nicht erwarteten feineren Unterscheidungsmöglichkeiten im Projekt nicht an den anderen Substraten wiederholt.

Die Anordnung der Partikel wird durch den Spritzgießprozess beeinflusst. Dies ist in Abbildung 32 deutlich zu erkennen, wo sowohl die Ausrichtung entlang des Schmelzflusses als auch die Leitpfade durch die dichte Packung der Partikel im Schliffbild zu sehen sind.

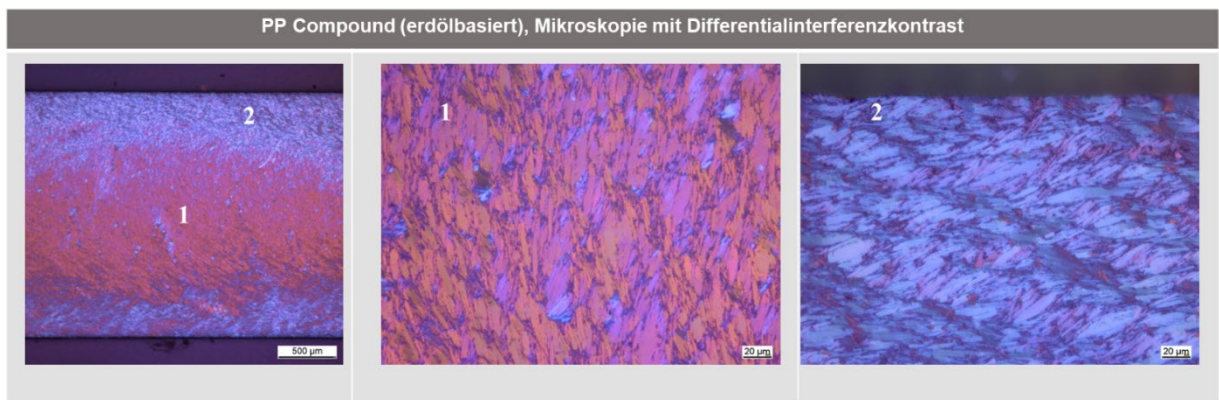


Abbildung 32: Mikroskopie eines Querschnittes durch den Compound; Ausrichtung der Graphit- und Rußpartikel durch den Spritzgussprozess

Tabelle 22 gibt einen Überblick über die im Projekt genutzten Compoundsubstrate. Die biobasierten Materialien, darunter ein PE mit unterschiedlichen Parametern für das Spritzgussverfahren und zwei PA sowie ein 100% PCR-PP, werden hinsichtlich ihrer Oberflächenenergie (SE) nach der Vorbehandlung verglichen. Weiterhin sind die Schmelzpunkte, ermittelt über DSC-Messungen, aufgeführt.

Tabelle 22: Oberflächenenergie verschiedener Compoundmaterialien mit und ohne Vorbehandlung sowie Schmelzpunkte

Berechnung nach OWRK		Schmelzpunkt (Peak DSC) in °C	Oberflächenenergie in mN/m	Dispersiver Anteil in mN/m	Polarer Anteil in mN/m
PP Compound ZBT, erdölbasiert Standard	unbearbeitet	160	27.6	27.6	0.04
	geschliffen		36.4	36.2	0.3
	geschliffen + Corona		46.1	38.8	7.3
Bio-PE Compound (hohe Spritzgusstemperatur)	unbearbeitet	130	32.0	31.7	0.3
	geschliffen		37.1	37.0	0.02
	geschliffen + Corona		48.5	37.0	11.5
Bio-PA 11 Compound	unbearbeitet	184	39.9	36.1	3.7
	geschliffen		44.7	44.2	0.5
	geschliffen + Corona		53.0	41.1	11.9
Bio-PE Compound (niedrige Spritzgusstemperatur) unbearbeitet		131	29.5	28.7	0.8
Bio-PA 6.10 Compound unbearbeitet		213	42.1	36.6	5.5
PP Compound ZBT PCR	unbearbeitet	162	29.1	28.4	0.3
	geschliffen		30.0	30.0	0.0
	geschliffen + Corona		45.6	35.9	9.7

Die bio-PE-Materialien zeigen im Anlieferungszustand eine vergleichbare SE wie das PP mit einem leicht erhöhten polaren Anteil, die bio-PA-Materialien sind aufgrund der anderen Polymerstruktur deutlich höher. Um jedoch eine ausreichende Leitfähigkeit zu erzeugen, werden alle Materialien vor der Verklebung mit einem Schleifvlies poliert, gereinigt und Corona-vorbehandelt, um die Polymerhaut zu entfernen und die Oberfläche zu aktivieren.

Als weitere Information zeigt die Tabelle die mittels DSC bestimmten Schmelzpunkte der Polymerverbindungen. Mit 160 °C liegt das (erdölbasierte) PP und mit 162 °C auch das PCR-PP im mittleren Bereich der ermittelten Schmelzpunkte. Das bio-PE weist einen um 30 K niedrigeren Schmelzpunkt auf; dies muss bei der Wahl der Aushärtungsparameter berücksichtigt werden. Bio-PA bietet mehr Möglichkeiten; bei Schmelzpunkten über 180 °C sind auch Aushärtungstemperaturen von 150 °C möglich, ohne dass die Compounds stark deformiert werden.

Die Information über die Schmelzpunkte bestimmt die Strategie der Klebstoffformulierungen. Ziel war es, die Klebstoffe bei Temperaturen unter 100 °C aushärten zu können, um eine Verformung der Werkstoffe und das Einbringen von Spannungen durch den Aushärtungsprozess zu vermeiden.

2.5.2 Ergebnisse der Zug-Scher-Versuche nach DIN EN 1465

Die Ergebnisse der ersten Formulierungen, bei denen sowohl Aluminium als auch Standard-PP des ZBT (erdölbasiert) verwendet wurde, wurde bereits bei der Vorstellung der Formulierungen gezeigt.

Die Prüfung bei 85 °C auf den Substraten hat sich als zielführend gezeigt, da nur so echte Unterschiede in den Formulierungen darstellbar waren.

Die Bewertung der Bruchbilder gestaltete sich auf den Compoundmaterialien als schwierig, da sowohl der Compound als auch der leitfähige Klebstoff mit der Graphit-Ruß-Mischung des ZBT hoch gefüllt war.

Exemplarisch sind im folgenden typische Bruchbilder gezeigt, Abbildung 33.

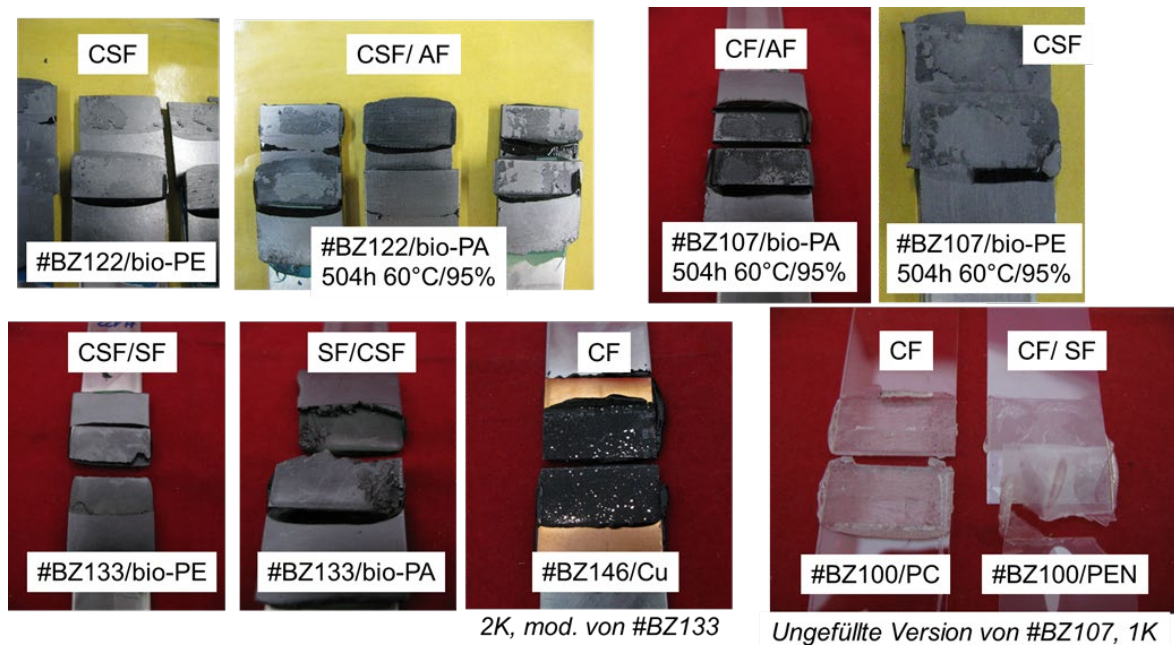


Abbildung 33: Typische Bruchbilder bei 85 °C Prüftemperatur von im Projektverlauf interessanten Formulierungen

Bei den Formulierungen wurde bei einem adhäsiven Versagen die Formulierung nicht weiter berücksichtigt.

Ein häufiges Bruchbild war das Versagen der Hilfsklebung. Da auch dabei das Substrat (Compound) ursächlich war, wurde dies als positiv gewertet.

Im Folgenden sind entscheidende Schritte in den Formulierungen aufgezeigt. Sobald biobasierte Substrate zur Verfügung standen, konnten damit Versuche durchgeführt werden.

Abbildung 34 zeigt die exemplarischen Ergebnisse für die in Abbildung 23 dargestellten und dann weiterentwickelten 1K-EP Klebstoffe.

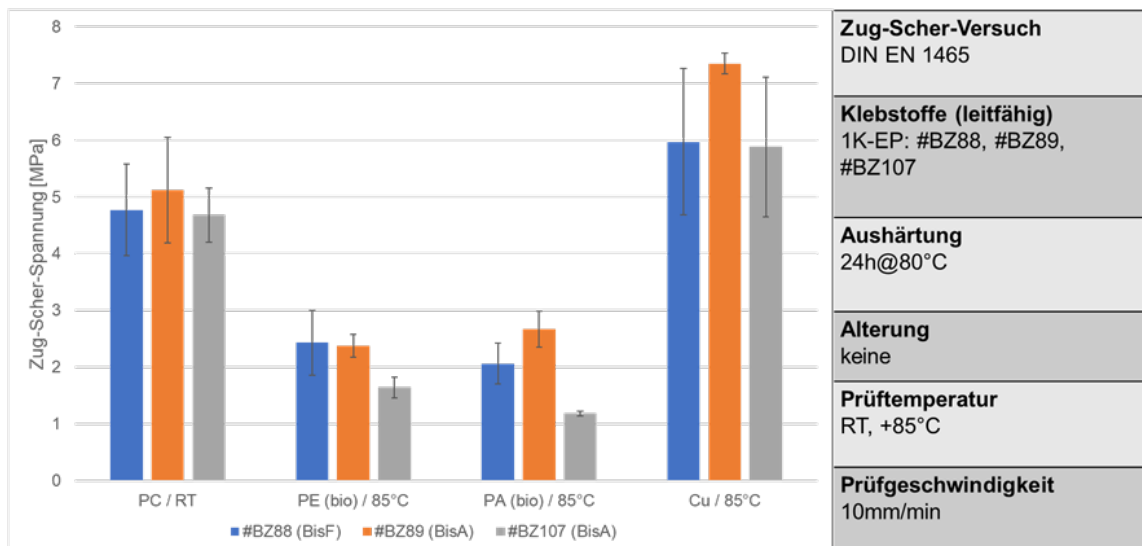


Abbildung 34: Ergebnisse der Zug-Scher-Versuche auf PC, bio-PE und bio-PA sowie Kupfer

Auf PC wurde bei RT geprüft, auf den Compoundmaterialien und auf Kupfer bei 85°C. Auf den Compoundmaterialien zeigt der Klebstoff #BZ107 die geringsten Festigkeiten, auf Kupfer und PC ist er vergleichbar zum #BZ88.

Im Vergleich zu den Formulierungen #BZ 88 und #BZ89 lässt sich #BZ107 jedoch mittels Walze auf die Bipolarhalbplatten übertragen, Abbildung 35. Die Verwendung von ersteren ist damit nicht prozesssicher möglich.

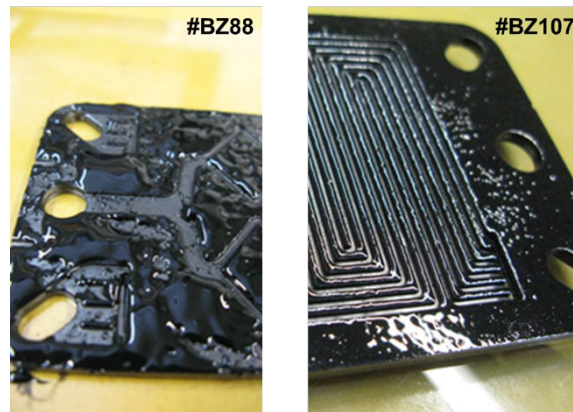


Abbildung 35: Applikation mittels Walze

Die Festigkeiten sind ausreichend für die Anwendung, das Bruchbild auf den Compoundmaterialien ist ein oberflächennahes Substratversagen.

Abbildung 36 zeigt für interessante Formulierungen das Ergebnis der Zug-Scher-Versuche nach Auslagerung in feucht-warmer Umgebung für drei Wochen. Es zeigt sich, dass der Klebstoff #BZ107, auch wenn die Spannungen vergleichsweise niedrig sind, keine Einbußen gegenüber den ungealterten Proben hat. Die Haftung auf bio-PE ist besser als auf bio-PA, während dies für die meisten der anderen Formulierung anders herum ist. Die nicht elastifizierte und nicht bio-basierte Referenz #18 hat deutlich höhere Spannungen auf beiden Oberflächen, genauso wie die 2K Formulierungen.

