

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 30 EWBG / 2

Thema

PEM-Brennstoffzellen im Inkjetdruck -3D-Kat-

Berichtszeitraum

01.02.2018 bis 31.12.2020

Forschungsvereinigung

Forschungskuratorium Maschinenbau e.V.

Forschungseinrichtung(en)

FS1:

Technische Universität Chemnitz (TUC)

Fakultät Maschinenbau

Institut für Print- und Medientechnik

Reichenhainer Straße 70

09107 Chemnitz

FS2:

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Carl-Benz-Straße 201

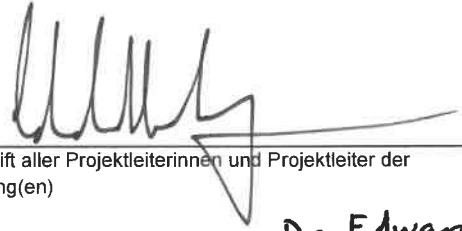
47057 Duisburg

Gefördert durch:

Diisburg, 10.2.21

Ort, Datum

ZBT



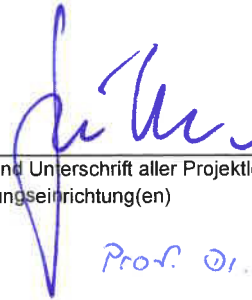
Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Dr. Edward Nürnberg

Chem 26.1.21

Ort, Datum

TUC



Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Prof. Dr. Arved C. Hübler

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	4
Einleitung	5
1. Setup: Abstimmung der Komponenten und Fertigungsschritte.....	6
2. Tintenformulierung.....	7
2.1. Formulierung einer Inkjet-Referenztinte.....	7
2.2. Formulierung der Tinten-Variationen.....	10
3. Simulation.....	11
4. Kathodendesigns.....	18
4.1. Through-plane Pt-Gradienten.....	19
4.2. Through-plane Ionomergradienten.....	22
4.3. In-plane strukturierte Elektrode.....	25
5. Positionierung.....	27
6. Inkjetdruck der Kathoden.....	30
7. MEA Assemblierung.....	32
8. MEA Charakterisierung.....	33
Zusammenfassende Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen.....	33
Durchgeführte Transfermaßnahmen.....	35
Geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens.....	35
Industrielle Anwendungsmöglichkeiten.....	36

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	aus dem Englischen	Bedeutung
AP		Arbeitspaket
CAD	Computer Aided Design	
dCCM	direct Catalyst Coated Membrane	direkte Katalysator beschichtete Membran
EDX	Energy dispersive X-ray detector	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope	
FF	Flow Field	
GDL	Gas Diffusion Layer	Gas Diffusions Schicht
I/C	Ionomer/Carbon	Ionomer/Kohlenstoff
iCCM	indirect Catalyst Coated Membrane	indirekte Katalysator beschichtete Membran
IPA	Isopropanol	Isopropanol
MEA	Membrane Electrode Assembly	Membran Elektroden Einheit
PEM	Proton Exchange Membrane Polymer Electrolyte Membrane	Polymer Elektrolyt Membran
Pt	Platinum	Platin
Pt/C	Platinum/Carbon	Platin/Kohlenstoff
PTFE	Polytetrafluorethylene	Polytetrafluorethylene
U/J		Spannung/Stromdichte

Einleitung

Eine der Schlüsselkomponenten (bezüglich Effizienz, Leistung und Kosten) der PEM-Brennstoffzelle ist die Katalysatorschicht der Kathode, welche üblicherweise aus Kohlenstoff, protonenleitendem Ionomer und Platin besteht. Die Reduzierung des Plattingehaltes ist eine der wesentlichen Herausforderungen für den wirtschaftlichen Erfolg der Brennstoffzellentechnologie. Diese Bedarfsreduzierung des Platins kann durch eine "ideal" gestaltete Katalysatorschicht erreicht werden, in der die Komponenten Platin, Ionomer und Kohlenstoff gemäß den örtlichen Anforderungen der Zelle innerhalb der Schicht in allen drei Dimensionen ideal verteilt, d.h. jeweils gradiert, sind. Eine derartige dreidimensionale Gestaltung wird prinzipiell erst durch moderne Drucktechnologien ermöglicht. Die Katalysatorschicht einer PEM-Brennstoffzelle wird dazu in einzelne Schichtbereiche mit unterschiedlicher Geometrie aufgeteilt. Für die einzelnen Schichtbereiche kommen unterschiedlichen Tintenformulierungen zum Einsatz, um letztendlich eine Variation der Zusammensetzung des verdruckten Materials und auch eine Variation von deren Menge (Schichtdicke/Belegung) zu ermöglichen. Die Herstellung solcher Schichten wird erstmalig durch die Verwendung der Inkjettechnologie im Flachbettverfahren mit überschaubarem Aufwand möglich. Im Gegensatz zu konventionellen Druckverfahren wie dem Gravurdruck oder dem Siebdruck werden im Inkjetverfahren keine preisintensiven Druckformen benötigt.

Im Rahmen dieses Projektes wird die individuelle Performance jeder der hergestellten Gradierungs-Varianten analysiert. Diese Analysen werden durch Simulationen begleitet und dabei die freien Parameter der Simulation entsprechend angepasst. Mit Hilfe der so iterativ optimierten Simulation ist es möglich, eine ideale Katalysatorschicht in der Simulationsumgebung zu gestalten. Diese wird dann real hergestellt und wiederum analysiert.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete (AP 1 – 9) vorgestellt und mit den Projektzielen gegenübergestellt.

AP 1 Setup: Abstimmung der Komponenten und Fertigungsschritte

Folgende Substrate wurden zum Bedrucken mit katalytischen Schichten ausgewählt (Abb. 1.1):

Polytetrafluoroethylene (PTFE). Auf PTFE gedruckte katalytische Schichten wurden vor den elektrochemischen Tests auf die Membran übertragen (Decal-Prozess, „iCCM“). PTFE ist im Vergleich zur Membran inert und mechanisch stabil.

Membran mit einseitiger Schutzfolie (Gore MX820.15). In der zweiten Hälfte des Projekts wurden katalytische Schichten direkt auf die Membran gedruckt, ohne von PTFE übertragen zu werden („dCCM“). Der Schutzfilm unter den Membranen sorgt dabei für mechanische Stabilität bei der Handhabung. Während des Druckens ist die Membran nicht in direktem Kontakt mit dem beheizten Drucktisch.

Membran mit Randverstärkung (Gore MX820.15). Der Vorteil ist eine genaue Positionierung der Membran in einer elektrochemischen Zelle dank perforierter Löcher in das Randverstärkung. Diese Membran hat keinen Schutzfilm. Daher besteht ein direkter Kontakt der Membran mit dem beheizten Drucktisch.

Glas. Zur Messung der Dicke der gedruckten Schichten wurde ein Oberflächenprofilometer (Veeco Dektak® 150) verwendet.

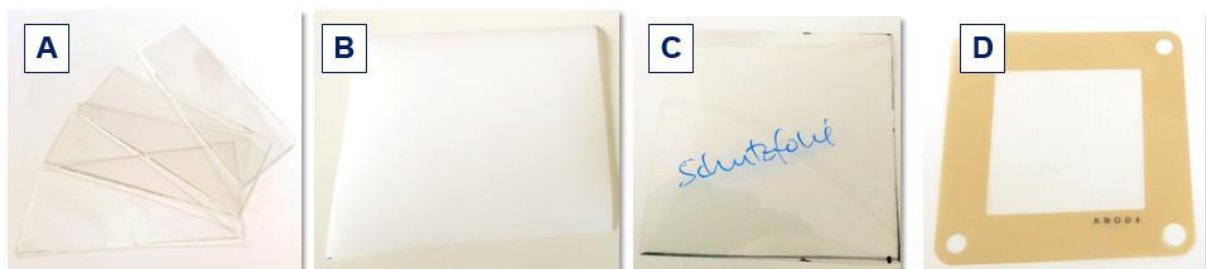


Abb. 1.1: Die verwendeten Substrate: (A) Glas, (B) PTFE, (C) Membran mit einseitiger Schutzfolie, (D) Membran mit Randverstärkung

Glas und PTFE wurden für die ersten Drucktests verwendet. Membranen wurden zum Drucken von Gradienten und Referenzproben in der zweiten Hälfte des Projekts verwendet.

Erzielte Ergebnisse

Der Ablauf der Fertigung der MEAs wurde definiert und entsprechende Materialien (Membranen) wurden bestellt. Parameter (Pt Beladung, Substrattemperatur, Nachbehandlung usw. siehe AP6, AP7) wurden definiert. Prozessschritte wurden abgestimmt.

AP 2 Tintenformulierung

2.1. Formulierung einer Inkjet-Referenztinte

Vor der Erzeugung der Gradienten wurde die Referenztinte definiert. Die wichtigen Kriterien für die Auswahl der Tinte sind die Stabilität der Tinte während des Druckens und der Erhalt reproduzierbarer Schichten. Ein weiteres Kriterium ist die elektrochemische Leistung, beschrieben durch die Polarisationskurve (U/J-Kennlinie), von mittels dem Inkjet-Druck produzierter Proben, die mit der elektrochemischen Leistung der durch das Ultraschallsprühverfahren hergestellten Proben vergleichbar sein muss.

Für die ersten Drucktests wurden mehrere Formulierungen mit den Codenamen T002, T003, T006, T007, T009 verwendet (Tabelle 2.1). Unter diesen ist T009 eine interne Entwicklung vom ZBT. Die Tinten variieren im Katalysatortyp und dem Anteil und Art des Ionomers. Zusätzlich wurden von Heraeus zwei Formulierungen mit den Codenamen FC181218 und FC181219 entwickelt. FC181219 ist eine Dummy-Tinte aus Kohlenstoff ohne Platin.

Tabelle 2.1: Hergestellte Tinten für den Inkjetdruck zur Auswahl der Referenztinte.

Tintebezeichnung	Kommentar Tinte	Dispersionsmedium
T002	Umicore 27.8wt% Pt + 3.2wt% Co/C + Aquivivion	H ₂ O/Isopropanol
T003	Umicore 40% wt% Pt/C + Nafion	H ₂ O/Isopropanol
T006	HiSPEC3000 20 wt% Pt/C + Nafion (Schukla)	Glycerol/Isopropanol
T007	HiSPEC3000 20 wt% Pt/C + Nafion (Nanosci)	H ₂ O/Isopropanol
T009	HiSPEC4000 40 wt% Pt/C + Nafion	H ₂ O/Isopropanol
Heraeus FC181218	enthält Platin	Infos nicht verfügbar
Heraeus FC181219	Dummy-Tinte (platinfrei, an den FC181218 angepasst)	Infos nicht verfügbar

Zuerst wurden die Tinten auf einen Glasträger gedruckt. Die Dicke und der Widerstand der gedruckten Schichten wurden mit einem Oberflächenprofilometer (Veeco Dektak® 150) und einem analytischen Prober (SUSS PM5) entsprechend charakterisiert (Abb. 2.1 und Abb. 2.2). Im Vergleich aller Tinten ergaben sich mit T006 dickere Schichten, weil diese Tinte Glycerin enthält. T006 zeigte deutliche Probleme beim Heißpressen wegen der (katalytischen) Zersetzung des Glycerins, sodass nur eine von drei gedruckten Kathoden zu einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) verarbeitet werden konnte.

Die Tinte T002 konnte aufgrund von starker Gasentwicklungen und Schaumbildung während der Tintenvorbereitung (Ultraschallbehandlung) nicht effektiv verwendet werden. Eingeschlossene Luft führte zum Verstopfen der Düsen (Abb. 2.4 A,B,C). Die Tinte T007 lieferte inhomogene Schichten (Abb. 2.4 E). Die Tinten FC181218 und FC181219 von Heraeus waren nicht druckbar (Abb. 2.4 D).

Alle Tinten wurden auf einem PTFE-Substrat gedruckt (Abb. 2.3) und elektrochemisch charakterisiert. Die endgültige Entscheidung über die Referenztinte wurde auf der Grundlage der elektrochemischen Leistung getroffen. Die Polarisationskurven der gedruckten Kathoden sowie

einer Referenz (Ultraschallsprühverfahren) sind in Abb. 2.5 zusammengefasst. Tinte T009 wurden als Referenz-Tinte identifiziert.

Neben der Verdruckbarkeit der Tinten ist ein weiter wichtiger Aspekt die Reproduzierbarkeit der Inkjet Probe. Hierfür wurden für die Tinte T009 mehrere Kathoden auf eine Membran gedruckt.

