

Schlussbericht vom 15.05.2025

zu IGF-Vorhaben Nr. 46 LN

Thema

Entwicklung biobasierter Compounds für Bipolarplatten zur Anwendung in Brennstoffzellen

Berichtszeitraum

01.11.2021 bis 31.12.2024

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.

Forschungseinrichtungen

FE 1:

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH (ZBT)

Carl-Benz-Str. 201

47057 Duisburg

FE 2:

Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut WKI

Riedenkamp 3

38108 Braunschweig

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum	4
2.1	Recherche & Beschaffung verfügbarer nachhaltiger Polymere und Füllstoffe	4
2.2	Entwicklung biobasierter Polymere	9
2.3	Verwendung von nachhaltigen Polymeren in der Herstellung leitfähiger Compounds, dem Spritzgießen von Probekörpern und der Untersuchung im Bezug auf die relevanten Eigenschaften für die Anwendung in PEM-Brennstoffzellen	15
2.4	Untersuchung von In-process Recycling der leitfähigen Compounds im Bezug auf die relevanten Eigenschaften für die Anwendung in PEM-Brennstoffzellen	24
2.5	Verwendung von nachhaltigen Füllstoffen in der Herstellung leitfähiger Compounds, dem Spritzgießen von Probekörpern und der Untersuchung im Bezug auf die relevanten Eigenschaften für die Anwendung in PEM-Brennstoffzellen	27
2.6	Spritzgießen von biobasierten Bipolarhalbplatten inkl. Nachbearbeitung und Untersuchung in Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen	31
2.7	Wirtschaftlichkeitsanalyse	37
2.8	Schlussfolgerung	42
3	Verwendung der Zuwendung	45
4	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	46
5	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	47
	Literaturverzeichnis	50

1 Einleitung

Erneuerbare Energien, Ressourcenschonung und Verminderung von Emissionen sind zentrales Thema unserer Gesellschaft. Dies umfasst nicht nur die Gewinnung sauberer Primärenergie, sondern auch die effiziente Wandlung, Zwischenspeicherung und dezentrale Versorgung. Einen Beitrag zur dezentralen und individuellen Energieversorgung leistet die Brennstoffzelle. Wasserstoff-Brennstoffzellen sind eine effiziente Lösung zur Bereitstellung von elektrischer Energie in der Langstreckenmobilität. Trotz technologischer Reife der Polymerelektrolytmembran (PEM)-Brennstoffzelle, gelten die hohen Kosten gemessen an der Leistung und Lebensdauer als kritisch und es besteht Forschungsbedarf. Im Blick auf Lebensdauer und Kosten weisen Compound-Bipolarplatten gegenüber metallischen Bipolarplatten Vorteile auf. Der treibende Faktor für die vergleichsweise hohen Kosten metallischer Bipolarplatten ist die aufwändige Beschichtung zur Realisierung der chemischen Beständigkeit. Aufgrund der chemisch inerten Natur von Graphit und zahlreichen Kunststoffen müssen aus Graphit-Polymer-Compound hergestellte Bipolarplatten nicht kostenintensiv beschichtet werden.

Neben den Kosten der Brennstoffzelle ist die Gesamtenergiebilanz ein wichtiger Faktor, auf den näher eingegangen werden muss. Die Gesamtenergiebilanz setzt sich aus der benötigten Energie aller Schritte von der Rohstoffgewinnung über den Betrieb bis zur Entsorgung zusammen. In diesem Teilprojekt soll besonderes Augenmerk auf die Herstellung von Compound-Bipolarplatten sowie das Recycling und die Substitution begrenzter Rohstoffe gelegt werden. Hier können nachhaltige Kunststoffe einen signifikanten Beitrag leisten. Die Herstellung nachhaltiger Kunststoffe aus erneuerbaren Kohlenstoffressourcen würde, gegenüber der herkömmlichen Polymerherstellung aus Rohöl, zusammen mit der Verwendung von natürlichen Füllstoffen, im Vergleich zu synthetischen Materialien, die Gesamtenergiebilanz der Bipolarplatten und den sogenannten „Carbon Footprint“ erheblich senken. Die Gesamtenergiebilanz der gesamten Brennstoffzelle hängt immens vom verwendeten Wasserstoff ab, da über die Lebensdauer eine große Menge an Brennstoff verbraucht wird.

Durch die Verwendung von Compound-Bipolarplatten ist weiterhin eine Steigerung der Energieeffizienz des Fertigungsprozesses, im Vergleich zu metallischen Bipolarplatten, möglich. Folglich stellen Verbundwerkstoffe aus elektrisch und thermisch leitfähigen Füllstoffen wie Graphit und Ruß sowie Kunststoffen eine exzellente Alternative zu metallischen Bipolarplatten dar. Gefordert ist dabei die Entwicklung von Materialien, welche die elektrischen Eigenschaften metallischer Materialien mit der Korrosionsbeständigkeit von Kunststoffen vereinen und gleichzeitig ressourcenschonend hergestellt werden können.

2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

2.1 Recherche & Beschaffung verfügbarer nachhaltiger Polymere und Füllstoffe

Eine klare Definition von nachhaltigen Rohstoffen ist nicht gegeben und besonders in der Sparte der Polymere ist eine einheitliche Definition für Biopolymere umstritten. Verschiedene Parameter können zur Nachhaltigkeit eines Produktes beitragen: die Reduktion von Treibhausgasen oder verwendeter Energie und die Verwendung von erneuerbaren Energien bzw. erneuerbaren oder wiederverwerteten Rohstoffen in der Herstellung. Da die verschiedenen Hersteller verschiedenen Definitionen folgen, ist eine umfassende Betrachtung von Nöten.

Biopolymere können nach zwei Hauptparametern eingeteilt werden: Nachhaltigkeit der Rohstoffe und Endverwertung der Polymere. Die Nachhaltigkeit im Sinne des Anteils biogener Rohstoffe von Polymeren wird über den „biobased carbon content“ (BCC) angegeben. Dazu wird die Radiokohlenstoffmethode verwendet um den ^{14}C -Gehalt der Probe zu ermitteln.

Biopolymere, welche aus nachhaltigen Rohstoffen hergestellt werden, sind durch Methoden wie die Massenbilanzierung bereits relativ stark verbreitet. Bei der in Abbildung 1 dargestellten Massenbilanzierung werden die Edukte teilweise durch nachhaltige Alternativen ersetzt und ein Gesamtprodukt mit einem nachhaltigen Anteil wird erzeugt. Dann wird ein Teil des Produktes, prozentual so viel wie nachhaltige Edukte verwendet wurden, als 100 % nachhaltig deklariert und der Rest als nicht nachhaltig. So kann gleichbleibende Qualität an Produkt erzeugt werden und trotzdem der Markt für nachhaltige Produkte bedient werden. Diese massenbilanzierten Polymere sind drop-in-Lösungen, die direkt in bestehende Produktionen eingeführt werden können. Diese Methode der Biopolymerherstellung kann jedoch nicht bei jedem Polymer beliebig skaliert werden, da teilweise die Verwendung von rein nachhaltigen Rohstoffen zu einer Qualitätsminderung führt.

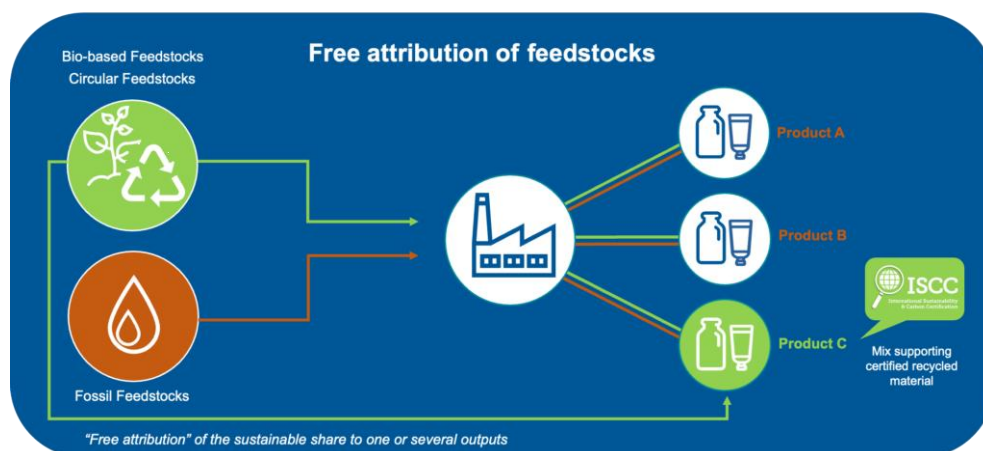


Abbildung 1: Nutzung von biobasierten Materialien oder recycelten Materialien in die Wertschöpfungskette eines Produktes und anschließende Massenbilanzierung zur ISCC-Klassifizierung. [Angelehnt an (1)]

Eine besondere Form der Biopolymere aus nachhaltigen Rohstoffen sind Recyclate. Hier werden Edukte (teilweise) durch wiederverwertete Polymere ersetzt. Die Differenzierung liegt hier zwischen in-process, post-industrial (PIR) und post-consumer Recyclaten (PCR), wie Abbildung 2 zeigt. Wiederverwertung von Polymeren in-process und post-industrial ist weit verbreitet, da ohne großen Mehraufwand, wie z.B. Aufreinigungen, das Polymer im selben Prozess oder aus anderen Prozessen recycelt werden kann. PCR können durch die Herstellung, Verwendung oder Wiederaufbereitung bereits verunreinigt sein oder sich chemisch verändern. Generell ist bei Thermoplasten eine Wiederverwertung der reinen Polymere möglich, durch die Vermischung mit Füllstoffen ergeben sich jedoch neue Fragestellungen, die hier für diesen Anwendungsfall geklärt werden sollen. Jedoch ist Post-consumer Recycling von Bipolarplatten aus Brennstoffzellen und Elektrolyseuren derzeit aufgrund der geringen Mengen und der hohen Bandbreite an Compoundformulierungen nicht wirtschaftlich sinnvoll. Verstärkt wird dies durch die Bestrebungen der Volumen- und Gewichtsreduktion der Bipolarplatten und der ständigen Weiterentwicklung der Formulierung.

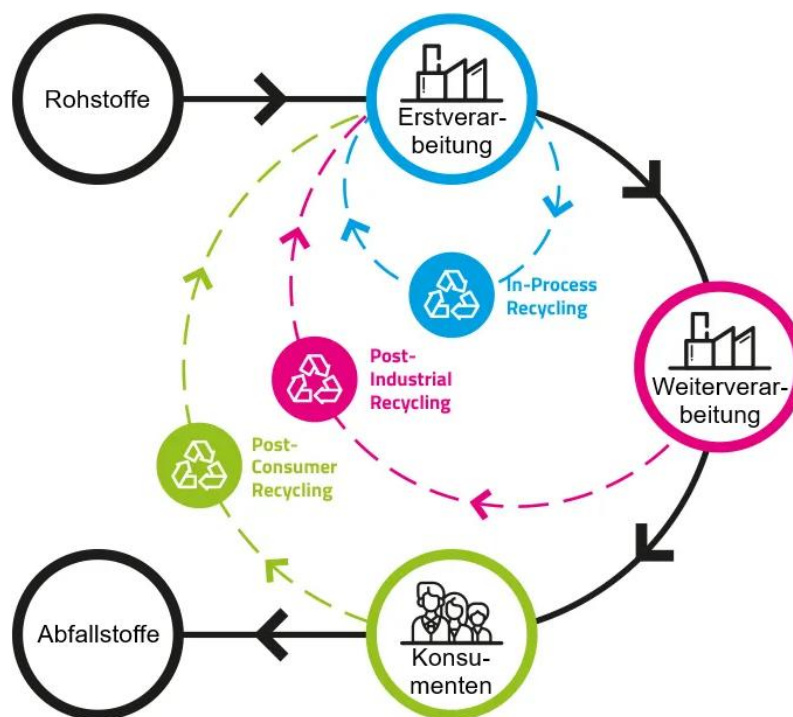


Abbildung 2: Kreislaufdarstellung des Lebenszykluses von Kunststoffmaterialien mit den verschiedenen Wiederverwertungswegen. [Angelehnt an (2)]

Nachhaltige Polymermatrixmaterialien für Compound-Bipolarplatten

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass verschiedene Aspekte, die sich vorteilhaft auf die Nachhaltigkeit auswirken, eine Anwendung in Compound-Bipolarplatten für Brennstoffzellen erschweren oder bei einigen Polymeren auch ausschließen. Ein klassisches Beispiel stellt hier die Abbaubarkeit dar: Biopolymere, welche besonders leicht biologisch abbaubar sind, also den

Nachhaltigkeitsaspekt durch eine ressourcenschonende Entsorgung sicherstellen, sind aufgrund nicht ausreichender chemischer Beständigkeit häufig nicht für den angestrebten Anwendungsbereich geeignet.

Dabei sind sowohl Thermoplaste als auch Duroplaste generell für die Verwendung in Compoundmaterialien für Brennstoffzellenanwendungen von Bedeutung. Thermoplaste sind Polymere, die bei Erwärmung weich oder schmelzbar werden und sich dadurch beliebig oft verformen lassen. Diese Eigenschaft beruht auf ihrer linearen oder leicht verzweigten Molekülstruktur ohne chemische Vernetzung zwischen den Ketten. Im Gegensatz dazu sind Duroplaste stark vernetzt: Durch kovalente Bindungen zwischen den Polymerketten entsteht ein festes, hitzebeständiges Material, das sich nach dem Aushärten nicht mehr umformen lässt. In diesem Projekt wurde die Verarbeitungsmethode des Spritzgusses gewählt und das Anwendungsgebiet auf Niedertemperatur-Brennstoffzellen spezifiziert. Dementsprechend wurden hauptsächlich thermoplastische Polymere untersucht.

Um geeignete alternative Werkstoffe für den Einsatz in der Brennstoffzelle zu identifizieren wurden daher zunächst die Rahmenbedingungen und Anforderungen definiert. Die verwendeten Polymere müssen stabil gegenüber Schwefelsäure, reinem Sauerstoff und reinem Wasserstoff, sowie den erhöhten Temperaturen während der Compound- und Bipolarplattenherstellung sowie während des Betriebs der Brennstoffzelle sein. Auch die Marktverfügbarkeit der infrage kommenden Polymere stellt ein Auswahlkriterium dar. Ein weiterer relevanter Punkt sind die Kosten der alternativen Werkstoffe. Insbesondere bei noch sehr neuartigen und / oder bisher nur in geringem Umfang hergestellten Polymeren gestaltet sich die Herstellung aufgrund noch nicht etablierter Verfahren und kleinerer Absatzmärkte meist deutlich kostenintensiver.

Anhand einer Type Polypropylen (PP), welche bereits erfolgreich in der Brennstoffzelle Anwendung findet, wurden relevante Eigenschaften identifiziert und folgende Aspekte als Voraussetzungen für geeignete Materialien formuliert:

- H_2SO_4 -beständig: 500 h (auch bei 90 °C)
- Wärmeformbeständig (110 °C)
- Mechanische Festigkeit: E-Modul >1000 MPa
- Ausgasungen dürfen Katalysator nicht schädigen

Neben diesen werkstofflichen Eigenschaften ergab sich eine deutliche Limitierung der Auswahl durch die Frage, ob, in welchem Umfang und zu welchen Preisen die Materialien auf dem Markt verfügbar sind.

Die Eigenschaftsprofile vieler Biopolymere, die aktuell am Markt verfügbar sind, liegen deutlich außerhalb des für die Anwendung möglichen Rahmens. Gut bekannte und häufig eingesetzte Polymere wie Polylactid (PLA) oder Polyethylenterephthalat (PET) mussten insbesondere aufgrund der nicht ausreichenden Beständigkeit gegenüber (relevanten) Säuren bereits vor der

praktischen Umsetzung ausgeschlossen werden. Für weiterführende Versuche wurden PP, Polyethylen (PE) sowie speziell high-density Polyethylen (HDPE), Polyamid (PA) und ein Duroplast ausgewählt und für die weiteren Untersuchungen bereitgestellt.

Um neben den wenigen grundsätzlich geeignet scheinenden Biopolymeren die Auswahl nachhaltiger Werkstoffe zu erweitern, wurde auch auf Sekundärrohstoffe gesetzt und ein post-consumer Recyclat von Oceanworks beschafft und getestet.

Die in Tabelle 1 genannten nachhaltigen Polymeralternativen wurden ausgewählt, da sie die zuvor festgelegten Parameter im Bereich Beständigkeit gegenüber relevanten Chemikalien, Wärmeformbeständigkeit und mechanische Festigkeit am ehesten erfüllen können. Die mechanische Festigkeit wird über das Zug E-Modul geprüft, während die Wärmeformbeständigkeit über die Erweichungstemperatur beschrieben wird. Die Erweichungstemperatur kann entweder über einen Dreipunktbiegeversuch-Aufbau (DIN EN ISO 75-1,-2,-3 für *heat deflection temperature* HDT) oder über einen Aufbau mit einer Nadel (DIN EN ISO 306 für *Vicat softening temperature* VST) bestimmt werden. Die Schmelzeviskosität und die Dichte sind wichtige Faktoren für die Verarbeitbarkeit der Polymere. Durch die Übereinstimmung mit diesen Anforderungen können diese Polymere also weitestgehend als drop-in Lösungen verwendet werden. Ebenso wird die Nachhaltigkeit der Polymere nach ASTM D6866 als wichtiger Faktor betrachtet.

Tabelle 1: Im Projekt verwendete Polymere für die Compound-Herstellung:

Bezeichnung	Herstellername	BCC [%]	Zug E-Modul [MPa]	Erweichungstemperatur [°C]	Schmelzeviskosität [g/10 min]	Dichte [g/cm³]
Referenz PP	k.A.	0	2300	158 (VST) 110 (HDT)	20	0,900
PE+Bio-HDPE	Terralene HD 3505, FKUR	64	1035	125 (VST)	6-8,5	0,959
Bio-HDPE	SHC7260, Braskem	94	k.A.	126 (VST) 76 (HDT)	7,2	0,959
Bio-PA6.10	Grilamid 2S 20, EMS Grivory	62	1300	140 (HDT)	k.A.	1,080
Bio-PA11	Rilsan BMNO TLD, Arkema	97	1320	160 (VST) 145 (HDT)	11	1,030
Bio-PA10.10	Grilamid 1S XE 4224, EMS Grivory	k.A.	1300	125 (HDT)	k.A.	1,040
Bio-PP	OR.211651, Oceanworks	PCR	1200	k.A.	13	0,917
Bio-Epoxy System	Super Sap INR System, Entropy Resins	19	3700	k.A.	k.A.	1,1

Nachhaltige Füllstoffe für Compound-Bipolarplatten

Als Füllstoffe wurden Graphite und Ruße in die Polymermatrix eingebracht. Diese Kohlenstoffmaterialien können synthetisch durch Verkoken von organischem Material hergestellt werden. Das Material wird als synthetischer Graphit oder synthetischer Leitruß bezeichnet. Hier ist die Substitution durch organische Abfälle generell möglich, es kommt aber vermehrt zur nicht vollständigen Graphitisierung der Edukte, was zu starken Qualitätseinbußen bei der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit der Graphite führt. Ebenfalls problematisch sind Verunreinigungen in den Produkten, da nicht verkokte Materialien wie Steine zu der Beschädigung der Prozessierungsanlagen oder zu Qualitätseinbußen im Endprodukt führen können. Zwei Füllstoffe aus verkokten organischen Abfällen werden getestet: Biokohle als Alternative zu synthetischem Graphit und Bio-Char als Alternative zu synthetischem Leitruß.