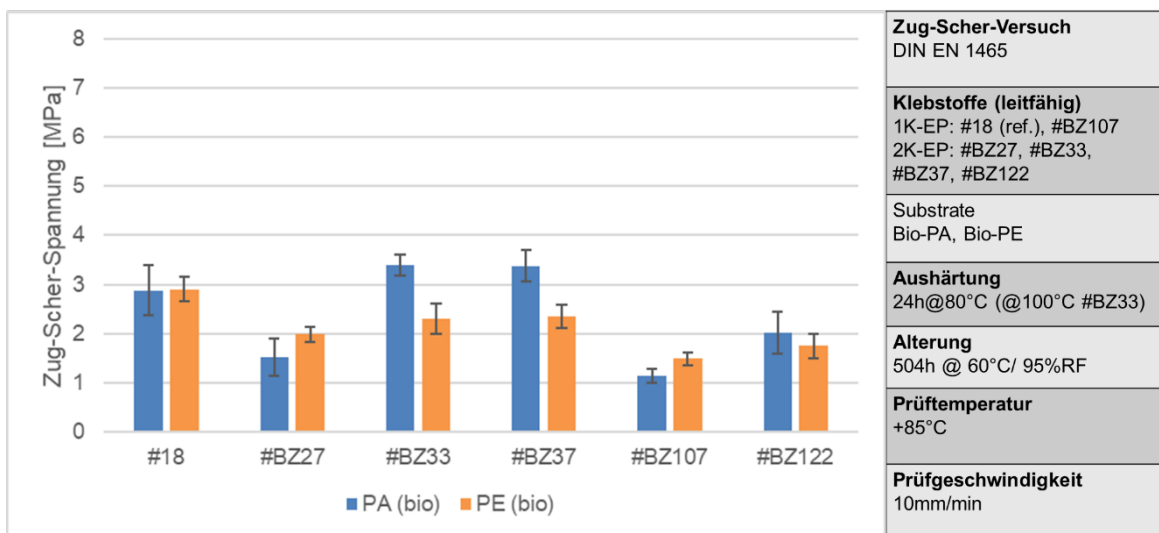


Abbildung 36: Ergebnisse der Zug-Scher-Versuche auf bio-PE und bio-PA (PA11) nach Alterung

Ungealtert sind die Spannung bei den Formulierungen #18 (ref.), #BZ107 (1K) und #BZ122 (2K) bei -40 °C und RT auf bio-PE vergleichbar, Abbildung 37. Auf bio-PA, Abbildung 38, sind leichte Unterschiede erkennbar.

Es zeigt sich, dass die Bewertung bei +85 °C geeignet ist, die Unterschiede zwischen den Formulierungen am besten aufzuzeigen.

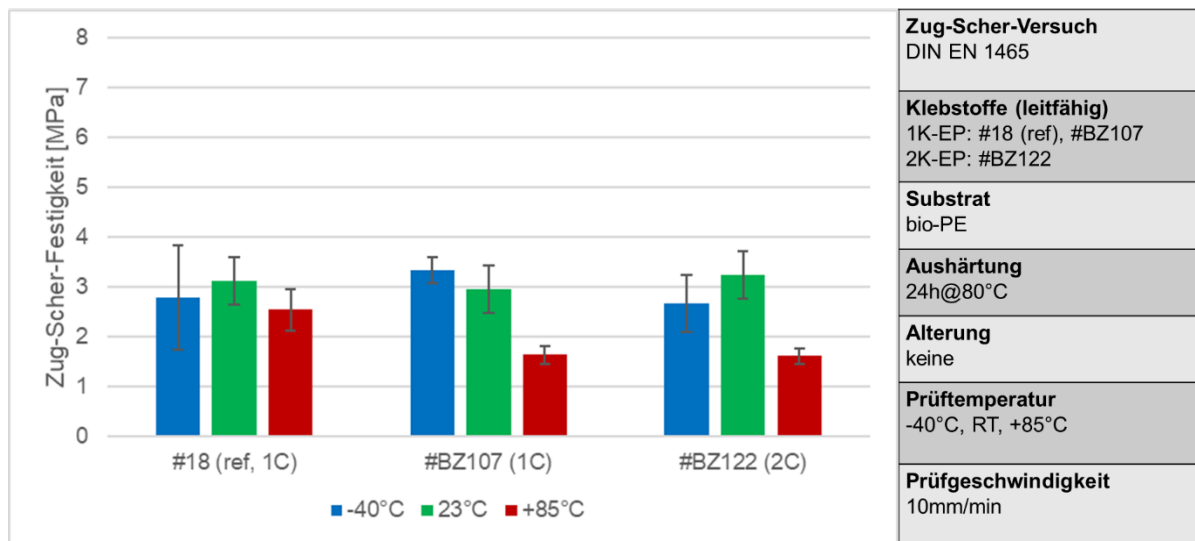


Abbildung 37: Ergebnisse der Zug-Scher-Versuche auf bio-PE, ungealtert, bei verschiedenen Prüftemperaturen

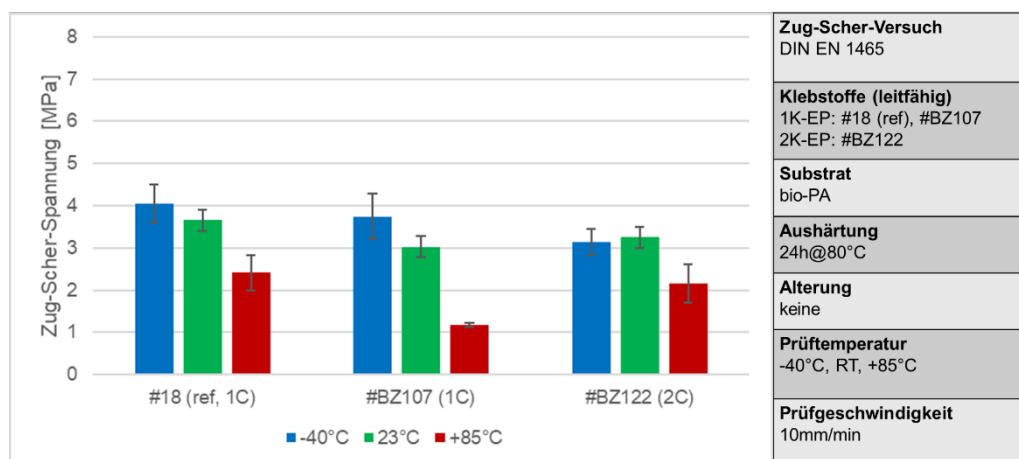


Abbildung 38: Ergebnisse der Zug-Scher-Versuche auf bio-PA, ungealtert, bei verschiedenen Prüftemperaturen

Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse von Klebungen auf Polycarbonat. Das Material wurde untersucht, um daraus die Mediendurchführungen gerade bei der Nutzung von Holzendplatten herzustellen. #BZ133 hatte sich als Substanzprobe als besonders alterungsbeständig herausgestellt. Auf PC zeigt der Klebstoff nach der Alterung über 1008 h keine Haftung mehr. #BZ107 ist vergleichsweise beständig. Die Weiterentwicklung zur Verbesserung der Lagerstabilität, #BZ150, zeigt hingegen den Einfluss der zusätzlichen Formulierungsbestandteile auf das Ergebnis der Auslagerung.

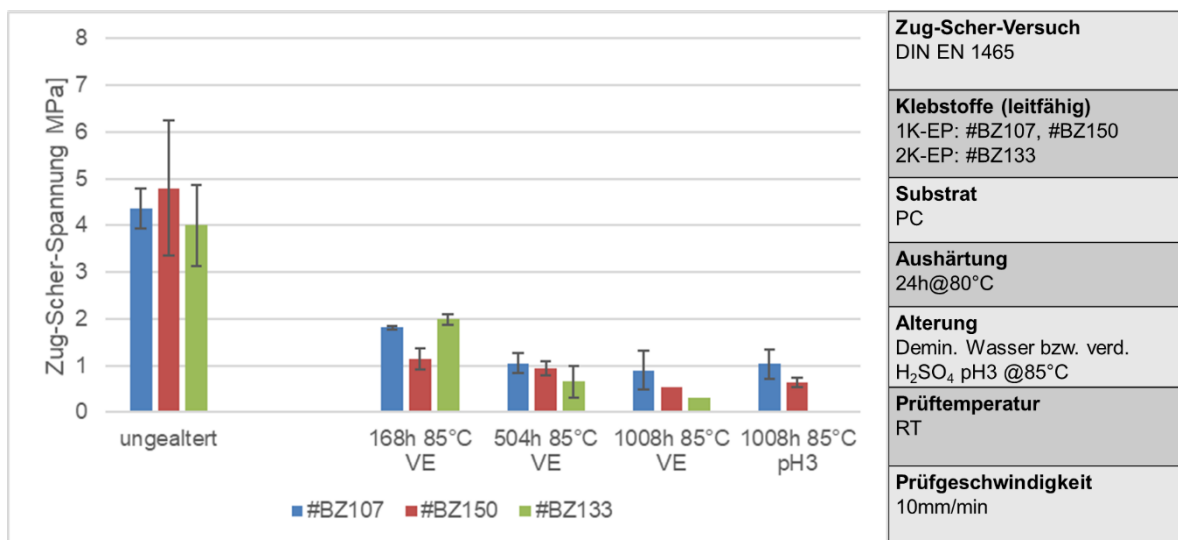


Abbildung 39: Ergebnisse der Zug-Scher-Versuche auf PC vor und nach Alterung

Festzustellen ist, dass sich die Auslagerung in demineralisiertem Wasser und bei pH3 kaum im Ergebnis für den #BZ107 unterscheiden.

Am Projektende konnte für die Untersuchungen ein weiteres Material zur Verfügung gestellt werden. Das 100 % *post-consumer-recyclate*-Polypropylen (PCR-PP) entspricht von den chemischen und thermo-mechanischen Eigenschaften dem zu Formulierungsbeginn genutzten Standard-PP des ZBT. Hierdurch ist zu erklären, dass für dieses Material auch vergleichbar gute Werte wie bei der Referenz erhalten werden, da die Formulierung ursprünglich an diesem Material optimiert wurde, Abbildung 40.

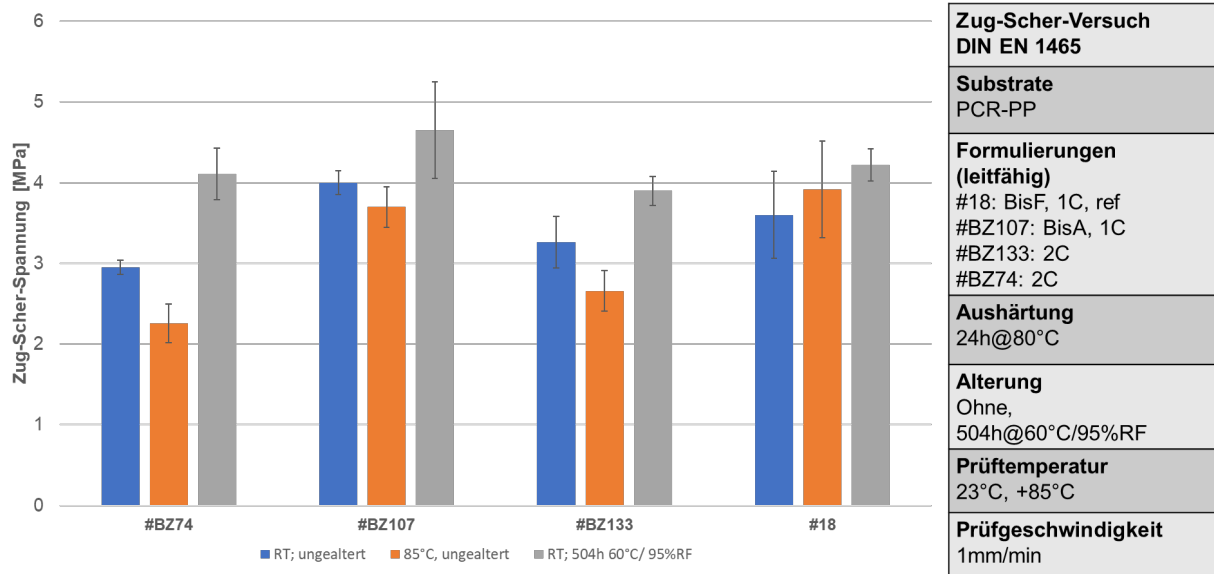


Abbildung 40: Ergebnisse der Zug-Scher-Versuche auf PCR-PP, mit und ohne Alterung

Im Rahmen des Projektes waren aufgrund der Verfügbarkeit keine weiteren Versuche mehr mit dem Material möglich. Für zukünftige Untersuchungen ist hier jedoch noch ein hohes Potential für Optimierungen vorhanden.

2.5.3 Ergebnisse der Schälversuche

2.5.3.1 Prüfungen in Anlehnung an DIN EN ISO 11339

Die interessanten Klebstoffe #BZ107 und #BZ133 wurden hinsichtlich der Haftung auf Polyesterfolie (Vorversuch für die Rollenschältests) untersucht. Die Prüfung erfolgte bei Raumtemperatur. Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen die Kraft-Weg-Diagramme der Prüfungen.

Bei #BZ107 sind die markanten Spitzen mit hohen Kräften bis 15 N auffällig. Bei #BZ133 fallen die maximalen Kräfte deutlich niedriger aus und das Diagramm ist vergleichsweise eben.

Bei der Prüfung bei 85 °C, die auch durchgeführt wurde, fallen beide Klebstoffe deutlich ab. Es werden nur noch Kräfte bis maximal 2 N erzielt, meist deutlich weniger. Der Abfall ist stärker als er durch die Zug-Scher-Versuche erwarten ließ.

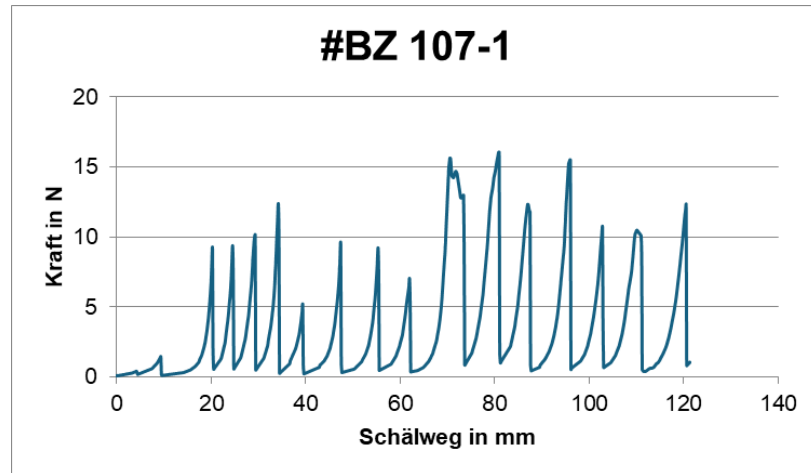


Abbildung 41: Schälendiagramm für #BZ107 auf PES, Prüfung bei RT

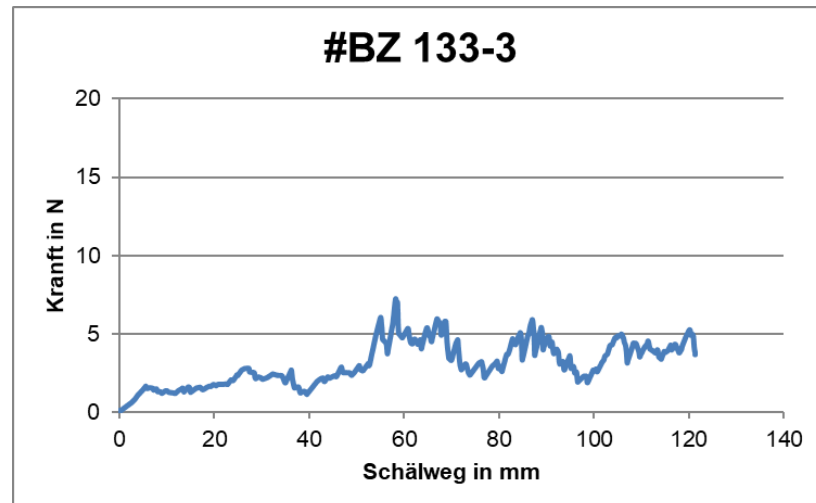


Abbildung 42: Schälendiagramm für #BZ133 auf PES, Prüfung bei RT

Die PEN-Folie wurde nach Reinigung und Corona Vorbehandlung mit #BZ107 und als Referenz mit #18 geklebt. #18 hatte in früheren Versuchen schon positive Ergebnisse gezeigt.