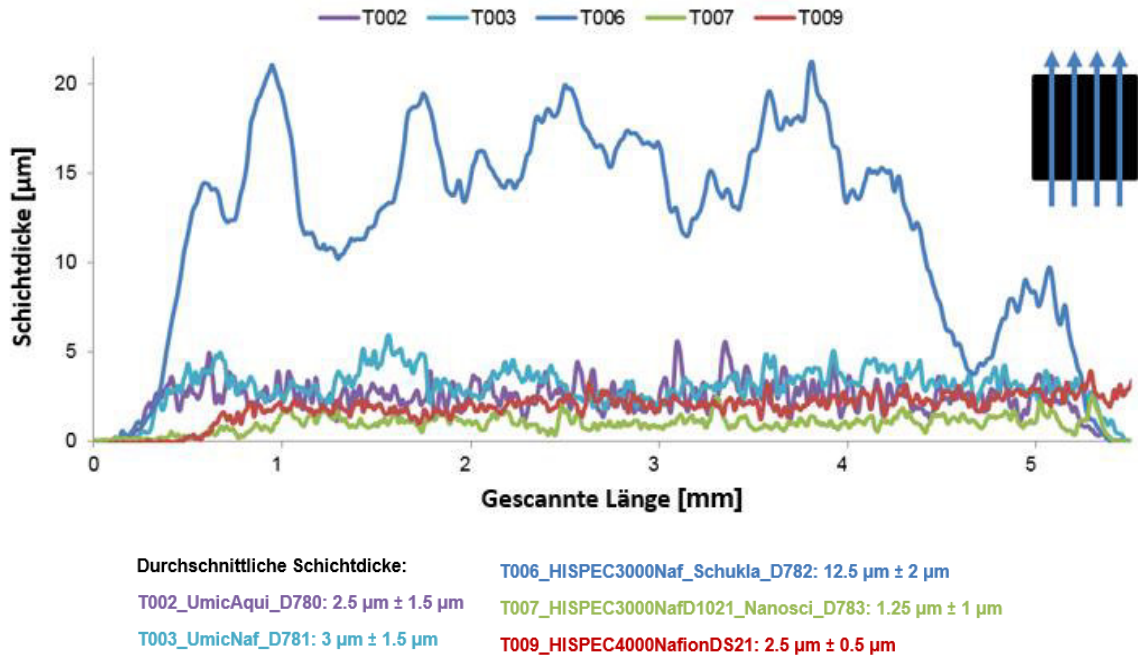


Abb. 2.1: Morphologie von gedruckten Inkjet Kathodenschichten auf Glas

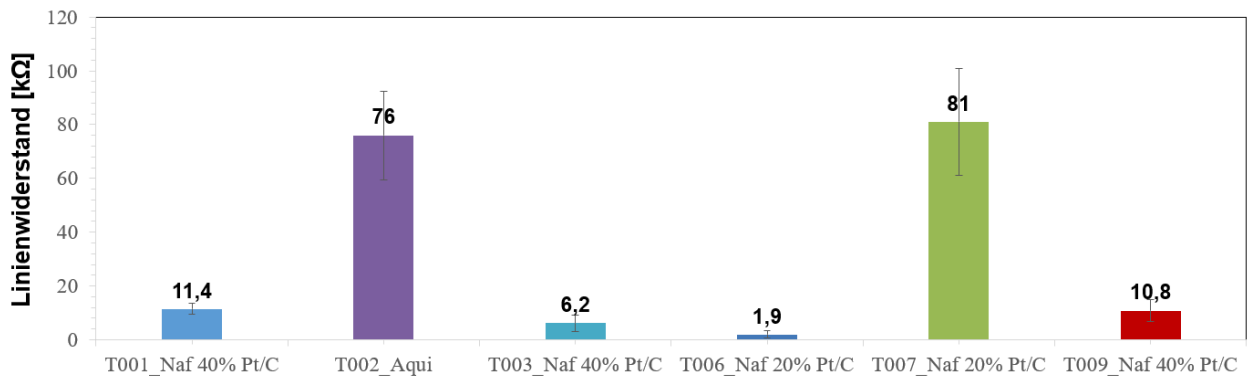


Abb. 2.2: Linienwiderstand von gedruckten Inkjet Kathodenschichten auf Glas

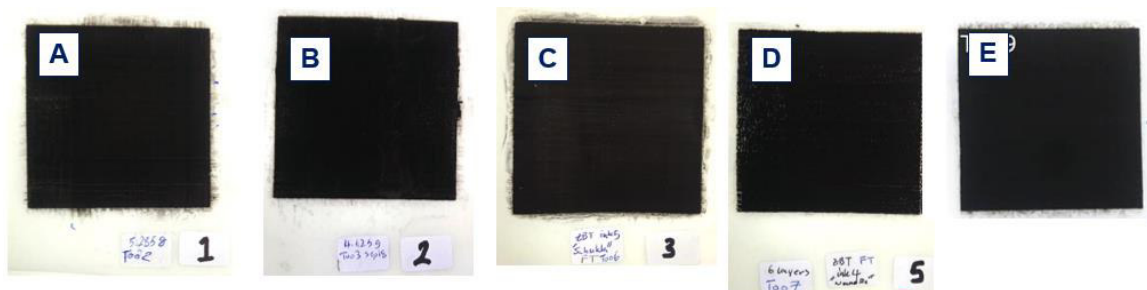


Abb. 2.3: Auf PTFE gedruckte Kathodenschichten 63 mm x 63 mm: (A) T002, (B) T003, (C) T006, (D) T007, (E) T009

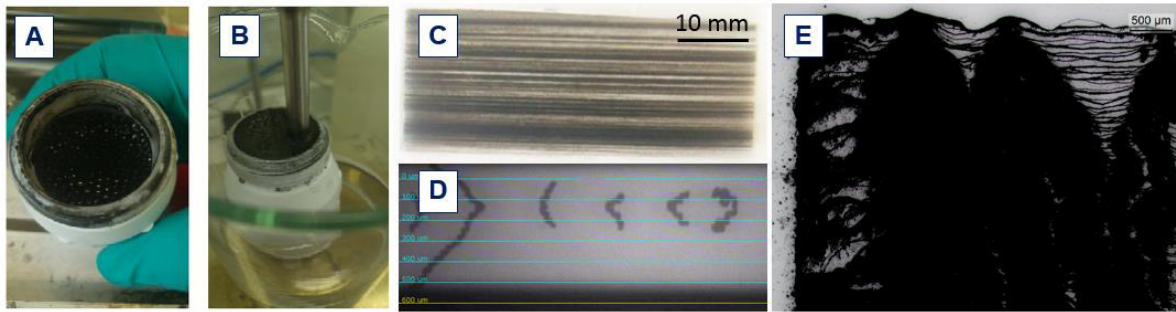


Abb. 2.4: (A) Schaumbildung bei T002 nach Konditionierung im Ultraschallbad, (B) Schaumbildung bei T002 nach der Behandlung mit Sonotrode; (C) schlechte Schichtbildung T002 in Folge verstopfter Düsen; (D) Düsenplatte und verstopfte Düsen von Heraeus-Tinten; (E) schlechte Schichtbildung für T007

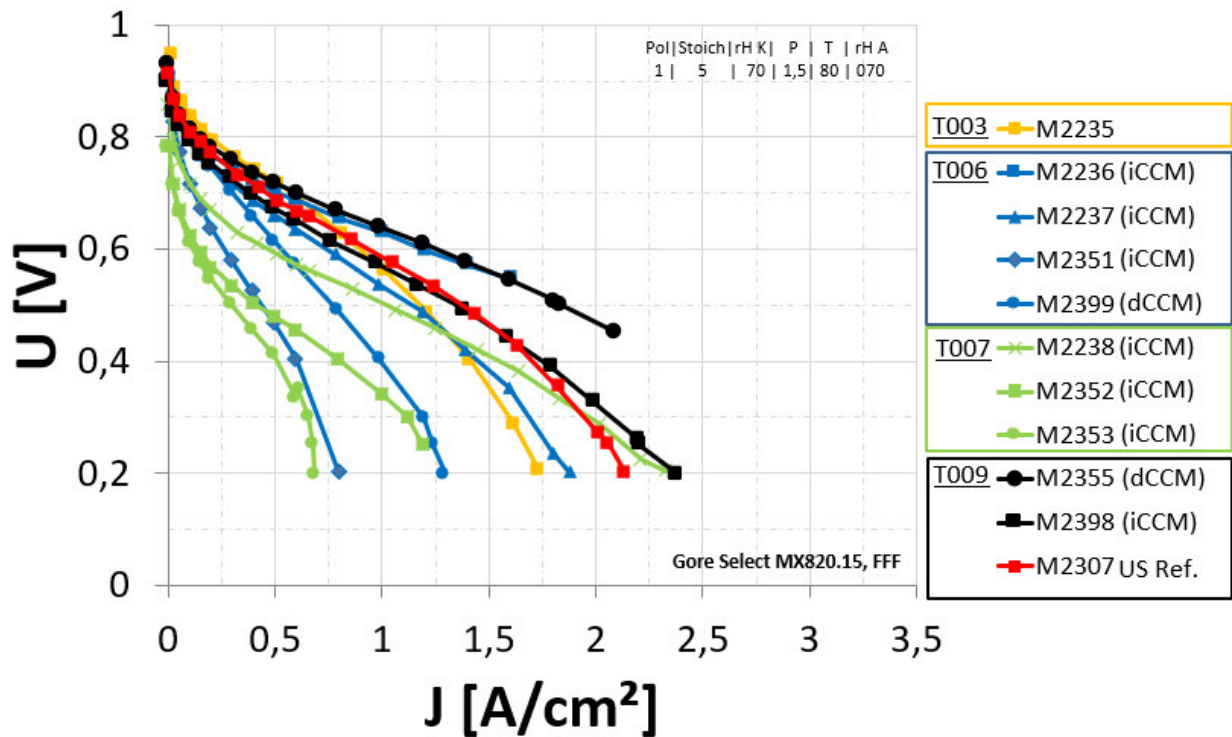


Abb. 2.5: Polarisationskurven der MEAs bei Verwendung verschiedener Tinten und Auftragungsmethoden (iCCM und dCCM), sowie einer mittels dem Ultraschallsprühverfahren hergestellten Referenz

2.2-2.3 Formulierung der Tinten-Variationen

Die Referenztinte aus AP 2.1 wurde modifiziert und unterschiedliche Variationen wurden gemäß AP 4 hergestellt. Es wurde immer nur ein Parameter gegenüber der Referenztinte variiert (Tabelle 2.2). Als Dispersionsmedium wurde für alle Tinten das Lösungsmittelgemisch aus H₂O/Isopropanol im Verhältnis von 35:65 gewählt.

Die Tinten wurden durch Mischen von Pt/C-Pulver, Ionomer (Nafion® D521), DI-Wasser und Isopropanol (IPA) hergestellt. Die Dispersion wurde im Ultraschallbad 30 Minuten lang homogenisiert und anschließend mit einer Sonotrode (HD 4100, Bandelin) mit einer Leistung von ~ 18 W und einer Dauer von 2 Minuten behandelt. Der Vorgang wurde 5 Mal mit Pausen von 2 Minuten wiederholt. Um eine Überhitzung der Tinte zu vermeiden, wurde das Glas mit der Tintendispersion in einem Eisbad gehalten.

Tabelle 2.2: Hergestellte Tinten für die Parameterstudie

Bezeichnung	Komponenten der Tinte	Feststoffanteil [Gew.-%]	Pt/C, [Gew.-%]	Ionomer- /Kohlenstoffverhältnis / Feststoffanteil in trockener Schicht, [I/C / Gew.-%]
Referenz				
T009	HiSPEC4000 + Nafion	0.5	40	0.9 / 38.65
Pt variiert				
T009/1	HiSPEC3000 + Nafion	1.0	20	0.9
T009/1-1	HiSPEC3000 + Nafion	0.5	20	0.9
T009/2	HiSPEC2000 + Nafion	2.0	10	0.9
T009/2-1	HiSPEC2000 + Nafion	0.5	10	0.9
Ionomer variiert				
T009/+20%	HiSPEC4000 + Nafion	0.5	40	1.23 / 46.27
T009/-20%	HiSPEC4000 + Nafion	0.5	40	0.64 / 30.94
T009/+10%	HiSPEC4000 + Nafion	0.5	40	1.06 / 42.59
T009/-10%	HiSPEC4000 + Nafion	0.5	40	0.76 / 34.73
T009/+5%	HiSPEC4000 + Nafion	0.5	40	0.98 / 40.69
T009/-5%	HiSPEC4000 + Nafion	0.5	40	0.83 / 36.71
Structured Pt electrode				
T009/3	Vulcan XC72R	0.5	Kein	0.9

Erzielte Ergebnisse

Als Referenztinte wurde T009 definiert. Die Herstellung von Referenzkathoden mittels Inkjet-Druck war reproduzierbar und die elektrochemische Leistung (U/J-Kennlinie) war mit im Ultraschallsprühverfahren hergestellten Referenzkathoden vergleichbar. Die Tinten für die Gradienten wurden basierend auf der Referenztinte hergestellt. Details zur Verdruckbarkeit der Tinten sind in AP4 beschrieben.

AP 3 Simulation

3D-Brennstoffzellen-Simulationen wurden am ZBT mit dem kommerziellen Softwarepaket AVL FIRE (Version 2020.1) durchgeführt, welches ein Modul zur Simulation von Brennstoffzellen mit dreidimensional aufgelöster Katalysatorschicht und der Berücksichtigung der Katalysatoreigenschaften mithilfe eines Agglomerat-Modells bietet (Fink et al., 2020). Dieses Modul wurde speziell für dieses Projekt von AVL so erweitert, dass die gewünschten Katalysatoreigenschaften (Ionomeranteil, Platinanteil) innerhalb einer Schicht lokal variiert bzw. gradiert werden können. Als Basis dient ein Brennstoffzellenmodell bestehend aus einem halben Kanal und einem halben Steg (jeweils mit symmetrischen Randbedingungen) und einer Gesamtlänge entsprechend eines abgewickelten Kanals (462 mm) aus der 25 cm² „Baltic“-Messzelle. Im parallel durchgeführten EU-Projekt „GRASSHOPPER“ (Nr. 779430) konnte gezeigt werden, dass die Abweichung der mittleren Stromdichte (bei gleicher Spannung) zwischen dem Einkanal-Modell und einem detailgetreuen Modell für die 25 cm² Baltic-Zelle mit einem Serpentin-Flow-Field in einem tolerierbaren Bereich von unter 10% liegt. Somit wird am ZBT für vorläufige Parameter- und Variantenstudien hauptsächlich ein solches Einkanal-Modell verwendet. Da in diesem Projekt die prinzipiellen Einflüsse von Gradierungen in Katalysatorschichten untersucht werden, eignet sich ebenfalls ein solch generisches Einkanal-Modell. Es wurden allerdings die Steg- und Kanalbreiten der im Experiment verwendeten Zellen verwendet. Das Rechengitter des Einkanalmodells ist in Abb. 3.1 dargestellt.

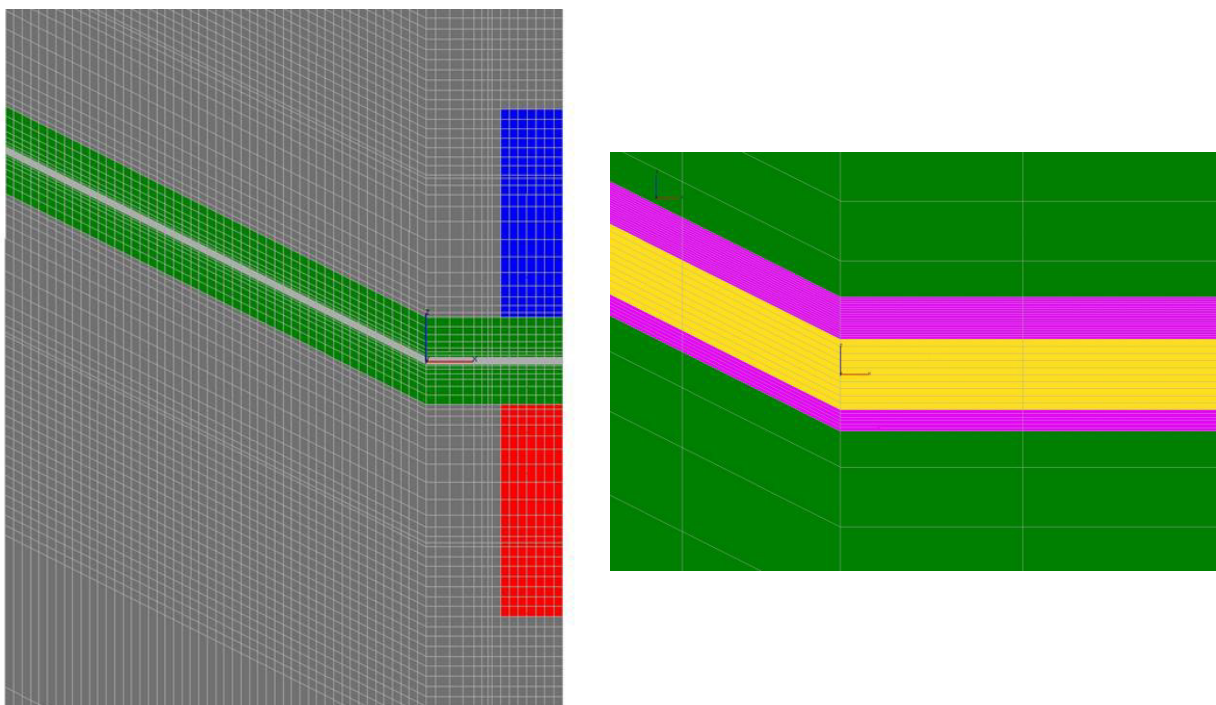


Abb. 3.1: Perspektivische Darstellung des Rechengitters vom Einkanalmodell (links) und vergrößerter Ausschnitt der MEA (rechts); die Vernetzung umfasst die Bipolarplatten (grau), den Kathodenkanal (blau), den Anodenkanal (rot), die Gasdiffusionslagen (grün), die Katalysatorschichten (magenta) und die Membran (gelb).