Die Verkokung ist ein sehr energieintensiver Schritt, sodass dies im Sinne der Nachhaltigkeit zu vermeiden wäre. Eine andere Möglichkeit wäre der Abbau von Naturgraphit, welcher nur limitiert zur Verfügung steht und Verunreinigungen aufweisen kann. Naturgraphite werden bergmännisch gewonnen und weisen so einen deutlich niedrigeren Energieverbrauch auf.

Für die Substitution der Füllstoffe werden hier vor allem die Partikelgrößen sowie deren Morphologien verglichen. Der D90 Wert gibt als Perzentilwert an, dass 90 % der Partikel kleiner sind. Über das Brunauer-Emmett-Teller (BET) Verfahren wird die massenspezifische Oberfläche von Partikeln über Gasadsorption bestimmt. Tabelle 2 weist die im Projekt untersuchten leitfähigen Füllstoffe für Bipolarplatten auf.

Tabelle 2: Im Projekt verwendete Füllstoffe für die Compound-Herstellung:

Bezeichnung	D90 [μm]	BET [m^2/g]
Synthetischer Graphit	40,5 - 45,4	9
Naturgraphit	32,74 - 42,46	5 - 6,5
Biokohle	k.A.	k.A.
Synthetischer Leitruß	k.A.	63,3-65,9
Bio-Char	<30	300-350

Eine weitere Methode um die Nachhaltigkeit der produzierten Compound-Bipolarplatten zu steigern, wäre das Recycling der Bipolarplatten selbst. In diesem Projekt wird das in-process und post-industrial Recycling der Bipolarplatten betrachtet. Untersuchungen zum post-consumer Recycling der Bipolarplatten können aufgrund der Projektlaufzeit und der starken Variationen in der Compoundzusammensetzung nicht durchgeführt werden.

2.2 Entwicklung biobasierter Polymere

Wie zuvor beschrieben, wurde Bio-HDPE als eine sinnvolle Alternative für den Einsatz in der Bipolarplatte der Brennstoffzelle identifiziert und hinsichtlich relevanter Eigenschaften näher untersucht und charakterisiert. Ein großer Vorteil des teilbiobasierten HDPE liegt darin, dass es die herausragenden Eigenschaften von petrobasiertem, konventionellem HDPE mit der Nachhaltigkeit biobasierter Werkstoffe vereint.

Die für den Einsatz in Bipolarplatten besonders relevanten Eigenschaften sind die Chemikalienbeständigkeit sowie thermische und mechanische Eigenschaften von HDPE. HDPE und auch das verwendete Bio-HDPE (Tabelle 1) ist ein gut bekanntes Polymer und wird bereits in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Es ist zu mindestens 94 % biobasiert und gehört damit zu den Polymeren mit dem höchsten Anteil an biobasiertem Kohlenstoff. Es zeichnet sich durch eine ausreichende Beständigkeit gegenüber Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure (bis zu einer Konzentration von ca. 70 %) aus. Neben mechanischen Eigenschaften, wie dem Biegemodul von 1340 MPa sind auch thermische Eigenschaften wie die Vicat-Erweichungstemperatur von 126 °C wichtige Faktoren für die umfangreichen Einsatzmöglichkeiten des Polymers.

Wasserquellung von Polyamid

Es wurden außerdem zwei unterschiedliche Polyamide für weitere Untersuchungen ausgewählt. Die Eigenschaften des untersuchten Bio-PA6.10 und des Bio-PA10.10 sind Tabelle 1 zu entnehmen. Da bei PA eine Quellung bei Wasserkontakt beobachtet wird, wurde dieser Aspekt bei mehreren Polyamiden am Fraunhofer WKI untersucht, um die Eignung für den Einsatz in Bipolarplatten abzuschätzen. Die Ergebnisse der Untersuchungen nach EN 317 mit im Minispritzguß hergestellten Probekörpern sind den nachfolgenden Diagrammen zu entnehmen. Die Probekörper wurden nach 24 h, 2 d, 4 d, 7 d, 14 d und 28 d entnommen und die Breite, Länge, Dicke und die Wasseraufnahme gemessen.

Wasser dringt in die Probe ein und wird an der stark polaren Amidgruppe angelagert. Bei vielen Polyamiden ist bereits eine feuchte Umgebungsluft ausreichend um zur Feuchtigkeitsaufnahme und damit zur Gewichtssteigerung sowie Quellen in allen drei Dimensionen zu führen.

Abbildung 3 zeigt die Veränderung der Länge des Probenkörpers in Abhängigkeit von der Dauer der Wasseraufnahme. Wie zu erwarten nehmen beide PA Typen Wasser auf und quellen an. Die Länge der Probekörper erhöht sich.

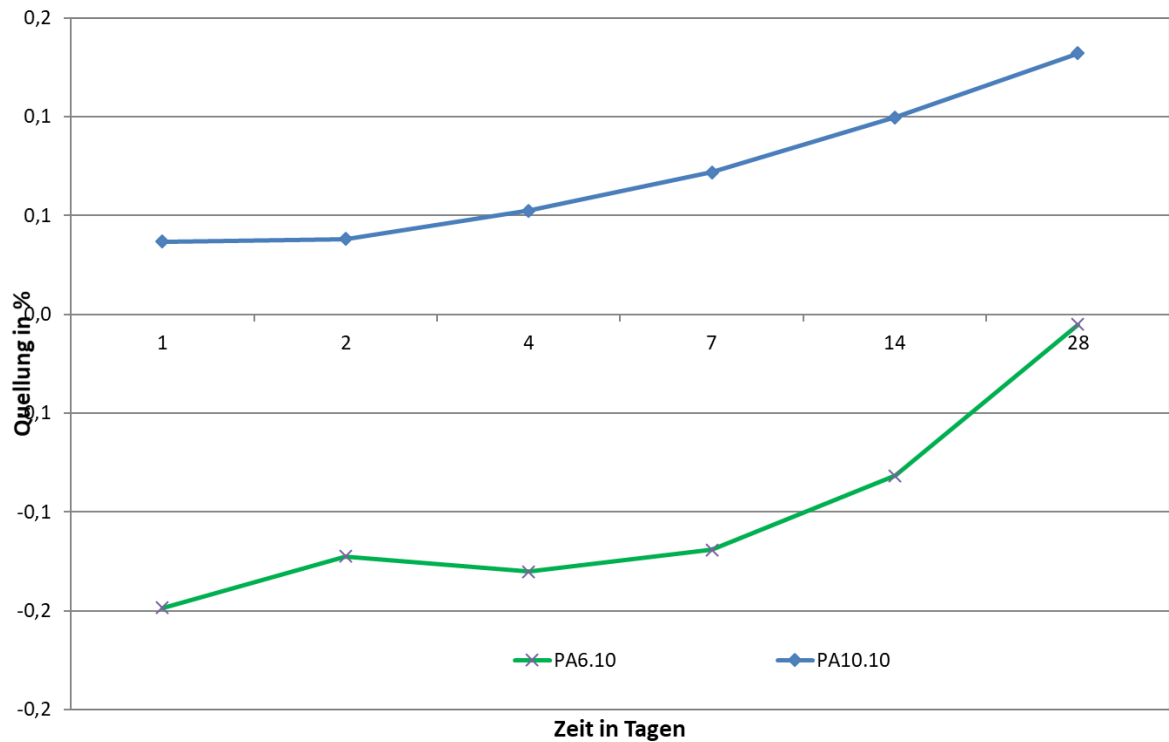


Abbildung 3: Längenquellung der Probekörper aus Polyamid nach EN 317.

Die Probekörper quellen ebenfalls in der Breite (Abbildung 4) und insgesamt stärker als in der Länge der Probekörper.

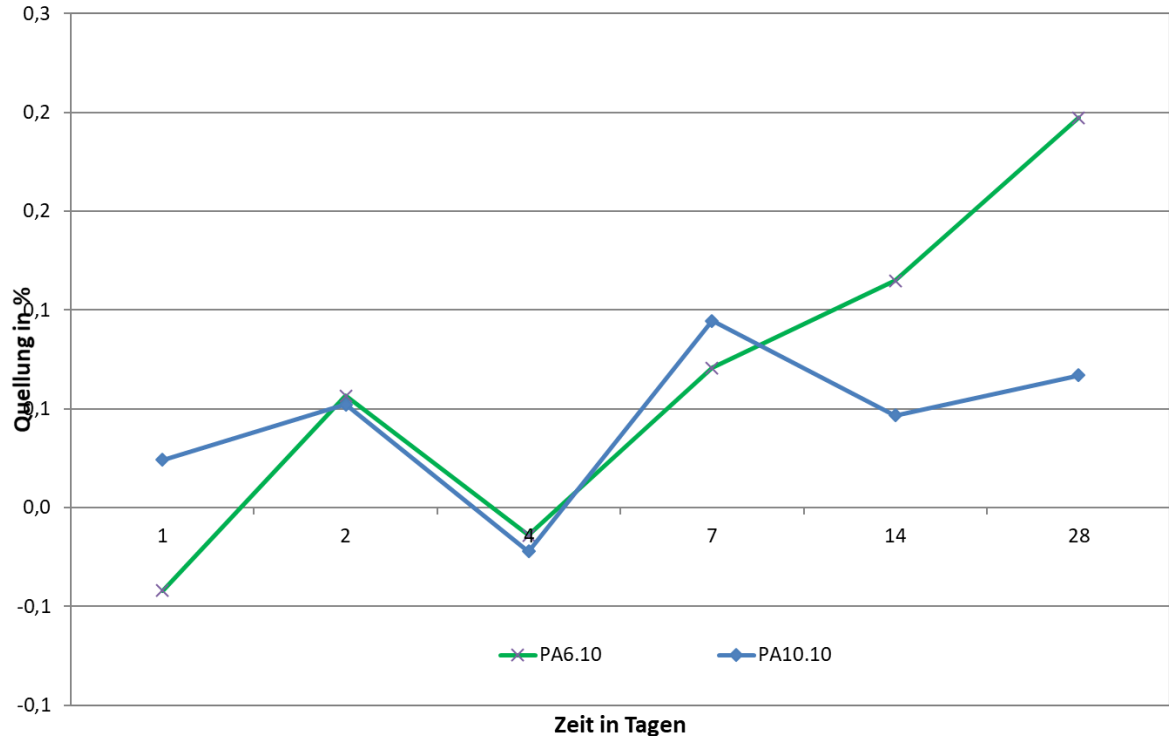


Abbildung 4: Breitenquellung der Probekörper aus Polyamid nach EN 317.

Die Dicke der spritzgegossenen Probekörper erhöht sich ebenfalls im Vergleich zwischen 24 Stunden und 28 Tagen im Wasserbad (Abbildung 5).

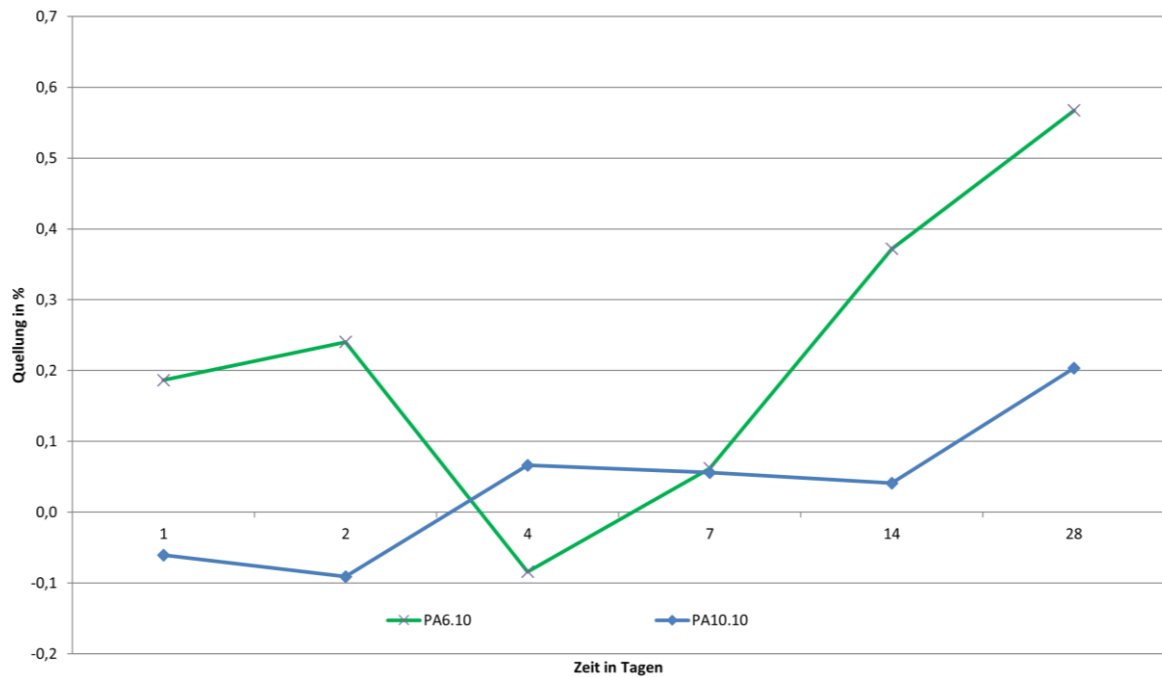


Abbildung 5: Dickenquellung der Probekörper aus Polyamid nach EN 317.

Laut technischem Datenblatt des PA10.10 ist 2,1 % Gewichtszunahme durch Wasseraufnahme bei Auslagerung in Wasser zu erwarten. Bei dem untersuchten PA6.10 kann eine Gewichtsquellung von 3,9 % auftreten. Wie in Abbildung 6 zu sehen, nehmen beide untersuchten Polymere Wasser auf, jedoch weniger als aus den Datenblättern zu erwarten. Die Wasseraufnahme wird auch durch die Verarbeitung der Polymere beeinflusst. Insgesamt nimmt das PA10.10 0,6 % und das PA6.10 1,1 % Wasser innerhalb von 28 Tagen bei 20 °C auf.

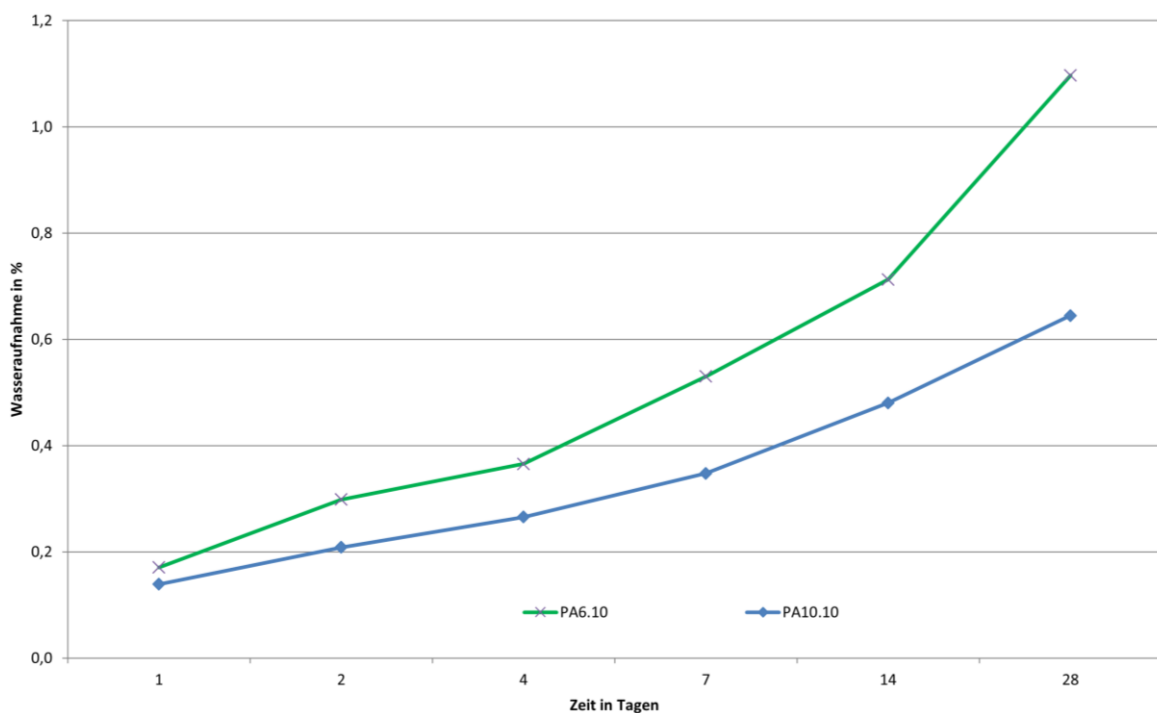


Abbildung 6: Wasseraufnahme der Probekörper aus Polyamid nach EN 317.

Aufgrund der insgesamt geringfügigen Quellung der Probekörper aus beiden PA-Typen und dem geringen Anteil an Polymer in der Compoundformulierung wurde das Bio-PA6.10, wegen des ausgewiesenen Bio-Anteils für weitere Untersuchungen ausgewählt, bereitgestellt und eingesetzt.

Einsatz von Duroplasten

Es wurden ebenfalls duroplastische Polymere für die Herstellung der Bipolarplatten untersucht, da sie aufgrund ihrer Eigenschaftsprofile wichtige Anforderungen insbesondere hinsichtlich Beständigkeit erfüllen können. Auch duromere Systeme sind heute bereits teilbiobasiert erhältlich, sodass auch hier nachhaltige Alternativen zu petrobasierten konventionellen Polymeren verfügbar und teilweise sogar bereits am Markt etabliert sind. Eine wichtige Gruppe sind hier wiederum die Epoxid-Harze, die auch schon teilbiobasiert erhältlich sind. Aktuell liegt der Fokus der Entwicklung auf einer Einstellung der mechanischen und thermischen Eigenschaften, um marktfähige Lösungen anzubieten, da aufgrund der Vielzahl an Ansätzen für biobasierte Epoxidharzsysteme auch eine Breite an Eigenschaftsprofilen zu sehen ist. Die am weitesten entwickelten Systeme basieren auf Pflanzenölen und Furanen, von denen bereits einige Systeme kommerziell verfügbar sind und u. a. von folgenden Herstellern angeboten werden: Sicomin Epoxy Systems, Sika Advanced Resins, Resoltech, Entropy Resins, Inc., Spolchemie und AEP Polymers SRL. Der biogene Anteil liegt bei max. 56 %, was insbesondere durch Herausforderungen bei der Formulierung von Härtersystemen bedingt ist. Am Fraunhofer WKI wurden bereits verschiedene Harz/Härter-Systeme mit biogenem Anteil verarbeitet, die Herausforderungen und spezifischen Anforderungen sind daher bekannt. Vor allem bei Einsatz von Füllstoffen sind durch die Verarbeitungsweise und den Aushärtvorgang der duromeren Systeme Grenzen gesetzt, sowohl was den Füllstoffgehalt angeht als auch die Verarbeitungsdauer betreffend.