Die Prüfung erfolgte bei Raumtemperatur und bei 85 °C im ungealterten Zustand und bei Raumtemperatur nach Lagerung in demin. Wasser bzw. bei pH3, Abbildung 43.

Ungealtert zeigt #BZ107 bei RT eine sehr hohe Haftung mit Substratversagen, die bei 85°C deutlich abfällt. Dieser Abfall ist bei #18 nicht der Fall, was aufgrund der vorliegenden Ergebnisse und der Tg zu erwarten war. Nach einer Woche in Wasser bei 85 °C

zeigen beide Klebstoffe gleiches Verhalten. Nach weiteren Wochen fällt der #18 stärker ab; insgesamt ist die Festigkeit kaum noch vorhanden.

Die Extremlagerung ist vermutlich für diese Materialkombination zu stark; als Kriterium wird sich auf die Ergebnisse der Zug-Scher-Proben beschränkt.

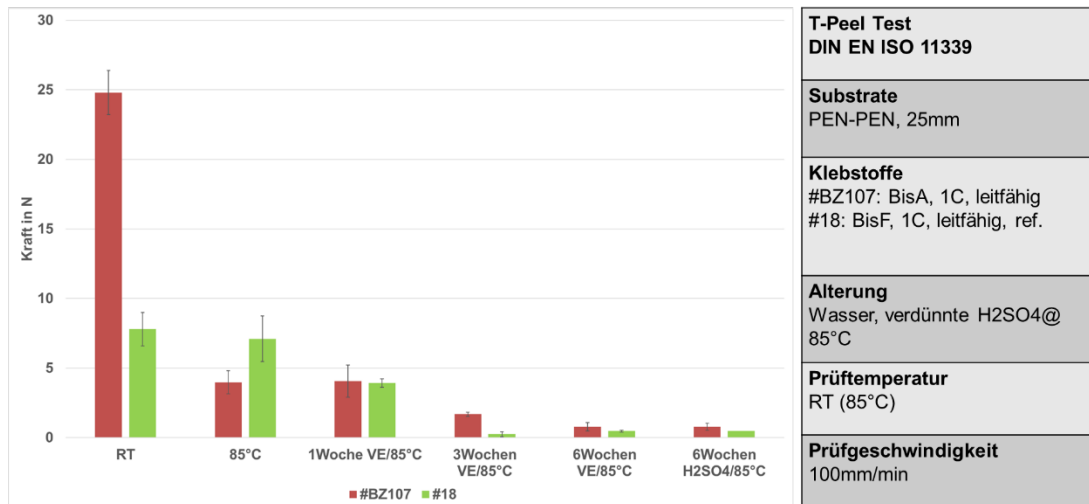


Abbildung 43: Ergebnisse der Schälprüfungen für #BZ107 und #18, geklebt auf PEN Folie

2.5.3.2 Prüfungen in Anlehnung an DIN EN 1464

Für den interessanten Klebstoff #BZ107 wurden Rollenschälprüfungen durchgeführt, um Aussagen zur Haftung auf den PE und PP Oberflächen ergänzen zu können. Das für die Medienableitung ebenfalls interessante PET wurde ebenfalls untersucht. Die Klebungen mit PES Folie wurden sowohl ungealtert als auch nach Auslagerung einem Tag, Abbildung 44 - Abbildung 46, und für 1,3, und 6 Wochen in Wasser bei 85 °C geprüft.

Nach einem Tag Wasserlagerung erhält man für die Kombination PET-PES eine gleichmäßige Schälkurve. Auf PE sieht man nach dem hohen Anriss einen starken Abfall, also eine schlechte Weiterreissbeständigkeit. Auf PP sind die Festigkeiten vergleichsweise sehr gut, wenn auch das Diagramm etwas ungleichmäßig ist. Auch wenn das PP also kein Compound ist, so können die Kräfte doch gut übertragen werden.

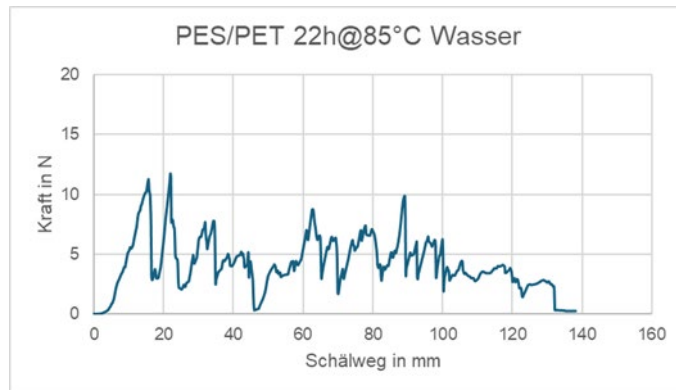


Abbildung 44

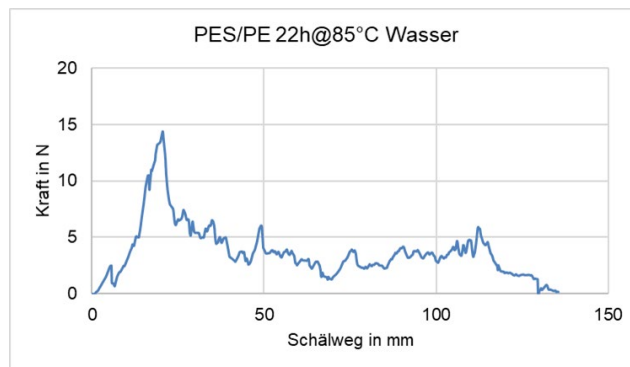


Abbildung 45

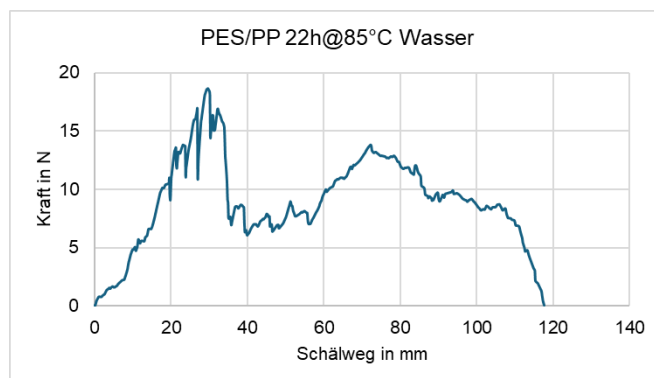


Abbildung 46

Am Ende der sechs Wochen Auslagerung (und bereits schon im Verlauf, hier nicht dargestellt), ändert sich das Bild. Das PP ist gegenüber der Wasserlagerung offenbar

empfindlich. Im Laufe der Zeit tritt eine deutliche Gelbfärbung des ursprünglich naturfarbenen Materials auf und das Versagen ist adhäsiv und inhomogen, Abbildung 47. Dargestellt ist jeweils das Schälldiagramm bei RT einer repräsentativen Probe.

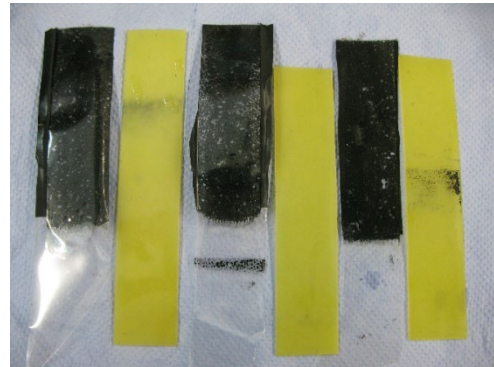
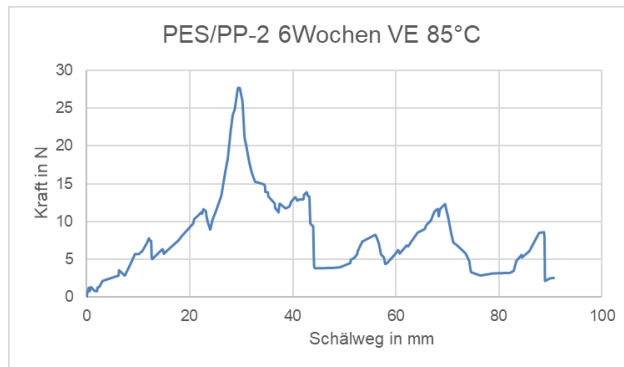


Abbildung 47: Schälldiagramm und Bruchbild nach sechs Wochen bei 85 °C in Wasser – PES-PP

Bei der Kombination PET-PES versagt unter gleichen Alterungsbedingungen die Klebung kohäsiv bzw. die Folie, und dies bei im Mittel deutlich geringeren Kräften, Abbildung 48.

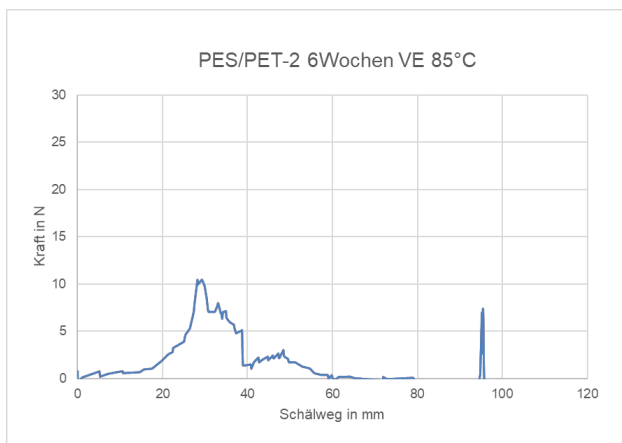


Abbildung 48: Schälldiagramm und Bruchbild nach sechs Wochen bei 85 °C in Wasser – PES-PET

Die Klebungen der PES Folie auf PE sind wiederum vergleichsweise konstant über die Kraft, aber auch hier zeigt sich eine Verfärbung der Oberfläche und ein meist adhäsives Versagen bzw. ein Folienriss.

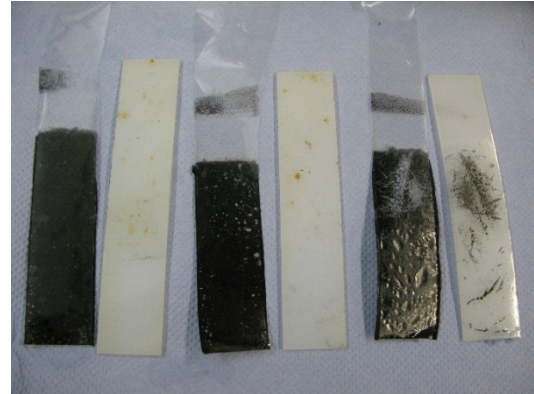
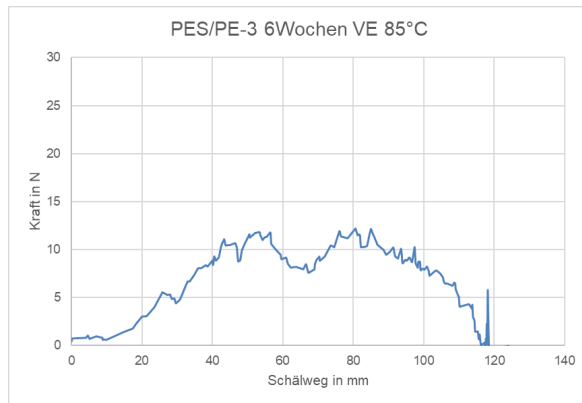


Abbildung 49: Schäldiagramm und Bruchbild nach sechs Wochen bei 85 °C in Wasser – PES-PE

Die Untersuchungen zeigen kein klares Bild und sind aufgrund der Unterschiede zu den Compoundmaterialien, die in diesen Substratgrößen nicht zur Verfügung stehen, nur bedingt geeignet.

Die Untersuchungen wurden daher nicht an weiteren Klebstoffen fortgeführt und für die Bewertung wurde sich auf die Vielzahl von Zug-Scher- Ergebnissen fokussiert.

2.5.4 Elektrische Leitfähigkeit/ Widerstände

Die elektrischen Widerstände werden nach dem in 1.5.11 vorgestellten Verfahren geprüft. Da im vorliegenden Vorhaben zwei verschiedene Typen von leitfähigen Klebungen für die Performance der Brennstoffzelle relevant sind, werden beiden Typen durch die realen Bauteile oder Ersatzprobekörper charakterisiert.

Bei Ersatzprobekörper 1 (Abbildung 50, links) handelt es sich um zwei (häufig unstrukturierte) Compoundproben, die aneinandergesklebt werden, um die elektrischen Widerstände der sonst anpressdruckabhängigen Kontaktierung zweier BPHP auf der Kühlseite zu reduzieren und möglichst eine Anpressdruckunabhängigkeit zu erreichen. Für diese Untersuchungen können auch die real verklebten strukturierten BPP herangezogen werden.

Ersatzprobekörper 2 besteht aus zwei Compoundproben, die auf beide Seiten einer GDL angeklebt werden (Abbildung 50, rechts). Auch in diesem Fall sollen möglichst die Kontaktwiderstände zwischen GDL und Compound reduziert und eine Anpressdruckunabhängigkeit erreicht werden. Die real geklebten Zellen, bestehend aus zwei BPHP und einer MEA, können hierbei nicht für die Vermessung der elektrischen Widerstände herangezogen werden, weil die beinhaltende Membran isolierend ist. Eine Impedanzmessung wäre eine Möglichkeit die Widerstände zu bestimmen, allerdings könnte die Membran die Ergebnisse dominieren. Insofern stellen die Ersatzprobekörper, welche auch aus dem Sandwich strukturierte BPHP-GDL-BPHP bestehen können, eine gute Möglichkeit dar, die leitfähige Klebung zu beurteilen.

