

## 1 Kurzzusammenfassung

Im IGF-Projekt 17.062 N/1 „Untersuchung des Einsatzes von Klebstoffen zur Herstellung von Bipolarplatten zur Vereinfachung der Montage sowie zur Verminderung von Leckagemöglichkeiten in Brennstoffzellenstacks - *Fuel Cell Bond*“ wurden klebtechnische Montagetechniken zur Verbindung graphitischer und metallischer Bipolar-Halbplatten (BPHP) zu Bipolarplatten (BPP) für PEM- Brennstoffzellen untersucht. Ziele waren dabei die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig reduzierter Gasleckage und vereinfachter Montage. Diese Ziele konnten im Projekt vor allem durch den Einsatz speziell für das Projekt formulierter Klebstoffe und der Klebstoffapplikation auf den strukturierten Oberflächen der Bipolarplatten mittels Walzen erreicht werden. Einen nicht unerheblichen Anteil am Projekterfolg hatte auch die gezielte Entwicklung von kleboptimierten und zugleich spritzgießbaren Bipolarplatten.

Die zu Beginn des Projektes als besonders kritisch angesehene Oberflächeneigenschaften der Bipolarplatten wurden mittels Kontaktwinkelmessungen und durch Klebeversuche analysiert und Alternativen zum bisherigen Fräsen betrachtet. Sowohl Laser- als auch Plasmabehandlungen waren geeignet, eine Alternative zum Fräsen darzustellen. Dabei konnte für alle Techniken eine signifikante Erhöhung der Oberflächenenergie beobachtet werden. In den Versuchen zur mechanischen Charakterisierung wurde, vor allem aufgrund der geringen Festigkeit des Substrates, kein positiver Einfluss der erhöhten Oberflächenenergie beobachtet. Die elektrische Leitfähigkeit entsprechend vorbehandelter Substrate zeigte ebenfalls keine erheblichen Unterschiede zwischen den einzelnen Methoden. Das Fräsen bot nach derzeitigem Stand den Vorteil, dass eine unterschiedliche Materialstärke und der Verzug der Platten aufgrund des anspruchsvollen Spritzgießprozesses in einem gewissen Rahmen kompensiert werden konnten. Diese Technik ist am ZBT bereits etabliert und kam daher im Projekt bevorzugt zum Einsatz. Innerhalb des Projektes stellten sich zwei Klebstoffe aufgrund der Vorversuche als besonders geeignet für die Anwendung heraus. Besondere Herausforderungen bei der Formulierung der elektrisch leitfähigen Klebstoffe waren in der Auswahl geeigneter, elektrisch leitfähiger Füllstoffe zu sehen. Typische metallische Füllstoffe wie Gold, Nickel oder Silber neigen unter den Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle einerseits zu Korrosion oder sind andererseits sehr teuer, was den wirtschaftlichen Einsatz dieser Füllstoffe in Brennstoffzellen in Frage stellt. Alternativen sind vor allem im Einsatz von wesentlich günstigerem, Brennstoffzellen erprobtem Ruß und Graphit, sowie harten Titanitrid-Partikeln zu sehen, die einerseits als Abstandshalter und andererseits als gute elektrische Kontaktierung zwischen den Substraten dienen. Die Applikation solcher Klebstoffe mittels geeigneter Walzen auf den strukturierten Substraten der BPP lieferte Oberflächen mit gleichbleibender Klebschichtdicke und niedrigen Widerständen und erlaubte es sogar, bislang als Ausschussware zu entsorgende, stark verzogene BPP zu verwenden.

Die zu Projektende klebtechnisch gefertigten Brennstoffzellenstacks auf Basis graphitischer Bipolarplatten zeigen, belegt durch Dauer- und Zyklentests, eine gleichwertige Leistung, Effizienz und Lebenserwartung wie die mittels konventioneller Flachdichtungen oder O-Ringen gefertigten Zellen. Die verwendeten BPP haben dabei deutlich höhere Leitfähigkeiten. Darüber hinaus kann die Stackmontage aufgrund vorgefertigter BPP signifikant beschleunigt werden.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

## 2 Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 17.062 N/1 der Forschungsvereinigung DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Unser Dank gilt außerdem folgenden Firmen

- 3M Deutschland GmbH
- Biolink GmbH
- CleanLaser GmbH
- DELO Industrie Klebstoffe
- Eisenhuth GmbH
- FIX Maschinenbau GmbH
- FF Fluid Forming GmbH
- Gräbener Maschinentechnik GmbH & Co. KG
- Hardo Maschinenbau GmbH
- Henkel AG
- Jowat AG
- LKT GmbH
- Lohmann GmbH & Co. KG.
- Polytec PT GmbH
- Plasmatreat GmbH
- Schunk Kohlenstofftechnik GmbH
- Thyssen Krupp Steel Europe AG
- Volkswagen AG

für die freundliche Unterstützung.