Die Basisparametrierung des Brennstoffzellenmodells wurde aus dem „GRASSHOPPER“-Projekt übernommen, um eine realistische Brennstoffzellenperformance entsprechend dem Stand der Technik abzubilden. Alle relevanten Parameter für das Modell sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Referenz-Parametersatz für das Einkanal-Brennstoffzellenmodell

Gas Diffusion Layer Parameter	Unit	Value
Porosity	-	0.76
Bruggeman Exponent	-	2.0
Alpha Value (IP/TP) (Inverse Permeability)	1/m ²	4.29e11/9.35e13
Saturation Exponent	-	3.0
Contact Angle	deg	140
Surface Tension	N/m	0.072
Thermal Conductivity (IP/TP)	W/m-K	60/7
Electrical Conductivity (IP/TP)	A/V-m	20000/4000
Catalyst Layer Parameter	Unit	Value
Porosity	-	0.4
Bruggeman Exponent	-	1.75
Electrical Conductivity	A/V-m	500
Ionomer Volume Fraction	-	0.225
Reference Ionic Conductivity	A/V-m	3.0
Agglomerate Radius	m	1.1e-7
Ionomer Film Thickness	m	1.1e-8
Alpha Value (Inverse Permeability)	1/m ²	5e14
Thermal Conductivity	W/m-K	2.74
Water Mass Transfer Coefficient	1/s	0.5
O ₂ /H ₂ Henry Coefficient (Cathode/Anode)	Pa-m ³ /mol	20000/4500
O ₂ /H ₂ Diffusion Coefficient (Cathode/Anode)	m ² /s	1e-10/2e-10
Bipolar Plate Parameter	Unit	Value
Electrical Conductivity	A/V-m	30000
Thermal Conductivity	W/m-K	10
Electrochemistry Parameter	Unit	Value
Cathodic Transfer Coefficient (Cathode/Anode)	-	0.518335/0.5
Anodic Transfer Coefficient (Cathode/Anode)	-	0.5/0.5
Exchange Current Density (Cathode/Anode)	A/m ³	6521.57/3e9
Oxygen Exponent (Cathode)	-	0.75
Hydrogen Exponent (Anode)	-	0.5
Water Exponent (Cathode)	-	1.0
Reference Temperature	K	343.15
Activation Energy (Cathode/Anode)	kJ/kmol	66000/0
Membrane Parameter	Unit	Value
Sulfonic Acid Group Concentration	kmol/m ³	1.9
Water Diffusion Coefficient	m ² /s	2.683e-11
Reference Temperature	K	298.15
Activation Energy	kJ/kmol	19809

Ionic Conductivity	A/V-m	5.368
Reference Water Concentration	-	20.0088
Critical Water Concentration	-	0
Percolation Exponent	-	1.0
Reference Temperature	K	298.15
Activation Energy	kJ/kmol	9712.8
Electro-Osmotic Drag Coefficient	-	0.108182
Reference Temperature	K	298.15
Activation Energy	kJ/kmol	7418
Water Sorption Isotherm	-	FIRE
Critical Relative Humidity	-	0.97
Gas Crossover	-	off
Water Convection	-	off

Die Randbedingungen für die Simulation sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2: Randbedingungen für die Brennstoffzellensimulationen

Boundary Conditions	Unit	Value
Anode Stoichiometry	-	2.0
Cathode Stoichiometry	-	2.0
Anode Humidification	%	70
Cathode Humidification	%	40
Anode Pressure	bara	1,5
Cathode Pressure	bara	1,5
Temperature	°C	80

3.1. Ionomer-Gradient

Zunächst wurde eine Gradierung des Ionomergehaltes in der through-plane-Richtung (normale, senkrecht zur Membranebene, siehe AP4) analog zur Anordnung in Abb. 4.1 untersucht, was durch eine Variation des Parameters „Ionomer Volume Fraction“ in einer Bandbreite von $\mp 20\%$ ausgehend vom Referenzwert approximiert wurde. Zusätzlich ist der Gradient auf zwei Weisen beschrieben worden, da noch unklar ist, wie sich Gradierung in der Realität auf die restliche Beschaffenheit der Katalysatorschicht auswirkt: durch den höheren (geringeren) Anteil an Ionomer in der Katalysatorschicht kann entweder die Porosität der jeweiligen Schicht geringer (höher) werden, oder die räumliche Ausdehnung der Schicht (bei konstanter Porosität) wird größer (kleiner). In Abb. 3.2 sind die Simulationsdomänen für eine gradierte Kathoden-Katalysatorschicht aus drei gleich dicken Lagen dargestellt.



Abb. 3.2: Through-plane Gradierung der Kathoden-Katalysatorschicht mit drei Lagen (schwarz, dunkelrot, violett) gleicher Dicke.

In Abb. 3.3 sind die Ergebnisse der through-plane-Ionomer-Variation (bzw. des Ionomer-Kohlenstoff-Verhältnisses I/C, wobei der Kohlenstoffanteil konstant bleibt) gezeigt, wobei die Bezeichnung -20% und +20% den Konfigurationen in Abb. 4.8 entsprechen. „Porosity Variation“ bedeutet, dass gleichzeitig die Porosität der Schicht entsprechend der Ionomer-Variation angepasst wurde und die Schichtdicke als konstant angenommen wurde. „Layer Thickness Variation“ wiederum bedeutet, dass entsprechend der Variation des Ionomergehalts ein einseitiger Einfluss auf die Schichtdicke angenommen wurde und die Porosität konstant gehalten wurde.

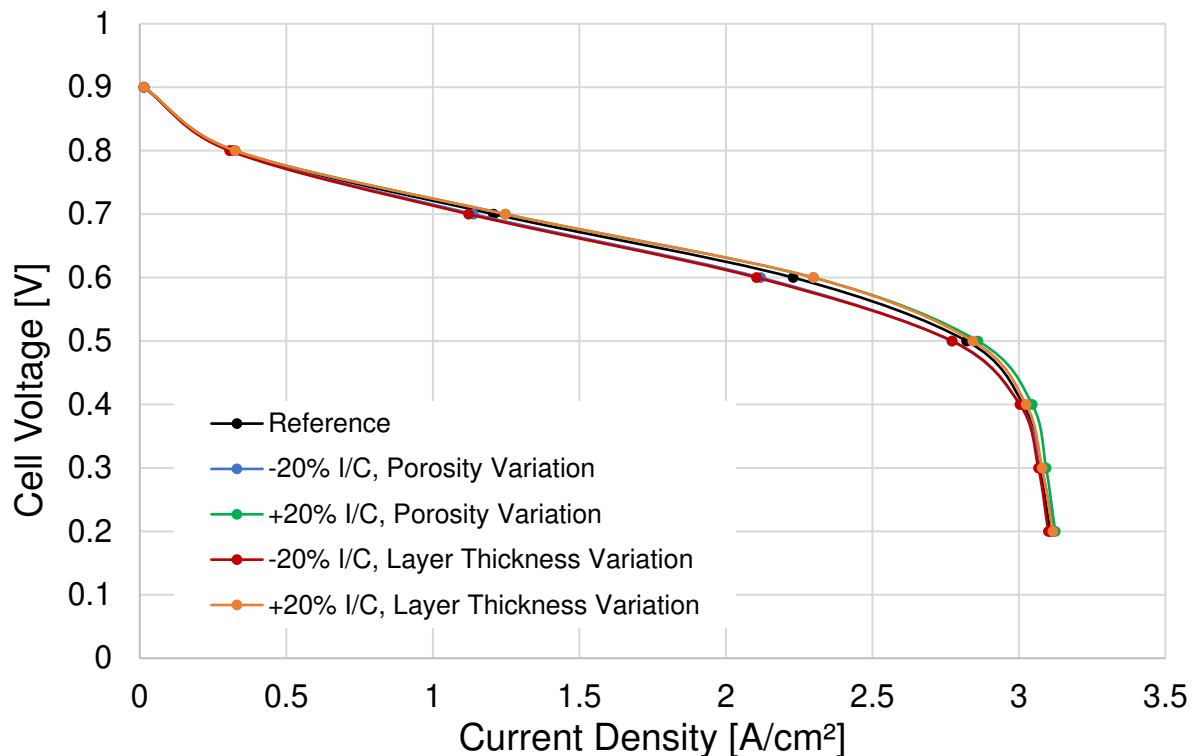


Abb. 3.3: Simulierte U/J-Kurven der through-plane Ionomergradierung

Unabhängig von der Beschreibung der Variation des I/C-Verhältnisses durch Porosität oder der räumlichen Ausdehnung der Katalysatorschicht, zeigen die Simulationen mit einer Gradierung mit einem höheren Ionomer-Anteil in der Nähe der Membran (+20%) eine bessere Leistungscharakteristik verglichen mit der homogenen Referenz und der umgekehrten Anordnung (-20%). Dieser Trend konnte experimentell validiert werden, siehe AP 4 Abb. 4.10 und 4.11, zeigt sich in den Messungen sogar signifikanter. Zunächst wurde angenommen, dass der geringere Einfluss der Katalysatorschicht auf die Leistung im simulierten Setup verglichen mit den experimentellen Untersuchungen in den absoluten Werten höher liegt und im Hochstrombereich eher durch Diffusionswiderstände in der Gasdiffusionslage begrenzt wird. Deswegen wurde die Referenz-Katalysatorschicht in der Simulation so angepasst, dass ein ähnliches Leistungsniveau wie in der Messung untersucht wird. Abweichungen zwischen Referenzmessung und Simulation bestehen weiterhin, da die genaue Kalibrierung der U-I-Kurve auf die Messdaten aktuell noch sehr viel Zeit in Anspruch nimmt. Der Vergleich zwischen den neuen Referenzdaten und der through-plane Ionomergradierung (+20% I/C, Porosity Variation) in Abb. 3.4 zeigt allerdings, dass die Unterschiede weiterhin sehr gering im Vergleich zu den Messdaten sind. In der Simulation wurde der Ionomeranteil durch den Parameter „Ionomer Volume Fraction“ variiert, was zunächst plausibel erscheint. Dieser Parameter korreliert positiv mit der effektiven ionischen Leitfähigkeit

der Katalysatorschicht und negativ mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten der Schicht, wenn die Porosität entsprechend angepasst wird. Studien zeigen, dass eine höhere Ionomerbeladung zwar nicht signifikant die Filmschichtdicke auf den Agglomeraten beeinflussen (Lopez-Haro et al., 2014) jedoch die Anbindung der Katalysatorpartikel und somit die elektrochemisch aktive Oberfläche von der Ionomerbeladung abhängig ist (Antolini et al., 1999). Diese Effekte werden in der Simulation durch die reine Variation der „Ionomer Volume Fraction“ nicht berücksichtigt, wahrscheinlich ein Grund für den geringeren Einfluss der Gradierung in der Simulation. In zukünftigen Arbeiten sollte gleichzeitig der Einfluss der Ionomerbeladung auf die elektrochemisch aktive Fläche untersucht werden, um entsprechend bessere Parameterabschätzungen durchführen zu können.

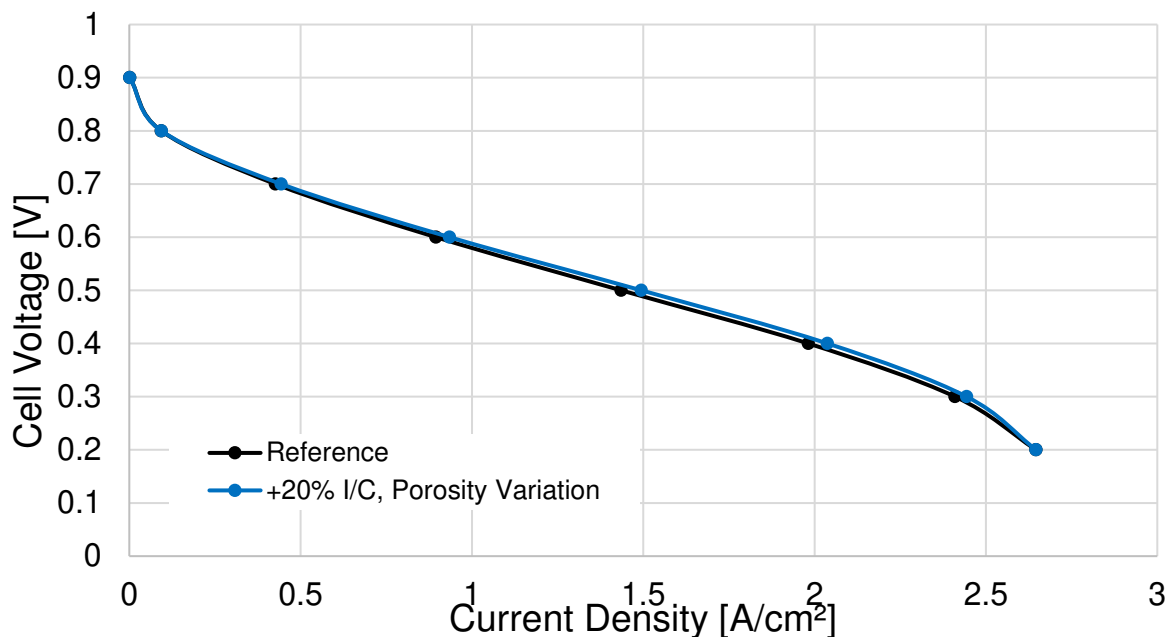


Abb. 3.4: Simulierte Polarisationskurven einer through-plane Ionomergradierung im Vergleich zur homogenen Referenzsimulation mit geringerer Katalysatorperformance als in Abb. 3.3

Die angepassten Parameter für die Katalysatorschicht der Referenzkurve in Abb. 3.4 sind in Tabelle 3.2 zu sehen.

Tabelle 3.2: Angepasster Referenz-Parametersatz für das Einkanal-Brennstoffzellenmodell mit geringerer Katalysatorleistung im Vergleich zu Tabelle 3.1.

Catalyst Layer Parameter	Unit	Value
Porosity	-	0.35
Ionomer Volume Fraction	-	0.25
Reference Ionic Conductivity	A/V-m	2.4
Agglomerate Radius	m	5e-7
Ionomer Film Thickness	m	5e-8
Electrochemistry Parameter	Unit	Value
Cathodic Transfer Coefficient (Cathode/Anode)	-	0.5/0.5
Exchange Current Density (Cathode/Anode)	A/m ³	4045.11/3e9

3.2. Pt-Gradient

Anschließend wurde der Einfluss einer Gradierung des Platingehaltes in zwei Richtungen simuliert: through-plane („durch Ebene“) und in-plane („in Ebene“), also parallel zur Membranebene, siehe AP4. Die through-plane-Gradierung wurde wie zuvor bei der Ionomer-Gradierung mit einer Aufteilung der Katalysatorschicht in drei gleich dicke Schichten realisiert (Abb.3.2). Hier wurde der Referenzwert des Parameters „Exchange Current Density“ (Austauschstromdichte) um 50 % variiert, sodass eine höhere Beladung nahe der Membran und eine niedrigere Katalysatorbeladung nahe der GDL simuliert werden soll. In Abb. 3.5 (a) ist die Gradierung der Austauschstromdichte in den drei Katalysatorschichten im Querschnitt dargestellt. Für die in-plane-Gradierung wurden zwei unterschiedliche Konfigurationen untersucht: eine zweistufige Variation mit erhöhtem Katalysatoranteil/Austauschstromdichte im Übergangsbereich von Kanal und Steg und komplett ohne Platinbeladung im restlichen Bereich (siehe Abb. 3.5, b) und eine dreistufige Variation mit Variation von 50 %, wobei die höchste Beladung im Übergangsbereich von Kanal und Steg lokalisiert ist (siehe Abb. 3.5, c).