Um den biogenen Anteil in einem Epoxidharzsystem zu erhöhen, werden am WKI jedoch auch neue Härtersysteme auf Basis nachwachsender Rohstoffe entwickelt. Härter-Systeme aus Merginamid-Typen und Admerginsäure stehen hierbei im Fokus. Auch die Härtersysteme beeinflussen maßgeblich die Verarbeitung und die Eigenschaften. Die Entwicklungen stehen hier noch am Anfang und werden im aktuellen Projektvorhaben nicht betrachtet.

Um die grundsätzliche Eignung duromerer Systeme für den Einsatz in Bipolarplatten in Brennstoffzellen zu untersuchen, wurden hierzu ebenfalls Untersuchungen durchgeführt. So wurde am WKI für die Herstellung von Bipolarplatten in Brennstoffzellen ein Epoxid-Harz mit einem Bioanteil von 19 % eingesetzt. Dieses Epoxidharz wurde zunächst aufgrund der niedrigen Viskosität (200 cPs) und der langen Topfzeit (180 min) ausgewählt und mit einer Ruß-Graphit-Mischung vom ZBT kombiniert. Aufgrund der zuvor angesprochenen Herausforderungen während der Verarbeitung durch den begrenzten Zeitraum, in dem das Zweikomponenten-

System des Epoxidharzes verarbeitet werden muss, wurde die Ruß-Graphit-Mischung in bestimmten Mengenverhältnissen mittels Dissolver zunächst in die Komponente A eingerührt (Tabelle 3). Erst nach erfolgreicher Vermischung wurde dann die zweite Komponente, der Härter, hinzugeben, die Masse in eine Teflonform gegeben und zunächst bei Raumtemperatur 24 Stunden ausgehärtet. Anschließend erfolgte bei 120 °C für 2 Stunden die Nachvernetzung, bevor aus der Form jeweils 5 Prüfkörper mit den Abmessungen 30x30x2 mm hergestellt wurden, die dann am ZBT vermessen wurden.

Tabelle 3: Zusammensetzungen der Epoxid-Graphit-Mischungen

Versuch	Menge Epoxid [g]	Menge Härter [g]	Menge Graphit [g]	Verhältnis E&H zu Graphit	Eigenschaften unausgehärtet	Eigenschaften Plättchen
1	60	20	48	1 : 0,6	Leicht viskos	Spröde; Zerbrechlich
2	60	20	56	1 : 0,7	Viskos	Spröde; Zerbrechlich
3	60	20	64	1 : 0,8	Höher viskos	Sehr spröde; Zerbrechlich
4	60	20	80	1 : 1	Sehr viskos	Sehr spröde; Zerbrechlich
5	60	20	96	1 : 1,2	Nicht mischbar / matschig	-
6	60	20	120	1 : 1,5	Nicht mischbar / zementartig	-

Bei Zugabe der Ruß-Graphit-Mischung entstand bis zu einem Verhältnis von 1:1 eine hochviskose Masse, die mit dem Dissolver jedoch noch verrührt werden konnte. Ein höherer Anteil an Ruß-Graphit-Mischung konnte nicht eingearbeitet werden, da die resultierende Viskosität eine weitere Verarbeitung nicht möglich gemacht hat. Die Massen, die mittels Dissolver herstellbar waren, waren homogen und konnten mit dem Härter vermischt werden. Die ausgehärtete Masse war jedoch sehr spröde, so dass die dünnen Plättchen sehr brüchig waren. Die seitens des WKI hergestellten Proben aus Graphit und einem Bio-Epoxid wurden an das ZBT versendet und dort hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht. Bei der Ermittlung der elektrischen Eigenschaften kam es zunächst zu einer Anhaftung der GDL an den Proben. Dieses Problem konnte umgangen werden, indem die Proben nicht wie üblich, zuvor mit Isopropanol gereinigt wurden. Jedoch war die Leitfähigkeit der Proben so gering, dass sie mittels der am ZBT genutzten Methode nicht bestimmt werden konnte. Dieser alternative Materialansatz war für die Anwendung in der Brennstoffzelle somit nicht geeignet und wurde daher nicht weiterverfolgt.

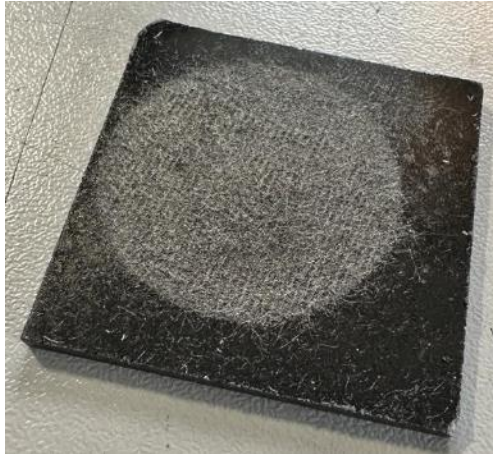


Abbildung 7: Graphit-Bio-Epoxid-Probe mit anhaftender GDL nach Widerstandsmessung am ZBT

2.3 Verwendung von nachhaltigen Polymeren in der Herstellung leitfähiger Compounds, dem Spritzgießen von Probekörpern und der Untersuchung im Bezug auf die relevanten Eigenschaften für die Anwendung in PEM-Brennstoffzellen

Compoundherstellung

Die Herstellung der Compoundformulierungen erfolgte an einem Doppelschneckenextruder (Rheomex PTW 25/36p) mit einem konstanten Massedurchsatz von 2 kg/h und einer Extruderschneckendrehzahl von 200 min⁻¹ (Abbildung 8). Die Zuführung der Polymere und Füllstoffe wird mit Hilfe von zwei gravimetrisch geregelten Dosiereinheiten der Firma K-Tron ermöglicht. Das Polymer wird über den Haupteinzug direkt zu dosiert, währenddessen der Graphit bzw. Ruß über Sidefeeder in die Kunststoffschmelze eingearbeitet wird. Über zwei Entgasungszonen wird die eingezogene Luft und weitere Bestandteile bei der Einarbeitung der Füllstoffe dem Massestrom entzogen. Es wurden zur Charakterisierung der verschiedenen Polymere (Tabelle 1) folgende Compoundformulierungen jeweils mit Naturgraphit und synthetischem Leitruß hergestellt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Im Projekt hergestellte und verwendete Compounds zur Untersuchung der nachhaltigen Polymere.

Compound-Bezeichnung	Polymer	Füllstoffanteil [vol%]
Referenz	Referenz PP	68,0
Blend-PE	PE+Bio-HDPE	69,4
HDPE	Bio-HDPE	69,2
PA6.10	Bio-PA6.10	71,7
PA11	Bio- PA11	70,7
PP	Bio-PP	68,3



Abbildung 8: Verwendete Geräte in der Compoundherstellung und Verarbeitung. Extruder PTW25/36p (links) und Spritzgießmaschine Boy E HV 35 (rechts).

Spritzguss

Die hergestellten Compounds (Tabelle 4) wurden anschließend mit einer Spritzgießmaschine zu unstrukturierten Probekörpern mit den Abmessungen 60 mm x 60 mm x 2 mm spritzgegossen. Die gezeigten Probekörper (Abbildung 9) wurden mit auf das jeweilige Polymer angepassten Bedingungen (wie Schmelzetemperatur, Einspritzgeschwindigkeit, Spritzdrücke etc.) an der Spritzgussmaschine Boy 35 E HV der Firma Boy hergestellt.



Abbildung 9: Im Spritzguss hergestellte Probekörper der Compounds zur Untersuchung der nachhaltigen Polymere – „Referenz“, „Blend-PE“, „HDPE“ (obere Reihe, von links nach rechts) und „PA6.10“, „PA11“, „PP“ (untere Reihe, von links nach rechts). Die Angussseite der Probekörper ist im Bild oben.

Es ist deutlich zu erkennen, dass einige nachhaltige Polymere die Herstellung von formfüllenden Probekörpern erschweren, jedoch grundsätzlich verarbeitet werden können. Es gibt mehrere Gründe, die hier verantwortlich sein können, wie die hohe Viskosität der Schmelze, die durch Graphit erhöhte Wärmeleitfähigkeit und damit schnelle Abkühlung des Compounds, die durch die Füllstoffe erhöhte Reibung am Rand des Spritzgusseinsatzes sowie ein niedrigerer Schmelzflussindex des Polymers oder eine höhere Erweichungstemperatur. Insbesondere die Compounds „Blend-PE“, „PA6.10“ und „PA11“ zeigen deutliche Probleme beim Füllen der vom Anguss entfernten Ecken. Dies lässt auf Probleme in der Verarbeitung des PE+Bio-HDPE Blends sowie der PA-Typen schließen. Eine Erklärung kann hier der niedrige Schmelzflussindex des Blends sowie des Bio-PA11 sein (siehe Tabelle 1). Bei fast allen Probekörpern sind zudem Fließfronten ausgehend vom Anguss sichtbar. Dies ist durch die hohe Viskosität der Compoundschmelze und die durch den Füllstoff erhöhte Wärmeleitfähigkeit zu erklären.

Through-plane elektrische Leitfähigkeit

Die Ermittlung der druckabhängigen elektrischen Widerstände erfolgt an einer am ZBT aufgebauten Widerstands-Messapparatur, die im Projekt „BePPel“ entwickelt wurde. Die zu charakterisierende Probe wird zwischen zwei Gasdiffusionslagen (GDL) eingespannt. Die elektrische Flächenkontaktierung erfolgt durch die GDL. Die Messung wird bei vier verschiedenen Anpressdrücken (5 bar, 10 bar, 20 bar, 30 bar) durchgeführt. 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 des Messgerätes 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, wobei der Kontaktwiderstand sich hauptsächlich auf die Oberflächeneigenschaften der Probe zurück führen lässt. Um belastbare Messwerte zu generieren, wurden für jedes Compoundmaterial fünf identisch hergestellte Probekörper vermessen und die Werte gemittelt.

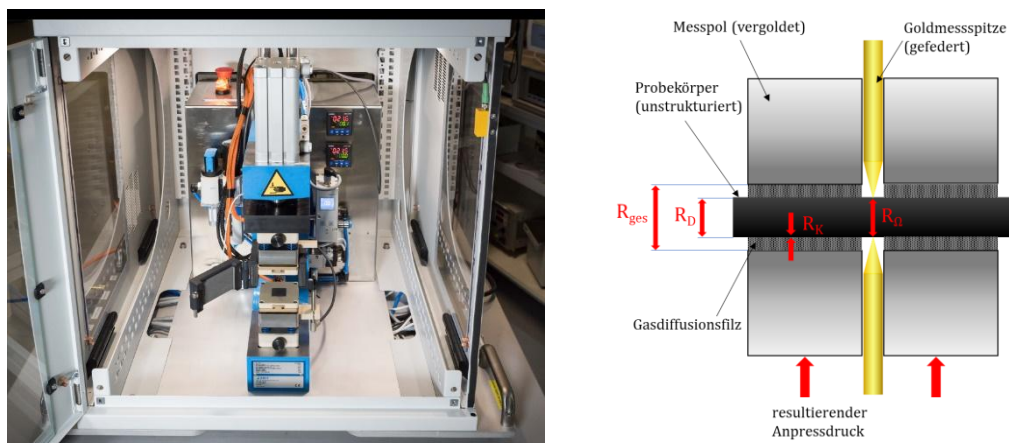


Abbildung 10: BePPel Widerstandsteststand (links) und Messprinzip (rechts)

Vor der Verwendung von Compound-Bipolarplatten in Brennstoffzellenanwendungen werden die Platten angeschliffen, um die Kontaktwiderstände zu senken. Deshalb werden auch alle im Projekt untersuchten Probekörper und Bipolarplatten vor der Charakterisierung geschliffen und mit Isopropanol gereinigt. Die Proben haben durch die Herstellung eine polymerreichere Schicht auf der Oberfläche. Durch das Schleifen der Oberfläche wird die äußerste Schicht an Polymer abgetragen und die Kontaktierung mit der GDL verbessert.

Die verschiedenen nachhaltigen Polymere wurden bei gleichem gravimetrischen Füllstoffanteil von 84 Gew% vermessen (Abbildung 11). Es sind deutliche Abweichungen zwischen den Proben vorhanden. Das Compound „Blend-PE“ mit der Polymermatrix aus PE+Bio-HDPE weist mit

Abstand die höchsten Durchgangswiderstände auf. Alle anderen Compounds mit Varianz der Polymermatrixmaterialien sind vergleichbar mit dem „Referenz“ Compound oder besser und zeigen niedrigere Durchgangswiderstände. Die unterschiedlichen Durchgangswiderstände lassen sich durch mehrere Faktoren erklären. Der Hauptunterschied liegt sicherlich in den verschiedenen volumetrischen Füllstoffanteilen. Die volumetrischen Füllstoffanteile variieren durch die unterschiedlichen Dichten der Polymermatrixmaterialien (Tabelle 1) bei gleichen Füllstoffen zwischen 68,0 und 71,7 vol% (Tabelle 5). Aufgrund der hohen Durchgangswiderstände des „Blend-PE“ Compounds ist die Verwendung nicht sinnvoll in der Herstellung von Compoundmaterialien für Brennstoffzellen-Anwendungen. Alle anderen Compoundmaterialien werden weiter untersucht.

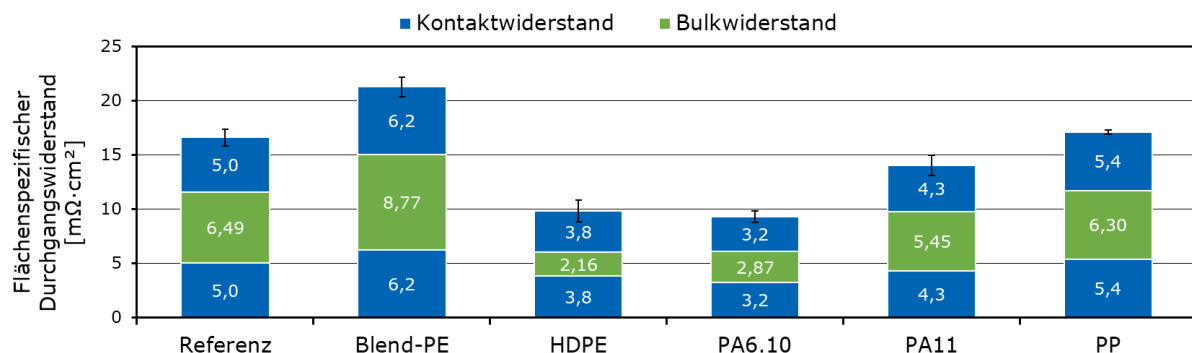


Abbildung 11: Vergleich der flächenspezifischen elektrischen Durchgangswiderständen der Compoundproben mit unterschiedlichen Polymermatrixmaterialien.

Mechanische Festigkeit

Für die Brennstoffzellenanwendung sind die mechanischen Kennwerte einer Bipolarplatte ebenfalls essentiell, um einen Brennstoffzellenstack aufzubauen. Beim Stapeln der Komponenten, der Verspannung des Stacks und dem Betrieb treten Kräfte an den Bipolarplatten auf, die nicht zur Deformation führen dürfen. Zur Ermittlung von mechanischen Kennwerten (Biegefestigkeit, Biegemodul und maximale Dehnung) von Compoundmaterialien für Bipolarplatten wird am ZBT eine 3-Punkt-Biege-Apparatur (Instron 5565) verwendet. In Anlehnung an die DIN EN ISO 178:2010+A1:2013 werden die Proben mechanisch beansprucht. Der Probekörper wird dazu auf zwei Auflagern platziert und durch die Druckfinne – mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/s – durchgebogen bis der Bruch eintritt. Während der Prüfung werden die aufgebrachte Kraft und die Durchbiegung gemessen. Es werden pro Material fünf Probekörper gebrochen und die Messwerte gemittelt.

Beim Vergleich der mechanischen Festigkeiten der verschiedenen Polymerkandidaten liegt das Augenmerk vor allem auf der Biegefestigkeit der Probekörper. Das US-amerikanische Department of Energy (DoE) definiert als Mindestanforderung für die mechanische Festigkeit von Bipolarplatten aus Compoundmaterialien 34 MPa.

Aus der Abbildung (Abbildung 12) ist zu entnehmen, dass das „Referenz“ Compound mit dem geringsten volumetrischen Füllstoffanteil die höchste Biegefestigkeit aufweist. Zwei der ermittelten Biegefestigkeiten der untersuchten Compounds liegen unter dem vom DoE gesetzten Grenzwert. Die Compounds „HDPE“ und „PA6.10“ sind in dieser Zusammensetzung nicht für den Einsatz in Brennstoffzellenanwendungen geeignet.

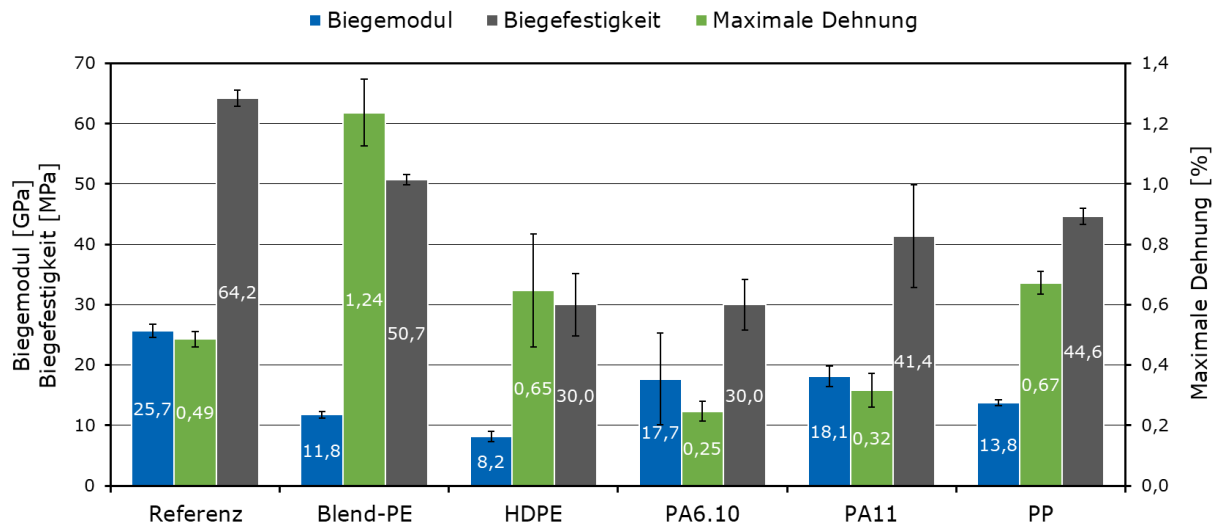


Abbildung 12: Vergleich der mechanischen Kenngrößen Biegemodul, Biegefestigkeit und maximale Dehnung der Compoundproben mit unterschiedlichen Polymermatrixmaterialien.