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens (IGF-Nr. 17.062 N/1) ist am Institut für Füge- und Schweißtechnik der TU Braunschweig und bei der ZBT GmbH Duisburg erhältlich.

### 3 Inhaltsverzeichnis

1	Kurzzusammenfassung .....	1
2	Danksagung .....	2
3	Inhaltsverzeichnis .....	3
4	Einleitung und Aufgabenstellung .....	6
5	Stand der Technik .....	6
6	Experimentelles .....	8
6.1	Substrate .....	8
6.1.1	Graphitische BPP .....	8
6.1.2	Metallische BPP .....	9
6.2	Vorbehandlung der BPP .....	10
6.2.1	Fräsen .....	10
6.2.2	Laser .....	11
6.2.3	Plasma .....	12
6.3	Applikationstechnik .....	13
6.3.1	Dispenser .....	13
6.3.2	Walzenapplikation .....	13
6.4	Abbindung .....	14
6.5	Klebstoffe .....	16
6.5.1	Klebstoff ifs, #11 .....	16
6.6	Prüftechnik .....	17
6.6.1	Auslagerung in Brennstoffzellenbetriebsmedium .....	18
6.6.2	Elektrische Leitfähigkeit geklebter BPP .....	18
6.6.3	Gasdiffusion .....	19
6.6.4	Kontaktwinkelmessungen .....	20
6.6.5	μCT – Mikrofokus Computertomographie .....	21
6.6.6	Rheologie .....	21
6.6.7	Zugscherversuche .....	22
7	Ergebnisse .....	23
7.1	Konstruktion klebgeeigneter Bipolarplatten .....	23
7.2	Spritzgießen von Bipolarplatten .....	26

7.3	Vorbehandlung.....	28
7.3.1	Laser.....	28
7.3.2	Plasma.....	34
7.4	Zusammenfassung Aktivierung .....	35
7.5	Applikation .....	36
7.5.1	Dispenser.....	36
7.5.2	Walzenapplikation .....	37
7.6	Aushärtung.....	37
7.7	Gasdichtigkeit.....	39
7.7.1	Bulkmaterial .....	39
7.7.2	Klebung.....	40
7.8	Elektrische Leitfähigkeit.....	41
7.8.1	Compoundmaterial.....	42
7.8.2	Edelstahl 1.4301 .....	44
7.9	Mechanische Charakterisierung .....	46
7.9.1	Zugfestigkeit Compoundmaterial.....	47
7.9.2	Zugscherfestigkeit Compound.....	47
7.9.3	Zugscherfestigkeit Edelstahl 1.4301.....	49
7.9.4	Zugscherfestigkeit Edelstahl 1.4404.....	50
7.10	Auslagerung.....	51
7.11	Herstellung und Betrieb von Brennstoffzellen.....	55
7.11.1	Stack 2013020 (ifs #11, flüssiggekühlt mit Flachdichtungen).....	57
7.11.2	Stack 2013023 (ifs #11, luftgekühlt) .....	60
7.11.3	Stack 2013032 (ifs #11, flüssiggekühlt neues Design).....	61
7.11.4	Stack 2013033 (Jowat 18_236.56, luftgekühlt altes Design).....	61
7.11.5	Weitere Stackaufbauten .....	62
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	64
9	Bezug zum Verwendungsnachweis.....	65
9.1	Iffs TU Braunschweig .....	65
9.2	ZBT GmbH.....	65
10	Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....	66
10.1	Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit .....	66
10.2	Geplante spezifische Maßnahmen nach der Laufzeit .....	67