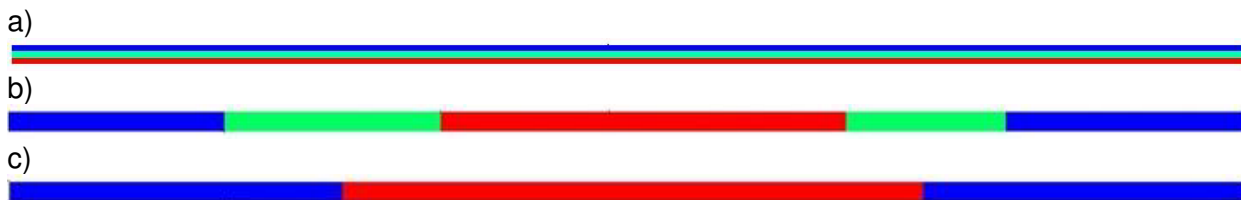


Abb. 3.5: Anordnung der Platin-Gradierungen: a) through-plane mit höchster Beladung nahe der Membran (rot) und niedrigster nahe der GDL (grün); b) in-plane mit höchster Beladung im Übergangsbereich zwischen Kanal und Steg (rot), mittlerer Beladung im Randbereich des Steges bzw. Kanals (grün) und niedriger Beladung im zentralen Bereich unter Kanal und Steg (blau); c) in-plane nur mit Beladung im Übergangsbereich zwischen Kanal und Steg (rot, mittig) und ohne Beladung zentral unter Kanal und Steg (blau; vergleiche mit Abb. 3.1, links).

Zunächst wurden die Simulationen mit dem Basisparametersatz für die hohe Brennstoffzellenperformance aus Tabelle 3.1 durchgeführt, wobei die gesamte mittlere Austauschstromdichte reduziert wurde. Beispielsweise wurde für die through-plane-Anordnung die kathodenseitige Austauschstromdichte von 6521.57 A/m^3 , dem Basiswert aus Tabelle 3.1, nur für den roten Bereich vorgegeben (siehe Abb. 3.5, a). In der mittleren, grünen Schicht ist sie um 50 % reduziert, in der blauen Schicht um 25 %. Somit ergibt sich eine mittlere Austauschstromdichte von 3804.25 A/m^3 .

Bei den beiden in-plane-Anordnungen sind die unterteilten Bereich genau gleich groß, hier wurden die Austauschstromdichten so angepasst, dass die absoluten Austauschströme für die gesamte Katalysatorschicht zwischen allen Anordnungen identisch sind, bzw. im Mittel die Austauschstromdichten gleich sind, was wiederum der gleichen Gesamtbeladung der Katalysatorschicht entsprechen soll.

Die in Abb. 3.6 dargestellten Polarisationskurven zeigen die Polarisationskurven der simulierten Platingradierungen. Konfiguration a) und b) unterscheiden sich nicht nennenswert vom homogenen Referenzfall. Lediglich Konfiguration c) ohne Katalysatoraktivität im blauen Bereich fällt deutlich in der Leistung ab, was auch im Experiment zu beobachten ist (vergleiche Abschnitt 4.3 Probe C, Abb. 4.7).

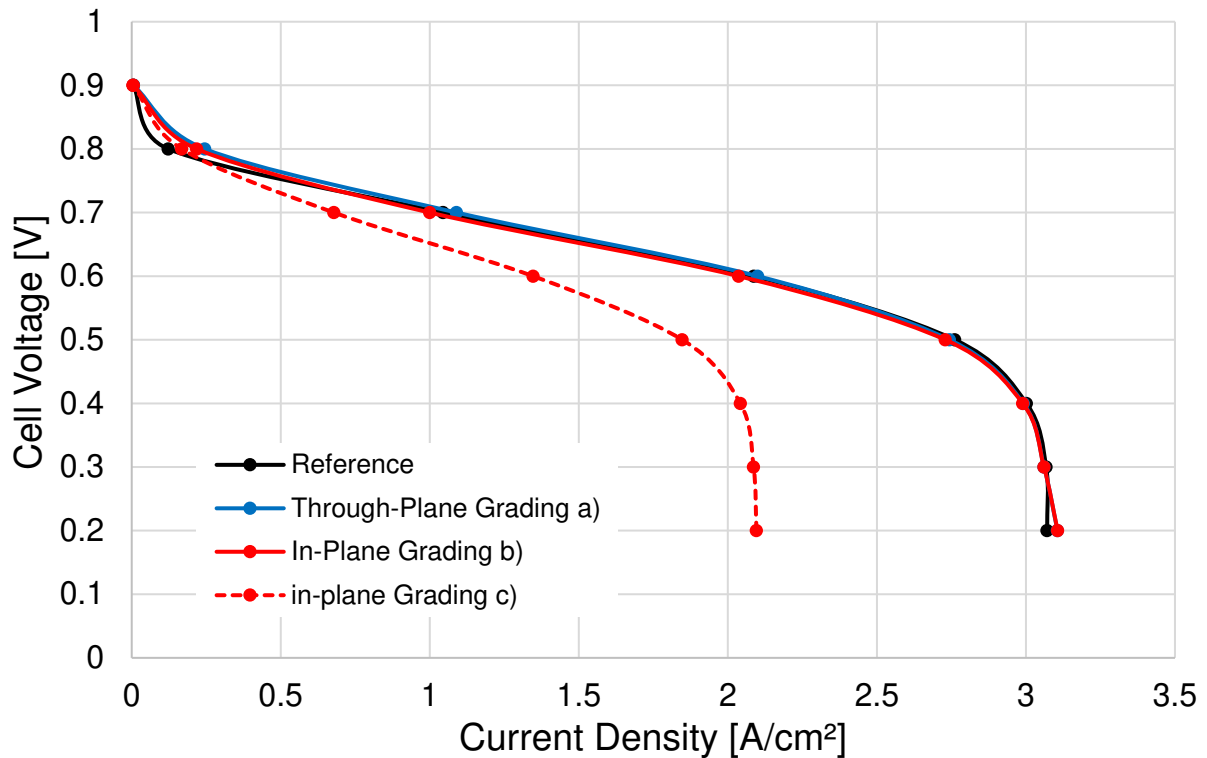


Abb. 3.6: Simulierte Polarisationskurven der Platingradierungen mit dem Basisdatensatz aus Tabelle 3.1

Wie für die Ionomergradierung wurde auch die Platingradierung mit dem Parametersatz für niedrigere Leistungen aus Tabelle 3.2 getestet (Konfiguration a) und b)), wobei nun die mittlere Austauschstromdichte von 4045.11 A/m^3 eingehalten wurde, nur in den jeweiligen Schichten von -50% bis $+50\%$ variiert wurde analog zu Abb. 3.5. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.7 dargestellt, zeigen jedoch ebenfalls nur minimale Unterschiede zum homogenen Referenzfall. Analog zur Erklärung für die Ionomerbeladung (Abschnitt 3.1) scheint hier die alleinige Variation der Austauschstromdichte zur Simulation unterschiedlicher Platinbeladungen nicht auszureichen, da anzunehmen ist, dass durch unterschiedliche Beladungen ebenfalls die Anbindung der Partikel und somit deren jeweilige Aktivität variiert. Ob eine Gradierung des Platingehaltes in der Katalysatorschicht letztendlich sinnvoll sein kann, lässt somit mit den bisherigen Simulationen nicht sagen und es müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden um die Variation der Simulationsparameter mit unterschiedlichen Katalysatorschichtzusammensetzungen zu korrelieren.

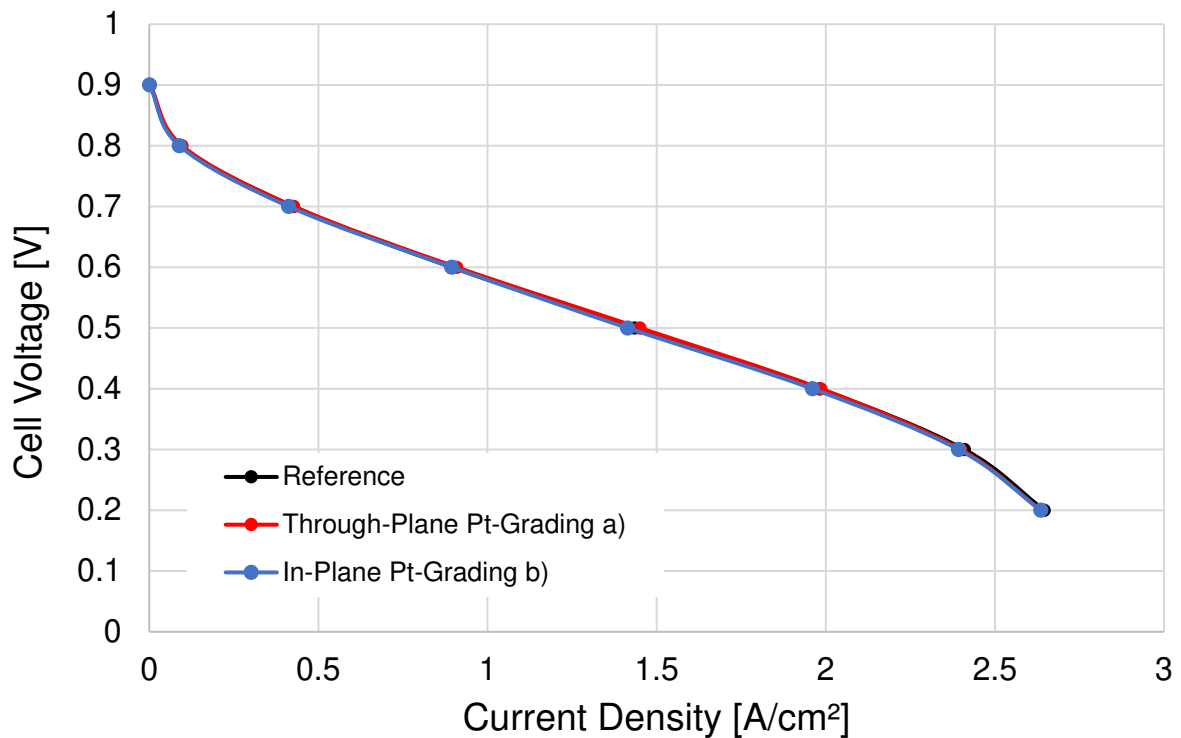


Abb. 3.7: Simulierte Polarisationskurven der Platingradierungen mit dem Datensatz aus Tabelle 3.2.

AP 4 Kathodendesigns

In der 3D Gestaltung der Katalysatorschicht wurden zwei möglichen Orientierungen unterschieden.

- Orientierung „Normale“ (through-plane)

Eine Gradierung der Katalysatorschicht entlang der Normalen (senkrecht zur Membranebene) kann über eine Schichtung mehrerer übereinander gestapelter Teilschichten unterschiedlicher Zusammensetzungen realisiert werden (Abb. 4.1. Links). Ein bestimmtes Druckmuster ist in der Normalen nicht erforderlich. Im Rahmen dieses Projektvorhabens wird eine Gradierung des Ionomergehaltes (**through-plane Ionomergradienten**) sowie des Platingehaltes (**through-plane Pt-Gradienten**) untersucht.

- Orientierung „Ebene“ (in-plane)

Eine Gradierung der Katalysatorschicht in der Ebene (parallel zur Membranebene) bedeutet, dass die Struktur der Katalysatorschicht entsprechend der Form der Kanäle und Stege der Bipolarplatte angepasst wird (Abb. 4.1 Rechts). Solche Kathoden werden **in-plane strukturierte Kathode** genannt.

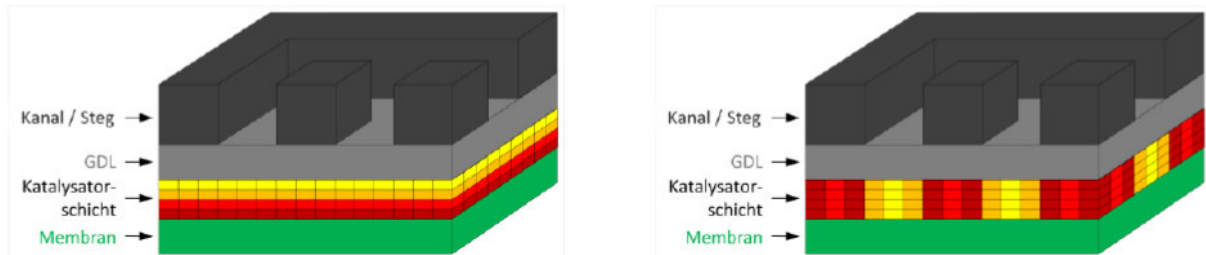


Abb. 4.1: Skizze einer gradierten Katalysatorschicht in der Orientierung "Normale" oder through-plane (Links) und in der Orientierung "Ebene" oder in-plane (Rechts). Jede Farbe der Katalysatorschicht beschreibt eine individuelle Tinte.

Für den elektrochemischen Test wurde die mit der Kathode beschichtete Membran mit einer Anode ergänzt und weiter mit einer Gasdiffusionsschicht (GDL) und einer Bipolar-Platte zusammengebaut, genaueres siehe AP 7.

Für die Referenzierung der hergestellten gradierten Kathoden wird eine ungradierte Kathode mit der gleichen Platin-Belegung herangezogen. Die U/J-Kennlinie der Referenz ist in Abb. 4.2 dargestellt.

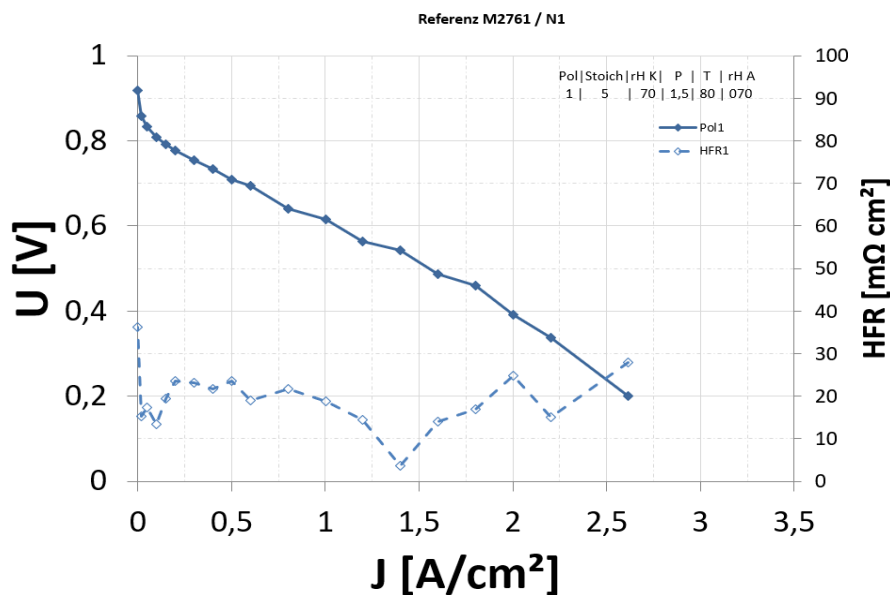


Abb. 4.2: U/J-Kennlinie der ungradierten, mittels Inkjet hergestellte Referenz-MEA. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur die Polarisationskurve 1 abgebildet.