Through-Plane thermische Leitfähigkeit

Die Ermittlung der Temperatur- bzw. der Wärmeleitfähigkeit der Compoundmaterialien wurde an einem NETZSCH LFA 467 HyperFlash-Gerät nach DIN EN ISO 22007-4 durchgeführt. Das Light-Flash-Verfahren ist ein instationäres (transientes) eindimensionales Messverfahren mit dem die Temperaturleitfähigkeit eines Probekörpermaterials bestimmt wird. Bei der Through-Plane-Messung wird der Probekörper dazu an der Unterseite durch einen kurzzeitigen Lichtimpuls gleichförmig erwärmt. Die Temperaturerhöhung auf der Probenoberseite wird mit Hilfe eines Infrarot-Detektors gemessen und das Temperatursignal über der Zeit aufgetragen, woraus die Temperaturleitfähigkeit berechnet werden kann. Die Ermittlung der Through-plane-Wärmeleitfähigkeiten erfolgt an ein bis zwei Probekörpern je Compound. Dazu wird jeder Probekörper je 5-mal (bei einem Probekörper) bzw. je 3-mal (bei zwei Probekörpern) vermessen und die Messwerte gemittelt. Aufgrund der Tatsache, dass die spezifische Wärmekapazität bei Compoundmaterialien unbekannt ist, wird diese bei der Messung über den Vergleich mit einer bekannten Referenzprobe (Edelstahlprobe) bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit λ ergibt sich dann als Produkt der Materialdichte ρ , der Temperaturleitfähigkeit a und der spezifischen Wärmekapazität c_p .

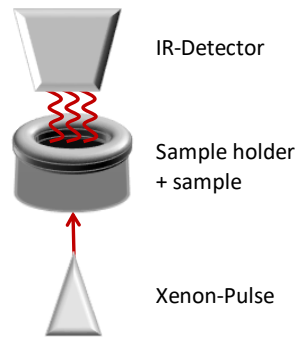


Abbildung 13: Light-Flash-Verfahren zur Ermittlung der thermischen Leitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit steht in Abhängigkeit zu der jeweiligen Molekülstruktur der Polymere. Der Energietransport bei Kunststoffen wird nach dem Modell von Debye durch die Schwingung der Kettenmoleküle ermöglicht. Beispielsweise liegt bei einer amorphen Struktur eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit als bei teilkristalliner Struktur vor, da bei teilkristallinen Kunststoffen die Wärme über längere Wege in der Struktur entlang der Polymerketten übertragen werden. Ungefüllte Kunststoffe besitzen eine Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 0,15 W/Km bis 0,5 W/Km. Durch die Einarbeitung von wärmeleitfähigen Füllstoffen wie Graphit wird die Wärmeleitfähigkeit der Compounds im Vergleich zum reinen Polymer stark erhöht. Die untersuchten Compounds haben eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit. Bei der Betrachtung des „HDPE“ Compounds steigert sich die Wärmeleitfähigkeit um den Faktor 43 von 0,5 W/Km bei ungefülltem Bio-HDPE zu 21,6 W/Km beim untersuchten Compound.

Die thermischen Materialkennwerte der untersuchten Compoundproben wurden mit dem Light-Flash Verfahren ermittelt und sind in

Abbildung 14 dargestellt. Insgesamt erreichen alle Materialien die notwendige Wärmeleitfähigkeit für die Anwendung in der Brennstoffzelle.

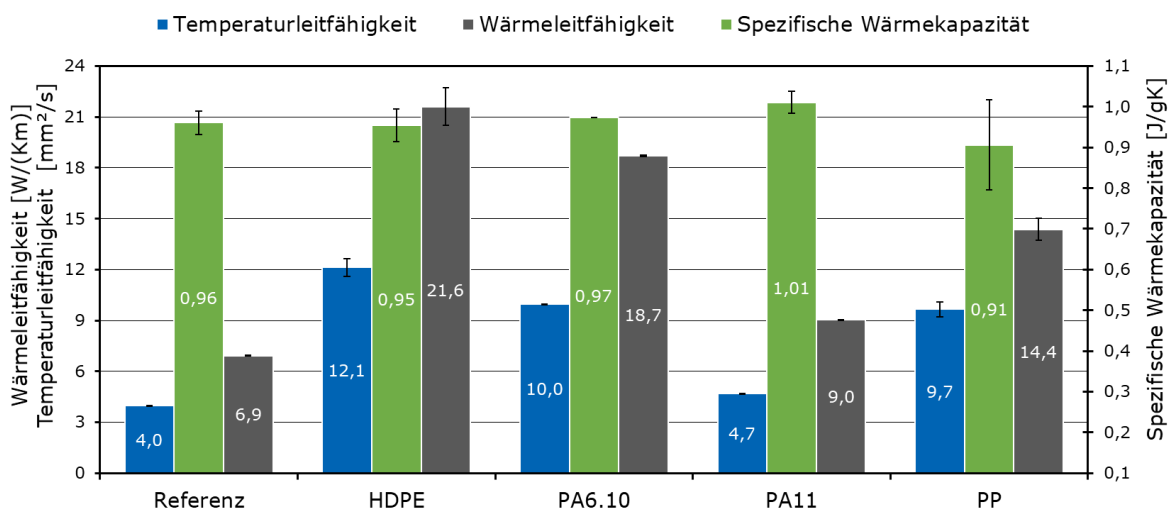


Abbildung 14: Vergleich der thermischen Kenngrößen Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität der Compoundproben mit unterschiedlichen Polymermatrixmaterialien.

Es fällt auf, dass die Proben mit nachhaltigen Polymermatrixmaterialien höhere Wärmeleitfähigkeiten und Temperaturleitfähigkeiten aufweisen als das „Referenz“ Compound mit konventionellem PP als Matrixmaterial. Die kann unterschiedliche Ursachen haben: Zum einen ist der bereits erwähnte volumetrische Füllstoffanteil auch für die thermischen Materialkennwerte entscheidend. Aufgrund der geringeren Dichte des PPs liegt dieser tiefer und zum anderen, weist PP auch noch die geringste intrinsische Wärmeleitfähigkeit von 0,2 W/Km der untersuchten Polymere auf. Diese geringere Wärmeleitfähigkeit wird durch die Methyl-Seitenketten des PP erklärt, welches die Ausbreitung der Phononen dämpft.

Im Vergleich des „Referenz“ Compounds mit dem „PP“ Compound aus PCR Bio-PP sind deutliche Unterschiede in den thermischen Eigenschaften zu erkennen. Dies kann ebenfalls mehrere Ursachen haben: Die Eigenschaften des Polymers sowie die Verarbeitungsparameter beeinflussen die Verteilung der Füllstoffe im Compoundmaterial. Bei einer höheren Kristallinität des Kunststoffes werden Polymerkristalle ausgebildet, die keine Füllstoffe enthalten. Bei identischem Gesamtfüllstoffanteil wird durch eine höhere Kristallinität der Füllstoffanteil in den Domänen der Polymerkristalle deutlich gesenkt und in den Füllstoff-Domänen deutlich erhöht. Die so ausgebildeten Füllstoffreichen Domänen führen zu möglichen Pfaden der besseren Wärmeleitfähigkeit. Das Molekulargewicht des Polymers und damit die Größe der Polymermoleküle kann ebenfalls zu unterschiedlichen Anordnungen der Füllstoffe und damit zu einer Veränderung der Wärmeleitfähigkeit führen. Auch die Verarbeitungsparameter beim Spritzgießen der Compoundmaterialien haben einen Einfluss auf die Ausrichtung der Füllstoffe in den Probekörpern und die daraus resultierenden thermischen Eigenschaften.

Permeationsstabilität gegenüber Wasserstoff

Die Through-plane-Permeationseigenschaften der Materialproben werden am ZBT durch einen eigens dafür entwickelten Teststand bestimmt. Eine Seite der Probe wird mit reinem Wasserstoff bei einem erhöhten relativen Druck beaufschlagt. Auf der anderen Seite der Probe befindet sich die Messkammer mit Luft atmosphärischen Drucks, in welche der Wasserstoff durch die Probe diffundieren kann. Beide Kammern sind nach außen mit Magnetventilen verschlossen und dichten gegenüber der Probe mit O-Ringen aus Fluorkautschukmischung. Nach vorher definierter Zeit wird eine Probe durch Öffnen der Magnetventile und Starten des Probennahmezyklus des an den Wasserstoffsensor Sensistor H2000 angeschlossenen Probennahmegerätes AP33 genommen und mit einer Auflösung von 0,1 ppm Wasserstoff in Luft analysiert. Der Kalibrierpunkt wird bei 10 ppm definiert. Werte von ± 50 % um den Kalibrierpunkt liefern Genauigkeiten von ± 10 %. Es werden solange Proben mit unterschiedlichen Akkumulationszeiten genommen bis

sich aus mindestens 5 Messpunkten eine stabile Leckagerate innerhalb der angegebenen Genauigkeiten bestimmen lässt.

Aus der gemessenen Konzentration, dem Volumen der Messkammer und der Messzeit wird die absolute Leckrate in mbar L s^{-1} bestimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit wird diese Einheit umgerechnet in cm s^{-1} (flächen- und partialdruckspezifisch) und in Barrer ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zusätzlich dickenspezifisch).

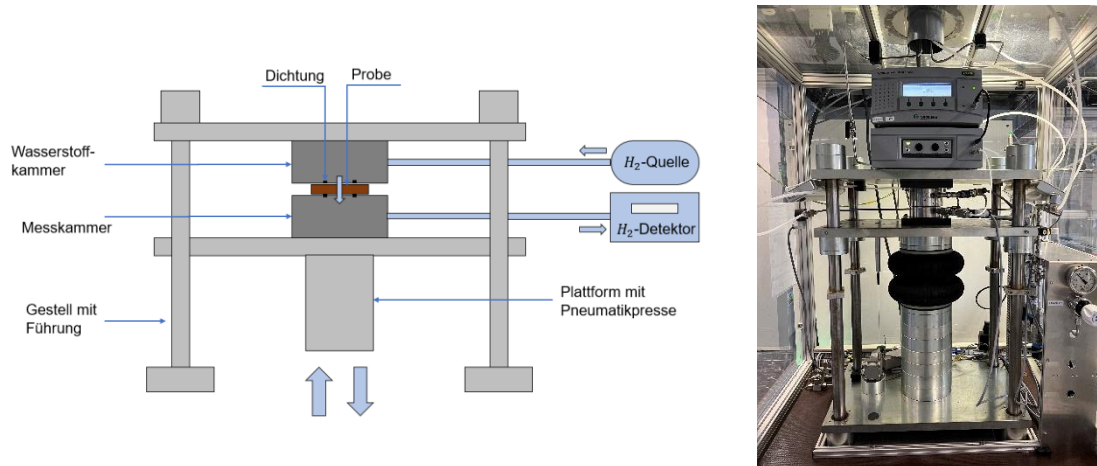


Abbildung 15: H₂-Permeationsteststand Messprinzip (links) und H₂-Permeationsteststand Aufbau (rechts).

Die Proben wurden mit einem relativen Druck von 1 bar Wasserstoff beaufschlagt. Dabei wurde der Wasserstoffdurchtritt in ppm in den Zeitabständen von 1 min, 10 min und 1 h aufgezeichnet.

Die Compounds „Referenz“, „HDPE“, „PA6.10“, „PA11“ und „PP“ wurden auf ihre Stabilität gegenüber Wasserstoffpermeation untersucht. An den Probekörpern der Compounds „Referenz“, „HDPE“, „PA11“ und „PP“ konnte nach 1 Stunde Messzeit kein Wasserstoffdurchtritt detektiert werden. Exemplarisch wurde für das „PP“ Compound eine längere Messung durchgeführt. Nach einer Gesamtmessdauer von 22 Stunden wurde ein Permeationskoeffizient von $0,25 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ermittelt. In der internen Bewertungsskala des ZBT entspricht dies einer sehr guten Dichtigkeit. Somit sind die hergestellten Probekörper aus dem Compound „PP“ ausreichend stabil gegenüber Wasserstoffpermeation.

Aufgrund der in Abbildung 9 dargestellten Fließfronten in den Probekörpern wurden die Compounds mit Bio-PA6.10 genauer untersucht. Beim „PA6.10“ Compound wurde bei einer Mehrfachbestimmung der Wasserstoffpermeation teilweise kein Wasserstoffdurchtritt detektiert und teilweise ein Permeationskoeffizient von $2,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Die interne Bewertungsskala weist dies noch als gute Dichtigkeit aus, durch die starke Inhomogenität der Probe ist allerdings nicht auszuschließen, dass stellenweise noch höhere Wasserstoffpermeation zu erwarten ist. Durch eine flächenmäßige Vergrößerung der spritzgegossenen Halbzeuge wird

eine Verstärkung der Inhomogenität erwartet. Das Compound „PA6.10“ wurde deshalb als nicht ausreichend stabil gegenüber Wasserstoffpermeation eingestuft.

2.4 Untersuchung von In-process Recycling der leitfähigen Compounds im Bezug auf die relevanten Eigenschaften für die Anwendung in PEM-Brennstoffzellen

Zur Herstellung elektrisch hochleitfähiger Compounds müssen sehr hohe Anteile leitfähiger Füllstoffe in das Polymer eingearbeitet werden, was die Viskosität enorm steigert und somit das Spritzgießen erschwert. Aus diesem Grund sind die Angüsse, im Gegensatz zu reinen Polymer-Spritzgußteilen, wesentlich breiter (Abbildung 16). Das hat zur Folge, dass zwischen 20 und 30 Gewichtsprozent des Compounds nicht zu Bipolarplatten spritzgegossen und üblicherweise entsorgt werden.

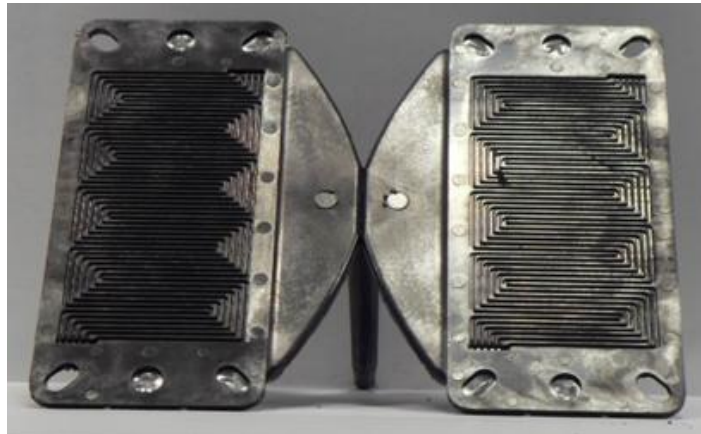


Abbildung 16: Im Spritzguss hergestelltes Paar an 50 cm²-Bipolarplatten mit mittigem Anguss.

Diese Angüsse und gegebenenfalls anfallende defekte Bipolarplatten aus dem Produktionsprozess sollen recycelt werden und dazu eingemahlen und dem Spritzgießprozess mit verschiedenen Anteilen erneut zugeführt werden.

Die Untersuchung dieser in-process Recyclate erfolgte auf Grundlage des „Blend-PE“ Compounds. Das Compound wurde nach der Verarbeitung auf der Boy 35 E HV Spritzgussmaschine eingemahlen und zu unterschiedlichen Masseanteilen mit unverarbeitetem Compound vermischt. Danach erfolgte die Weiterverarbeitung auf der Kolbenspritzgussmaschine Haake MiniJet 2 (Abbildung 17) zu Probekörpern.

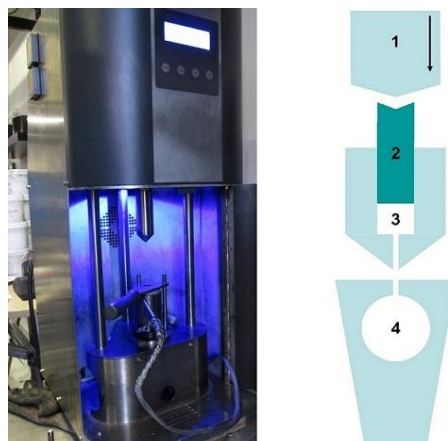


Abbildung 17: Haake MiniJet2 und schematische Darstellung einer Kolbenspritzgießmaschine

Through-plane elektrische Leitfähigkeit

Die Veränderung im Recyclatanteil geht nicht mit einer signifikanten Veränderung des Durchgangswiderstandes einher. Der Kontaktwiderstand ist für alle getesteten Probekörper im Rahmen der Standardabweichung identisch und die leicht unterschiedlichen Bulkwiderstände lassen sich durch Schwankungen in der Dicke der Probekörper erklären.

Die Verwendung von Compound Recyclaten ist folglich möglich und es konnten in der Versuchsreihe keine Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit der Probekörper festgestellt werden.

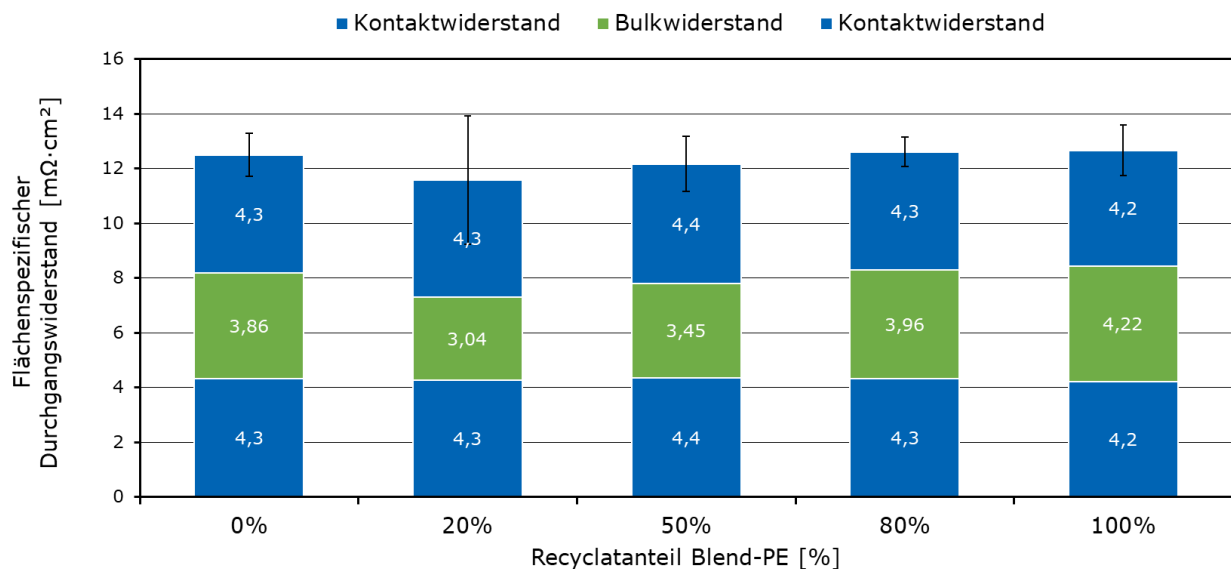


Abbildung 18: Vergleich der flächenspezifischen elektrischen Durchgangswiderständen der Compoundproben mit unterschiedlichen Anteilen an in-process Recyclat.