11	Literaturverzeichnis.....	69
12	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	70

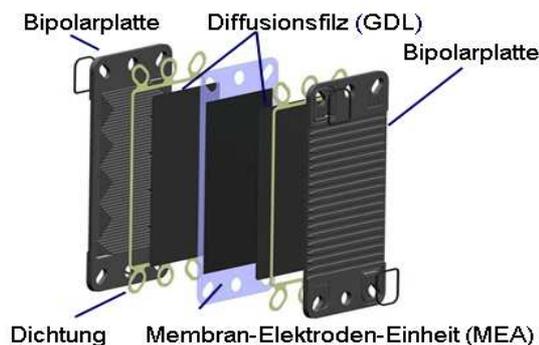
## 4 Einleitung und Aufgabenstellung

Unter den verschiedenen Brennstoffzellentypen wird für den kleinen und mittleren Leistungsbereich aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur (ca. 20 °C bis 120 °C) und des stabilen Elektrolyten die NT-PEM-Brennstoffzelle (Niedertemperatur-Protonen-Austausch-Membran, engl.: Proton Exchange Membrane oder Polymer Electrolyte Membrane) favorisiert. Die aufwändige Fertigung dieser Brennstoffzellen limitiert aber bislang die Einsatzmöglichkeit in großen Stückzahlen.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wird eine zielführende Klebtechnik für Bipolarplatten aus Graphit-Polypropylen-Ruß-Compound und Edelstahl entwickelt. Dabei ist die Anzahl der Handlungseinheiten in der Montage der Stacks von bislang drei auf eine zu reduzieren und die elektrische Leitfähigkeit sowie Wasserstoffdichtigkeit des Systems zu optimieren.

## 5 Stand der Technik

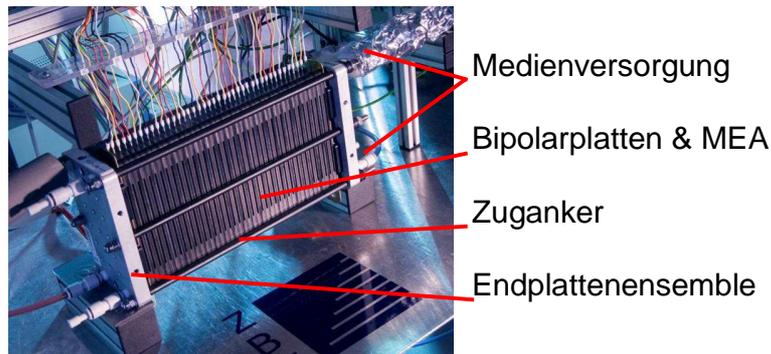
Bipolarplatten können z. B. aus einem Polypropylen gebundenen Compound hergestellt werden. Die so erzeugten Einzelplatten bilden zusammen mit der PEM eine einzelne Brennstoffzelle ab, wie Abbildung 1 veranschaulicht.



**Abbildung 1: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle**

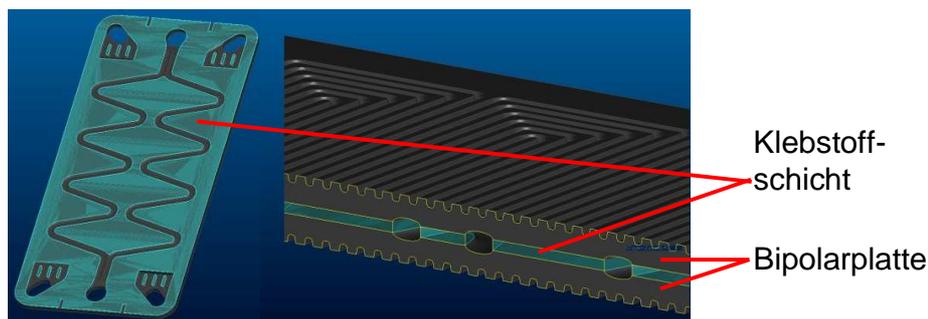
Um mit einer einzelnen Zelle geeignete Leistung im kW-Bereich zu erzeugen, sind große Membran-Flächen notwendig, die technisch bislang nicht sinnvoll zu realisieren sind.

Als Lösung bietet es sich an, kleine Zellen zu einem Stack zusammenzuschalten. Dabei kann eine Reihenschaltung verwendet werden, die die Spannungen der einzelnen Zellen addiert und wegen des damit geringeren Strombedarfes ein günstiges Betriebsverhalten besitzt. Abbildung 2 veranschaulicht einen solchen Stack.