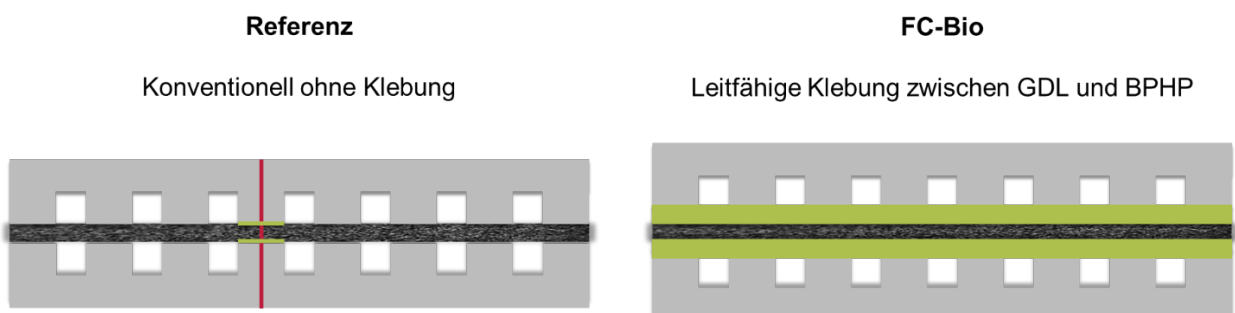


Abbildung 50: Darstellung der Probekörper BPHP-GDL-BPHP ungeklebt und leitfähig geklebt

Abbildung 51 zeigt anfängliche Widerstandsmessungen geklebter unstrukturierter Ersatzprobekörper eins mit unterschiedlichen Klebstoffformulierungen. Zum Vergleich unterschiedlicher Auftragshöhen wurden einem Teil der Klebstoffe Abstandshalter aus Acrylglas mit einer Größe von 25 µm beigemischt. Die Aushärtung der Proben erfolgte temperiert bei 80 °C und fixiert mittels Klammern. Eine verpresste Aushärtung > 10 bar war Aufgrund einer möglichen Zerstörung der verwendeten Abstandshalter nicht möglich. Die Ergebnisse der klebgefügt Proben sind einer ungeklebten Referenzsandwichprobe sowie der bereits erprobten #18 Formulierung gegenübergestellt. Generell zeigt sich das die Messungen ohne Abstandshalter (0 µm) geringere elektrische Widerstände im Vergleich zu 25 µm Proben aufweisen. Formulierung #60 weist leicht höhere Widerstände im Vergleich zu #18 auf. #67, #68 und #69 zeigen vergleichbare Werte zu #18 und sind damit vielversprechende Klebstoffkandidaten für weitere Tests. Die assemblierte Referenz liegt auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Basierend auf den Erfahrungen aus vorangegangenen Forschungsvorhaben liegt dies vorrangig an der geringen Verpressung während des Aushärtevorgangs. Im Resultat lässt sich feststellen, dass die biobasierten Klebstoffformulierungen vergleichbare Werte im Bezug zum konventionellen #18 Klebstoff aufweisen und zur Sicherstellung geringster Widerstände der geringstmögliche Klebstoffauftrag bzw. Klebstoffhöhen notwendig sind.

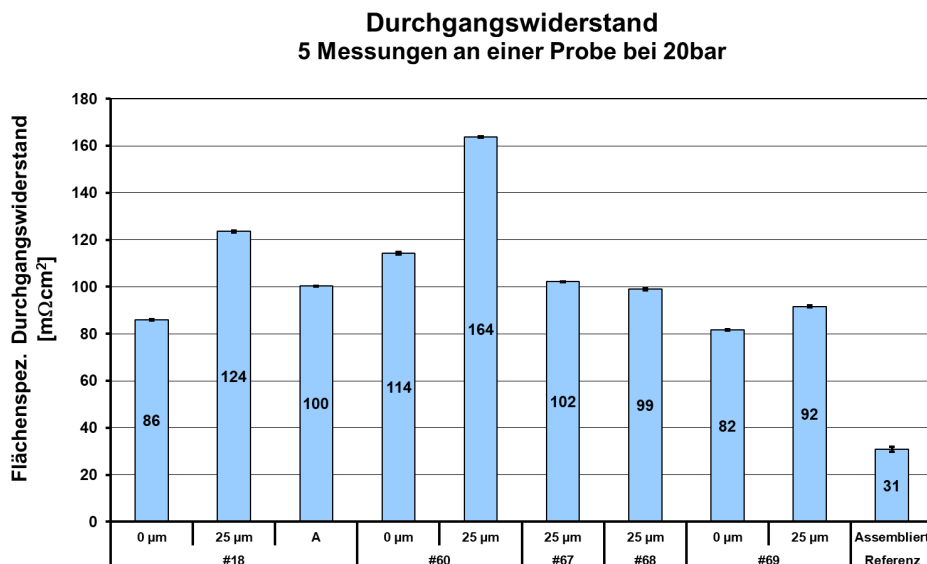
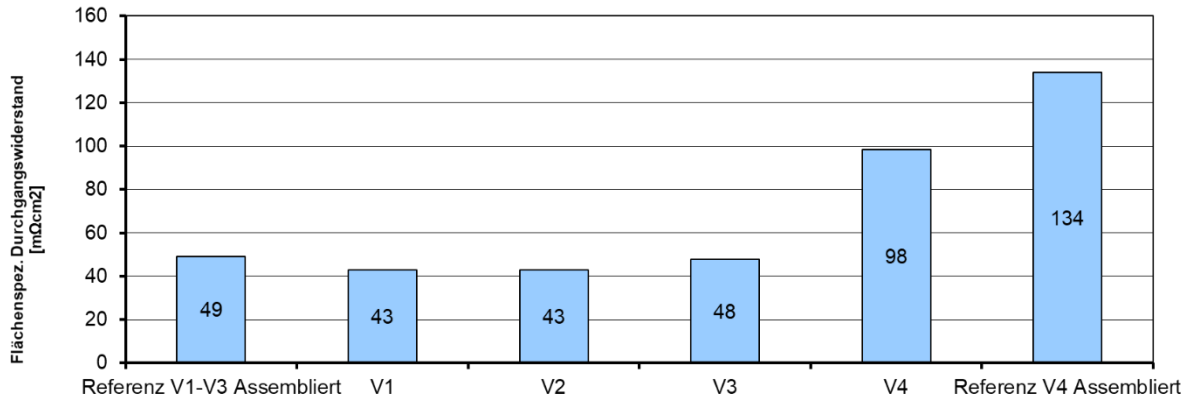


Abbildung 51: Erste Widerstandsmessungen an geklebten unstrukturierten Probekörpern

Nachfolgende Versuche mit funktionsfähigen BPP und weiterentwickelten Klebstoffen zeigt Abbildung 52, wobei für Versuch ein bis drei aktuelle BPP und für Versuch vier

ältere BPP aus dem Projekt FC Bond verwendet wurden, was das höhere Widerstandsgrundniveau von V4 erklärt. Bei den geklebten Varianten V1 bis V3 zeigt sich ein geringeres Niveau als bei der Referenz. Füllstoffseitig erfüllt die Mischung aus Graphit und Ruß den Zweck besser als die zusätzliche Beigabe von Titannitrid aus V3 und V4.



Variante	Klebstoff	Variante	BHP Variante	Anzahl BPP	Klebstoffmenge Mittelwert [mg]	Aushärtung	Aushärtungsdauer
V1	#18	G+R	1	7	NE	Ofen bei 80°C	24h
V2	#BZ74	G+R	1	7	291,86	Ofen bei 80°C	24h
V3	#BZ75	G+R, TiN	1	7	217,57	Ofen bei 80°C	24h
V4	#BZ76	2G+R, TiN	2	9	247,89	Presse bei ca. 70 °C	24h

Abbildung 52: Widerstände kühlseitig geklebter funktionaler BPP

Im Rahmen des anderen Teilprojektes „Joint and Function“ wurden an den gefügten BPP Dichtheitsmessungen durchgeführt, wobei diesen alle bis auf 2 BPP aus dem Versuch V4 bestanden haben. Somit wurde für die weitere Vorgehensweise festgelegt, auf Titannitrid und die Aushärtung in der vorliegenden Presse zu verzichten.

Für einen ersten Langzeit-Brennstoffzellentest wurde somit die Variante V2 ausgewählt und dieser im Teilprojekt „Joint and Function“ durchgeführt.

Abbildung 53 zeigt exemplarisch den Verlauf der Widerstände lose aufeinander gelegter BPHP und der geklebten Variante in Abhängigkeit vom Anpressdruck von 1 bis 30 bar. Aufgrund der identischen Oberflächen der BPHP und teststandseitigen GDL's sind die Verläufe der Kontaktwiderstände identisch. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich im Verlauf und Niveau des Bulkwiderstands, welcher auch im Durchgangs- und Gesamtwiderstand enthalten ist. Im Vergleich zur Referenz ist bei der geklebten Probe der Bulkwiderstand durchgehend auf niedrigerem Niveau und anpressdruckunabhängig. Derartige Ergebnisse entsprechen dem Ziel des Projektes.

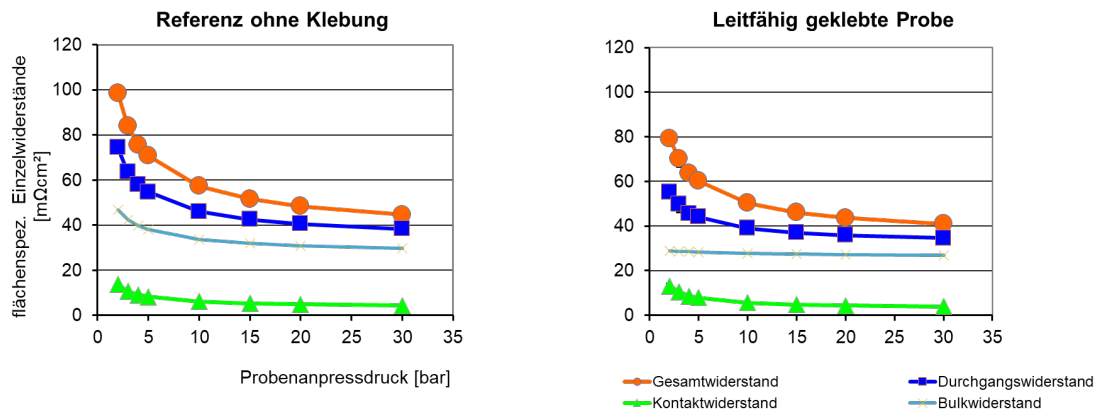


Abbildung 53: Widerstände zweier kühlseitig assemblierter, links bzw, geklebter BPHP, rechts

Die nachfolgend an realen Brennstoffzellen durchgeführten Klebungen konnten nicht mehr per Widerstandsmessung charakterisiert werden, weil zunächst meist die Klebung der MEA erfolgte und erst im nächsten Schritt die kühlseitige Klebung.

Die Darstellung der Widerstände der kühlseitig geklebten Proben zeigt die Wirksamkeit der Klebung an dieser Position. Nachfolgend wird die aktivseitige leitfähige Klebung der GDL an die BPP bzw. mit Ersatzprobekörper zwei dargestellt. Dazu zeigt Abbildung 54 den Bulkwiderstand, welcher sich in diesem Fall aus den folgenden Einzelwiderständen zusammensetzt:

Materialwiderstand BPHP + Kontaktwiderstand BPHP/GDL + Materialwiderstand GDL + Kontaktwiderstand BPHP/GDL + Materialwiderstand BPHP.

Die Proben wurden bei ansteigendem Anpressdruck zwischen zwei Messstempeln vermessen.

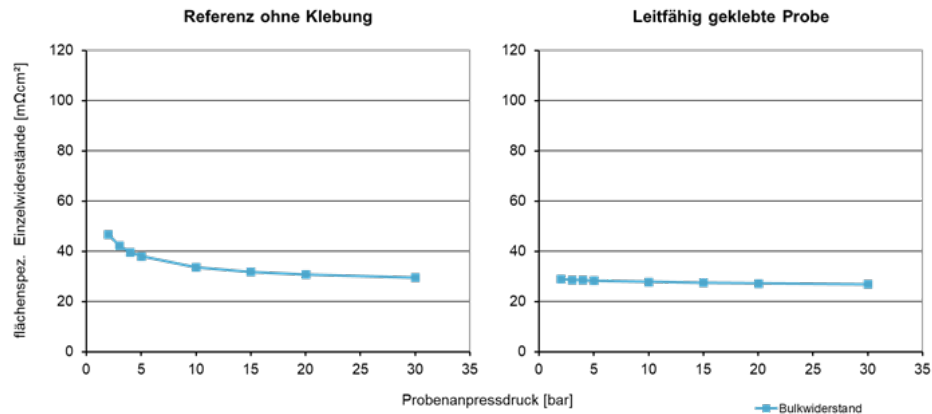


Abbildung 54: Bulkwiderstand von Referenz (gestackt, ohne Klebung) und geklebter Probe im Vergleich in Abhängigkeit des Anpressdruckes

Die geklebten Proben zeigen sehr deutlich, dass sie im Gegensatz zu der nur verpressten Referenz kaum bzw. keine Abhängigkeit vom Anpressdruck und ein niedrigeres Niveau aufweisen. Abbildung 55 zeigt die Bulkwiderstände bei 1 und 15 bar Anpressdruck mit dem Ergebnis, dass je nach Klebstoff gleiche oder bessere, also niedrigere Bulkwiderstände durch die verschiedenen Klebstoffe im Vergleich zu einer nicht geklebten Referenz bei niedrigen und zelltypischen Anpressdrücken erzielt werden. Diese Ergebnisse entsprechen dem Projektziel.