Mechanische Festigkeit

Bei der Recyclierung von Compound ist eine zunehmende Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zu erwarten, da durch die Verarbeitungsprozesse wie den Spritzguss die Polymerstruktur verändert wird.

Die gemessene Biegefestigkeit sinkt mit steigendem Recyclatanteil. Die teilweise Einbringung von Recyclat in den Herstellungsprozess ist trotzdem sinnvoll, da selbst bei 100 % Recyclatanteil noch eine Biegefestigkeit von 34 MPa gemessen wurde. Somit werden die Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften der Compounds auch mit Recyclatanteil noch erreicht.

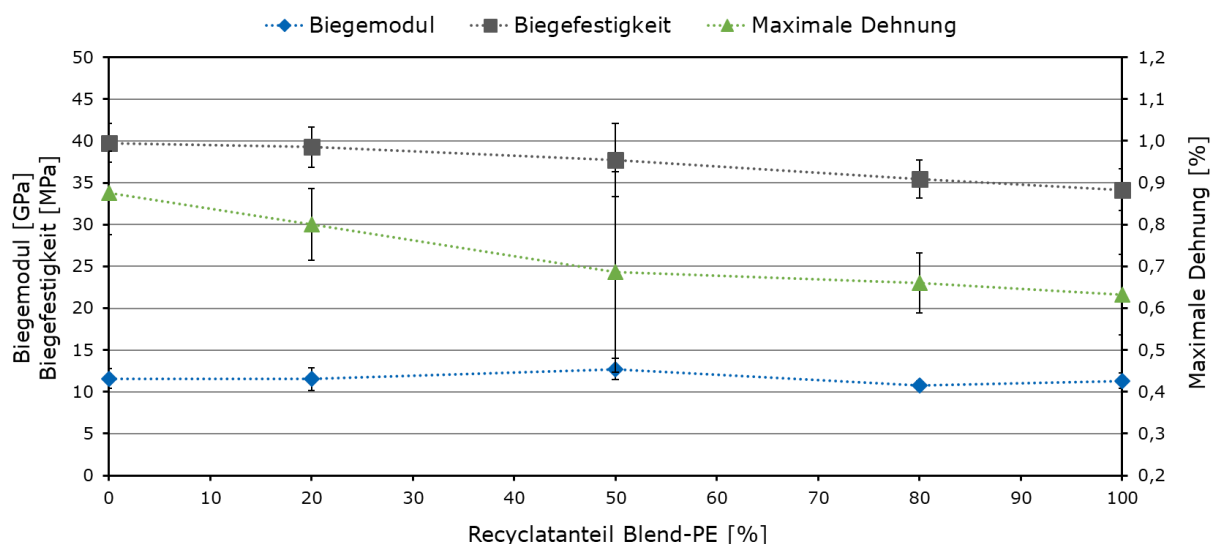


Abbildung 19: Vergleich der mechanischen Kenngrößen Biegemodul, Biegefestigkeit und maximale Dehnung der Compoundproben mit unterschiedlichen Anteilen an in-process Recyclat.

Through-Plane thermische Leitfähigkeit

Bei der Recyclierung von Compound ist eine zunehmende Verschlechterung der thermischen Eigenschaften zu erkennen (Abbildung 20). Die gemessene Wärmeleitfähigkeit sinkt mit steigendem Recyclatanteil. Die teilweise Einbringung von Recyclat in den Herstellungsprozess ist trotzdem sinnvoll, da selbst bei 100 % Recyclatanteil noch eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit von 18,8 W/Km gemessen wurde. Somit werden die Anforderungen an die thermischen Eigenschaften der Compounds auch mit Recyclatanteil noch erreicht.

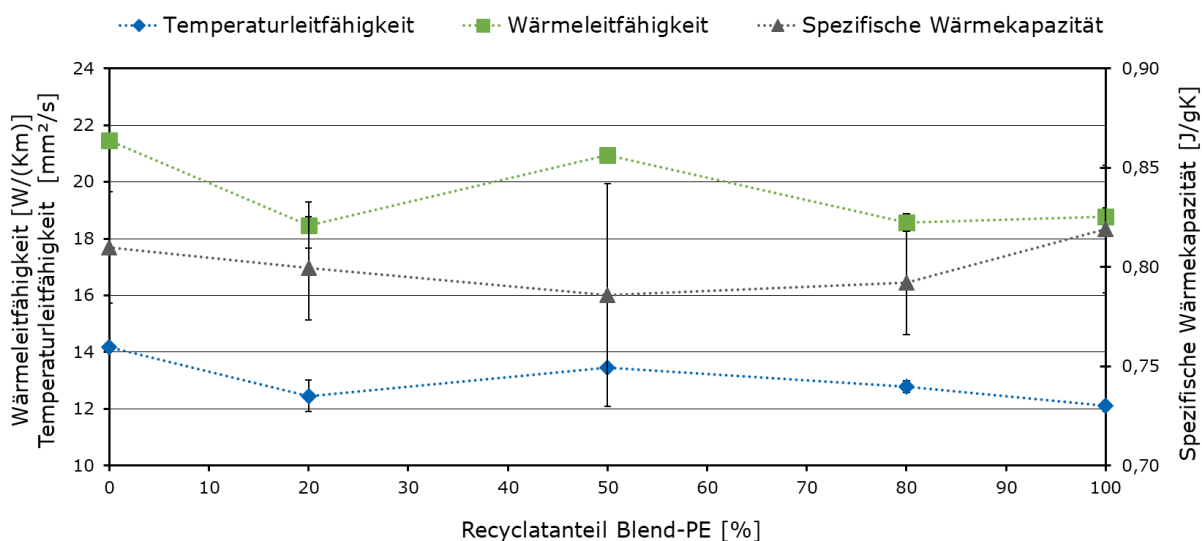


Abbildung 20: Vergleich der thermischen Kenngrößen Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität der Compoundproben mit unterschiedlichen Anteilen an in-process Recyclat.

2.5 Verwendung von nachhaltigen Füllstoffen in der Herstellung leitfähiger Compounds, dem Spritzgießen von Probekörpern und der Untersuchung im Bezug auf die relevanten Eigenschaften für die Anwendung in PEM-Brennstoffzellen

Compoundherstellung

Die Herstellung der Compoundformulierungen sowie der Spritzguss der Probekörper erfolgte analog zu der in Kapitel 2.3 beschriebenen Methodik. Zur Charakterisierung der verschiedenen Füllstoffe (Tabelle 2) wurden folgende Compoundformulierungen hergestellt (Tabelle 5).

Tabelle 5: Im Projekt hergestellte und verwendete Compounds zur Untersuchung der nachhaltigen Füllstoffe.

Compound- Bezeichnung	Polymer	Graphit		Leitruß		Füllstoffanteil [vol%]
		Syn.	Natur	Syn.	Bio-Char	
Referenz+Syn. Leitruß	Referenz PP		X	X		68,0
Referenz+Bio-Char	Referenz PP		X		X	68,3
Syn. Leitruß	Bio-PP		X	X		68,3
Bio-Char	Bio-PP		X		X	68,5
Naturgraphit	PE+Bio-HDPE		X	X		69,4
Syn. Graphit	PE+Bio-HDPE	X		X		69,8

Biokohle als Füllstoff

Die Biokohle als nachhaltige Alternative zu synthetischem Graphit zeigte einige Probleme bei der Verarbeitung. Zunächst zeigt sie einen hohen Feuchtegehalt und musste unter erheblichem Gewichtsverlust von etwa 39 % getrocknet werden. Die Partikelgröße ist sehr breit gestreut, was zu Dosierungsproblemen der Gravimetrien am Extruder führen kann. Dementsprechend wurde die Biokohle vermahlen und gesiebt. In diesem Schritt wurden einige nicht vermahlene Verunreinigungen aus der Biokohle entfernt, die den Extruder schädigen könnten. Es wurde die Einarbeitung von Biokohle in ein PE erprobt. Nach einer kurzen Aufschmelzzone wurde die Biokohle über einen Zweischnellen-Sidefeeder in die Polymerschmelze eingebracht. Es konnte ein sicherer Betriebspunkt durch Variation von Temperaturprofil, Extruderdrehzahl und Massendurchsatz gefunden werden. Bedingt durch eine auch nach dem Vortrocknen noch vorhandene Restfeuchte in der Biokohle kam es jedoch zur Kondensation im Sidefeeder-Vorlagebehälter, was zu einem teilweisen Verklumpen der Biokohle und schlussendlich zum Abbruch der Produktion führte. Das hergestellte Compound wurde mittels einer Mühle zu einem einheitlichen Granulat weiterverarbeitet und auf einer Kolbenspritzgießmaschine (Abbildung 17) zu Proben ($\varnothing = 30$ mm, Dicke = 2 mm) verarbeitet.

Spritzguß

Die zur Untersuchung der Füllstoffe hergestellten Compounds wurden ebenfalls zu unstrukturierten Probekörpern spritzgegossen (Abbildung 21).

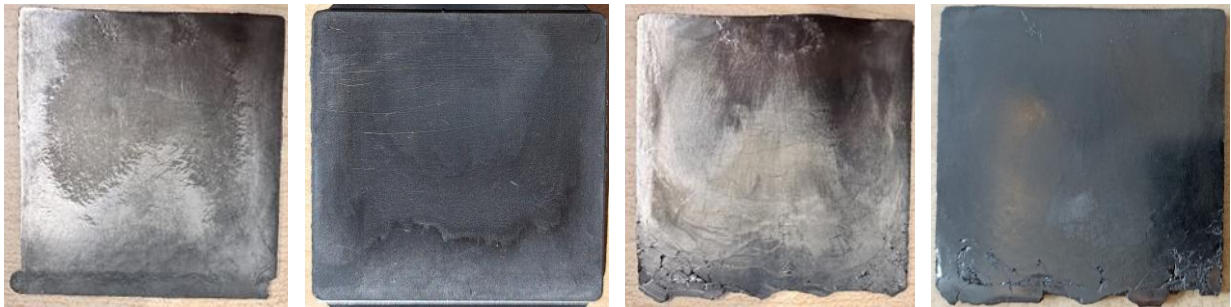


Abbildung 21: Im Spritzguss hergestellte Probekörper der Compounds zur Untersuchung der nachhaltigen Füllstoffe – „Referenz+Syn. Leitruß“, „Referenz+Bio-Char“, „Naturgraphit“, „Syn. Graphit“ (von links nach rechts). Die Angussseite der Probekörper ist im Bild oben.

Im Vergleich zu den Probekörpern der Compounds zur Untersuchung der nachhaltigen Polymere (Abbildung 9) ist kein starker Einfluss in der Spritzgussqualität durch die Verwendung verschiedener nachhaltiger Füllstoffe zu erkennen. Die verminderte Spritzgießqualität der beiden Proben der Compounds „Naturgraphit“ und „Syn. Graphit“ (Abbildung 21, rechts) lässt sich auf die verwendete Polymermatrix PE+Bio-HDPE zurückführen.

Through-plane elektrische Leitfähigkeit

Die verschiedenen nachhaltigen und konventionellen Füllstoffe wurden in den Compoundmaterialien auf ihre elektrischen Durchgangswiderstände getestet. Da die Füllstoffe für die elektrische Leitfähigkeit der sonst isolierenden Kunststoffe verantwortlich sind, ist die elektrische Leitfähigkeit der Füllstoffe eine wichtige Kenngröße.

Die Evaluation der Graphit-Alternativen zeigte folgende Ergebnisse: Biokohle als Füllstoff weist im Vergleich zu den beiden anderen untersuchten Graphittypen deutlich höhere Widerstände (Durchgangswiderstand $> 8000 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$) auf. Es wurden daher die Untersuchungen zur Nutzung von Biokohle beendet, da das Material nicht geeignet ist.

Im Vergleich von Naturgraphit und synthetischem Graphit als Füllstoff werden die beiden Compounds „Naturgraphit“ und „Syn. Graphit“ (Tabelle 5) betrachtet. Beide Compounds basieren auf dem gleichen Bio-Polymer-Blend (PE+Bio-HDPE), wobei im Compound „Naturgraphit“ 69,4 vol % Naturgraphit+Leitruß und im Compound „Synth. Graphit“ ein nahezu gleicher Anteil von 69,8 vol % eines synthetischen Graphits+Leitruß eingearbeitet wurden. Der elektrische Durchgangswiderstand vom Compound „Naturgraphit“ liegt etwas über dem vom Compound „syn. Graphit“ (Abbildung 22), da der Bulkwiderstand dieser Probekörper in etwa 44 % höher liegt. Der leicht erhöhte elektrische Durchgangswiderstand um 11 % könnte durch den höheren

Volumenanteil an Füllstoffen von 69,8 % im Compound „syn. Graphit“ im Vergleich zu 69,4 % im „Naturgraphit“ Compound erklärt werden.

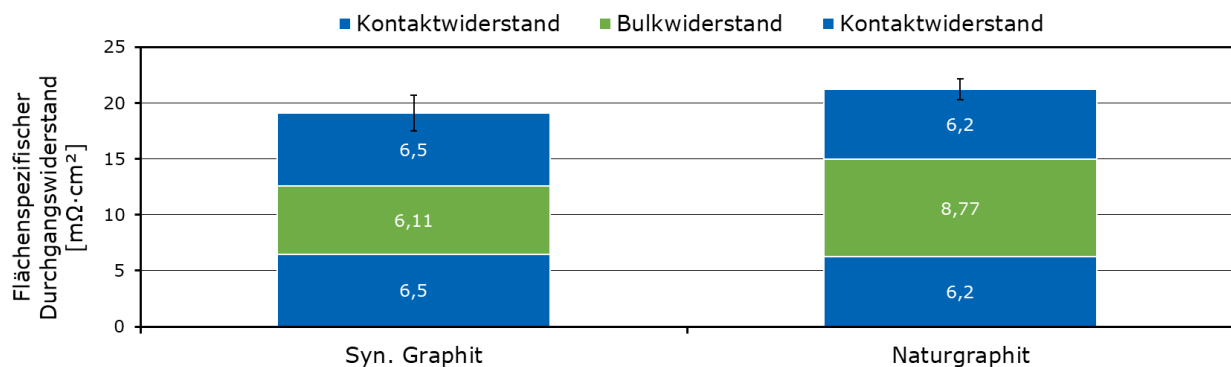


Abbildung 22: Vergleich der flächenspezifischen elektrischen Durchgangswiderstände der Compoundproben mit unterschiedlichen Graphiten als Füllstoff.

Für den Vergleich der Leitrüße als Füllstoffe (Abbildung 23) werden zwei Compounds „Referenz+Syn. Leitrüß“, „Referenz+Bio-Char“ mit dem Polymermatrixmaterial Referenz PP sowie zwei Compounds „Syn. Leitrüß“ und „Bio-Char“ mit nachhaltigem Bio-PP (Tabelle 5) getestet. So kann der Vergleich zwischen synthetischem Leitrüß und Bio-Char in einem konventionellen und einem nachhaltigen Polymermatrixmaterial durchgeführt werden. Bei allen vier Compounds wird Naturgraphit im gleichen gravimetrischen Anteil verwendet. Das Bio-Char als nachhaltige Alternative zum synthetischem Leitrüß zeigt deutlich höhere Durchgangswiderstände, selbst bei höherem Volumenanteil. Die Verwendung von Bio-Char ist nicht sinnvoll in der Herstellung von Compoundmaterialien für Brennstoffzellen-Anwendungen, da die elektrischen Leitfähigkeiten nicht gegeben sind. Alle anderen Compoundmaterialien werden weiter untersucht.

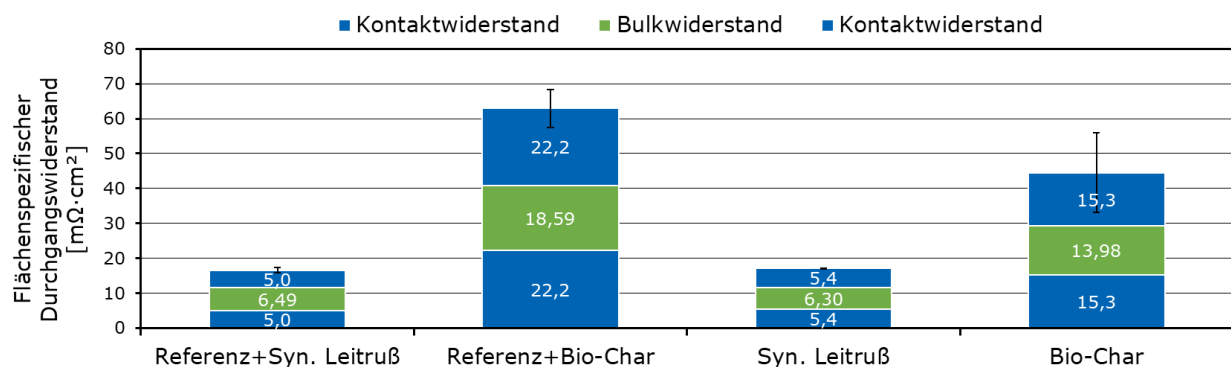


Abbildung 23: Vergleich der flächenspezifischen elektrischen Durchgangswiderstände der Compoundproben mit unterschiedlichen Rußen als Füllstoff, in zwei Polymermatrixen.

Mechanische Festigkeit

Im Vergleich der Graphite als Füllstoffe (Abbildung 24) sind beide untersuchten Compoundmaterialien deutlich über dem vom DoE gesetzten Grenzwert. Der synthetische Graphit hat im Vergleich zum Naturgraphit eine größere BET-Oberfläche. Bei synthetischem Graphit kann mehr Polymer an der Partikeloberfläche angelagert werden, sodass weniger Polymer-Polymer-Wechselwirkungen bestehen. Dies kann die geringfügig niedrigeren Werten bei den mechanischen Eigenschaften erklären.