4.1. Through plane Pt-Gradienten

Mit einer höheren Konzentration des Pt-Katalysators steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoff-Reduktion an der Kathode der Brennstoffzelle. Eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe der Membran ist wünschenswert, weil dort die von der Anode ankommenden Protonen mit Sauerstoff zu Wasser reagieren. Daher ist es vorteilhaft, eine höhere Pt-Konzentration in der Nähe der Membran zu haben. Abb. 4.3 zeigt den Aufbau der Kathodenschicht. Die Tinte mit der höchsten Pt-Konzentration (Tinte T009) wird direkt auf die Membran gedruckt.

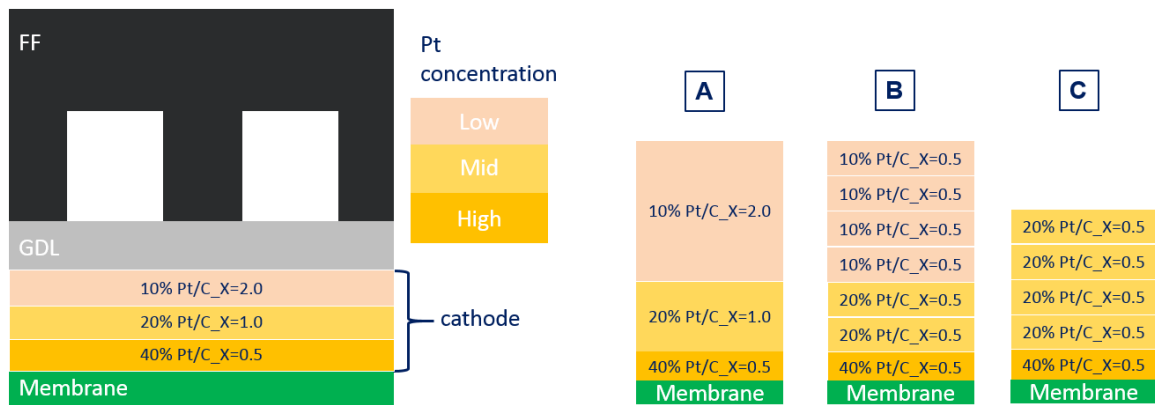


Abb. 4.3: Aufbau der through-plane Pt-Gradienten, X – Feststoffgehalt Gew.-%

Die Gradienten wurden so ausgelegt, dass die gesamte Platinbeladung der Probe gleich der Referenzprobe bleibt ($0.2 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$) und die Gesamtmenge des Ionomers in der Kathode konstant bleibt ($I/C = 0.9$). Jede Schicht der Kathode besteht aus Katalysatorpulver mit unterschiedlicher Pt-Konzentration.

- A. Probe A (Abb. 4.3 A und Abb. 4.5). Um die Proben zu vergleichen, sollte die Pt-Beladung der Proben konstant bleiben. Um die Pt-Gesamtkonzentration in den Schichten konstant zu halten, wurden die Feststoffmengen in den Tinten für die zweite Schicht (bis zu 1.0 Gew.-%) und für die dritte Schicht (bis zu 2.0 Gew.-%) entsprechend erhöht (Abb. 4.3A). Die Tinten wurden gemäß dem in AP 2.2 beschriebenen Verfahren gemischt. Die Tinten T009/1 und T009/2 verursachten ein schnelles Verstopfen der Tintenstrahldüsen und neigten zu einer schnellen Sedimentation (Abb. 4.4). Anzeichen von Sedimentation traten bereits nach einem Tag Lagerung auf. Nach einer Woche waren die Tinten in eine klare, flüssige und eine feste Phase getrennt. Die Herstellung der Probe aus diesen Tinten war ohne Aufrühren und Filtration nicht möglich. Die Filtration führte aber zu einem Katalysatorverlust im Filter und einem unsicheren Pt-Gehalt in der Probe. Daher wurden die nächsten Proben aus der Tinte mit reduziertem Feststoffgehalt (gleicher Feststoffgehalt wie in Referenztinte, die leicht zu verdrucken ist) hergestellt.



Abb. 4.4: Sedimentation der Tinten auf Basis von Katalysatorpulver mit unterschiedlicher Pt-Konzentration und unterschiedlichem Feststoffgehalt

- B. Probe B (Abb. 4.3 B und Abb. 4.5). Die Tinten T009/1-1 und T009/2-1 mit reduziertem Feststoffgehalt (0.5 Gew.-%) wurden verwendet. Um den Pt-Mangel in den Schichten mit niedrigem Pt-Gehalt auszugleichen, wurde die Anzahl der gedruckten Schichten erhöht. In der Reihe der Tinten mit dem gleichen Feststoffgehalt: T009 (40% Pt/C), T009/1-1 (20% Pt/C) und T009/2-1 (10% Pt/C), verursachte die Tinte T009/3-1 mit dem niedrigsten Pt-Gehalt die meisten Verstopfungen der Düsen. Daher wurde die nächste Probe C nur von zwei Formulierungen T009/1 und T009/2-1 hergestellt, die gut verdruckbar sind. Leider war Probe B beschädigt und nicht elektrochemisch charakterisierbar.
- C. Probe C (Abb. 4.3 C und Abb. 4.5) wurde mit den Tinten T009 und T009/1-1 mit geringem Feststoffgehalt (0.5 Gew.-%) hergestellt. Die vorgegebene Pt-Beladung wurde über die Anzahl der gedruckten Schichten eingestellt.

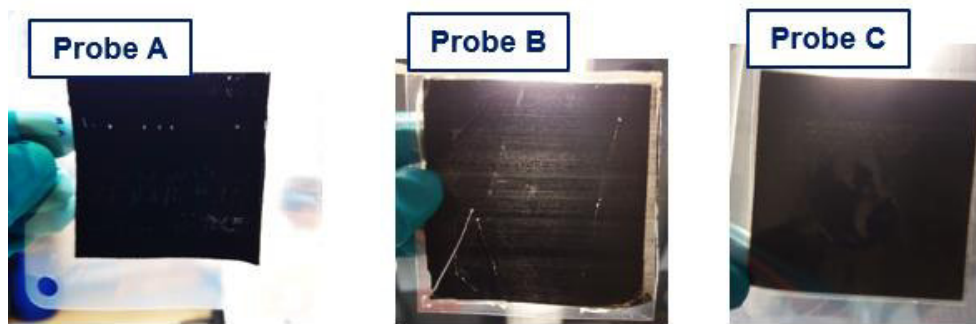


Abb. 4.5: Proben mit through-plane Pt-Gradienten. Die Druckqualität wird augenscheinlich auf Gleichmäßigkeit untersucht. Die Katalysatorfläche für Probe A beträgt 50 mm x 50 mm, für Probe B und Probe C - 63 mm x 63 mm.

Die Elementverteilung der through-plane Pt-gradierten MEA wurde mit ESEM-EDX (environmental scanning electron microscope – energy dispersive x-ray detector) untersucht. Dafür wurde die MEA in eine Probenmatrix eingebettet und mittels Mikrotomie für eine Aufnahme in Richtung der Schichtebene zugeschnitten. Die Aufnahmen sind in Abb. 4.6 dargestellt. Damit konnte die Anwesenheit einer through-plane Pt-Gradierung bestätigt werden. Die Verteilung der anderen untersuchten Elemente bestätigt die vermutete Verteilung innerhalb der MEA-Komponenten, ist aber nicht Gegenstand dieser Studie.

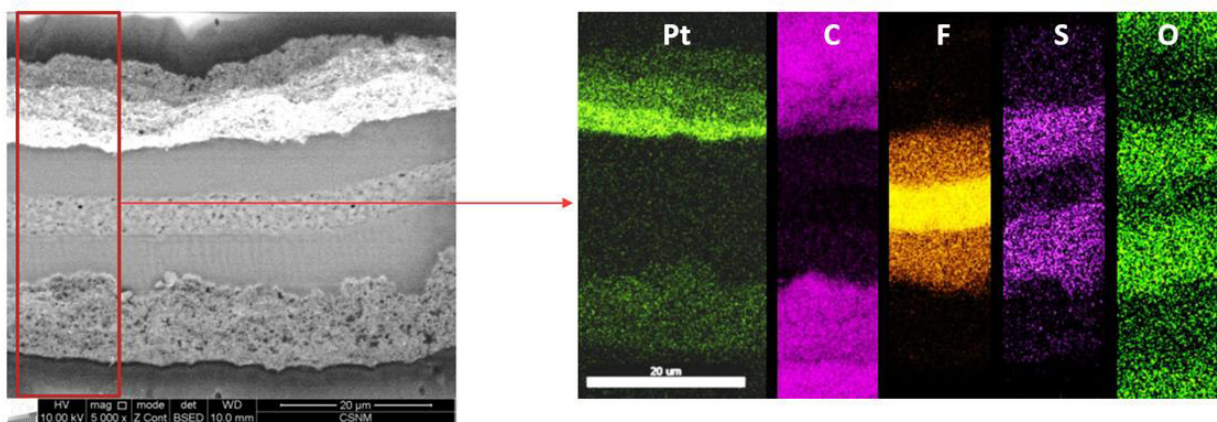


Abb. 4.6: ESEM Aufnahme einer MEA in Richtung der Schichtebene (links), Elementverteilung von Pt, C, F, S und O im rot markierten Bereich mittels EDX-Detektor.

Die Platin-Gradierung durch die Ebene ergibt steiler abfallende U/J-Kennlinien und damit eine deutlich schlechtere elektrochemische Performanz in Vergleich mit der ungradierten Referenz. Möglicherweise ist die Gasdurchlässigkeit und/oder elektrische Leitfähigkeit durch die höhere Anzahl an gedruckten Schichten gestört.

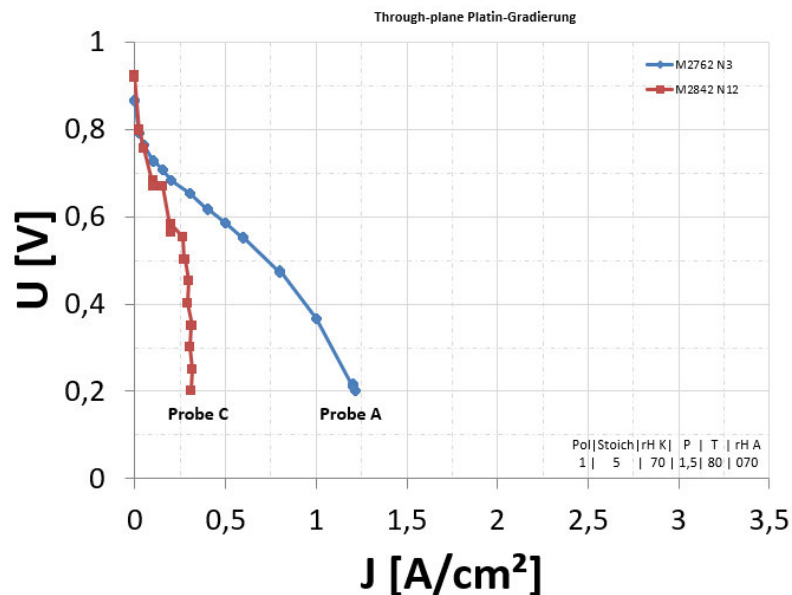


Abb. 4.7: U/J-Kennlinien der MEAs mit einer through-plane Gradierung des Platins

Erzielte Ergebnisse

Tinten für Pt-Gradienten mit einem Feststoffgehalt von mehr als 0.5 Gew.-% und einer geringen Pt-Beladung neigten zur Sedimentation und Verstopfung des Tintenstrahlkopfes. Das Verringern des Feststoffgehalts auf 0.5 Gew.-% führt zu einer erhöhten Anzahl von Schichten und verlängert die Druckzeit erheblich. Für den Druck wäre es vorteilhaft, Additive zu verwenden, die eine Sedimentation verhindern und die Dispersionsstabilität verbessern. Der Einfluss solcher Additive auf die elektrochemische Leistung der Kathoden muss untersucht werden. Zusätzliche Arbeiten mit Additiven waren im Projekt nicht vorgesehen.

4.2. Through-plane Ionomergradienten

Die Konzentration des Ionomers beeinflusst die Gasdiffusion und den Protonentransport innerhalb der Elektroden. Durch Abscheidung einer höheren Ionomerkonzentration in der Nähe der Membran ist es möglich, die effektive Reaktionsgeschwindigkeit zu steuern. Eine Verringerung der Ionomerkonzentration vergrößert die Porosität und verbessert damit die Gasdiffusion durch die Elektrode, während eine höhere Ionomerkonzentration zu einer besseren Protonenleitfähigkeit führt. Abb. 4.8 zeigt den Aufbau der Kathodenschicht mit verschiedenen Verhältnissen von Ionomer zu Kohlenstoff (I/C). Die Kathode ist direkt auf die Membran gedruckt.

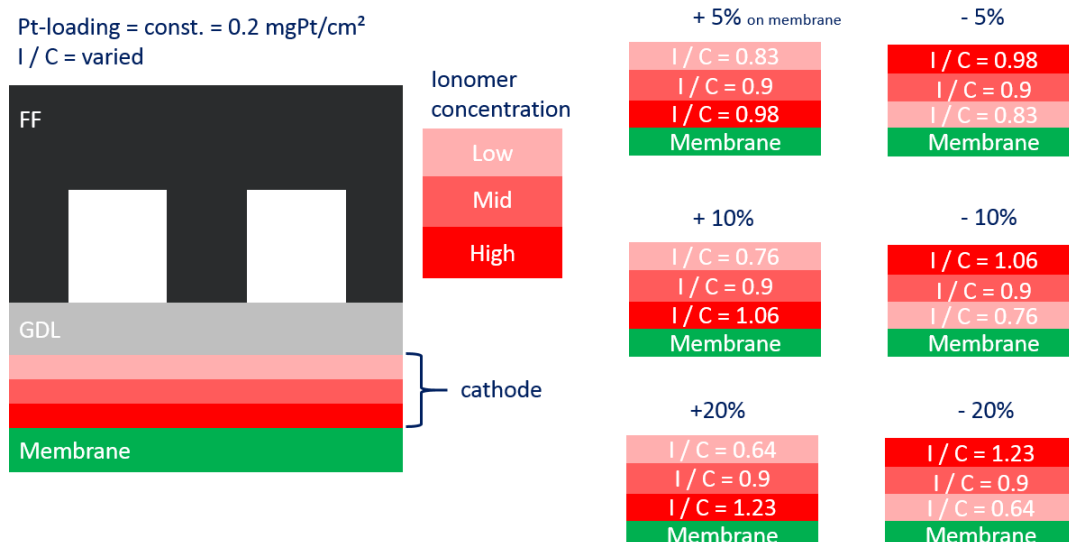


Abb. 4.8: Aufbau der through-plane Ionomergradienten

Die Gradienten wurden so ausgelegt, dass die Menge der Platinbeladung gleich der Referenzprobe bleibt und die Gesamtmenge des Ionomers in der Kathode konstant bleibt. Die gradierte Kathode besteht aus drei Schichten. Die mittlere Schicht besteht aus der Referenztinte (I/C = 0.9). Die Schicht, die an der Membran anliegt, hatte + 5%, + 10% oder + 20% Ionomer. Die Schicht, die an der Gasdiffusionsschicht (GDL) anliegt, hatte entsprechend -5%, -10%, -20% Ionomer. Zum Vergleich wurden Kathoden mit umgekehrter Reihenfolge der I/C-Verhältnisse hergestellt (Abb. 4.8).