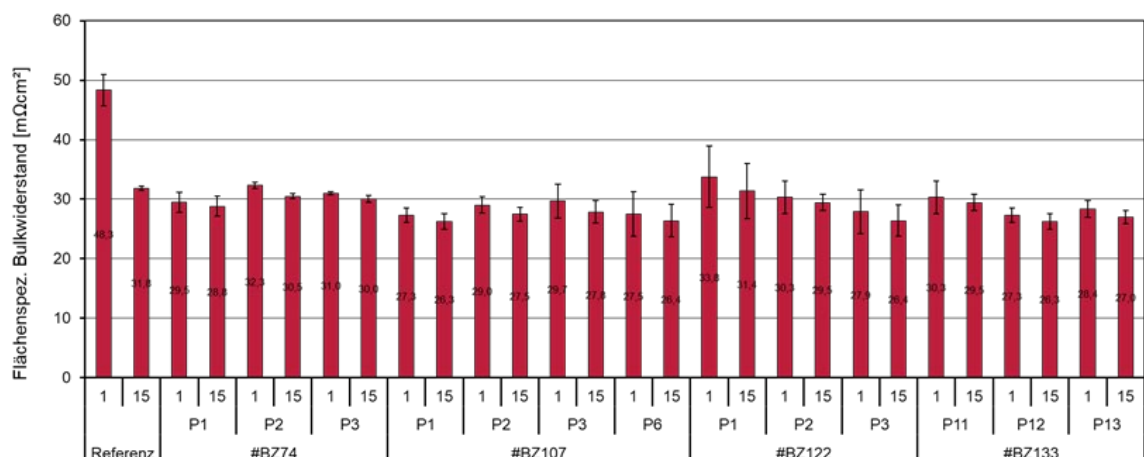


Abbildung 55: Widerstände aus BPHP-GDL-BPHP ungeklebt und geklebt mit diversen Klebstoffen bei 1 und 15 bar Probenanpressdruck während der Messung

2.5.5 Permeationsmessungen

Die Permeationsmessungen geklebter Couponproben erfolgen gemäß 1.5.10. Abbildung 53 zeigt die Einzelkomponenten einer Münzprobe aus Bio-PE vor dem Kleben und eine geklebte Münzprobe.



Abbildung 56: Einzelkomponenten einer Münzprobe aus Bio-PE links und Mitte, geklebte Münzprobe rechts

Abbildung 54 zeigt die Permeationsergebnisse der an jeweils drei Proben durchgeführten Messungen vor und nach der Auslagerung unter feucht-warmen Bedingungen bei 60 °C, 95 % rel. Luftfeuchte für 1008 h. Da es sich um geklebte Proben handelt, werden die Ergebnisse als Absolutwerte in mbar*l/s dargestellt und nicht bezogen auf die Dicke und Fläche der Probe. Zunächst wurden die einzelnen Münzen als Referenz vermessen. Auffällig ist, dass einige geklebte Münzen unter den Referenzwerten bleiben. Zum einen sind die Einzelmessungen aufgrund der unterschiedlichen Probengrößen nicht direkt vergleichbar, zum anderen wird die eine Probe noch mit einem Loch versehen. Zudem ist bereits aus vorherigen Projekten bekannt, dass Epoxidharzklebstoffe sehr undurchlässig sind und die Proben zusätzlich abdichten. Insgesamt liegen alle Proben deutlich unter dem festgelegten Grenzwert von 1E-05 mbar*l/s, somit können alle getesteten Klebstoffe eingesetzt werden. Um überhaupt Messergebnisse zu erhalten mussten sehr lange Messintervalle bis zu einem Tag verwendet werden. Jedoch ist die Permeationsrate bei allen Klebstoffen außer bei #BZ74 nach der Auslagerung angestiegen. Insofern kann davon ausgegangen werden, dass die Auslagerung Einfluss auf die Proben hatte, was bei den nachfolgenden in-situ Tests berücksichtigt werden muss.

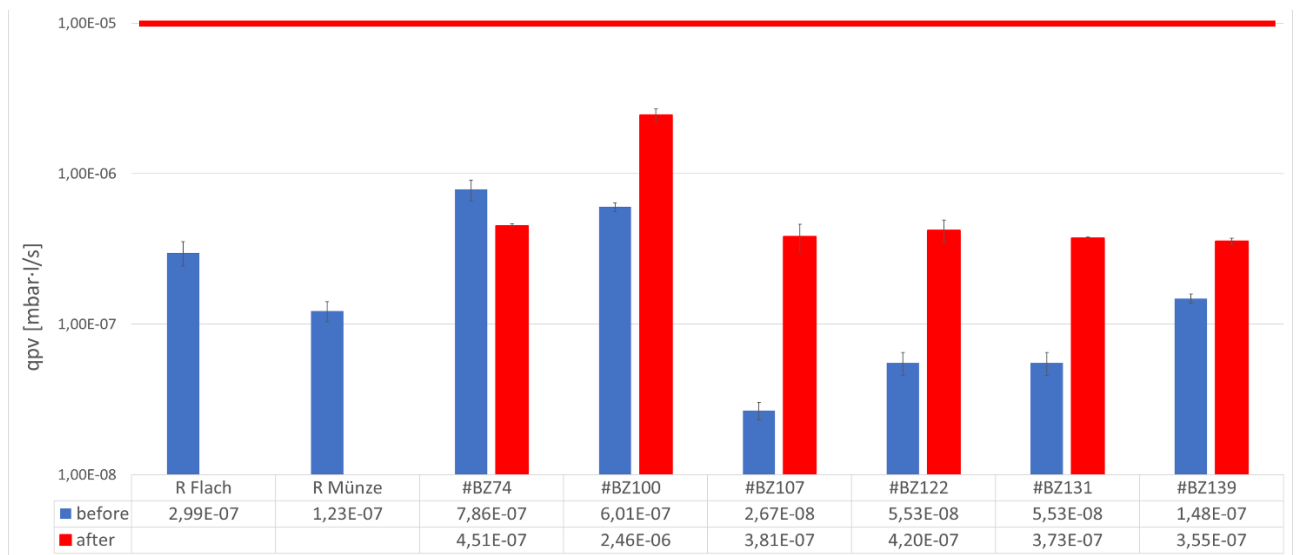


Abbildung 57: Permeationsergebnisse der Compound-Compound Klebungen
vor und nach Auslagerung

Für die Verbindungsstelle der Medienverteilterplatte zur ersten BPP ist eine Klebung zwischen Compound und PC erforderlich. Zum Test der Mediendichtheit wurden Couponproben gemäß Abbildung 55 entwickelt. Die Auslagerung ist unter den o. a. Bedingungen erfolgt.

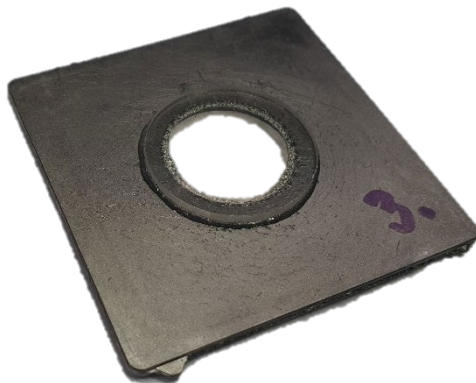


Abbildung 58: Geklebte Couponprobe aus Compound und runder PC-Münze

Die Ergebnisse der Messreihe sind in Abbildung 56 dargestellt. Das Grundniveau vor der Auslagerung ist bereits höher und näher am Grenzwert als bei den vorherigen Messungen. Nur der Klebstoff #BZ133 bleibt auch nach der Auslagerung unter dem Grenzwert. Die beiden anderen überschreiten diesen deutlich. Nach diesen Ergebnissen wird klar, dass die beiden schlechter abgeschnittenen Klebstoffe so nicht eingesetzt werden sollten. Ein Ansatz ist es die Vorbehandlung der PC-Proben zu verbessern, ein anderer

den Werkstoff durch einen besser geeigneten zu ersetzen. Beide Ansätze wurden nachfolgend im Teilprojekt „Joint and Function“ verfolgt.

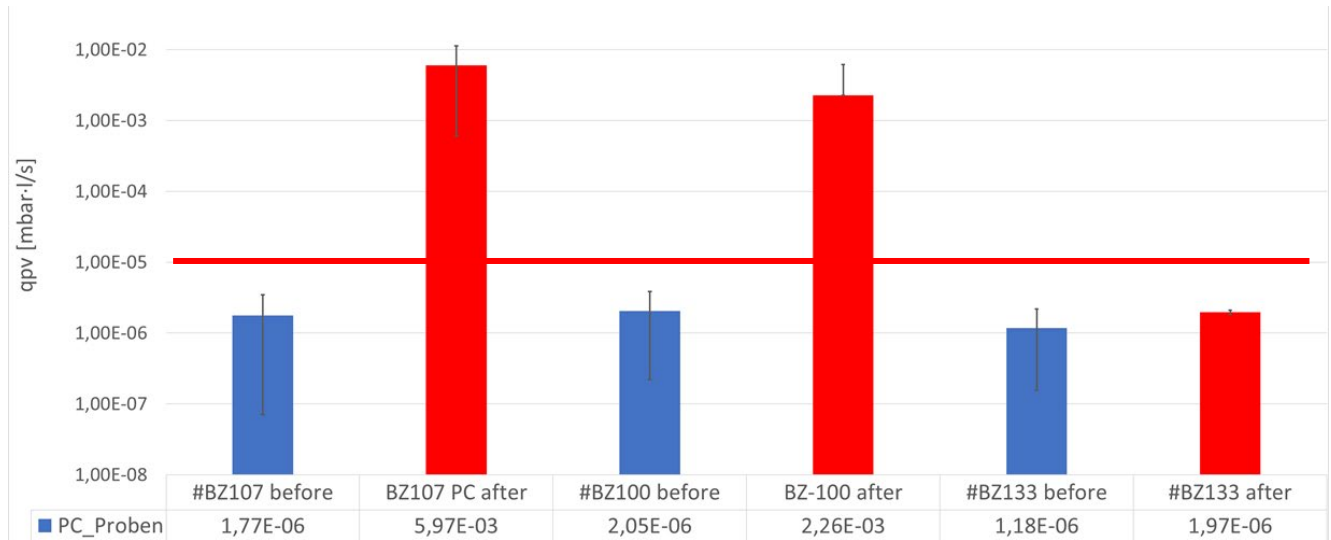


Abbildung 59: Permeationsergebnisse der Compound-PC Klebungen vor und nach Auslagerung

2.6 AP 6: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (IFS, ZBT) und Recyclingaspekte

Das vollständige Kleben von Brennstoffzellenstacks stellt nach wie vor eine Alternative zum üblichen „Dichten und Stacken“ dar. Das Kleben stellt dabei aber einen Mehraufwand dar, da auf jeder kraftübertragenden Fügeebene mit gleichzeitig notwendiger Dichtigkeitsanforderung und oftmals notwendiger Leitfähigkeit Klebstoff appliziert werden muss, was sich in einem zusätzlichen Mengenbedarf an Klebstoff pro Fläche auswirkt.

Bei der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit sind die nachfolgenden Aspekte zu berücksichtigen:

- Kosten der Rohstoffe

Die Kosten der Rohstoffe, die für die Klebstoffe erforderlich sind, sind zu berücksichtigen.

- Verarbeitende Prozessschritte:

Die einzelnen Schritte, die zur Verarbeitung der Materialien und zur Herstellung der Klebstoffe erforderlich sind, sind zu analysieren. Dazu gehörten auch die Kosten für Energie, Arbeitskraft, Maschinen und andere Betriebsmittel.

- Lebensdauer und Zuverlässigkeit:

Die erwartete Lebensdauer der Brennstoffzellen und ihre Zuverlässigkeit sind zu betrachten. Komponenten mit längerer Lebensdauer und höherer Zuverlässigkeit können die Gesamtkosten über die Lebensdauer der Brennstoffzelle erheblich beeinflussen. Bei erwarteten Lebensdauern von 8.000 bis 80.000 h je nach Anwendung ist der Nachweis der Lebensdauer allerdings nur mit sehr viel Aufwand zu erbringen.

- Performance:

Ermöglicht die Klebung eine bessere Performance des Gesamtaufbaus, beeinflusst dies die Wirtschaftlichkeit ebenfalls.

Kann durch die Klebung die Reparatur oder ein Re-use ermöglicht werden, steigert dies die Wirtschaftlichkeit.

In einem früheren Projekt [51] wurden die Materialrohstoffkosten für #18 als Referenzklebstoffsystem (1K) mit ca. 12 € pro Kilogramm ermittelt. Für die Formulierungen mit den Leuna-Harzen hier im Projekt kann gesagt werden, dass die biobasierten Harzvarianten keine Mehrkosten im Vergleich zu den nicht-nachhaltigen Varianten erzeugen. In den biobasierten Formulierungen des Projektes entstehen aber im Vergleich Mehrkosten z. B. durch den hier eingesetzten Elastifizierer und dadurch bedingt auch weitere Rheologiehilfsmittel.

Von Seiten der Applikation können die biobasierten Systeme vergleichbar zum nicht-nachhaltigen Klebstoff aufgetragen werden, also mittels Düse appliziert, gewalzt, aber auch gestempelt. Im früheren Projekt wurde das Applizieren der Silikondichtung mit langsameren Dispensern durchgeführt – hierdurch hatte die Walzenapplikation Vorteile gegenüber der vergleichbaren klebtechnischen Lösung. Durch das neue automatisierte Dosiersystem gelingt für die Silikondichtung mittlerweile eine schnelle automatisierte Applikation, der frühere Kostenvorteil entfällt dadurch.

Bei der Fertigung sind im Vergleich zum 1K System aus [51] Mehrkosten durch eine etwas verlängerte Aushärtezeit bei niedrigeren Temperaturen zu berücksichtigen. Auch muss die entwickelte biobasierte 1K Variante gekühlt gelagert werden, was die Kosten erhöht. #18 war einige Wochen ohne Kühlung lagerfähig, genau wurde dies jedoch nicht untersucht. Hier im Projekt war die Lagerungsbeständigkeit aufgrund der Einflüsse der notwendigen Verdünnung auf den latenten Härter jedoch deutlich und die Kühlung im Anwendungsfall anzuraten.

Zur Optimierung wird daher dazu geraten, die Effizienz der verarbeitenden Prozessschritte weiter zu steigern, um die Produktionskosten zu senken. Dies könnte durch Automatisierung der aktuellen manuellen Prozesse oder den Einsatz kostengünstigerer Materialien (weitere biobasierte Rohstoffe, die bislang nicht betrachtet wurden) erreicht werden.

Positiv wirkt sich auf die Wirtschaftlichkeit aus, dass die Klebungen mit #BZ107 bei 140 °C gelöst werden können, Abbildung 62. Hierdurch kann die MEA am Ende des Lebenszyklus gut von den Compoundplatten getrennt werden. In Abhängigkeit von der Chemie des Compounds ist auch das lokale Trennen durch einen heißen Keil denkbar (besonders geeignet für PA Platten). Hierdurch wäre auch eine Reparatur einzelner

fehlerhafter BPP denkbar. Dieser Prozess wäre dann auch automatisierbar, was sich ebenfalls positiv auf die Wirtschaftlichkeit auswirkt.



Abbildung 60: Manuelles Trennen von MEA und Compound nach Lagerung bei 140 °C im Ofen

Bezüglich der Lebensdauer zeigen die Versuche aus dem parallelen Teilprojekt „Joint and Function“, dass die geklebten BPP und Zellen häufig eine geringere Degradation gegenüber den konventionell verpressten BZ aufweisen. Hierdurch ergeben sich Vorteile bzgl. der Lebensdauer.