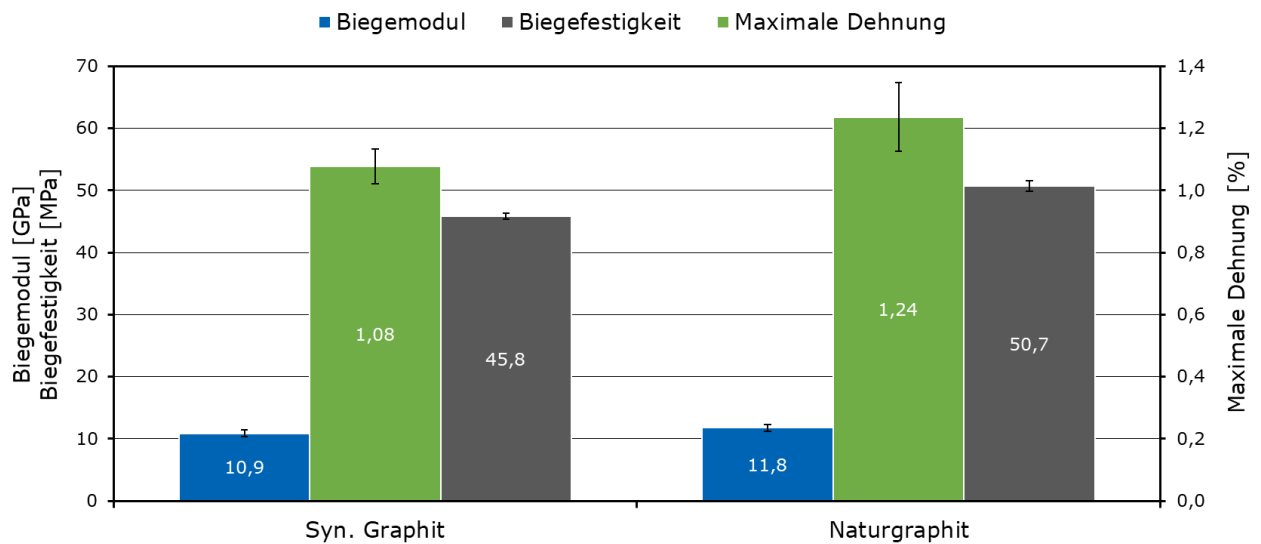


Abbildung 24: Vergleich der mechanischen Kenngrößen Biegemodul, Biegefestigkeit und maximale Dehnung der Compoundproben mit unterschiedlichen Graphiten als Füllstoff.

2.6 Spritzgießen von biobasierten Bipolarhalbplatten inkl. Nachbearbeitung und Untersuchung in PEM-Brennstoffzellen

Spritzgießen von Bipolarhalbplatten

Die im Projekt angestrebte Herstellung von Bipolarhalbplatten (BPHP) im Spritzgießverfahren wurde in einem dreistufigen Prozess umgesetzt. Zunächst wurden auf einer 350 kN-Spritzgießmaschine (Boy 35 E HV) glatte Probekörper ohne Strukturelemente gefertigt, die der grundlegenden Materialcharakterisierung dienen (Stufe 1). Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Kapitel 2.3 sowie 2.4 und 2.5 dokumentiert. Parallel dazu wurde ein Spritzguß-Formeinsatz konstruiert und extern gefertigt, um die Herstellung kleiner strukturierter Baltic-Zelleinleger für den standardisierten Betrieb eines Einzellermoduls zu ermöglichen (Stufe 2). Anschließend erfolgt im weiteren Projektverlauf die Fertigung größerer BPHP für mehrzellige Stackaufbauten auf einer 5000 kN-Spritzgießmaschine (Krauss Maffei KM500) (Stufe 3). Die spritzgegossenen BPHP wurden nachbearbeitet und anschließend zu Bipolarplatten (BPP) assembliert.

Stufe 2: Entwicklung Spritzguß-Formeinsatz

Als standardisiertes Messverfahren hinsichtlich der initialen Eignung von nachhaltigen Rohstoffen in der Brennstoffzellenumgebung wurde eine einzellige Baltic fuel cell gewählt. Dafür wurde ein neuer Formeinsatz inkl. der Auswerferstifte als Teilkomponente des Formeinsatzes zum Auswerfen der Bipolarplatten-Einleger konstruiert und extern angefertigt (Abbildung 25 und Abbildung 26). Das Flowfield ist als ein High-Performance Flowfield für Anoden und Kathodenseite ausgelegt und wurde per CFD Simulationen optimiert (Abbildung 25, rechts). Die Besonderheit des Werkzeugs ist, dass sich das Flowfield auf der Düsen- und nicht auf der Auswerferseite befindet. Die Seite mit der geringeren Oberfläche als Auswerferseite gewählt wurde. Damit war ein unterbrechungsfreies Flowfield möglich und die rückseitigen Auswerferabdrücke können als Positionierelemente für die weiteren Prozessschritte verwendet werden.

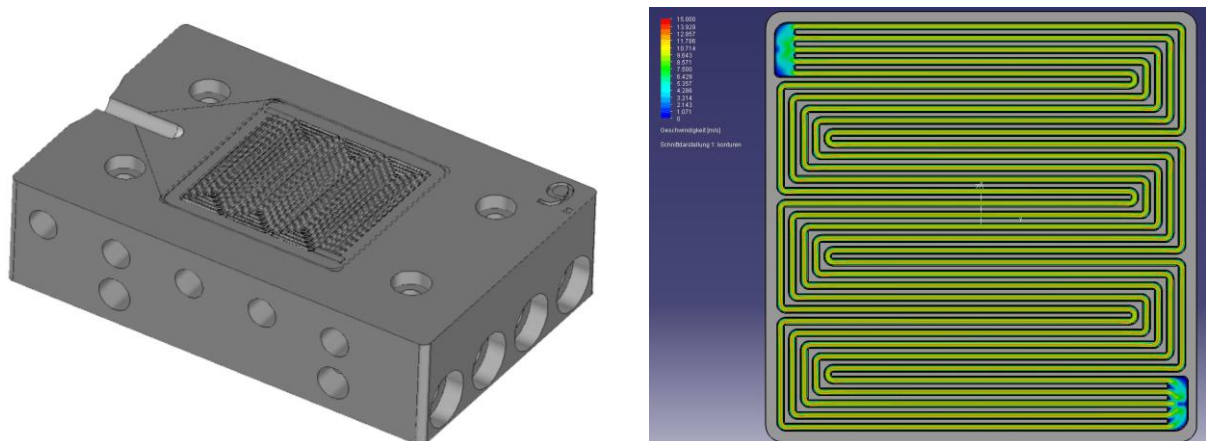


Abbildung 25: Konstruktion des neuen Spritzgießformeinsatzes (links) und CFD Ergebnisse (rechts).

Stufe 2: Herstellung 25 cm² Baltic-Zelleinleger

Zunächst folgt die Herstellung der 25 cm² Kleinserien-Baltic-Zelleinleger. Nach Montage des Formeinsatzes wurden sowohl die entwickelten nachhaltigen Compounds „HDPE“ und „PA11“ als auch das „Referenz“ Compound erfolgreich zu strukturierten Baltic-Zelleinlegern verarbeitet (Abbildung 26). Aus dem Compound „PA6.10“ konnten aufgrund der hohen Schmelzeviskosität keine vollständig gefüllten Baltic-Zelleinleger spritzgegossen werden.

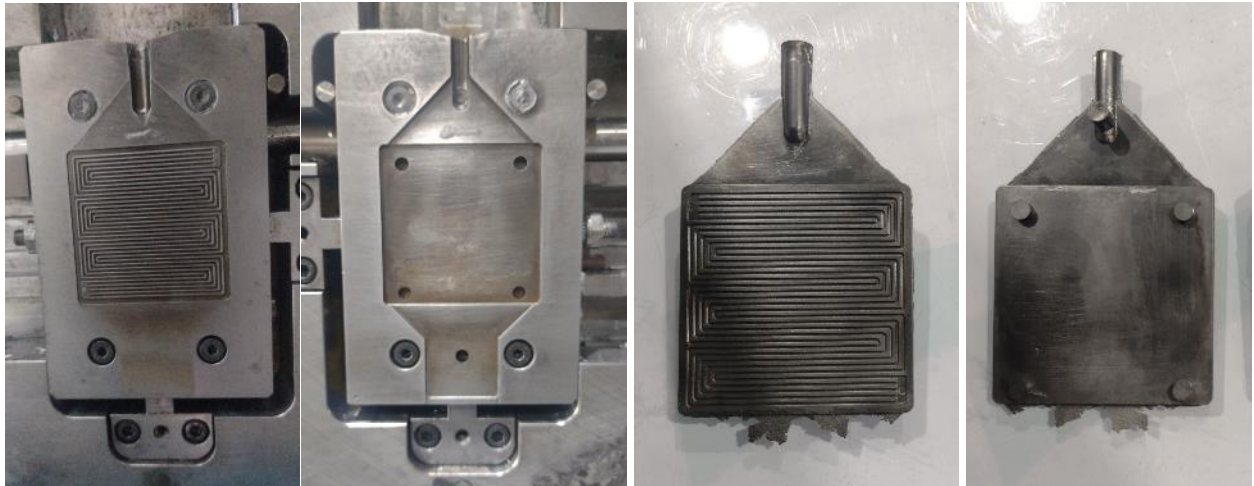


Abbildung 26: Neubeschaffte Formeinsätze (links) und damit hergestellte spritzgegossene Baltic-Zelleinleger Vorder-/ Rückseite (rechts).

An den Spritzguss anschließend erfolgt die frästechnische Bearbeitung der 25 cm² Baltic-Zelleinleger. Dabei wird zum einen die oberflächliche Polymerschicht abgetragen, welche aufgrund der isolierenden Eigenschaften den elektrischen Widerstand erhöht. Zum anderen werden die Platten besäumt um eine entsprechende Passung zu den jeweiligen Formen im Brennstoffzellenstack herzustellen. Zusätzlich wurden neue Adaptierungsformen für die Anode und Kathode konstruiert und angefertigt (Abbildung 27).

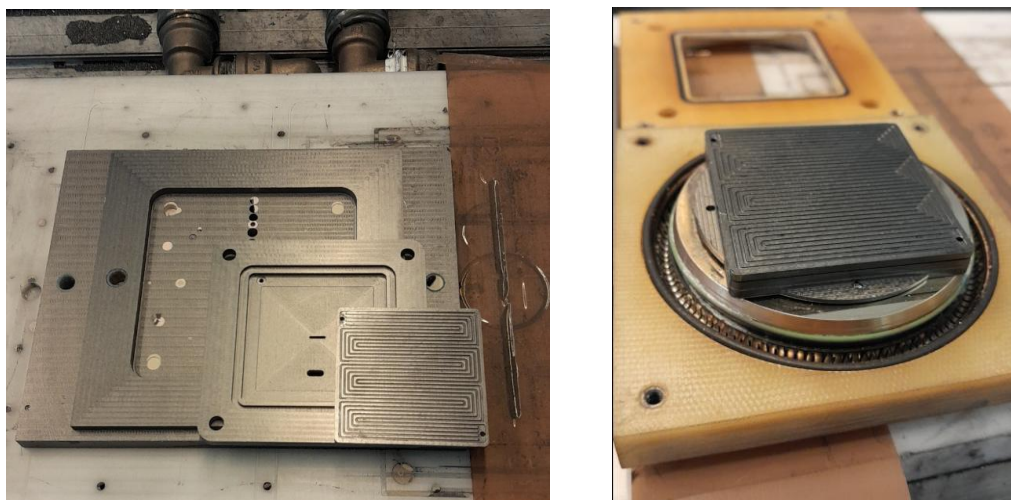


Abbildung 27: Nachbearbeitete Baltic-Zelleinleger und Adaptierungsformen der Kathode (links) und Anode (rechts).

Stufe 2: Testung 25 cm² Baltic-Zelleinleger

Die hergestellten 25 cm² großen Baltic-Zelleinleger auf Basis der Compounds „HDPE“, „PA11“ und „Referenz“ wurden im Baltic-Zellenaufbau über 140 Stunden unter variierenden Anpressdrücken getestet (Abbildung 28). Die angegebenen Anpressdrücke beziehen sich auf den Druck, der auf die Stege des Flowfields der Zelleinleger ausgeübt wird. Zur Bewertung der Zellperformance wurden alle 24 Stunden I/U-Kennlinien aufgenommen.

Die Messergebnisse bei einem Anpressdruck von 25 bar zeigen, dass das „PA11“ Compound mit einer maximalen Stromdichte von knapp 3,0 A cm⁻² bei 0,4 V Zellspannung die beste Leistung erzielt. Damit übertrifft es das „Referenz“ Compound auf PP-Basis, welches eine maximale Stromdichte von etwa 2,75 A cm⁻² erreicht, was gegenüber sonst in diesem Zellaufbau getesteten metallischen BPP mit Goldbeschichtung eine deutliche Verbesserung darstellt. Das „PA11“ Compound kann in der Kurzzeitperformance eine leistungsfähigere Alternative zu PP darstellen, insbesondere unter hohem Anpressdruck von 25 bar (Abbildung 28). Innerhalb von Langzeitverhalten kann die höhere Hydrophilie und damit eine höhere Wasseraufnahme sowie Materialanschwellung jedoch problematisch werden. Das „HDPE“ Compound zeigt mit 1,8 A cm⁻² eine deutlich niedrigere Stromdichte und liegt somit unter den Werten der anderen beiden Materialien.

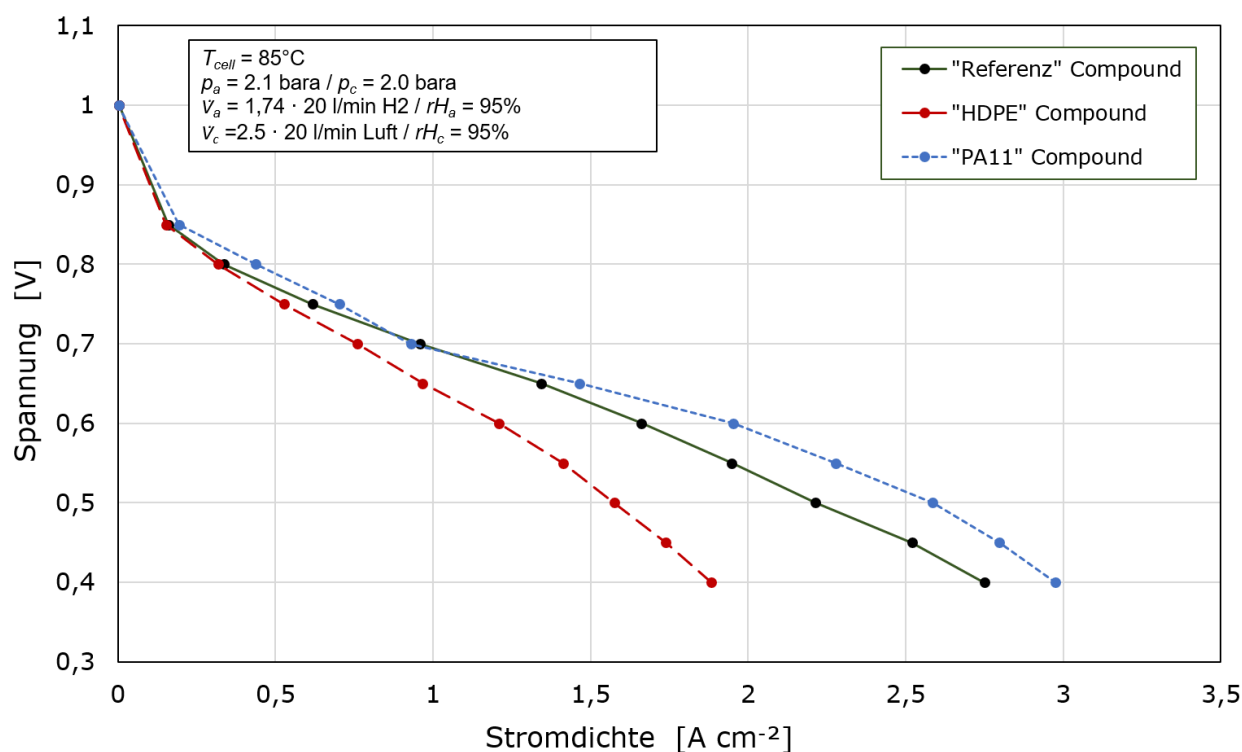


Abbildung 28: Einzellertest der Baltic-Zelleinleger bei 25 bar Anpressdruck und 140 Stunden Betrieb.

Zwischen der Aufzeichnung der I/U-Kennlinien wird der Betriebsverlauf der Compound Varianten bei zunehmend ansteigenden Anpressdrücken aufgenommen (Abbildung 29). Der mechanische Anpressdruck ist ein zentraler Faktor für den Brennstoffzellbetrieb. Niedrige Anpressdrücke verringern die Komplexität der Brennstoffzelle sowie des Stackprozesses und verringern die mechanischen Anforderungen an BPHP. Darüber hinaus verringert ein niedriger Anpressdruck die Druckverluste im Gasweg wodurch der Energiebedarf für die Luft- und Wasserstoffversorgung verringert wird. Dennoch muss gewährleistet sein, dass der Kontaktwiderstand zwischen BPP und GDL gering bleibt und eine homogene Kompression erreicht wird, um Leistungsverluste zu vermeiden. Demnach wird eine hohe sowie stabile Stromdichte bei möglichst geringen Anpressdrücken angestrebt.

Die gemessenen Leistungswerte weichen quantitativ von den I/U-Kennlinien ab, da die Zelle in den unterschiedlichen Betriebsphasen unterschiedlich mit Prozessgasen versorgt wird. Während der I/U-Aufnahme erfolgt eine stöchiometrische Gasversorgung, um eine Überflutung der Zelle im niedrigen Spannungsbereich zu vermeiden. Dies begrenzt bewusst die maximale Leistung, ermöglicht jedoch durch konstante Bedingungen und reduzierte Störfaktoren eine bessere Vergleichbarkeit der Materialien. Im freien Betriebsmodus hingegen wird die Zelle überversorgt, wodurch deutlich höhere Stromdichten erzielt werden können.