**Abbildung 2: Aufbau eines PEM-Stack**

Bislang wird die elektrische Kontaktierung der Zellen untereinander durch einen technischen Nullspalt realisiert. Dabei sind die Oberflächentopographie und notwendige Gasdichtigkeit die primären Herausforderungen, die durch eine Silikon- oder FKM-Dichtung gewährleistet werden. Die Montage der Stacks ist unter Verwendung dieser Dichtungen bislang nur manuell möglich. Der Einsatz einer elektrisch leitfähigen, klebtechnischen Lösung böte wesentliche Vorteile hinsichtlich des Handlings, sowie der elektrischen Eigenschaften. Abbildung 3 veranschaulicht diesen Ansatz.



**Abbildung 3: Mögliche Klebschicht (grün) einer Bipolarplatte**

Von entscheidender Bedeutung sind bei der Umsetzung dieser Idee die Geometrie und Oberflächeneigenschaften der Bipolarplatten, die elektrischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Klebstoffe, sowie deren Applikation und Aushärtung. Die folgenden Kapitel gehen hierauf näher ein.

## 6 Experimentelles

### 6.1 Substrate

#### 6.1.1 Graphitische BPP

Die im Projekt verwendeten graphitischen BPP bestehen zu etwa 80% aus Graphit mit einer geringfügigen Beimischung von Ruß, sowie Polypropylen als Bindemittel. Der hohe Feststoffanteil dient der Einstellung einer besonders hohen elektrischen Leitfähigkeit. Gleichzeitig geht er jedoch zu Lasten der mechanischen und rheologischen Eigenschaften. Abbildung 4 veranschaulicht diese Zusammensetzung anhand der einzelnen Bestandteile.



**Abbildung 4: Bestandteile der graphitischen BPP, Compound und Extruder**

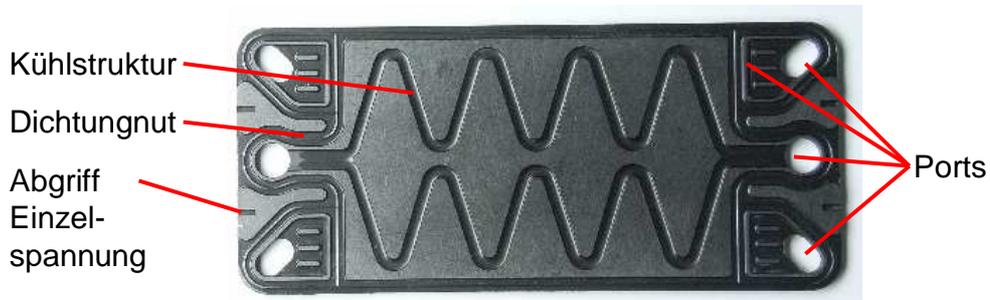
Dieses, per Extrusion hergestellte, Compoundmaterial lässt sich mittels Spritzgießverfahren in geeignete Formen bringen. Abbildung 5 veranschaulicht die Geometrie einer auf diesem Wege gefertigten Bipolarplatte und die verwendete Spritzgießmaschine.



**Abbildung 5: Bipolarplatte aus Compoundmaterial sowie Spritzgießmaschine**

Beim Spritzgießen können jedoch hohe Eigenspannungen im Bauteil entstehen, die zu einem Verzug führen. Dieser Verzug, sowie eventuelle Schwankungen der Bauteildicke und die auf der Oberfläche bestehenden Trennschichten mit erhöhtem PP-Anteil machen eine Nachbearbeitung der Oberfläche notwendig. Derzeit wird hierzu das Fräsen bevorzugt.

Abbildung 6 zeigt die ursprüngliche Geometrie einer solchen gefrästen, wassergekühlten BPP, die für den Einsatz klebtechnischer Montagetechniken jedoch aufgrund der an den Medienkanälen zu schmalen Klebflächen nicht optimal geeignet ist.



**Abbildung 6: Flüssiggekühlte, spritzgegossene Bipolarplatte**

Die Entwicklung und Produktion kleboptimierter Geometrien ist eines der Projektziele, worauf in Kapitel 7 näher eingegangen wird.

### 6.1.2 Metallische BPP

Im Rahmen des Projektes können keine Stack-geeigneten metallischen Bipolarplatten klebtechnisch gefügt werden, da innerhalb des PbA nur Einzeller verfügbar sind. Geeignete Geometrien für mehrzellige Stacks sind daher nicht verfügbar und sollen in einem Folgeprojekt entwickelt werden.