Die o.a. Versuche zeigen, dass die Widerstände geklebter BPP und Zellen geringer als die der ungeklebten Referenz sind. Die realen Zelltests aus dem o. a. Teilprojekt können dies nicht eindeutig bestätigen. Der Umstand, dass die Degradation geringer ist, kann allerdings auf die geringen Widerstände auch bei niedrigen Anpressdruckniveaus zurückgeführt werden. Bei einem Test wurde der Anpressdruck sukzessive reduziert. Bei um 75 % reduziertem Anpressdruck wurde nur ein Leistungsabfall von 3,6 % festgestellt, was genutzt werden kann, leichtere und kleinere Verspannelemente zu verwenden, die die gravimetrische und volumetrische Leistungsdichte der BZ erhöhen. Insbesondere für Anwendungen die höchste Leistungsdichten erfordern wie in der Luftfahrtbranche, kann die Klebetechnologie ihre Vorteile ausspielen.

Abbildung 61 zeigt das Ergebnis der beauftragten LCA für das Gesamtprojekt bezüglich Global Warming Potential (GWP) ohne die Nutzungsphase. Gegenüber dem konventionellen Aufbau kann das GWP durch den Einsatz von Holzendplatten signifikant und durch den zusätzlichen Einsatz biobasierter Klebungen nochmals geringfügig gesenkt werden.

Ergebnisse

Global Warming Potential (GWP) - cradle-to-grave (ohne Nutzungsphase)

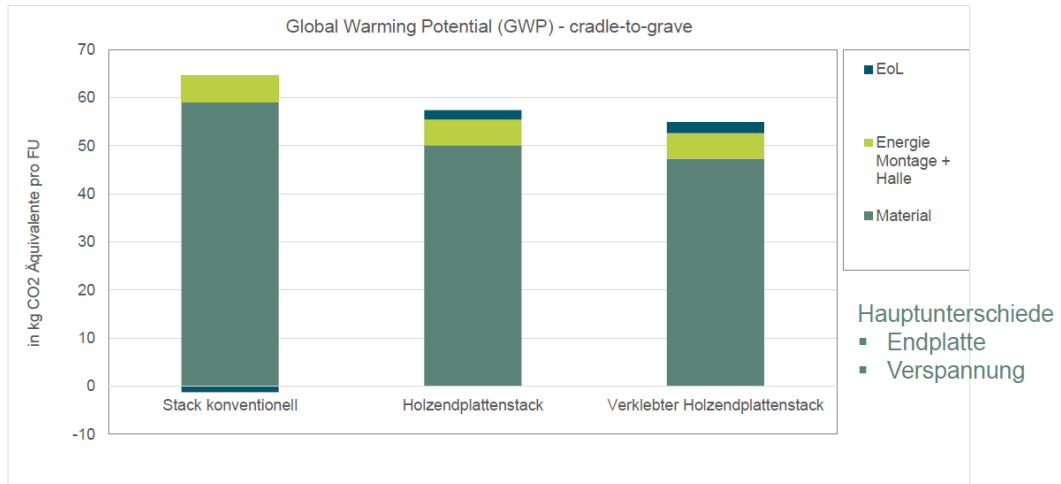


Abbildung 61: Ergebnis der LCA bzgl. GWP ohne Nutzungsphase

Abbildung 62 zeigt die normalisierten Ergebnisse der LCA ohne Nutzungsphase, allerdings mit weiteren Umweltfaktoren wie ADP, POCP, AP und EP. Hier ergeben sich teilweise Vorteile durch die Verwendung von biobasierten Klebungen, teilweise allerdings auch Nachteile.

Ergebnisse

Normalisierung – cradle-to-grave (ohne Nutzungsphase)

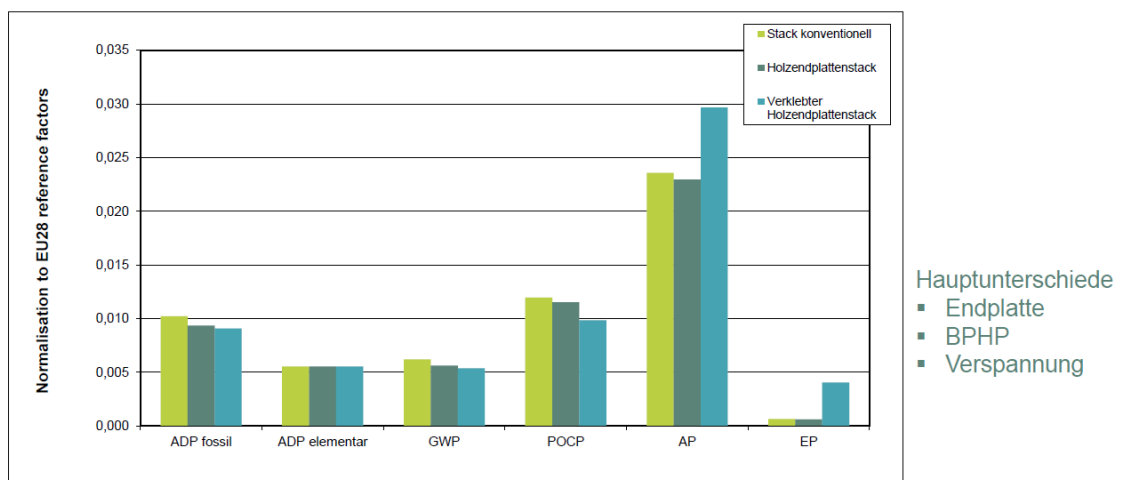


Abbildung 62: Ergebnis der LCA weiterer Umweltfaktoren ohne Nutzungsphase

Wird die Nutzungsphase unter Verwendung des aktuellen Energiemixes mit einbezogen spielen die Verbesserungen in der Herstellungsphase keine Rolle mehr (Abbildung 63).

Ergebnisse

Normalisierung – cradle-to-grave (mit stationärer Nutzungsphase)

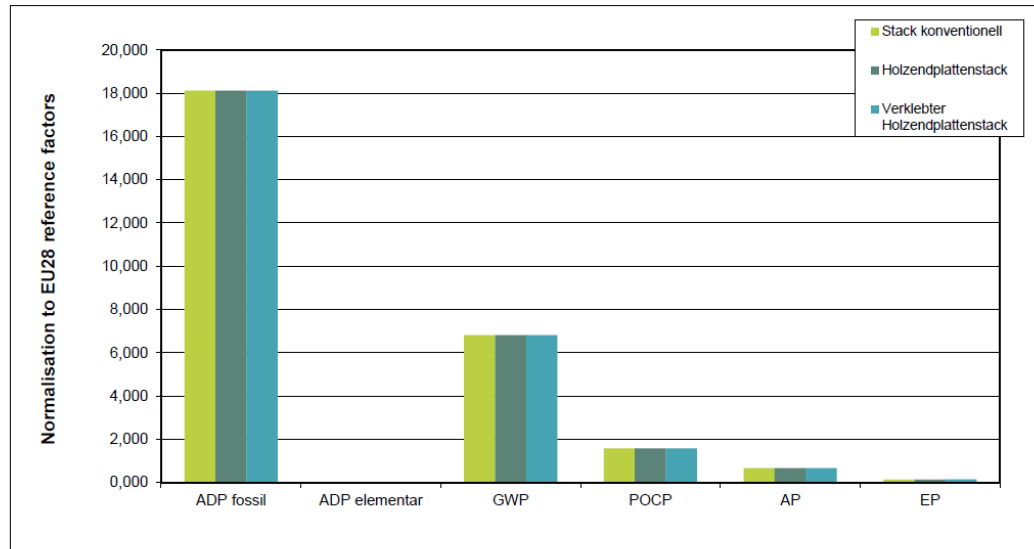


Abbildung 63: Ergebnis der LCA verschiedener Umweltfaktoren mit Nutzungsphase

Um unter dieser Betrachtungsweise Verbesserungen zu erzeugen, müsste der Energiemix möglichst regenerativ erfolgen. Ein weiterer Ansatzpunkt ist, die Performance der BZ durch Einsatz der Klebstoffe zu verbessern, was ansatzweise gezeigt wurde und noch weiteres Potential in sich birgt.

3 Verwendung der Zuwendung

AP 1: Recherche verfügbarer Rohstoffe und Abgleich mit erstelltem Lastenheft (IFS)

Tabelle 23 AP 1: Ziele, Arbeiten und Ergebnisse

Ziele AP 1	Arbeiten und Ergebnisse
• Auswahl Harz und Weichmacher: Epoxide, elastifizierte Epoxide, fett-säuremodifizierte Epoxidharze auf Basis von DGEBA. • Auswahl Reaktivverdünner • Auswahl Vernetzer • Auswahl Härter: Höherfunktionelle Amine • Auswahl latenter Härter • Auswahl Härter: Anhydride • Auswahl Katalysatoren und Beschleuniger	Tabelle 2 bis Tabelle 7 zeigen die recherchierten und beschafften bzw. vom PA beigestellten Rohstoffe. Die Viskosität einiger Rohstoffe wurde ergänzend bestimmt. Abschließend lagen geeignete Rohstoffe zur Formulierung von biobasierten Epoxidharzklebstoffen vor.

AP 2: Formulierung & Charakterisierung von biobasierten Klebstoffen mit unterschiedlichen Anforderungsprofilen inkl. Optimierungsschritten (IFS)

Tabelle 24 AP 2: Ziele, Arbeiten und Ergebnisse

Ziele AP 2	Arbeiten und Ergebnisse
• Formulierung von 2K Epoxidharzklebstoffen • Formulierung von 1K latent reaktiven Epoxidharzklebstoffen • Anpassen der Rheologie und der thermo-oxidativen Beständigkeit durch Antioxidantien, geeignete Additive und Reaktivverdünner • Analysen zum thermo-mechanischen und thermo-oxidativen Verhalten • Einformulieren von elektrisch leitfähigen Partikeln • Anpassen der Reaktivität durch Härter und Beschleuniger/ Katalysatoren • Bestimmung des Anteils an biobasiertem Kohlenstoff	Tabelle 8 bis Tabelle 17 zeigen die im Projekt durchgeführten Formulierungen. Mittels analytischer Methoden wurde die Reaktivität und der Glasübergang bestimmt, die Sauerstoffbeständigkeit wurde mittels OIT für exemplarische Formulierungen untersucht. Die Viskosität und Thixotropie wurde sowohl über Messungen als auch über die Applikationsfähigkeit bewertet. Über die Viskositätsänderung wurde auch die Lagerbeständigkeit der zielführenden Formulierung und deren möglicher Optimierungsvariante untersucht. Hierbei wurde auch die Lagerung bei unterschiedlichen Temperaturen berücksichtigt. Dies war im Antrag nicht vorgesehen gewesen, aufgrund des Erkenntnisgewinns aber notwendig. Der biobasierte Anteil wurde über die Materialbilanzmethode nach DIN EN 16785-2101 bestimmt. Dabei wurden zwei Szenarien (Naturgraphit, synthetischer Graphit) berücksichtigt. Es hat sich gezeigt, dass bei den leitfähigen Formulierungen der Einfluss des Naturgraphites den größten Einfluss auf die Nachhaltigkeit besitzt. Je nach Rohstoffressource sind die nachhaltigen Anteile in den nichtleitfähigen Formulierungen in einem weiten Bereich einstellbar, was die durchgeführten Formulierungen zeigen.
Es stehen verschiedene Klebstoffformulierungen mit ausgewählten Eigenschaftsprofilen zur Verfügung (Meilenstein 1)	Der Meilenstein wurde erreicht.

AP 3: Überprüfung der für die Brennstoffzelle notwendigen Eigenschaften des Bulkmaterials (IFS, ZBT)

Tabelle 25 AP 3: Ziele, Arbeiten und Ergebnisse

Ziele AP 3	Arbeiten und Ergebnisse
Zug-Dehnungsprofil der Klebstoffe entspricht den Anforderungen des Lastenheftes	Prüfung der mechanischen Eigenschaften im Zugversuch ungealtert und nach Auslagerung in Medien (demin. Wasser, verdünnte Schwefelsäure) zu verschiedenen Zeiten. Die Prüfzeiträume wurden im Vergleich zum Antrag erweitert; neben der Auslagerung über 504h bei 85°C wurde auch nach 168h und 1008h ein Vergleichswert ermittelt. Die Prüftemperatur war +85°C als maximale Anwendungstemperatur. Es hat sich herausgestellt, dass die Prüfung bei dieser Temperatur am besten die Unterschiede der Klebstoffformulierungen herausstellt. Die Prüfungen wurden genutzt, um Unterschiede der Formulierungen auch hinsichtlich der Anwendung darzustellen. Dabei wurden sowohl die Applikationsfähigkeit als auch die Zusammensetzung (1K-/ 2K) und die bio-Gehalte verglichen. Besonders interessante Formulierungen wurden nach dem Design-Freeze bei -40°C und Raumtemperatur geprüft und mit der Referenz #18 (ohne bio-Anteil) verglichen; dies war nicht im Antrag vorgesehen, aber für den Erkenntnisgewinn sinnvoll.
	Im Antrag war vorgesehen, für die geeignete Formulierung das Auslagerungswasser auf ausgewaschene Ionen (Na⁺, Ca²⁺, Fe²⁺) hin zu untersuchen, um mögliche Katalysatorgifte identifizieren zu können. Hierzu war eine EDX-Analyse geplant. Aufgrund des Erkenntnisgewinns wurde die Analyse relevanter Ionen gegenüber dem Antrag deutlich erweitert. Hierzu

	wurden ICP-MS (Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) und Ionenchromatographische Analysen extern durchgeführt. Die ursprünglich im Antrag adressierten Ionen Na^+, Ca^{2+}, Fe^{2+} sind nur in sehr geringen Anteilen vorhanden und werden quasi nicht ausgewaschen. Cl^- und NH_4^+ aus dem Herstellprozess bzw. der Formulierung sowie Formiat verzeichnen einen deutlichen Anstieg. Aufgrund der nicht extra aufgearbeiteten Ausgangsstoffe war dies zu erwarten. Bemerkenswert ist der geringe Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Sulfaten und Phosphaten. Als diese wären Katalysatorgifte und sind z.B. in einem UV Acrylat, wie es für Brennstoffzellen eingesetzt werden kann, in deutlich höherer Konzentration enthalten.
H ₂ -Permeationsmessung <10-5mbar*l/s	Bereits in vorangegangenen Projekten nachgewiesen. Stattdessen stärkerer Fokus auf Permeation geklebter Proben
Elektrischer Widerstand des Klebstoffes ist ermittelt	Nicht erforderlich

AP 4: Klebungen auf Coupon-Ebene & mechanische Prüfungen zur Ermittlung der Verbundeigenschaften (IFS, ZBT)

Tabelle 26 AP 4: Ziele, Arbeiten und Ergebnisse

Ziele AP 4	Arbeiten und Ergebnisse
Die Verbundfestigkeit und die Adhäsion der Formulierungen entspricht den Anforderungen aus dem Lastenheft	Die neuen Oberflächen wurden umfassend untersucht. Neben Mikroskopie und Kontaktwinkelmessungen wurde auch mittels Schälprüfungen die Oberflächeneigenschaften untersucht. In Zug-Scher-Versuchen an modifizierten Probekörpern mit den neuen Substraten wurden die Klebungen bezüglich Festigkeit und Bruchbild bewertet. Dies erfolgte, in Erweiterung der Arbeiten des Antrages, auch an gealterten Proben.