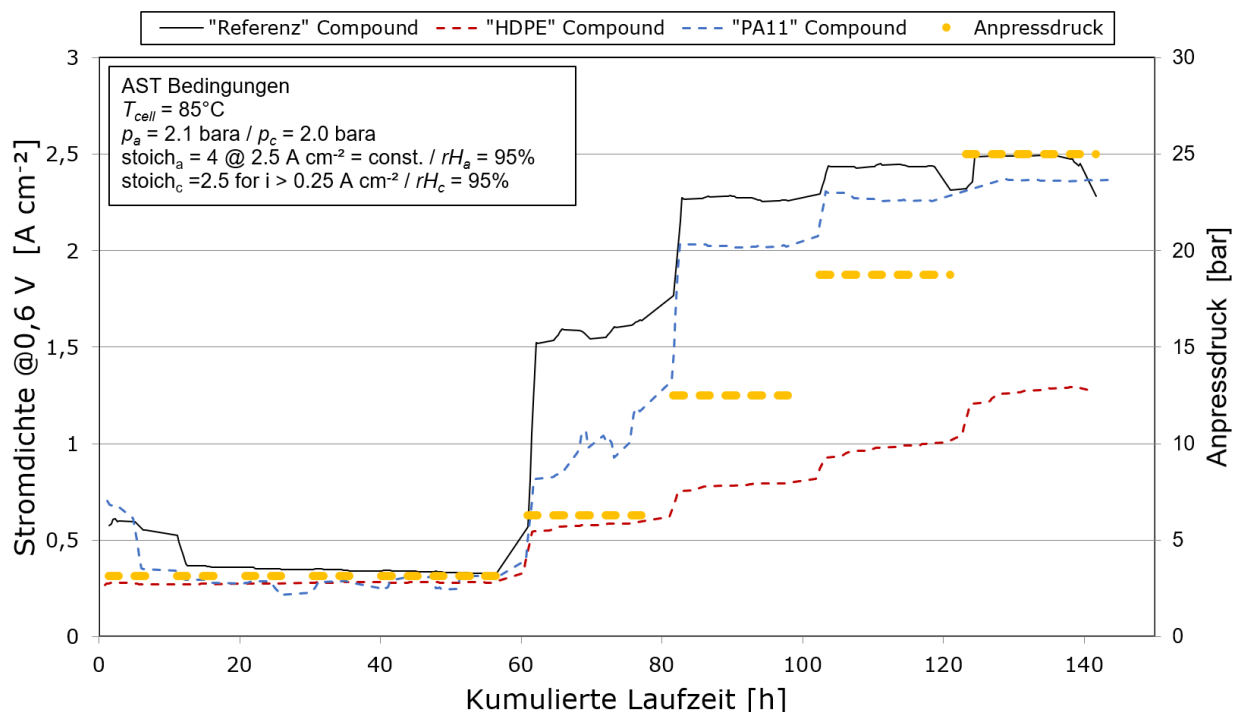


Abbildung 29: Verlauf der Stromdichte bei 0,6 V im 25 cm² Baltic-Versuch bei variierenden Anpressdrücken

In den ersten 40 Betriebsstunden wird die Zelle unter konstanten Betriebsparametern eingefahren, sodass ein stabiler Arbeitspunkt eingestellt wird. Anschließend erfolgt eine sukzessive Erhöhung des Anpressdrucks von 3 auf 25 bar. Ab einem mittleren Anpressdruck von 12,5 bar zeigten sowohl das „Referenz“ Compound als auch das „PA11“ Compound eine stabile Stromdichte von über $2,0 \text{ A cm}^{-2}$. Ab diesem Punkt verlaufen die Stromdichtekurve deutlich konstanter, wobei bereits 90 % der maximalen Leistung erreicht werden. Im Vergleich dazu zeigt das „HDPE“ Compound eine deutlich geringere Leistungsentwicklung, das Material reagiert nur wenig auf die Drucksteigerung. Bei maximalem Anpressdruck bleibt die Stromdichte somit etwa 60 % unterhalb der des „Referenz“ Compounds. Im Vergleich mit dem zuvor erwähnten metallischen Design mit Stromdichten von maximal 2 A cm^{-2} bei einem Anpressdruck von 25 bar und einer Goldbeschichtung übertreffen die Ergebnisse „klassische“ BPP.

Stufe 3: Herstellung 50 cm² Bipolarhalbplatten

Für die Umsetzung der BPHP wurde ein am ZBT seit Jahren etabliertes Bipolarhalbplattendesign mit 50 cm² aktiver Fläche verwendet, sodass die nachhaltigen BPHP den bis dato verwendeten „klassischen“ BPHP vergleichend gegenübergestellt werden können. Die Herausforderung liegt hier in der Spritzgießbarkeit der hochgefüllten und hochviskosen Compounds. Zusätzlich erschweren die feinen und komplexen Strukturen einer BPHP das Spritzgießen defektfreier BPHP enorm. Für das nachhaltige Compoundmaterial mussten die Spritzgießbedingungen (Temperaturen, Einspritzdrücke/-zeiten etc.) demnach an das spezifische Verhalten angepasst werden, um einen stabilen Produktionsprozess zu ermöglichen. Die somit hergestellten nachhaltigen BPHP wurden anschließend dem etablierten Nachbearbeitungsprozess zugeführt, dies umfasst das Entfernen der polymerreichen Randschichten, die Freilegung der Mediendurchtritte, das Spülen und Reinigen sowie die optische Nachkontrolle. Aus dem nachhaltigen Compound „HDPE“ konnten BPHP spritzgegossen werden.

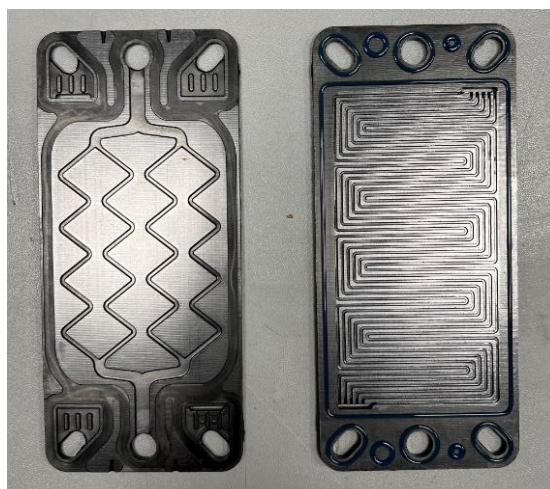


Abbildung 30: Kühl- (links) und Medienseite (rechts) der spritzgegossene BPHP mit 50 cm² aktiver Fläche aus „HDPE“ Compound bereits mit Dichtungen versehen.

Stufe 3: Shortstack-Testing 50 cm² Bipolarhalbplatten

Aus den BPHP des „Referenz“ und des „HDPE“ Compounds wurden fünf-zellige Shortstacks aufgebaut und im Brennstoffzellen-Teststand des ZBT betrieben. Auch hierbei wurde der etablierte Stack-Aufbau mittels Dispenser-Dichtungen gewählt, sodass die im Teststand ermittelten Ergebnisse direkt mit vorliegenden Werten „klassischer“ Brennstoffzellenstacks verglichen werden können. Abbildung 31 zeigt den Leistungsvergleich zwischen „Referenz“ und „HDPE“ Compound durch eine I/U Kurve nach rund 330 Betriebsstunden.

Die Shortstack-Untersuchung zeigt ein vergleichbares Verhalten beider Materialvarianten wie im Baltic-Einzelzellversuch. Das „Referenz“ Compound weist erneut eine geringfügig höhere Performance auf, während das „HDPE“ Compound im niedrigen Spannungsbereich von 0,4 bis 0,5 V etwa 7 % geringere Leistungen erzielt. Dabei ist zu beachten, dass die Ergebnisse der Shortstacks nicht direkt mit denen der 25 cm²-Balticzellen vergleichbar sind, da im gestapelten Aufbau zusätzliche Spannungsverluste, abweichende Strömungsverhältnisse und ein veränderter Anpressdruck gegeben sind. Auffällig ist jedoch, dass die Leistung des „Referenz“ Compounds beim Übergang von der 25 cm²- zur 50 cm²-Zelle deutlich stärker, um 49 % abnimmt als die des „HDPE“ Compounds, welches nur 30 % Leistungsverlust zeigt.

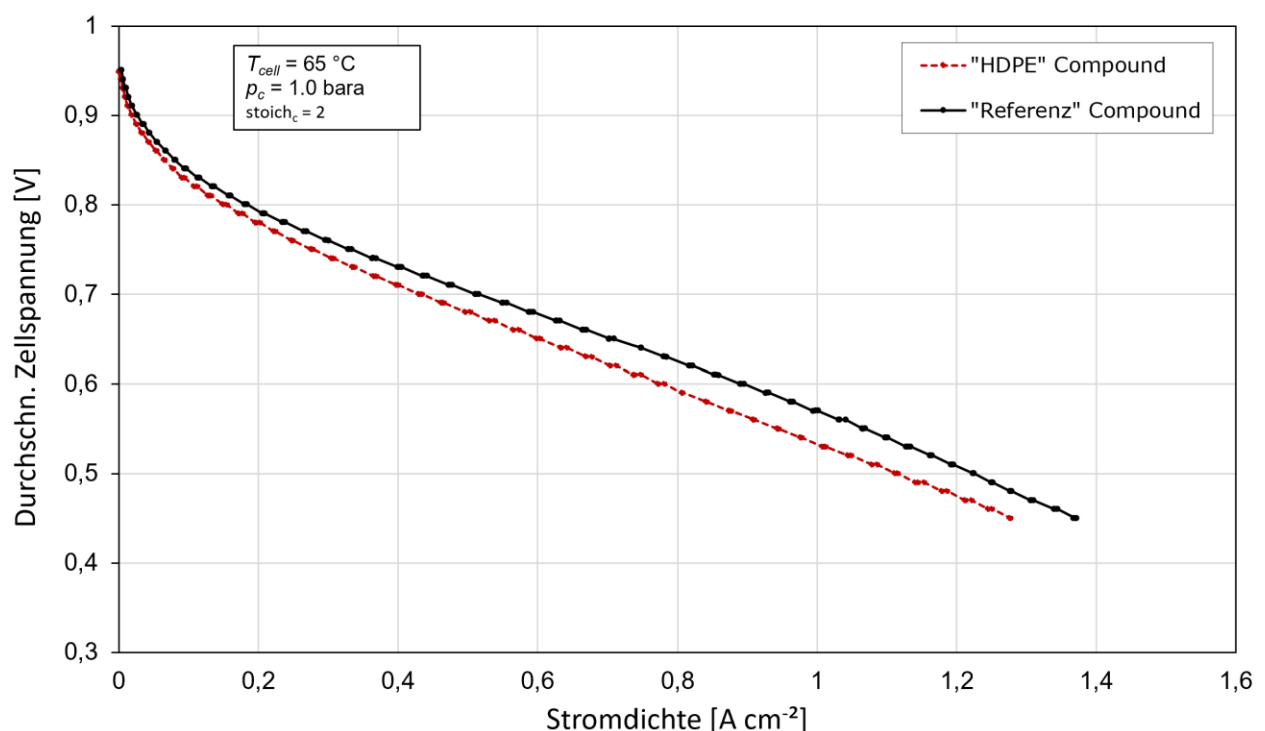


Abbildung 31: I/U-Kurve der 50 cm² BPP aus „Referenz“ und „HDPE“ Compound nach ca. 330 Betriebsstunden.

Darüber hinaus wurde die Stackleistung über einen zeitlichen Verlauf von ca. 1400 Stunden betrachtet. Hierbei werden die Spannungswerte aus den aufgezeichneten I/U-Kurven beim

Überschreiten von 20 A Stromstärke extrahiert und in zeitlicher Reihenfolge aufgezeichnet (Abbildung 32).

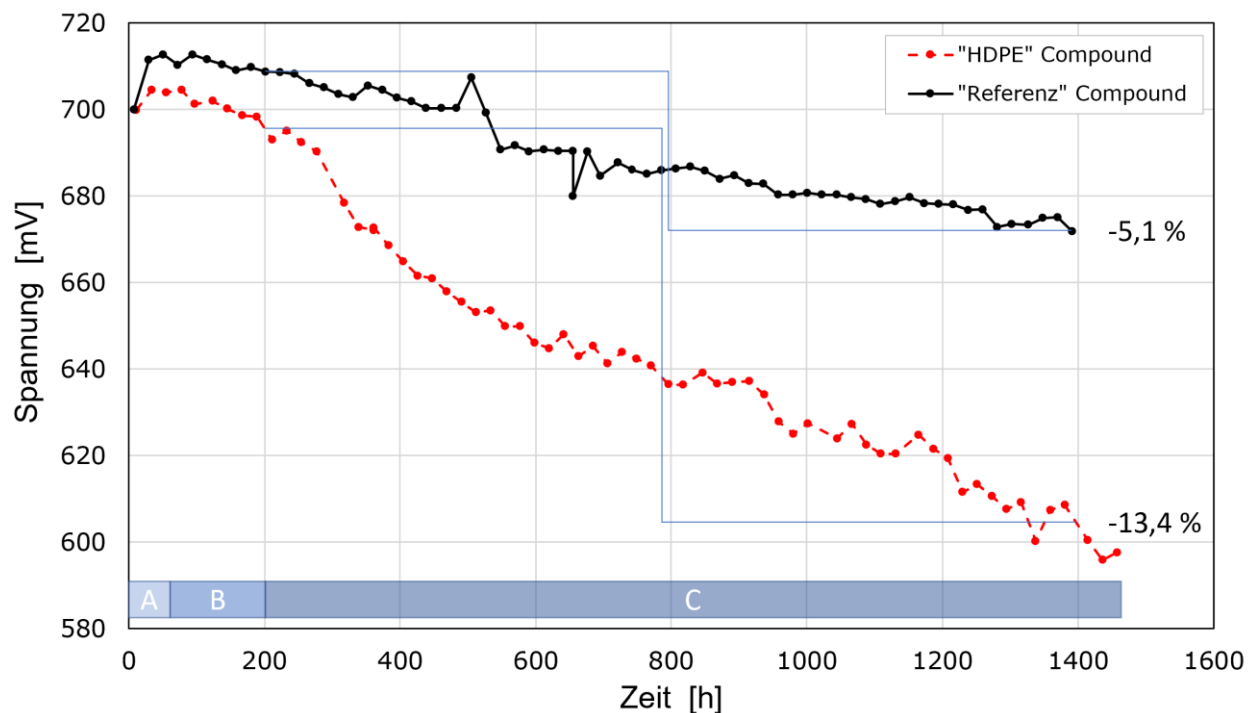


Abbildung 32: Spannungsverlauf von "Referenz" und "HDPE" Compound bei 20 A Betriebspunkt über 1400 Stunden Betrieb.

Im Rahmen der Untersuchung wurde versucht Degradationsmechanismen an der BPP innerhalb von Langzeitversuchen zu erkennen. Nach Betriebsstart zeigen sich die typischen Effekte der Benetzung von der Gasdiffusionslage (GDL) und der Membran-Elektroden-Einheit (MEA), welche insbesondere zur Änderung der Gasdiffusion und zu einer größeren Durchflutung der Zelle führen. Als Ergebnis steigt die Leistung (Bereich A in Abbildung 32).

Daraufhin folgt eine Überlagerung von Degradationseffekten welche nicht ausschließlich die BPP betreffen. Insbesondere in der MEA treten Effekte wie die Ostwald-Reifung auf, welche eine Rückführung auf das Compoundmaterial der BPHP verhindern (Bereich B in Abbildung 32). Die anfängliche Degradation ist ein typischer Mechanismus in der Konditionierung der Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle in den ersten 200 Stunden und befindet sich im erwarteten Bereich von etwa 1 bis 2 % Spannungseinbuße für die frühe Betriebsphase.

Nach der Konditionierung treten Degradationseffekte an der BPHP mit geringeren Überlagerungseffekten auf, sodass Ergebnisse belastbar verglichen werden können. (Bereich C in Abbildung 32). Aufgrund des identischen Aufbaus der Brennstoffzellenstacks ist davon auszugehen, dass die verschiedenen BPHPs den wesentlichen Degradationsunterschied herbeiführen. Bei den untersuchten Materialien wird eine Abnahme der Spannung um 5,1 %

(„Referenz“ Compound) und 13,4 % („HDPE“ Compound) festgestellt. Laut Literatur besitzt das PP-basierte „Referenz“ Compound eine höhere chemische und thermische Beständigkeit sowie eine höhere Hydrophobie als das „HDPE“ Compound. Dies kann langfristig zu geringerem Quellen durch Wasseraufnahme und stabileren Kontaktverhältnissen führen. Die Ergebnisse der Untersuchung decken sich demnach mit der vorläufigen Einschätzung.

2.7 Wirtschaftlichkeitsanalyse

Um die Wirtschaftlichkeit der Bio-Compounds im Vergleich zu herkömmlichen Compounds zu untersuchen, wurde eine Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt. Diese teilt sich in eine Analyse der Rohstoffkosten, den Kosten und Aufwand des Compoundier- und Spritzguss-Prozesses und die Performance im Stack auf.

Die Rohstoffkosten fallen aufgrund des hohen Massenanteils an Füllstoffen vor allem auf den Graphit zurück (Abbildung 33). Der synthetische Graphit ist deutlich teurer als der Naturgraphit, da der benötigte Energieeintrag in der Herstellung deutlich erhöht ist. Die Graphitisierung von Kohlenstoff erfordert hohe Temperaturen und für einen hohen Graphitgehalt lange Haltezeiten.

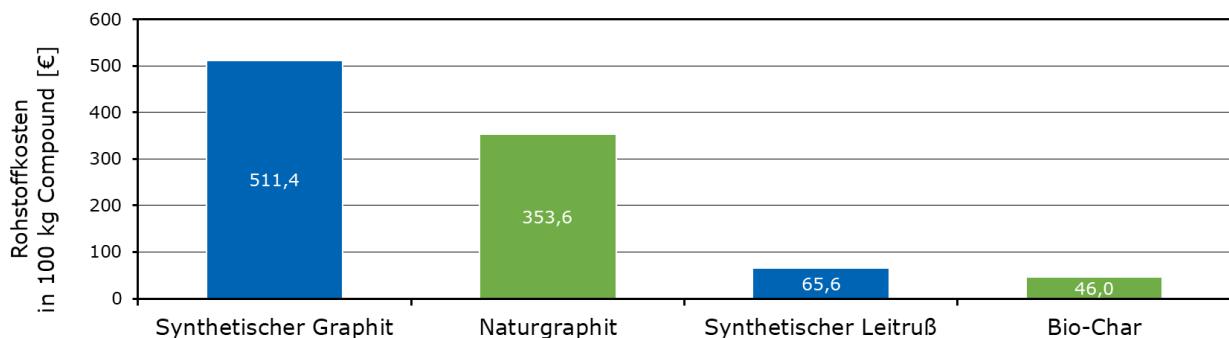


Abbildung 33: Rohstoffkosten der verwendeten Füllmaterialien gerechnet auf die Herstellung von 100 kg Compoundmaterial.

Bei den verwendeten Polymermatrix-Materialien liegen die größten Preisunterschiede zwischen den verschiedenen Polymertypen. Die gleichen Polymertypen wie PE+Bio-HDPE und Bio-HDPE unterscheiden sich kaum merklich. Beim Vergleich der PP Typen spielt der biogene Anteil und die Recyclierung des Kunststoffes eine Rolle bei den Rohstoffkosten. So ist das Bio-PP merklich teurer als das konventionell hergestellte Referenz PP. Sowohl PP als auch PE sind Polymere mit großem Absatzmarkt, die seit Jahren in etablierten Prozessen hergestellt werden. Die Monomere, die in der Herstellung benötigt werden, haben eine relativ einfache chemische Struktur und können konventionell aus Erdöl gewonnen werden. Im Gegensatz dazu ist PA ein technisch spezialisierter Kunststoff mit geringerer Produktion und komplexerer chemischer Struktur der Monomere. Abgesehen von der nachhaltigen Herstellung der Monomere kann bei PE und PP auf eine besser etablierte Polymerisation zurückgegriffen werden, wodurch höhere Preise bei PA zustande kommen.