Die Tinten wurden gemäß dem in AP2 beschriebenen Verfahren gemischt. Alle Tinten waren gut verdruckbar, ähnlich wie die Referenztinte. Der Druck erfolgte mit den in AP6 beschriebenen Parametern. Der Druckvorgang erfolgte problemlos. Abb. 4.9 zeigt photographische Abbildungen der Proben im Durchlichtmodus vor dem elektrochemischen Test.



Abb. 4.9: Proben mit einem “through-plane” Ionomergradient. Fotos in Durchlichtmodus. Die Zahlen geben den Unterschied in der Ionomerkonzentration für die Schicht nahe der Membran an. Die Kathodenfläche beträgt 50 mm x 50 mm.

Ein geringeres I/C-Verhältnis im angrenzenden Bereich der Membran hat einen negativen Effekt auf die elektrochemische Performanz der MEA, siehe Abb. 4.10. Eine Erklärung ist die nicht ausreichende Protonenleitfähigkeit, wenn nicht genug Ionomer in der Nähe der Membran vorhanden ist.

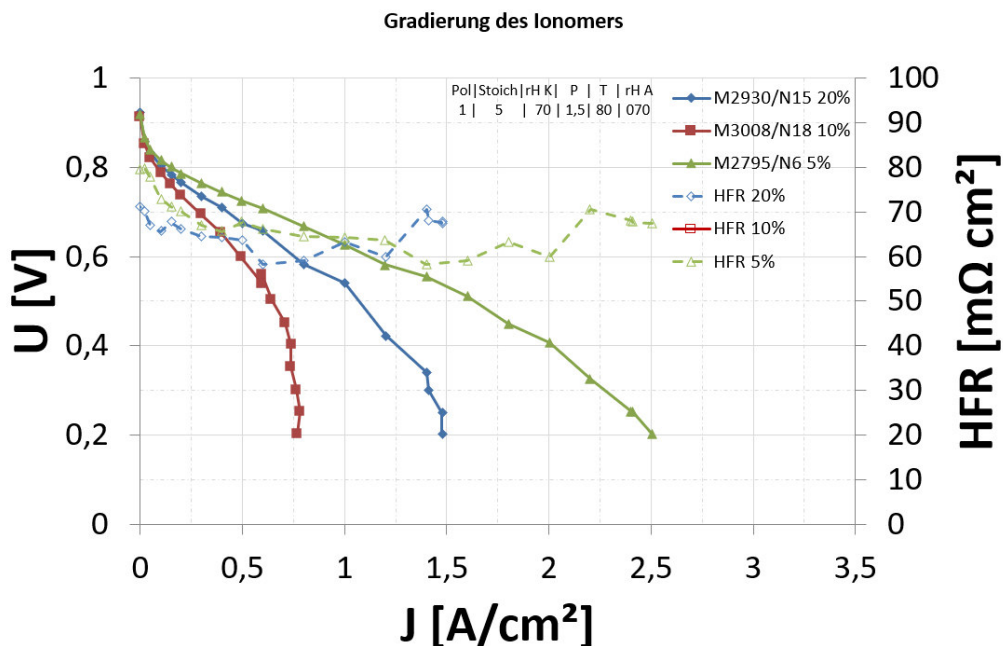


Abb. 4.10: U/J-Kennlinien der MEAs mit einer Gradierung des Ionomers mit kleinerem I/C-Verhältnis an der Membran.

Bei einer Erhöhung des I/C-Verhältnisses im Grenzbereich der Membran kommt es zu einer Leistungssteigerung der MEA, vor allem bei hohen Stromdichten. Die U/J-Kennlinien sind in der Abb. 4.11 dargestellt. Es kann geschlussfolgert werden, dass ein höherer Anteil an Ionomer im Grenzbereich der Membran zu einer besseren Protonenleitfähigkeit beiträgt, und damit die MEA-Leistung erhöht.

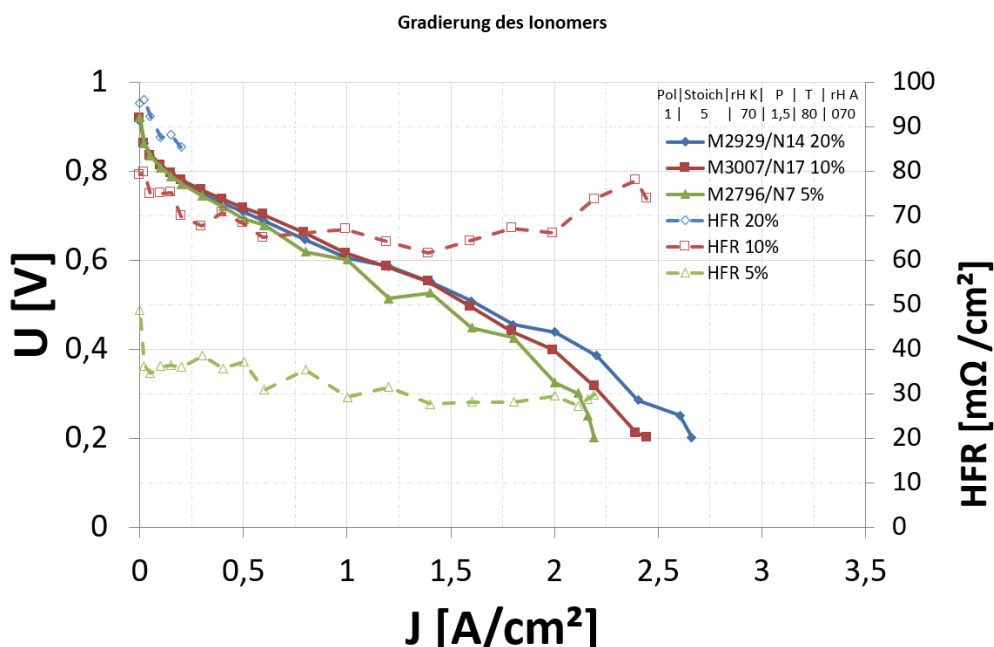


Abb. 4.11: U/J-Kennlinie der MEAs mit einer Gradierung des Ionomers mit höherem I/C-Verhältnis an der Membran.

Erzielte Ergebnisse

Die Tinten für Ionomergradienten zeigen eine stabile Tropfenbildung ähnlich der Referenztinte. Gradienten des Ionomers können ohne zusätzliche Einstellung der Tintenformulierungen per Inkjet gedruckt werden. Eine höhere Konzentration des Ionomers in der Nähe der Membran führte zu einer leichten Verbesserung der elektrochemischen Performanz, während eine Verringerung der Ionomerkonzentration ebenda zu einem Leistungsabfall geführt hat.

4.3. In-plane strukturierte Elektrode

Eine Gradierung „in-plane“ bedeutet, dass die Struktur der Katalysatorschicht entsprechend der Form der Kanäle und Stege der Bipolarplatte hergestellt wird. Der Hauptreaktionsbereich in der Kathodenschicht befindet sich laut Simulation an der Grenze der Kanäle/Stege (Abb. 4.12). Die Breite der Linien im Reaktionsbereich beträgt 270 μm .

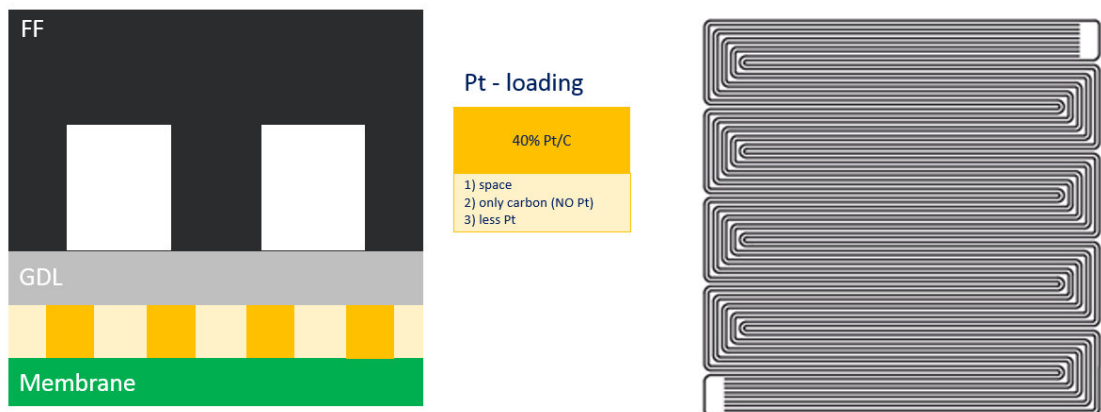


Abb. 4.12: In-plane strukturierte Kathode, schematische Darstellung: Querschnitt (links) und Draufsicht auf den Reaktionsbereich (rechts)

Die Herausforderung besteht darin, dass die Nachbarlinien nach mehreren Schichten nicht verschmelzen. Um eine Tintenausbreitung zu vermeiden, wurden zwei Strategien verfolgt: Drucken mit einem größerem Tropfenabstand $> 5 \mu\text{m}$ (Abb. 4.13) oder dem Verringern der Linienbreite in den CAD-Dateien (Abb. 4.14). Die zweite Strategie ergab schmalere Linien. In beiden Fällen muss die Menge der Pt-Beladung durch eine erhöhte Anzahl von gedruckten Schichten ausgeglichen werden.

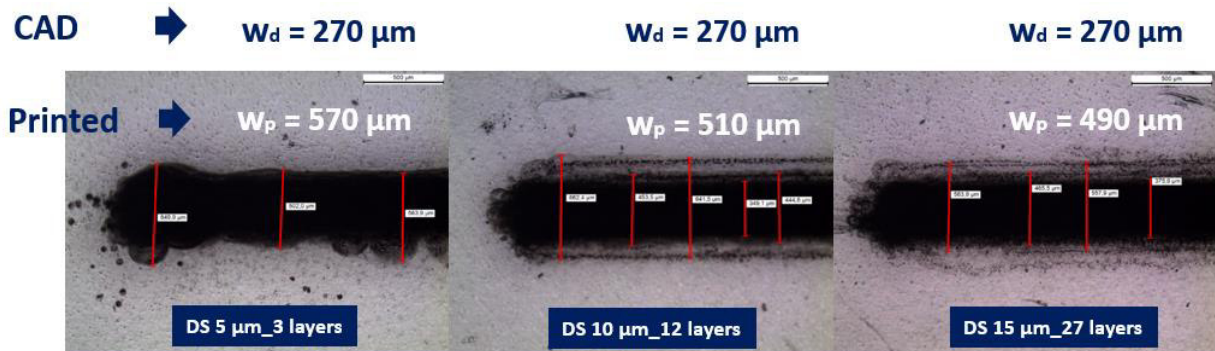


Abb. 4.13: Gedruckte Linien mit unterschiedlichem Tropfen-Abstand nach mehrmaligem Überdrucken. Linien haben in CAD-Dateien die gleiche Breite. w_p - Breite der gedruckten Linie, w_d - Breite der digitalen Linie. Die Pt-Beladung ist konstant

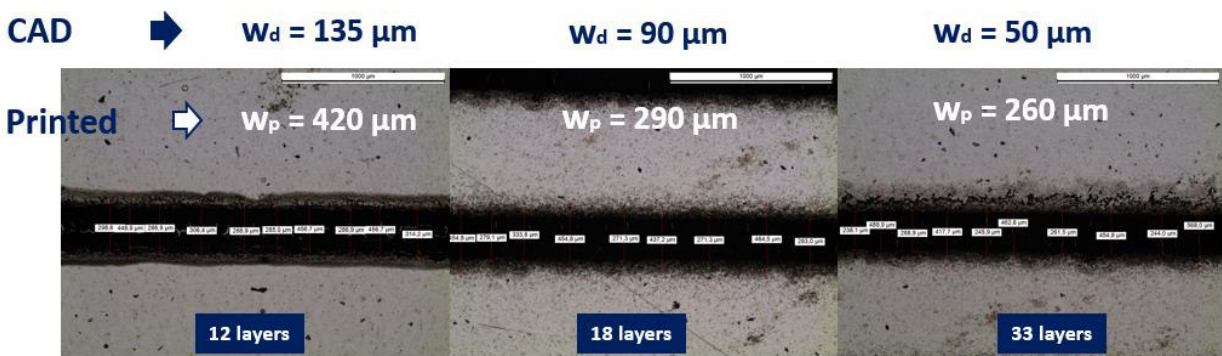


Abb. 4.14: Gedruckte Linien mit dem gleichen Tropfenabstand nach mehrerem Überdrucken. Linien haben in den CAD-Dateien eine unterschiedliche Breite. w_p - Breite der gedruckten Linie, w_d - Breite der digitalen Linie. Die Pt-Beladung ist konstant.

Der Raum zwischen den Reaktionsbereichen kann 1) nicht gefüllt sein, 2) mit dem Katalysator mit niedrigerem Pt-Gehalt gefüllt sein, 3) mit dem Kohlenstoffmaterial ohne Pt gefüllt sein. Die 1. und 2. Strategie wurden in Probe D und Probe E entsprechend umgesetzt (Abb. 4.15). Für die Probe D wurde die Referenztinte T009 verwendet. Für die Probe E wurde die Referenztinte T009 (40% Pt/C) und Tinte T002/1-1 (20% Pt/C) verwendet. Das Füllen des Raumes mit reinem Kohlenstoffmaterial wurde nicht realisiert, da die Tinte aus reinem Kohlenstoff (T009/3) eine starke Verstopfung im Düsensystem verursacht.