Da die Substrate für metallische BPP bekannt und verfügbar sind, werden Versuche zur klebtechnischen Verbindung dieser Substrate in Form unstrukturierter Bleche durchgeführt. Außerdem können auf vorhandenen Substraten von einzelligen metallischen Brennstoffzellen Beschichtungsversuche durchgeführt werden. Abbildung 7 stellt diese tiefgezogenen Substrate der Fa. Gräbener vor.



**Abbildung 7: Metallisches Substrat einer Brennstoffzelle, Fa. Gräbener**

#### 6.1.2.1 Edelstahl 1.4301

Der Edelstahl 1.4301 [V2A, X5CrNi18-10], ist ein typischer, rostfreier Edelstahl und für die Fertigung metallischer Brennstoffzellen grundsätzlich geeignet. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass die aggressiven Betriebsbedingungen von Brennstoffzellen (pH 1) und ein elektrochemisches Potential von bis zu 1,5 V zu einer schnellen Korrosion an diesem Edelstahl führen. Üblicherweise kommen daher zusätzliche Korrosionsschutzschichten an der Oberfläche

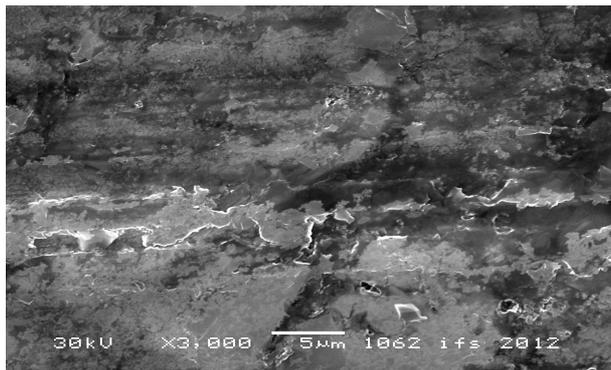
zum Einsatz. Üblich sind hierzu Schichten auf Basis von Gold (Au), Titanitrid (TiN), Graphit (C) und Silicium (Si). Zu berücksichtigen ist, dass diese Schutzschichten eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzen müssen, um einen möglichst verlustfreien Betrieb der Brennstoffzelle zu ermöglichen.

### 6.1.2.2 Edelstahl 1.4404

Edelstahl 1.4404 [V4A, X5CrNiMo17-12-2], besitzt etwas bessere Korrosionseigenschaften als 1.4301, ist aber durch den höheren Anteil an Legierungselementen wie Nickel und Molybdän auch teurer. Auch auf diesem Edelstahl sind Schutzschichten, wie im vorherigen Kapitel 6.1.2.1 beschrieben, zum Korrosionsschutz üblich und notwendig.

## 6.2 Vorbehandlung der BPP

Die Vorbehandlung der Bipolarplatten spielt sowohl bei Compoundplatten als auch bei rostfreiem Edelstahl eine wichtige Rolle. Auf beiden Oberflächen befinden sich gering bzw. schlecht elektrisch leitfähige (Trenn-)Schichten. Abbildung 8 zeigt eine REM-Aufnahme der unbehandelten Compound-Oberfläche, auf der ein sichtbarer Polypropylenfilm die Graphitpartikel bedeckt.

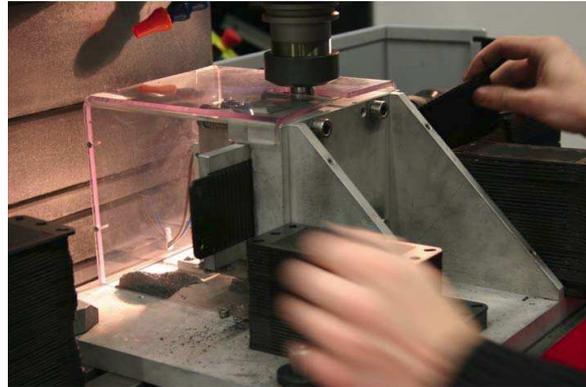


**Abbildung 8: REM-Aufnahme einer unbehandelten Compound-Platte**

Diese durch einen hohen PP-Anteil geprägte Randschicht entsteht während des Spritzgießvorganges. Durch eine geeignete Vorbehandlung wie Fräsen, Laser- oder Plasmabehandlung lassen sich die Randschichten jedoch dauerhaft entfernen, worauf die folgenden Kapitel näher eingehen.