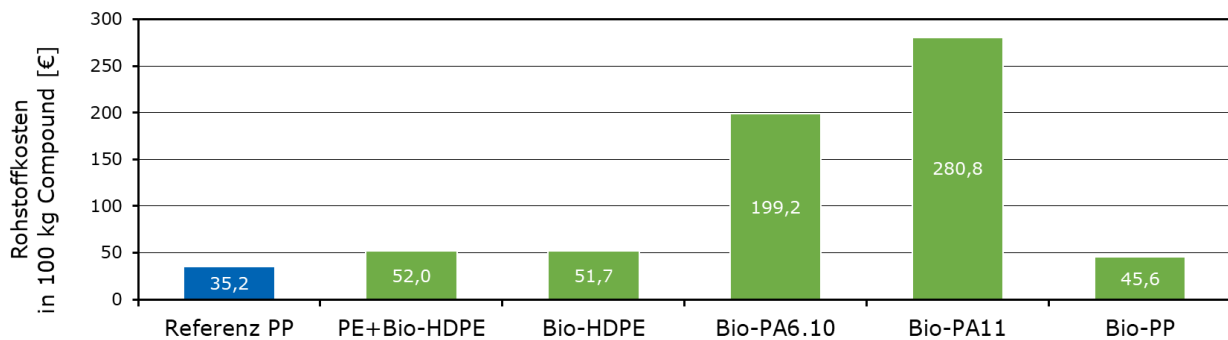


Abbildung 34: Rohstoffkosten der verwendeten Polymermatrix gerechnet auf die Herstellung von 100 kg Compoundmaterial.

Insgesamt liegt der Gesamtpreis der Rohstoffe für ein Kilogramm vollständig konventionell hergestelltes Compound mit den Referenzmaterialien bei 6,12 €. Werden die Füllstoffe durch die nachhaltigen Alternativen ersetzt ergibt sich der günstigste Gesamtpreis pro Kilogramm Compoundmaterial von 4,35 €. Bei einer vollständig nachhaltigen Compoundzusammensetzung ergibt sich je nach verwendetem nachhaltigem Polymer ein Gesamtpreis für die Rohstoffe zwischen 4,45 € und 6,80 € pro Kilogramm Compoundmaterial.

Bei der Compoundierung liegt der Kostentreiber nicht in dem Extrusionsprozess selbst, sondern in den nötigen Schritten bei der Produktion von geringen Mengen. Der kontinuierliche Betrieb eines Extruders ist weniger kostenaufwendig als die Batchherstellung von Compoundmaterialien und die Reinigung sowie die resultierenden Leerlaufphasen. Wenn der Absatzmarkt für PEM-Brennstoffzellen und compoundbasierte Bipolarplatten steigt, sinken die anteiligen Kosten für die Compoundierung. Ein relevanter Unterschied zwischen den nachhaltigen und konventionellen Rohstoffen konnte nicht festgestellt werden. Die Extrusionsparameter sind von den grundlegenden Eigenschaften der Rohstoffe und nicht von ihrer Nachhaltigkeit abhängig. Da die nachhaltigen Rohstoffe hier nach den Eigenschaften der konventionellen ausgewählt wurden, ergeben sich keine starken Unterschiede in der benötigten Temperatur während der Extrusion oder der Extrusionsgeschwindigkeit.

In Anbetracht der Stackperformance ist die Auswahl geeigneter Betriebsparameter zur Reduktion der Kosten entscheidend. Angestrebt wird eine möglichst hohe Stromdichte bei gleichzeitig stabiler Zellspannung, da sie die spezifische Leistungsdichte des Stacks erhöht und so die Systemkosten pro erzeugtem Watt senkt. Gleichzeitig reduziert eine effizientere Umwandlung von chemischer in elektrische Energie den Bedarf an Kühlleistung, was ebenfalls den Energieverbrauch verringert. Weiterhin tragen niedrige Anpressdrücke zu einer Reduzierung der Kosten für Bauteilkomponente und Stackingprozesse bei und senken Druckverluste im Gasweg. Im Gegensatz dazu muss ein niedriger Kontaktwiderstand durch einen höheren Anpressdruck

zwischen BPP und GDL bestehen bleiben um Leistungsverluste zu vermeiden. Das „PA11“ Compound passt sich ab Anpressdrücken von 12,5 bar im Baltic Einzeller an das Stromdichte-Anpressdruck-Verhalten der Referenz an und zeigt gute Leistungswerte. Innerhalb der Kurzzeittests stellt das „PA11“ Compound demnach eine mögliche Alternative dar, wobei die Langzeitstabilität nicht ausreichend für eine Wirtschaftlichkeitsbewertung getestet wurde. Das „HDPE“ Compound verzeichnet im Einzellertest eine niedrigere Stromdichte als das „Referenz“ Compound bei allen getesteten Anpressdrücken und im Shortstack-Test sind deutliche Spannungsabfälle zu beobachten. Hinsichtlich der Leistungs- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist die Nutzung des „HDPE“ Compounds als BPHP-Material nicht sinnvoll.

2.8 Schlussfolgerung

In diesem Projekt wurde gezeigt, dass die Verwendung von nachhaltigen Materialien für die Herstellung von Bipolarplatten für die Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle möglich ist. Es lassen sich elektrisch und thermisch leitfähige Proben mit guten mechanischen Eigenschaften herstellen, die teilweise die Referenzwerte übertreffen. Dabei beeinflusst der volumetrische Anteil der Füllstoffe, die Eigenschaften der verwendeten Polymere und die Auswahl der Verarbeitungsparameter die resultierenden Materialeigenschaften der Compoundproben. Es wurden Bipolarplatten hergestellt und diese im Brennstoffzellenstack betrieben.

Polymermatrix

Im Vergleich zum konventionellen Referenz PP zeigen sich einige Vorteile und Mängel der untersuchten nachhaltigen Polymermatrixmaterialien. Einige Polymere konnten deutlich schlechter im Spritzguß verarbeitet werden, wie das „Blend-PE“ Compound. Aus diesem Compound konnten keine repräsentativen Probekörper hergestellt werden, sodass einige Untersuchungen nicht möglich waren und von einer tiefergehenden Betrachtung in diesem Projekt abgesehen wurde.

Das „PA6.10“ Compound war ebenfalls schwer im Spritzguss zu verarbeiten, wahrscheinlich bedingt durch den hohen Füllstoffgehalt. Es war zwar eine Herstellung von unstrukturierten Probekörpern möglich, es konnten aber keine strukturierten Baltic-Zelleinleger oder BPHP hergestellt werden. Der hohe Füllgrad trägt auch zur unzureichenden mechanischen Stabilität der Probekörper und der hohen elektrischen Leitfähigkeit bei. Weiterhin ist zu erwarten, dass durch die Inhomogenitäten in den spritzgegossenen Probekörpern die Stabilität gegenüber Wasserstoffpermeation nicht ausreichend ist. Weiterhin zu beachten ist der hohe Preis des Bio-PA6.10.

Das zweite untersuchte PA Bio-PA11 ist leichter zu verarbeiten und zeigt in allen untersuchten Kategorien gute Ergebnisse. Das Compound „PA11“ ist im untersuchten Zeitraum permeationsstabil gegenüber Wasserstoff, weist niedrigere elektrische Widerstände auf als das „Referenz“ Compound, wahrscheinlich wegen des höheren Füllgrades, zeigt ausreichende mechanische Eigenschaften laut DoE Richtlinie und eine höhere Wärmeleitfähigkeit als das „Referenz“ Compound. Im Rahmen der Einzeller-Untersuchung konnte das "PA11"-Compound ebenfalls die im Vergleich beste Leistung erzielen. Ein negativer Punkt sind die Kosten des Polymers Bio-PA11. Weiterhin wurde die Quellung bei Wasserkontakt nicht ausreichend untersucht, sodass sich in der Langzeitanwendung Probleme in der Brennstoffzelle ergeben könnten.

Die Untersuchung des „HDPE“ Compounds zeigt ebenfalls die Stabilität gegenüber Wasserstoffpermeation im untersuchten Zeitraum und eine sehr gute elektrische sowie thermische Leitfähigkeit. Die mechanische Stabilität liegt jedoch unterhalb des DoE Grenzwertes. Innerhalb der Einzeller-Testung erzielt das „HDPE“ Compound eine schlechtere Leistung als das „Referenz“ Compound. Weiterhin zeigt sich im Stacktest ein signifikantes Degradationsverhalten, welches die Eignung für den Einsatz in der Brennstoffzelle in Frage stellt.

Das „PP“ Compound mit PCR Bio-PP als Polymermatrixmaterial weist ebenfalls gute Charakteristika für die Anwendung in Niedertemperaturbrennstoffzellen auf. Es weist eine sehr gute Permeationsstabilität gegenüber Wasserstoff auf, hat eine vergleichbare elektrische Leitfähigkeit wie das „Referenz“ Compound, eine ausreichende mechanische Stabilität und eine doppelt so hohe thermische Leitfähigkeit wie das „Referenz“ Compound. Preislich liegt das Bio-PP über dem konventionell hergestellten Referenz PP, aber ist das günstigste untersuchte nachhaltige Polymer. Durch die Herstellung als PCR ist keine unbegrenzte Menge vorhanden, was langfristig zu Lieferengpässen führen könnte.

In-process Recycling

Die angedachte Recyclierung stellt zunächst keine weitere Herausforderung dar. Ohne großen Mehraufwand können Angusstücke in den Spritzgieß-Prozess zurückgeführt werden. Selbst bei 100 % Recyclatanteil werden die Mindestanforderungen an Compound-Bipolarplatten erfüllt. Eine Verwendung von 100 % Recyclat ist jedoch nicht realistisch, wohingegen eine mehrfache Recyclierung weitergehend untersucht werden muss.

Füllstoffe

Die relevanten Eigenschaften bei der Füllstoffauswahl sind auf der einen Seite verarbeitungsrelevant wie die Partikelgröße und Oberfläche und auf der anderen Seite relevant für die späteren Eigenschaften der Bipolarplattenmaterialien wie die Kristallinität.

Im Vergleich der Graphite ist besonders der Graphitisierungsgrad von Bedeutung. Die untersuchte Biokohle wurde nachhaltig produziert und hat vermutlich aufgrund der niedrigeren Temperaturen und kürzeren Dauer der Graphitisierung einen geringeren Anteil an Graphit als der synthetische Graphit und der Naturgraphit, was zu deutlich höheren elektrischen Widerständen führt. Dies schließt die Verwendung der untersuchten Biokohle aus. Gegen die Verwendung von synthetischem Graphit sprechen die hohen Kosten im Vergleich zum Naturgraphit (Abbildung 33) sowie der fehlende Nachhaltigkeitsaspekt.

Bei den Alternativmaterialien für synthetischen Leitruf wurde ein Bio-Char untersucht. Hier ist die Nachhaltigkeit des Materials zwar gegeben, aber die elektrischen Widerstände liegen deutlich höher im Vergleich zum synthetischen Leitruf (Abbildung 23). Wahrscheinlich ist hier eine nicht vollständige Pyrolyse und damit die Verunreinigung des Rufes mit Nebenprodukten die Ursache.

3 Verwendung der Zuwendung

Forschungseinrichtung 1 – Zentrum für BrennstoffzellenTechnik - ZBT GmbH

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
 - Es wurden über den Projektzeitraum wissenschaftliche Mitarbeiter (HPA-A) mit 21,9 Personenmonaten, technische Mitarbeiter (HPA-E) mit 12,6 Personenmonaten und Wissenschaftliche Hilfskräfte (HPA-F) mit 0,9 Personenmonaten beschäftigt.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
 - Es wurde der Spritzgießformeinsatz aus AP3 im Projektzeitraum beschafft.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
 - Leistungen an Dritte wurden in dem angegebenen Projektzeitraum nicht erbracht.

Forschungseinrichtung 2 – Fraunhofer WKI

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
 - Es wurden über den Projektzeitraum wissenschaftliches und technisches Personal mit 2,9 Personenmonaten beschäftigt.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
 - Geräte wurden in dem angegebenen Projektzeitraum nicht beschafft.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
 - Leistungen an Dritte wurden in dem angegebenen Projektzeitraum nicht erbracht.

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Aufwendungen für das Personal waren für den Projektverlauf notwendig und angemessen zur Erreichung der im Antrag festgelegten und in diesem genehmigten Projektziele. Der Arbeitsstand der Forschungsstellen entsprach während des Projektverlaufes aufgrund mehrerer Verzögerungen nicht der ursprünglichen Projektplanung. Deshalb wurde eine ausgabenneutrale Verlängerung des Projektes um 8 Monate beantragt, welche am 10. Oktober 2023 bewilligt wurde. Die Zeitplanung des Verlängerungsantrags wurde eingehalten.

5 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Der Transfer von Ergebnissen des Projekts in die Wirtschaft und Wissenschaft über verschiedene Kanäle wie Vorträge auf Fachtagungen und Ausstellungen auf Messen konnte in der Projektlaufzeit umfangreich durchgeführt werden und ist in nachfolgender Tabelle aufgelistet.

Spezifische Maßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Ergebnistransfer in die Industrie	Darstellen der Forschungsergebnisse mit möglichst großer Breitenwirkung	Darstellung des Projekteinhalts im Internet • Projekthomepage • Homepage von iVTH und ZBT • Website der Forschungsvereinigungen iVTH, IUTA	Veröffentlichungen auf der Webseite des ZBT: Projektstart – Juni 2022 E3C Vortrag – Juni 2023 Projektabschluss – November 2024
		Projektdarstellung über die Kommunikations- und Medien-struktur der Zusammenschlüsse der FV in den Forschungsallianzen sowie über „social media“ in den FE	ZBT LinkedIn und ZBT twitter mit Bezug zu den Veröffentlichungen auf ZBT Website
		Vorträge des ZBT: • E3C 2022 • MSE 2022 • 5. Symposium Materialtechnik • E3C 2023 • 6. Symposium Materialtechnik	• 19.5.2022 • 28.9.2022 • 24.02.2023 • 04.05.2023 • 21.02.2025
		Poster des ZBT: • AiF Brennstoffzellen-allianz • Hydrogen Energy Symposium	• 21.-22.09.2022 • 30.10.2024
		Messeaufritte des ZBT: • Compounding World Expo 2023 • HyFcell 2023	• 14.-15.06.2023 • 13.-14.09.2023

		• SKZ-Fachtagung „Kunststoffe in Brennstoffzellen“ 2023 • Hannover-Messe 2024 • 9. Marktplatz Zulieferer • HyFcell 2024	• 21.-22.11.2023 • 22.-26.04.2024 • 23.-24.09.2024 • 08.-09.10.2024
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Die Forschungsergebnisse werden fortlaufend im PA ausführlich vorgestellt und diskutiert	Vorstellen des Projektes und Diskussion der geplanten Arbeiten	Projekttreffen (online) mit PA am 02.06.2022 durchgeführt
		Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion des Weiteren Vorgehens	Im Rahmen des Gesamtprojekt-treffens
		Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielten Ergebnisse	Im Rahmen des Gesamtprojekt-treffens
Gesamtprojekt-treffen	Diskussion der Ergebnisse und Networking der KMU	Treffen aller Teilprojekte und Vorstellung der Gesamtergebnisse zum Projektstart & -ende	Gesamtprojekt-treffen mit PA am 19.01.2022, 26.04.2023 und 13.11.2024
Kontakt mit potentiellen Anwendern	Ansprache potentiell interessierter Unternehmen außerhalb des PA	Ansprache neuer Interessenten, gezieltes informieren über Verbände VDI, VDMA, Übersenden von Projektübersichten	VDMA Workshop „Kostenstrukturen und techn. Zielkennwerte von graph. BPP“, 20.11.2023
Veröffentlichung / Publikation der laufenden Forschungsergebnisse	Darstellen der Forschungsergebnisse mit möglichst großer Breitenwirkung	Veröffentlichung als Kurzbericht durch ZBT: • 5. Symposium Materialtechnik • 6. Symposium Materialtechnik	Februar 2023 Februar 2025
Akademische Lehre und berufliche Weiterbildung	Ausbildung wissenschaftlicher Nachwuchs durch Vermittlung der Ergebnisse aus erster Hand	Lehrtätigkeit des ans ZBT angebotenen Institutes für Energietechnik; Einbindung von Studierenden in die Forschungsarbeiten; Vorstellung des Projektes in Seminaren innerhalb des ZBT	Während des gesamten Projektzeitraums

Die weiterhin geplanten Transfermaßnahmen für die Ergebnisse des Projektes realisieren sich durch weitere öffentlichkeitswirksame Auftritte sowie durch die Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift und die Veröffentlichung des Abschlussberichtes. Folgeprojekte zu nachhaltigen Rohstoffen in der Compoundherstellung sollen realisiert werden.

Geplante spezifische Maßnahmen nach Abschluss des Projekts

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Weiterbildung / Transfer der Projektergebnisse in die Industrie	Weiterbildung von Mitarbeitern von KMU ohne eigene Forschungskapazitäten	• Industrieforum • konkrete Produktentwicklungen mit Industriepartnern	Ab 2025
Veröffentlichung der abschließenden Forschungsergebnisse	Darstellung der Forschungsergebnisse mit möglichst großer Breitenwirkung	Veröffentlichung eines Beitrages in folgenden Fachzeitschriften: • Energies, MDPI Weitere Veröffentlichungen innerhalb des Gesamtprojektes	Q2 2025
		Veröffentlichung der abschließenden Ergebnisse als Kurzbericht • Geschäftsbericht der FVs	Q1 2025
Veröffentlichung des Schlussberichtes	Darstellen der Forschungsergebnisse mit möglichst großer Breitenwirkung	Darstellung der Forschungsergebnisse • auf der Homepage der Forschungsvereinigung • über die TIB Hannover • Verteilung des Berichts auf Anfrage	Ab Q2 2025
Verwertung der Ergebnisse an der Forschungseinrichtung	Integration der Ergebnisse in die Projektarbeit der Forschungseinrichtung	• Diskussion der Ergebnisse mit potentiellen Anwendern • Akquise von Folgeprojekten	Nachfolgeprojekt in Planung

Literaturverzeichnis

1. **ISCC.** The Mass Balance Approach. [Online] Mai 2025. <https://www.iscc-system.org/about/sustainability/chain-of-custody/mass-balance/>.
2. **Kraiburg TPE.** Rezyklate unter der Lupe. [Online] Mai 2025. <https://www.kraiburg-tpe.com/de/rezyklate-unter-der-lupe-post-industrial-post-consumer-und-process-recycled-material>.