AP 5: Ermittlung der Eigenschaften der auf Coupon-Ebene hergestellten Proben (IFS, ZBT)

Tabelle 27 AP 5: Ziele, Arbeiten und Ergebnisse

Ziele AP 5	Arbeiten und Ergebnisse
Bewertung der Alterungseinflüsse auf die Adhäsion (Abschätzung der Dichtigkeit) H₂-Permeationsmessung <10-5mbar*l/s Elektrischer Widerstand des Verbundes < 50 mΩcm² Design-Freeze für TP 1; Meilenstein 2: Klebstoffe erfüllen Brennstoffzellenanforderung	Schälproben wurden nur für einige geeignete Substrate untersucht. Die Bewertung der Adhäsionseigenschaften, auch nach Alterung, erfolgte daher primär an Zug-Scher-Proben.
	Permeationsmessungen, analog IGF 189484. Die Ergebnisse zeigen je nach Position die Eignung ausgewählter Klebstoffe.

	Messung des elektrischen Widerstands des Verbundes mittels 4-Pol Messapparatur. Deutliche Reduktion und Anpressdruckunabhängigkeit der Widerstände im Verbund BPHP-BPHP und BPHP-GDL-BPHP nachgewiesen.
--	--

AP 6: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und Recyclingaspekte (IFS, ZBT)

Tabelle 28 AP 6: Ziele, Arbeiten und Ergebnisse

Ziele AP 5	Arbeiten und Ergebnisse
Kostenaufstellung der Rohstoffe und der Klebstoffherstellung. Darüber hinaus werden die Möglichkeiten zusammengetragen und analysiert, die aus klebtechnischer Sicht ein Recycling (oder auch Re-use, Re-purpose bzw. Prevention entsprechend der Abfallpyramide) der Komponenten möglich machen. Mit dem direkten Vergleich zu nicht-biobasierten Systemen und aktuell in der Brennstoffzelle eingesetzten klebtechnischen Lösungen werden die neu formulierten Systeme kritisch bewertet.	Die Eignung von biobasierten Klebstoffen wurde im Vergleich zur Referenz #18 aus früheren Projekten und der gestackten Variante bewertet. Die in TP 1 durchgeführte LCA wurde bei der Bewertung berücksichtigt, ebenso die aus der klebtechnischen Lösung resultierenden Ergebnisse der Performance.

Auf der abschließenden Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses des Gesamtprojektverbundes am 13.11.2024 wurden die finalen Ergebnisse noch einmal den Teilnehmern vorgestellt und abschließend diskutiert. Der PA bestätigt, dass das Vorgehen innerhalb des Projektes zielführend war und die angestrebten Ergebnisse mit diesem Vorgehen bezogen auf Methoden und Umfang wie hier dargestellt erzielt wurden.

Die Ergebniseinschätzung des Projektes wurde gemeinsam mit dem PA durchgeführt und dokumentiert.

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Zur Bearbeitung des Projektes wurden für die Forschungseinrichtung 1, Institut für Füge- und Schweißtechnik der TU Braunschweig, 30 PM und für die Forschungseinrichtung 2, ZBT GmbH, 9,51 PM wissenschaftlich-technisches Personal (A1) eingesetzt.

Die für das Forschungsprojekt geleisteten Arbeiten waren angemessen und zur Erreichung des Forschungszieles notwendig und erfolgten in Abstimmung und auf Wunsch des PA.

Es wurden keine Geräte beschafft und keine Leistungen Dritter herangezogen.

5 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Derzeit arbeiten 61% der rund 30 Millionen Beschäftigten in Deutschland in KMU. Sowohl klebtechnisch ausgerichtete Unternehmen (Klebstoffhersteller, Dienstleister) als auch Unternehmen aus dem Brennstoffzellensektor sind kleine und mittlere Betriebe.

Innovative Lösungen kommen gerade aus dem mittelständisch geprägten Zulieferbereich von Brennstoffzellen-Komponenten. Biobasierte klebtechnische Lösungen sind hier jedoch bislang nicht zu finden. Die Projektergebnisse unterstützen die KMU in der Entwicklung neuer Produkte, auch durch die Implementierung des alternativen, wirtschaftlicheren Fügeverfahrens, und stärken die Unternehmen im nationalen und internationalen Umfeld. Die Motivation liegt dabei sowohl in der wirtschaftlichen Verbesserung der Brennstoffzelleneffizienz, als auch in den notwendigen, gesellschaftlich und politisch geforderten Beiträgen der Industrie zur Energie- und Ressourceneffizienzsteigerung. Es ist zu erwarten, dass in den nächsten Jahren hier noch eine deutliche Verschärfung der gesetzlichen Rahmenbedingungen erfolgen wird, um die Ziele der Treibhausgasminimierung und Energiewende letztendlich verwirklichen zu können.

Ein besonderes Marktpotential besitzen dabei die NT-PEM-BZ mit Betriebstemperaturen von ca. 60°C für Neubauten und Niedrigenergiegebäude mit geringen Rücklauftemperaturen der Heizkreisläufe (Anzahl aller Neubauten in Deutschland ca. 100.000 pro Jahr). Solche Systeme sind aber auch für die Notstromversorgung oder eine unterbrechungsfreie Stromversorgung geeignet. Allein in Indien könnten in 350.000 Funktürmen die derzeitig dort eingesetzten Dieselgeneratoren durch Brennstoffzellen substituiert werden. Gleiches gilt für den Einsatz in Flurförderfahrzeugen.

Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse Wege für aktuell noch nicht im Brennstoffzellensektor befindliche KMU aus dem Bereich der Rohstofflieferanten und Klebstoffhersteller auf, indem sie Teil dieser Energiewende werden können. Durch diese Entwicklung und Beistellung von ressourcenschonenden Rohstoffen tragen sie signifikant zur Etablierung der Brennstoffzellentechnologie bei und erschließen sich dadurch neue Märkte.

Für die Umsetzung im eigenen Unternehmen erhalten die KMU mit den Untersuchungsergebnissen aus dem Projekt wichtige Informationen zur Einsatzfähigkeit ihrer Produkte in der Brennstoffzellenumgebung.

Neben der NT-PEM Brennstoffzellen Technologie können die in diesem Vorhaben entwickelten neuen biobasierten Klebstoffe auf artverwandte Systeme wie Elektrolyse und Redox-Flow-Batterien oder auch Wärmetauscher übertragen werden. Diese spezialisierten Anwendungen werden im industriellen Umfeld häufig von KMU gefertigt. Die zu entwickelnden klebtechnischen Lösungen sind darüber hinaus auch auf andere Branchen, in denen verschärfte Umgebungsbedingungen in Bezug auf Temperatur und Chemikalien auf Klebungen und Materialien einwirken, übertragbar.

Die Erschließung der neuen Marktsegmente auf Basis der innovativen Kombination von Materialentwicklung und Produktionsprozess bietet gleichzeitig eine Wissensplattform, bei der die Wertschöpfung in Deutschland gefördert wird. Die Wertschöpfungskette integriert dabei nicht nur die Bipolarplatte der Brennstoffzelle und die hier benötigten Fügeverfahren wie die Klebtechnik, sondern schließt auch die Bereiche Prozesstechnik und Anlagenbau mit ein.

Die Projektergebnisse werden auch das Vertrauen von Industrie und Verbrauchern in die Klebtechnik weiter stärken.

6 Wissenstransfer in die Wirtschaft

Aufgrund der vielfältigen Transfermaßnahmen in die Wirtschaft werden die Anforderungen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft und insbesondere zu kleinen und mittleren Unternehmen erfüllt.

Die Wahrscheinlichkeit der Realisierung der hier vorgestellten Transfermaßnahmen ist sehr hoch, da keine signifikanten Einschränkungen zu erwarten sind, die einen weiteren Transfer verhindern würden.

Einige der Maßnahmen sind bereits erfolgt.

7 Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Gesamtprojekttreffen, Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Die Forschungsergebnisse werden fortlaufend im PA ausführlich diskutiert, Networking der KMU	Kick Off Gesamtprojekt (1. PA) - online Vorstellen des Projektes, Diskussion, Arbeitsplan	19.1.2022
		2. PA Sitzung - online Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens	27.6.2022
		Gesamtprojekt (3. PA) - online Vorstellen des Projektes, Diskussion	26.4.2023
		4. PA Sitzung - online Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens	14.12.2023
		Gesamtprojekt (5. PA) – ZBT Darstellung der finalen Ergebnisse, Diskussion und Feedback des PA zum Projekt	13.11.2024
Kontakt mit potentiellen Anwendern, basierend auf den Ergebnissen	Maßgeschneiderter Transfer der Ergebnisse in die Praxis	▪ Einzelgespräche mit PA Mitgliedern ▪ Ansprache neuer Interessenten und Erweiterung des PA: ○ Miele (Hr. Krumbiegel) 2-22 ○ L&L Products (Hr. Scholz) 2-22 ○ Duroplast (Dr. Korschelt) 6-22 ○ WEVO (Hr. Arlt, Hr. Poxleitner) 3-22 ○ Dreibond (Dr. Menk) 3-22 ○ Leuna (Dr. Birkner) 11-22 ○ Biofibre (Hr. Dörrstein) 9-23 ○ Delo?	2022
Transfer in die Industrie durch Verband	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Verbreitung der Ergebnisse über Zwischenberichterstellung im FA 8 der FV des DVS	9-2022
Veröffentlichung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Darstellung des Projektinhalts im Internet ▪ Erstellen der Projekthomepage ▪ ifs-und ZBT Homepage ▪ Website der FV von DVS (www.dvs-forschung.de), und IUTA ▪ DVS-Newsletter	9-2022 9-2022

		Newsletter Fakultät für Maschinenbau TU Braunschweig	1-22
Ergebnistransfer in die Industrie	Darstellen des Leittechnologie-gesamtprojektes mit möglichst großer Breitenwirkung	Poster Aif-Brennstoffzellenallianz, Duisburg	21.09.2022
		Vortrag Gesamtprojekt, Klebtechnisches Kolloquium, GAK, Frankfurt	01.03.2023
		Vortrag Gesamtprojekt, European Coating Show, Nürnberg	28.03.2023
		Messestand ZBT, Hannovermesse	17.- 21.4.2023
		Vortrag Gesamtprojekt, AB 2023/Porto, Portugal	14.07.2023
		Poster EURADH/WCARP 2023, Garmisch-Partenkirchen	10.- 13.9.2023
		Vortrag Klebtechnisches Kolloquium, GAK, Köln Eröffnungssession Gesamtprojekt Teilprojekt	2024 27.2.2024 28.2.2024
		INNOVATIONSTAG 2024 - Transfertage der Füge-technik für die Energiewende (Vortrag Gesamtprojekt) – FOSTA Düsseldorf	10.04.2024
Veröffentlichung der Forschungsergebnisse	Darstellung mit möglichst großer Breitenwirkung	Veröffentlichung eines wissenschaftlichen Beitrages in folgenden Fachzeitschriften: Journal of Adhesion (Open Access) https://doi.org/10.1080/00218464.2024.2310604	30.1.2024
Weiterbildung / Transfer der Projektergebnisse in die Industrie	Personalqualifizierung; Merkblätter, Richtlinien, Normung	Ergebnistransfer über die Klebtechnischen Zentren wie TC Kleben GmbH, Übach-Palenberg: Vortrag Gesamtprojekt im Rahmen der Weiterbildung nach DVS-EWF für EAB, EAS am TC Kleben	14.6.2023

8 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Weiterbildung / Transfer der Projektergebnisse in die Industrie	Personalqualifizierung; Merkblätter, Richtlinien, Normung	Transfer über die AG V8 „Klebtechnik“ im Ausschuss für Technik (AfT) im DVS	III- 2025
Veröffentlichung der Forschungsergebnisse	Darstellung der Forschungsergebnisse mit möglichst großer Breitenwirkung	Veröffentlichung eines Beitrages in folgenden Fachzeitschriften: - Schweißen und Schneiden - Journal of Adhesion (Paper über AB 2025)	IV-2025 I-2026
		Vortrag auf Kolloquien, Symposien, Messen: - Gem. Forschung in der Klebtechnik, Köln Schlussberichterstattung (Vortrag) - Vortrag Gesamtprojekt AB 2025, Porto	19.02.2025 11.07. 2025
Veröffentlichung des Schlussberichtes	Darstellen der Forschungsergebnisse mit möglichst großer Breitenwirkung	Darstellung und Weitergabe der Forschungsergebnisse als Bericht - Homepage der FV: www.dvs-forschung.de - TIB Hannover; DVS Media GmbH - auf Anfrage an die FE - Kurzbericht im DVS-Newsletter - Kurzbericht im Geschäftsbericht der FVs	Ab III-2025
Verwertung der Ergebnisse an der Forschungseinrichtung	Integration der Ergebnisse in die Projektarbeit der Forschungseinrichtung	- Diskussion der Ergebnisse mit potentiellen Anwendern - Firma HONDA, Hr. Poeppel - Akquise von Nachfolgeprojekten	08.04.2025

9 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben BioBZ_Adhesives, IGF-Projekt Nr. 01IF00047E, der Forschungsvereinigung Schweißen wurde über den Projektträger DLR im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

10 Angaben über gewerbliche Schutzrechte

Es wurden im Rahmen des vorliegenden Projektes keine gewerblichen Schutzrechte erworben. Eine Anmeldung eines gewerblichen Schutzrechtes ist nicht beabsichtigt.

11 Kurzzusammenfassung

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens wurde das Potential von biobasierten Rohstoffen für den Einsatz in Klebstoffen untersucht. Hierbei lag der Fokus auf Formulierungen, die sowohl die Anforderungen in der Brennstoffzellenumgebung dauerhaft erfüllen und möglichst alle Klebungen in einer Brennstoffzelle realisieren können. Gleichzeitig sollte ein einfaches, manuelles Applikationsverfahren möglich sein, um die Klebungen des Gesamtstacks realisieren zu können.