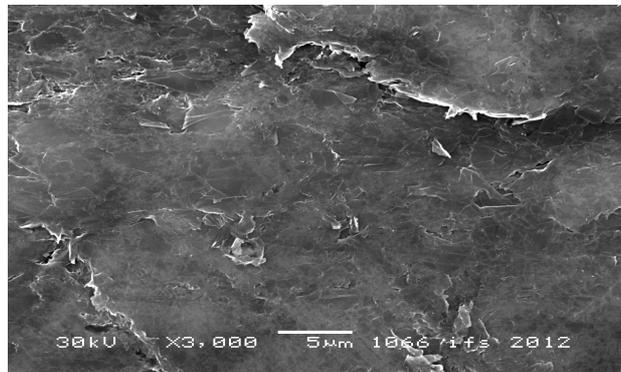
### 6.2.1 Fräsen

Abbildung 9 veranschaulicht die innerhalb des Projektes verwendete Fräse der ZBT GmbH mit montierter Spezialvorrichtung zur Nachbearbeitung von BPHP. Mit dieser Vorrichtung können auch aus minderwertigen BPHP mit Verzug und hohen Dickentoleranzen BPHP mit einer Dickentoleranz von 5 µm erzeugt werden.



**Abbildung 9: Fräse ZBT GmbH**

Das Fräsen der BPHP erzeugt eine wenig strukturierte Oberfläche, wie Abbildung 10 veranschaulicht.



**Abbildung 10: REM-Aufnahme einer gefrästen Compound-Platte**

Nur vereinzelt sind die Graphitpartikel an der Oberfläche zu erkennen. Der Materialabtrag erfolgt demnach bevorzugt entlang der Gitterebenen der Partikel. Nichtsdestotrotz sind die erreichten Widerstände in einem guten Bereich, erfordern jedoch für eine vollflächige Kontaktierung hohe Anpresskräfte in der Stackmontage.

### **6.2.2 Laser**

Die Randschichten werden mittels eines Lasers der Firma CleanLASER GmbH entfernt. Der verwendete 150 Watt Nd:YAG Lasers emittiert Licht mit einer Wellenlänge von 1064 nm im infraroten Bereich.

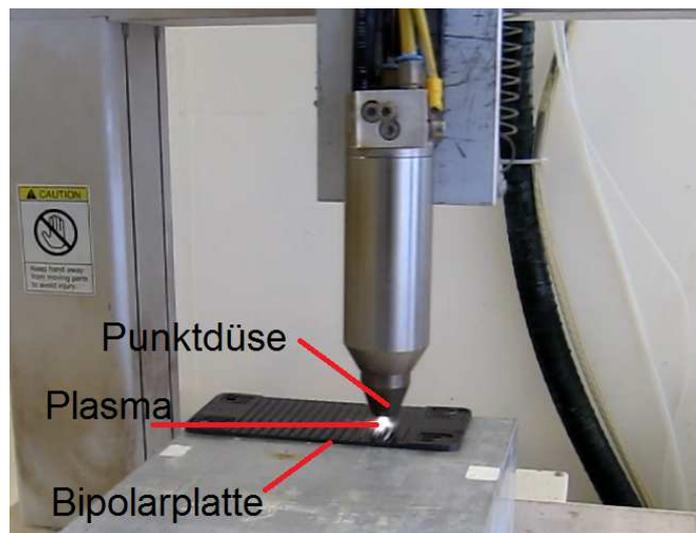


**Abbildung 11: Laseranlage CL600, CleanLaser Herzogenrath**

Das Verfahren zeichnet sich durch niedrige Betriebskosten und umweltfreundliche Anwendbarkeit aus, da keine Reinigungsmittel benötigt werden. Verfügbare Laserleistungen dieser Reinigungslaser liegen im Bereich zwischen 40 und 600 Watt. Die Absorption der Laserleistung erfolgt nur an den Graphitpartikeln, da PP im Bereich von 1064 nm keine zur Anregung geeignete Absorptionsbande aufweist.

### 6.2.3 Plasma

Innerhalb des Projektes wird zur Entfernung der obersten Schicht der Compound-Bipolarplatten eine Plasmaanlage der Firma Plasmatrete eingesetzt. Für hohe Intensitäten zum Abtrag der obersten Schichten der Compound-BPP ist der Einsatz einer Punktdüse notwendig. Abbildung 12 veranschaulicht die verwendete Plasmaanlage.