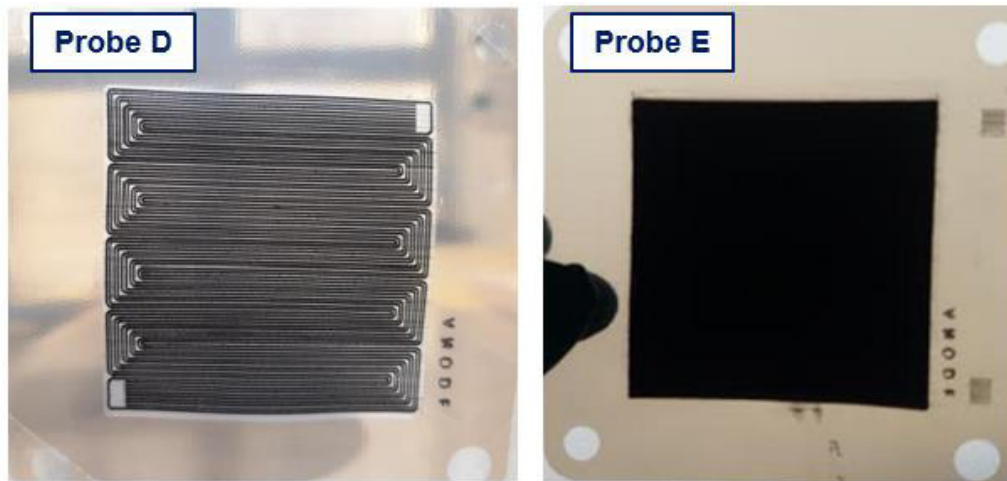


Abb. 4.15: Proben mit in-plane strukturierten Kathoden. Probe D - gedruckter Reaktionsbereich (durchschnittliche Pt-Beladung 0.1 mgPt/cm^2), Probe E - gedruckter Reaktionsbereich (durchschnittliche Pt-Beladung 0.2 mgPt/cm^2)

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der in-plane Platin-gradierten MEAs sind in der Abb. 4.16 dargestellt. Beide Proben zeigen steiler abfallende U/J-Kurven verglichen mit der Referenz (Abb. 4.2) und damit eine signifikant geringere Performanz. Eine Erklärung kann durch eine geringere Leitfähigkeit der katalysatortragenden Schicht durch die dreidimensionale Struktur der Katalysatorebene und damit eine schlechte Kontaktierung mit der Gasdiffusionsschicht gegeben werden (Probe D). Das Ausfüllen der Zwischenräume zwischen den katalysatorhaltigen Kanälen verbessert die Performanz der MEA (Probe E), welche jedoch signifikant geringer im Vergleich zu der ungradierten Referenz bleibt. Möglicherweise ist die elektrische Leitfähigkeit zwischen den einzelnen Katalysator-Schichten geringer, als bei einer durchgehend hergestellten Schicht.

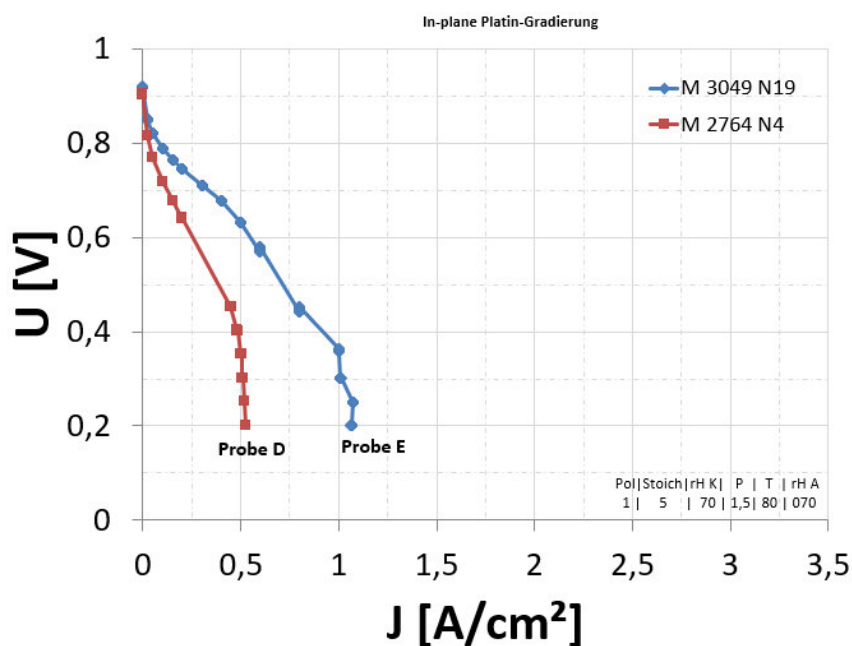


Abb. 4.16: U/J-Kennlinien der MEAs mit „in plane“ Platin-gradierten Kathoden

Erzielte Ergebnisse

Es ist möglich, strukturierte Kathoden mit Inkjet zu realisieren. Die Ausbreitung der Tinte kann verringert werden, indem die Breite der Linien in der CAD-Datei verringert wird. Die Reduzierung der Linienbreite muss durch die Anzahl der Schichten ausgeglichen werden, die die Druckzeit erheblich verlängert haben (auf mehrere Tage). Eine Verbesserung der elektrochemischen Performanz ließ sich durch eine in-plane Gradierung nicht erreichen.

AP 5 Positionierung

Positionierung bei der Herstellung. Für den Druck auf Gore Membranen beträgt die Positionsgenauigkeit der Schichten $\leq 50 \mu\text{m}$. Die Positioniergenauigkeit ist von der Dimatix-Druckermechanik abhängig. Während des Druckvorgangs werden Tisch und Probe fixiert und der Druckkopf bewegt sich. Um die Genauigkeit zu überprüfen, wurde eine Reihe getrennter Punkte mit der Digital-Größe von 1 Pixel übereinander gedruckt. Der Abstand zwischen der Mitte der Punkte in einer Position wurde verglichen. Abb. 5.1 zeigt separate Punkte von 1 Pixel, die dreimal übereinander gedruckt wurden. Die Position der Punkte liegt im Bereich der Druckergenauigkeit ($\leq 50 \mu\text{m}$).

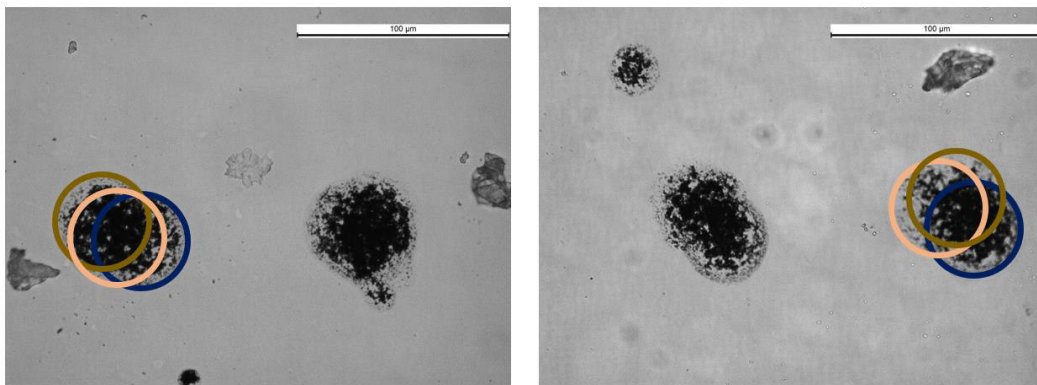


Abb. 5.1: Abscheidungsgenauigkeit von übereinander gedruckten 1-Pixel-Tropfen (3 Überdrucke)

Die Genauigkeit ist besonders wichtig für die strukturierte Elektrode, bei der zwei Designs (Reaktionsbereich und Nichtreaktionsbereich) zusammengedruckt wurden. In diesem Fall wurden die Referenzmarken (1 Pixelpunkt) verwendet, um den Druckersprung nach jeder Schicht zu positionieren (Abb. 5.2).

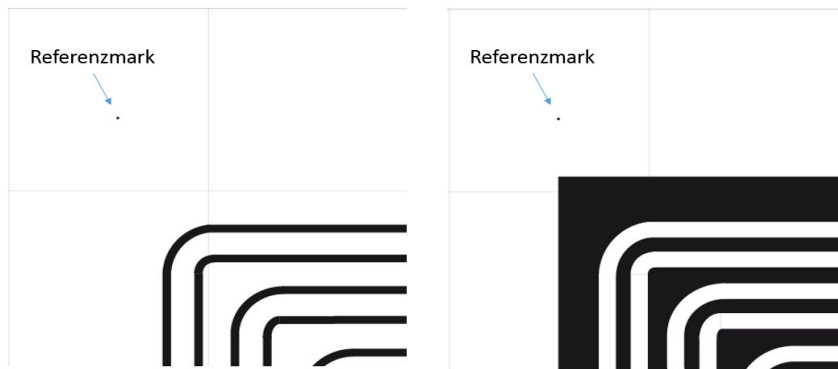


Abb. 5.2: CAD-Dateien für Reaktionszonen (links) und für Nichtreaktionszonen (rechts) in der strukturierten Kathode mit 1-Pixel-Referenzmarke

Positionierung bei der Brennstoffzellen-Assemblierung. Durch die in der Randverstärkung der Membran eingestanzten Positionierungslöcher konnte die strukturierte Kathode auf dem Flow Field der Testzelle ausgerichtet werden. (Abb. 5.3).

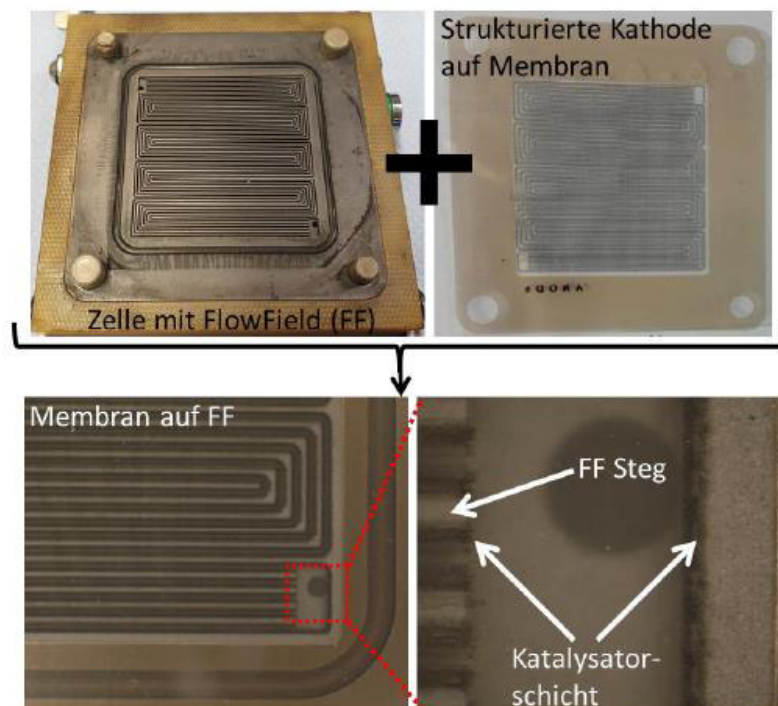


Abb. 5.3: Darstellung der Positionierung der strukturierten Kathode auf dem Flow Field der Testzelle

Erzielte Ergebnisse

Die Ausrichtung der Schichten wurde erfolgreich durch Hinzufügen von Mikropunkten realisiert. Es wurde bestätigt, dass die Abscheidungsgenauigkeit durch die Genauigkeit des Druckers definiert ist und im Bereich von 50 μm liegt.

Die Positionierung in der elektrochemischen Messzelle wurde durch Positionierungslöcher in der Randverstärkung realisiert.

AP 6 Inkjetdruck der Kathoden

Druckausrüstung. Der Piezo-Inkjetdrucker Dimatix DMP 2831 (Fujifilm Dimatix Inc., Santa Clara, USA) wurde zum Drucken von katalytischen Tinten verwendet. Der Inkjetdruckkopf ist mit 16 Düsen mit einem Durchmesser von 21,5 μm und einem nominalen Tropfenvolumen von 10 μL ausgestattet. Einer der Vorteile des Laborgerätes ist eine geringe Tintenmenge von 1.5 ml, die zum Starten des Druckvorgangs erforderlich ist. Dies ermöglicht es, die Bedruckbarkeit der Tinten zu überprüfen, ohne eine große Menge an teurem Platinkatalysator zu verbrauchen. Der Drucktisch ist mit einer Vakuumpoption ausgestattet und kann auf 60 °C erwärmt werden.



Abb. 6.1: Der Piezo-Inkjetdrucker DMP-2831 mit einer Tintenpatrone und einem Druckkopf.
<https://www.fujifilm.com>

Für eine erfolgreiche Tropfenerzeugung sollten folgende Tinteneigenschaften realisiert werden: Viskosität 10-12 cPs, Oberflächenspannung 0.028-0.033 N/m, Partikelgröße 1/100 des Düsendurchmessers. Dementsprechend sollte die empfohlene Größe von Partikeln, Polymeren oder Agglomeraten weniger als 0.2 μm betragen. Es wird empfohlen, die Tinte durch den 0,2- μm -Filter zu filtrieren. In unserem Fall waren die filtrierte Dispersionen (selbst wenn die Größe des Filters 2 μm betrug) visuell transparenter als nicht filtrierte Dispersionen, was auf einen Katalysatorverlust im Filter hinweist. Der Verlust des Katalysators führt zu einer unsicheren Menge an Katalysator in der Tinte. Für die Reproduzierbarkeit und den Vergleich der Proben war es jedoch erforderlich, die gleiche Menge an Pt-Beladung pro Flächeneinheit (0.2 mgPt / cm^2) zu sichern. Filtrierungsexperimente zeigten eine Verbesserung der Homogenität der Tinte, aber die Konzentrationen der Katalysatordispersionen variierten nach dem Filtrieren deutlich.

Drucken. Der Tropfenabstand wurde auf 5 μm eingestellt (entspricht der maximalen Auflösung von 5080 dpi). Je höher die Auflösung, desto mehr Tropfen wurden pro Flächeneinheit appliziert. Die Strahlfrequenz betrug 5 kHz, eine höhere Frequenz führt zu einer Instabilität des Tintenstrahls. Die maximale Strahlspannung betrug 36.5 V. Die Temperatur des Tisches wurde auf 55 °C eingestellt (maximal von der Dimatix-Software zugelassen: 60 °C). Das Erhitzen des Drucktisches führt zu nahezu augenblicklichem Trocknen der Tinte bei Kontakt. Es wurde festgestellt, dass bei der Deaktivierung der Heizfunktion die Schichten nach dem Trocknen nicht gleichmäßig waren. Die Erwärmung des Druckkopfes wurde deaktiviert, um ein Austrocknen der

Tinte auf der Düsenplatte zu vermeiden. Abb. 6.2 zeigt die Waveform und die entsprechende Tropfenbildung.

Die Anzahl der gedruckten Schichten sollte in Bezug auf die Tintenmenge bestimmt werden, die erforderlich ist, um die erforderliche Pt-Beladung zu erreichen. Die Menge der Tinte hängt von der Druckauflösung (max. 5080 dpi), dem Volumen des Tropfens (nominell 10 pl) und der Konzentration des Platins in der Tinte ab (definiert durch das Katalysatorpulver und den Feststoffgehalt der Tinte). Für die Referenzproben- und Ionomergradientenproben waren drei Schichten erforderlich. Bei Proben mit einem Platingradienten variierte die Anzahl der Schichten in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der Tinte (AP 4).