Durch die Bereitstellung vieler Rohstoffe durch den PA waren unterschiedlichste Forschungsansätze möglich. Hierbei zeigten sich Potentiale auch für andere Anwendungen.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

12 Literaturverzeichnis

- [1] Abreu Martins, S. de, La Caridad Om Tapanes, N. de, and Orlandini, G. R. 2020. Study of the properties of an epoxy adhesive with additions of a residue from the biodiesel production process. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 103, 102701.
- [2] Ajanovic, A. and Haas, R. 2019. Economic and Environmental Prospects for Battery Electric- and Fuel Cell Vehicles: A Review. *Fuel Cells* 19, 5, 515–529.
- [3] Anthony John Appleby and Frank R. Foulkes. 1989. Fuel Cell Handbook. Fifth Edition 1989/ Seventh Edition 2004. In.
- [4] Baroncini, E. A., Kumar Yadav, S., Palmese, G. R., and Stanzione, J. F. 2016. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. *J of Applied Polymer Sci* 133, 45.
- [5] Bell, B. M., Briggs, J. R., Campbell, R. M., Chambers, S. M., Gaarenstroom, P. D., Hippler, J. G., Hook, B. D., Kearns, K., Kenney, J. M., Kruper, W. J., Schreck, D. J., Theriault, C. N., and Wolfe, C. P. 2008. Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production. The GTE Process. *Clean Soil Air Water* 36, 8, 657–661.
- [6] Bobade, S. K., Paluvai, N. R., Mohanty, S., and Nayak, S. K. 2016. Bio-Based Thermosetting Resins for Future Generation: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55, 17, 1863–1896.
- [7] Bonamigo Moreira, V., Rintjema, J., Bravo, F., Kleij, A. W., Franco, L., Puiggalí, J., Alemán, C., and Armelin, E. 2022. Novel Biobased Epoxy Thermosets and Coatings from Poly(limonene carbonate) Oxide and Synthetic Hardeners. *ACS sustainable chemistry & engineering* 10, 8, 2708–2719.
- [8] Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K.-I., and Iwashita, N. 2007. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical reviews* 107, 10, 3904–3951.
- [9] Breitsameter, J. M., Reinhardt, N., Feigel, M., Hinrichsen, O., Drechsler, K., and Rieger, B. 2023. Synthesis of a Sustainable and Bisphenol A-Free Epoxy Resin Based on Sorbic Acid and Characterization of the Cured Thermoset. *Macro Materials & Eng.*

- [10] Bruijn, F. A. de, Dam, V. A. T., and Janssen, G. J. M. 2008. Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. *Fuel Cells* 8, 1, 3–22.
- [11] Carrette, L., Friedrich, K. A., and Stimming, U. 2001. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells* 1, 1, 5–39.
- [12] Dillard, D. A., Guo, S., Ellis, M. W., Lesko, J. J., Dillard, J. G., Sayre, J., and Vijayendran, B. 2004. Seals and Sealants in PEM Fuel Cell Environments: Material, Design, and Durability Challenges. In *2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*. ASMEDC, 553–560. DOI=10.1115/FUELCELL2004-2520.
- [13] *DIN EN 16640:2017-08, Biobasierte Produkte_ - Gehalt an biobasiertem Kohlenstoff_ - Bestimmung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff mittels Radiokarbonmethode; Deutsche Fassung EN_16640:2017*. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [14] Doktorandenseminar Klebtechnik. 2019. *7. Doktorandenseminar Klebtechnik. Vorträge der gleichnamigen Veranstaltung in Wolfsburg am 29. und 30. September 2016*. Kleben von graphitischen Bipolarplatten für den Einsatz in Brennstoffzellen. DVS-Berichte Band 332. DVS Media GmbH, Düsseldorf.
- [15] Faggio, N., Marotta, A., Ambrogi, V., Cerruti, P., and Gentile, G. 2023. Fully bio-based furan/maleic anhydride epoxy resin with enhanced adhesive properties. *J Mater Sci* 58, 16, 7195–7208.
- [16] Ferdosian, F., Pan, Z., Gao, G., and Zhao, B. 2017. Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application. *Polymers* 9, 2.
- [17] Ferdosian, F., Zhang, Y., Yuan, Z., Anderson, M., and Xu, C. 2016. Curing kinetics and mechanical properties of bio-based epoxy composites comprising lignin-based epoxy resins. *European Polymer Journal* 82, 153–165.
- [18] Greenwood, P., Thring, R. H., and Chen, R. 2013. Conductive materials for polymeric bipolar plates: Electrical, thermal and mechanical properties of polyethylene-carbon black/graphite/magnetite blends. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 227, 3, 226–242.
- [19] Habenicht, G. and Ahner, C. 2009. *Applied adhesive bonding. A practical guide for flawless results*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [20] Heinrich, L. A. 2019. Future opportunities for bio-based adhesives – advantages beyond renewability. *Green Chem.* 21, 8, 1866–1888.
- [21] Heinzl, A., Beckhaus, P., and Karstedt, J. 2019. Membranbrennstoffzellen. *Chemie Ingenieur Technik* 91, 6, 734–743.

- [22] Herrmann, A., Schumann, J. W., Krause, H., and Klüber, N. 2018. Cost-Efficiency of a CHP Hydrogen Fuel Cell. In.
- [23] Huya-Kouadio, J. M., James, B. D., and Houchins, C. 2018. Meeting Cost and Manufacturing Expectations for Automotive Fuel Cell Bipolar Plates. *ECS Trans.* 83, 1, 93–109.
- [24] Indicatti, F. I., Cheng, B., Rädler, M., Stammen, E., and Dilger, K. 2024. Experimental and numerical investigation of the squeegee process during stencil printing of thick adhesive sealings. *The Journal of Adhesion*, 1–30.
- [25] Indicatti, F. I., Rädler, M., Günter, F., Stammen, E., and Dilger, K. 2022. Stencil printing of adhesive-based fuel cell sealings: The influence of rheology on bubble formation during the separation step. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 095440622211219.
- [26] Indicatti, F. I., Rädler, M., Stammen, E., and Dilger, K. 2024. Optimizing adhesive rheology for stencil printing of fuel cell sealings using supervised machine learning. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 132, 103693.
- [27] Islam, M. N., Rahman, F., Das, A. K., and Hizirolu, S. 2022. An overview of different types and potential of bio-based adhesives used for wood products. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 112, 102992.
- [28] Karoonsit, B., Yeetsorn, R., Aussawasathien, D., Prissanaroon-Ouajai, W., Yogesh, G. K., and Maiket, Y. 2022. Performance Evaluation for Ultra-Lightweight Epoxy-Based Bipolar Plate Production with Cycle Time Reduction of Reactive Molding Process. *Polymers* 14, 23.
- [29] Kim, N., Li, Y., and Sun, X. S. 2015. Epoxidation of Camelina sativa oil and peel adhesion properties. *Industrial Crops and Products* 64, 1–8.
- [30] Klell, M., Eichlseder, H., and Trattner, A. 2018. *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik. Erzeugung, Speicherung, Anwendung*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Vieweg, Wiesbaden, Heidelberg.
- [31] Kordy, H., Bußkamp, P., and Voss, S. 7-8 2021. *Qualifizierung von Kleb- und Dichtstoffen zur Fertigung von Bipolarplatten*. Springer Verlag.
- [32] Kreuz, C. *PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefülltem Graphit-Compound*. Duisburg, Essen, Univ., Diss., 2008.
- [33] Krewitt, W., Ed. 2004. *Brennstoffzellen in der Kraft-Wärme-Kopplung. Ökobilanzen, Szenarien, Marktpotenziale*. Beiträge zur Umweltgestaltung 156. Schmidt Erich, Berlin.

- [34] Kumar, B., Adil, S., and Kim, J. 2023. Adhesion Improvement of Bio-Based Epoxy in Environmentally Friendly and High-Performance Natural Fiber-Reinforced Composites. *Macro Materials & Eng*, 2300003.
- [35] Kumar, S., Samal, S. K., Mohanty, S., and Nayak, S. K. 2018. Recent Development of Biobased Epoxy Resins: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 57, 3, 133–155.
- [36] Li, Q., Aili, D., Hjuler, H. A., and Jensen, J. O., Eds. 2016. *High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Approaches, Status, and Perspectives*. Springer International Publishing; Springer International Publishing AG, Cham.
- [37] Maiorana, A., Ren, L., Lo Re, G., Spinella, S., Ryu, C. Y., Dubois, P., and Gross, R. A. 2015. Bio-based epoxy resin toughening with cashew nut shell liquid-derived resin. *Green Materials* 3, 3, 80–92.
- [38] Maiorana, A., Spinella, S., and Gross, R. A. 2015. Bio-based alternative to the diglycidyl ether of bisphenol A with controlled materials properties. *Biomacromolecules* 16, 3, 1021–1031.
- [39] Moini, N., Khaghanipour, M., Faridani, F., and Jahandideh, A. 2022. Green adhesives—Past, present, and future outlook. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*. Elsevier, 341–372. DOI=10.1016/B978-0-323-99643-3.00006-1.
- [40] Patel, A., Maiorana, A., Yue, L., Gross, R. A., and Manas-Zloczower, I. 2016. Curing Kinetics of Biobased Epoxies for Tailored Applications. *Macromolecules* 49, 15, 5315–5324.
- [41] Patel, A., Mekala, S., Kravchenko, O. G., Yilmaz, T., Yuan, D., Yue, L., Gross, R. A., and Manas-Zloczower, I. 2019. Design and Formulation of a Completely Biobased Epoxy Structural Adhesive. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7, 19, 16382–16391.
- [42] Pramuanjaroenkij, A. and Kakaç, S. 2023. The fuel cell electric vehicles: The highlight review. *International Journal of Hydrogen Energy* 48, 25, 9401–9425.
- [43] RINGEL, A. and RINGK, A. 2020. *FUEL CELL STACK AND PRODUCTION METHOD*. WIPO/PCT, WO 2022/129279 A1. Accessed 12 June 2023.
- [44] Rzeczkowski, P., Krause, B., and Pötschke, P. 2019. Characterization of Highly Filled PP/Graphite Composites for Adhesive Joining in Fuel Cell Applications. *Polymers* 11, 3.
- [45] Rzeczkowski, P., Lucia, M., Müller, A., Facklam, M., Cohnen, A., Schäfer, P., Hopmann, C., Hickmann, T., Pötschke, P., and Krause, B. 2019. Development of joining methods for highly filled graphite/PP composite based bipolar plates for fuel cells: Adhesive joining and welding.

- In *PROCEEDINGS OF PPS-33 : The 33rd International Conference of the Polymer Processing Society – Conference Papers*. AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 110003. DOI=10.1063/1.5121678.
- [46] Shaari, N. and Kamarudin, S. K. 2015. Chitosan and alginate types of bio-membrane in fuel cell application: An overview. *Journal of Power Sources* 289, 71–80.
- [47] Singh, H. 2009. *Lifetime Prediction and Durability of Elastomeric Seals for Fuel Cell Applications*. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- [48] Sitz, E. D., Bajwa, D. S., Webster, D. C., Monono, E. M., Wiesenborn, D. P., and Bajwa, S. G. 2017. Epoxidized sucrose soyate—A novel green resin for crop straw based low density fiberboards. *Industrial Crops and Products* 107, 400–408.
- [49] Skoczinski, P., Carus, M., Tweddle, G., Ruiz, P., Guzman, D. de, Ravenstijn, J., Käß, H., Hark, N., and Dammer, L. 2023. *Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2022-2027*. DOI=10.52548/CMZD8323.
- [50] SOGA, T. and ANAI Mao. 2015 JP 2015160954. *PHOTOCURABLE SEALING AGENT FOR FUEL CELL, FUEL CELL, AND SEALING METHOD LICHTHÄRTBARES DICHTUNGSMITTEL FÜR BRENNSTOFFZELLE, BRENNSTOFFZELLE UND DICHTUNGSVERFAHREN. EUROPEAN PATENT SPECIFICATION*. The present invention relates to a photocurable sealing agent for a fuel cell which can be quickly cured by irradiation with active energy rays such as ultraviolet rays and achieves excellent adhesion to an electrolyte membrane, PP, and PEN having properties difficult to bond., EP 3 340 352 B1. Accessed 12 June 2023.
- [51] Stammen, E. and Brokamp, S. 2018. *Kleben der aktiven Bipolarplatten-seite zur vollständigen und wirtschaftlicheren Montage graphitischer Brennstoffzellenstacks (Fuel Cell Fully Bonded - FC FuBo)*. Schlussbericht zu IGF-Vorhaben Nr. 18948N : Berichtszeitraum: 01.12.2015-30.11.2017. Technische Universität Braunschweig; Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, Braunschweig.
- [52] Stammen, E., Brokamp, S., Weber, M., Heinzl, A., and Dilger, K. 2015. Simplified construction of fuel cells. *Adhes Adhes Sealants* 12, 1, 30–35.
- [53] Stolten, D., Ed. 2010. *Hydrogen and fuel cells ; fundamentals, technologies and applications ; [contributions to the 18th World Hydrogen Energy Conference 2010, Essen]*. Wiley-VCH-Verl., Weinheim.
- [54] Töpler, J. and Lehmann, J., Eds. 2017. *Wasserstoff und Brennstoffzelle. Technologien und Marktperspektiven*. SpringerLink. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg.

- [55] Vilela, C., Silvestre, A. J. D., Figueiredo, F. M. L., and Freire, C. S. R. 2019. Nanocellulose-based materials as components of polymer electrolyte fuel cells. *J. Mater. Chem. A* 7, 35, 20045–20074.
- [56] Walkowiak-Kulikowska, J., Wolska, J., and Koroniak, H. 2017. Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs). *Physical Sciences Reviews* 2, 8.
- [57] Wang, Z., Zhao, S., Pang, H., Zhang, W., Zhang, S., and Li, J. 2019. Developing Eco-friendly High-Strength Soy Adhesives with Improved Ductility through Multiphase Core–Shell Hyperbranched Polysiloxane. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7, 8, 7784–7794.
- [58] Weiser, D., Stammen, E., Dilger, K., Brokamp, S., Bergenthun, F., Karstedt, Jörg, and Beckhaus, P. 2021. *Flexibles Kleben von flexiblen folienbasierten Bipolarplatten. IGF Projekt 20093N*, Düsseldorf.
- [59] Ye, D. and Zhan, Z. 2013. A review on the sealing structures of membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 231, 285–292.
- [60] Zhao, J., Guo, H., Xing, Y., Ping, S., Lin, W., Yang, Y., Wang, Z., and Ma, T. 2023. A review on the sealing structure and materials of fuel-cell stacks. *Clean Energy* 7, 1, 59–69.

13 Anhang