Abb. 6.2: (A) Waveform, (B) Tropfenbildung der Referenztinte T009

Da die Tinte (außer T009/2) nicht filtrierte wurde, kann es beim Drucken zu Verstopfungen der Düsen kommen. Um ein Verstopfen zu vermeiden, wurde die Anzahl der Reinigungszyklen während des Druckens auf einmal Reinigen nach jeweils 7 Druckkopfdurchgängen eingestellt. Zusätzlich wurde eine vorbeugende manuelle Reinigung der Düsenplatte jeweils nach dem Druck von 20% des Druckmotivs durchgeführt (entspricht ca. 40 min Druckzeit). Eine vertikale Referenzlinie mit einer Breite von 2 mm wurde parallel zum Katalysatorbereich gedruckt, um fehlende Linien im Falle der Ablagerung der zweiten oder weiteren Schichten visuell zu kontrollieren. Die Homogenität der aufgedruckten Kathodenschichten wurde visuell im Durchlichtmodus kontrolliert. Die bedruckten Proben wurden bis zur elektrochemischen Charakterisierung in Plastiktüten verpackt.

Industrieller Maßstab. Der Inkjet-Druck im Labormaßstab kann zum Testen neuer Tintenformulierungen, neuer Gradiententypen und zur Herstellung kleiner Mengen von CCMs verwendet werden. Der Hauptvorteil ist das geringe Tintenvolumen, das zum Starten des Druckvorgangs erforderlich ist, sodass verschiedene Tintenformulierungen getestet werden können, bevor die Tinte mit einem teuren Industriedruckkopf verdruckt wird. Für die industrielle Produktion ist ein industrietauglicher Hochgeschwindigkeitsdruckkopf erforderlich. Aus diesem Grund untersuchten wir die Möglichkeit, die Ergebnisse vom Labor in den industriellen Maßstab zu übertragen. Die industriellen Partner des Konsortiums „CADIS“ realisierten die Integration des Druckkopfes StarFire® SG1024 (Dimatix). Die Druckexperimente ergaben Inkompatibilität der Teile des Druckkopfes und des Tintenversorgungssystems mit den katalysatorhaltigen Tinten. Es wurde festgestellt:

- Korrosion der Metallteile des Druckkopfes durch Säure-Bestandteile (Ionomer)
- Beeinflussung der Eigenschaften der Tinten (Aggregation, Phasentrennung)

Der Kompatibilitätstest für Druckköpfe von Dimatix (SG, SE, QS) ergab, dass die Düsenplatten sowie Metallteile (z. B. interner Tintenweg) beim Eintauchen in die katalytischen Tinten ihr Gewicht verlieren, wobei die Geschwindigkeit des Massenverlusts mit steigender Temperatur signifikant ansteigt (Abb. 6.3).

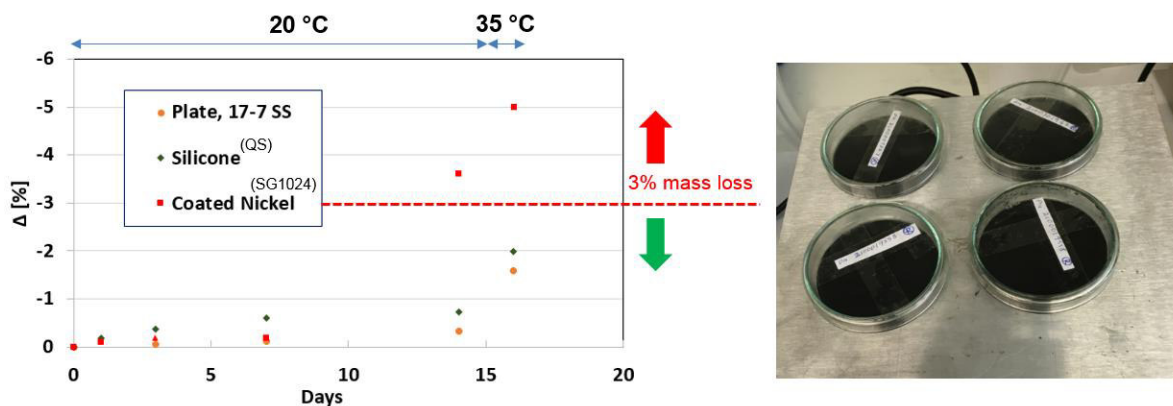


Abb. 6.3: Massenverlust der Düsenplatten, die mehrere Tage in die katalytischen Tinten getaucht wurden.

Die Umstellung auf industriellen Inkjet erfordert zwingend die Zusammenarbeit mit dem Hersteller des Druckkopfs, um ein mit den katalytischen Tinten kompatibles Druckkopf- und Rezirkulationssystem mit geeigneten Filtern zu entwickeln.

Ein weiterer Punkt ist die Stabilität der Tinte. Wie im AP4 diskutiert, neigen einige der entwickelten Formulierungen zur Sedimentation und Verstopfung der Düsen. Für industrielle Anwendungen ist es erforderlich, Wege zur Tintenstabilisierung zu finden, ohne die elektrochemische Leistung der gedruckten Schichten zu beeinträchtigen.

Erzielte Ergebnisse

Die Parameter für stabile und reproduzierbare Tropfen- und Schichtbildung wurden für die Referenztinte und die Tinten mit Ionomergradienten definiert. Um industriell arbeiten zu können, muss ein kompatibler Druckkopf entwickelt werden.

AP 7 MEA Assemblierung

Die mit dem Inkjet-Verfahren hergestellten randverstärkten Kathoden-half-CCMs werden mit ultraschallgesprühten standardisierten Anoden (Pt-Beladung: 0,05 mg/cm²) mit dem Heißpressverfahren zu MEAs verpresst. Die Optimierung der Parameter der Heißpresse ergab folgende Bedingungen: 160°C, 10 min, 20 N. Vor der Charakterisierung wird die CCM beidseitig mit Gasdiffusionsschichten aus Kohlenstoffgewebe versehen.

Erzielte Ergebnisse

Es wurde eine robuste Methode für die Assemblierung der MEA gefunden.

AP 8 MEA Charakterisierung

Die Aufnahme der Spannung/Stromdichte-Kurven (U/J-Kennlinie) erfolgt in der „Baltic“-Messzelle. Die Charakterisierung umfasst die Aufnahme der U/J-Kurve bei den in der folgenden Tabelle 8.1 aufgeführten Bedingungen:

Tabelle 8.1: Die Messbedingungen für die in-situ Charakterisierung der MEAs

Polarisationskurve Nr.	Stoichiometrie	Relative Feuchte Kathode [%]	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Relative Feuchte Anode [%]
1	5	70	1,5	80	70
2	3	15	1,5	80	70
3	2	0	1,5	80	70
4	2	40	1,5	80	70
5	2	0	0,5	68	70
6	2	0	0,5	60	70
7	2	0	0,5	80	70
8	2	0	1,5	80	100

Variiert werden die Stoichiometrie der Luft, die relativen Feuchten an Kathode und Anode sowie der Druck und die Temperatur der Zelle mit dem Zweck, einerseits die maximal mögliche Leistung der MEAs zu bestimmen, andererseits reale Laufbedingungen zu simulieren, wie sie z.B. in einem Brennstoffzellenfahrzeug herrschen könnten. Zur besseren Übersicht wird in diesem Bericht nur die Polarisationskurve 1 als Vergleich zwischen den MEAs herangezogen.

Zusammenfassende Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und der Ergebnisse mit den Zielen

AP.1: Die geplanten Arbeiten wurden vollumfänglich abgeschlossen. Die Druckeinstellungen (Anzahl der Schichten, Tropfenabstand, Substrattemperatur, Druckbild, vor- und Nachbehandlung) wurden definiert. Der Gesamttablauf der Fertigung der MEAs wurde definiert und entsprechende Materialien (Membranen, Tinte Komponenten) beschafft.

AP.2: Die Entwicklung der Referenztinte mit ausreichender Stabilität und guter Verarbeitbarkeit sowie elektrochemischer Performanz wurde erfolgreich abgeschlossen. Die Referenztinte wurde für das Ultraschallsprühverfahren am ZBT als auch für die Inkjet Experimente verwendet. Die Referenztinte wurde erfolgreich mit unterschiedlichem Ionomer- und Platingehalt modifiziert.

AP.3: Es wurde eine Simulationsumgebung erarbeitet, welche die geometrischen Verhältnisse einer MEA einschließlich einzelner katalysatortragenden Schichten verschiedener Zusammensetzung (Gradierung) abbilden kann. Das elektrochemische Verhalten (U/J-Kurven) von in-plane und through-plane Gradierungen des Ionomers und des Platins wurden simuliert. Die gewonnenen Daten konnten nach einer Evaluierung anhand von experimentellen Ergebnissen bestimmte Trends richtig abbilden. Eine weitere Optimierung der Simulation kann vorgenommen werden, um die experimentell gefundenen Trends quantitativ besser abbilden zu können.

AP.4: Auf Basis der Simulationsergebnisse wurden Gradienten des Ionomer- sowie des Platingehaltes definiert und im Inkjetdruck hergestellt.

AP.5: Die geplanten Arbeiten wurden vollumfänglich abgeschlossen. Mit der Randverstärkung der Membranen und den Positionierungshilfen können die MEAs ausreichend genau in der Messzelle ausgerichtet werden. Die Registrierungsgenauigkeit während des Druckens wurde definiert und verifiziert.

AP.6: Der Druck der Referenzkathoden mittels des Inkjet-Druckes wurde abgeschlossen. Die Inkjet Referenzkathoden zeigten eine vergleichbare elektrochemische Leistung mit den Proben, die im Ultraschallsprühverfahren hergestellt wurden. Dann wurden sechs Variationstypen von Ionomergradienten erfolgreich hergestellt. Zusätzlich wurden zwei Variationstypen der strukturierten Pt-Elektrode (in-plane) mit dem Tintenstrahl gedruckt. Tinten mit Pt-Gradienten (through-plane) wurden mit höherem Feststoffgehalt hergestellt und zeigten eine schnelle Sedimentation und Verstopfung beim Inkjetdruck. Es wurden mehrere Proben mit Pt-Gradienten analysiert, aber die elektrochemischen Ergebnisse der Proben lagen weit unter denen der Referenz. Es ist erforderlich, die Stabilität der Tinte zu erhöhen (z. B. durch Verwendung von Additiven). Es sollte untersucht werden, welche Additive am besten geeignet sind, wie viel des Additivs optimal ist, welchen Einfluss sie auf die Partikelgröße haben usw.. Additive in den Tinten können die elektrochemischen Ergebnisse beeinträchtigen, die weiter untersucht werden sollten. Zusätzliche Arbeiten zur Anpassung von Rezepten waren im Projekt nicht vorgesehen.

AP.7: Die Arbeiten wurden vollumfänglich abgeschlossen. Es wurde eine robuste Methode erarbeitet, um die durch Inkjet hergestellte Kathoden-half-CCMs mit einer ultraschallgesprühten Standard-Anode zu einer voll-CCM in der Heißpresse zusammenzufügen.

AP.8: Die Arbeiten wurden vollumfänglich abgeschlossen. Die Testprotokolle der in-situ Charakterisierung erlauben die Evaluierung der MEA im Hinblick auf die maximal mögliche Leistung, als auch unter annähernd realen Laufbedingungen.

AP.9: Die Ergebnisse nach jedem Experiment sind in der Form von Laborprotokollen, Zwischenberichten und Präsentationen dokumentiert. Die Arbeiten waren notwendig und angemessen.

Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Regelmäßiger Austausch mit den assoziierten Industriepartnern und Inanspruchnahme derer Angebote	Enge Zusammenarbeit mit den Partnern (u.a. Heraeus, AVL Deutschland, Gore, CADIS)	Chemnitz/Projekttreffen (2. April 2019), Duisburg/Projekttreffen (21. November 2019), online Projekttreffen (7.Mai 2020) online Projekttreffen (28. November 2020)	Treffen alle 6-7 Monate. Telefonkonferenzen aller 1-2 Monate, um die Ergebnisse auszutauschen und abzustimmen.
Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen	Präsentation von Projektergebnissen, Austausch mit Interessenten	Chemnitz 26-27.November 2019	FC3 Cell AIF-Brennstoffzellen-Allianz
Teilnahme an internationalen Konferenzen	Präsentation von Projektergebnissen,	Warschau	EMRS-Meeting 2019
Gemeinsame Versuche mit Industriepartner CADIS	Erfahrungsaustausch, Druck mit industriellen Inkjetdruckkopf	Norderstedt	März 2019
Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen	Besuch, Austausch mit Interessenten, Präsentation von Projektergebnissen (Poster war geplant)	München, LOPEC	25.–26. März 2020 (wurde abgesagt, COVID-19)
Publikation	Tailoring of Electrocatalyst Inks for Performance Enhancement in Proton Exchange Membrane Fuel Cells	<i>ECS Trans.</i> 97 651, 2020	

Gepante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen	Präsentation von Projektergebnissen (Poster), Austausch mit Interessenten	München, LOPEC 2021	nach Abschluss des Vorhabens
Publikation	Mikroskopische Untersuchung der Morphologie der Katalysatorschichten in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode (USBE vs. InkJet)	Journal of Colloidal Science/ Fuel Cells/ Journal of Microscopy	nach Abschluss des Vorhabens

Industrielle Anwendungsmöglichkeiten

Es wurde gezeigt, dass der Druck von sehr fein strukturierten Elektroden mittels des Inkjet-Verfahrens möglich ist. Es wurden Kenntnisse über die Herstellung, Anwendung und Eigenschaften von Katalysator-tinten gewonnen. Es konnten Erkenntnisse in der Simulation der komplexen Katalysatorschichten gewonnen werden. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen sind folgende Anwendungsmöglichkeiten denkbar:

Die Tintenformulierung kann durch das ZBT in Zusammenarbeit mit Heraeus und/oder der Tritron GmbH kommerzialisiert werden. Als Kunden kommen Hersteller von Brennstoffzellenkomponenten, wie z.B. die Laufenberg GmbH oder Forschungsinstitute wie das Fraunhofer Institut ENAS in Frage.

Da der Druck mittels des Inkjet-Verfahrens eine sehr diskrete Auftragung der Katalysator-tinte mit wenig Verschnitt erlaubt, ist eine ökonomische Fertigung von speziellen, miniaturisierten Zellen mit evtl. „exotischem“ Flowfielddesign für Nischenprodukte denkbar. Abseits der Fertigung von Brennstoffzellenkathoden können Bauteile mit kleiner Oberfläche sehr diskret mit Kohlenstoffmaterialien beschichtet werden, was Anwendungen im Bereich der Optik, Elektronik oder dekorativen Anwendungen ermöglichen kann.

Die langsame Druckgeschwindigkeit kann durch die Verwendung von größeren Druckköpfen überwunden werden, die eine schnellere Auftragung und damit höhere Druckgeschwindigkeiten erlauben. Damit kann ein Rolle-zu-Rolle Prozess realisiert werden, bei dem kein Verschnitt an platinhaltiger Tinte anfällt, was die Kosten senkt und eine Kommerzialisierung möglich machen könnte.

Zuletzt ist eine Einarbeitung der Erkenntnisse über die Simulation von dünnen, komplexen Katalysatorschichten in das Simulationsmodul der AVL denkbar. Die Ergebnisse können auf die Simulation anderer dünner Schichten übertragen werden und könnten so für Simulationen z.B. im Bereich der Photovoltaik- oder Batterietechnik kommerziell genutzt werden.