**Abbildung 12: Openair® Plasmaanlage, Plasmatrete**

Das eingesetzte Atmosphären-Plasma besitzt eine hohe kinetische Energie der erzeugten Ionen, die so in der Lage sind die oberflächlichen Randschichten durch ein thermisches Verdampfen abzutragen. Gleichzeitig erfolgt durch die Gaszusammensetzung der Erdatmosphäre auch eine teilweise Oxidation und Schädigung der Polymerketten, was oftmals zu verbesserten Klebeigenschaften führt.

### 6.3 Applikationstechnik

Innerhalb des Projektes werden zwei grundsätzliche Ansätze verfolgt, um die elektrische Kontaktierung und Gasdichtigkeit der Zellen zu gewährleisten. Einerseits die vollflächige Beschichtung der BPHP unter Aussparung der Kavitäten (Kühl- und Medienkanäle), andererseits die Abbildung der bisherigen Dichtungsstrukturen mittels Dispensertechnik. Die folgenden Kapitel 6.3.1 und 6.3.2 gehen hierauf näher ein.

#### 6.3.1 Dispenser

Dispenser arbeiten nach verschiedenen Förder- und Dosierprinzipien. Für die angestrebte hohe Reproduzierbarkeit der applizierten Klebstoffmenge eignen sich vor allem volumetrische Dosiersysteme. Hierzu zählen Zahnradpumpen und Exzentrerschneckenpumpen. Abbildung 13 veranschaulicht ein solches System der ZBT GmbH.

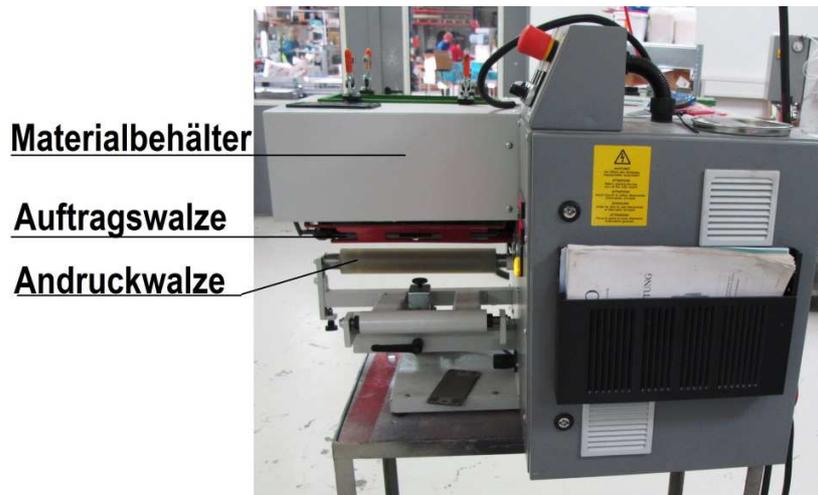


Abbildung 13: Dispenser ZBT GmbH

Zur positionsgenauen Applikation ist außerdem ein präzise arbeitender Roboter notwendig. Abbildung 13 enthält eine solche Lösung in Form eines Portalroboters der Firma Datron. Die ortsgenaue Applikation der Dichtspuren auf den Bipolarplatten mittels Dispenser stellt außerdem vergleichsweise hohe Anforderungen an die Spanntechnik und Plattengeometrie, wogegen die im folgenden Abschnitt beschriebene Walzenapplikation mit vergleichsweise hohen Toleranzen erfolgen kann.

#### 6.3.2 Walzenapplikation

In der Walzenapplikation wird die applizierte Klebstoffmenge vor allem über den Abstand zwischen Andruck- und Beschichtungswalze geregelt. Es erfolgt eine gleichmäßige Beschichtung der gesamten Fläche, die die Beschichtungswalze kontaktiert. Abbildung 14 veranschaulicht die eingesetzte Anlage der Firma Hardo.



**Abbildung 14: Walzenbeschichtung bei Fa. Hardo**

Außer über den Walzenabstand kann die Einstellung der applizierten Klebstoffmenge auch über eine mögliche Strukturierung der Walzen erfolgen. Durch Beheizen der Walzen ist außerdem die Applikation von Hotmeltsklebstoffen möglich. Im Vergleich zur Dispenserbeschichtung zeichnet sich die Walzenbeschichtung durch eine einfache Automatisierbarkeit und hohe Produktionsgeschwindigkeit aus. Da die Anlagenkosten für eine Walzenbeschichtung ebenfalls geringer als bei einer Kombination aus Portalroboter, Dispenser und Spanntechnik sind, wird diese Technik für das Projekt bevorzugt betrachtet.

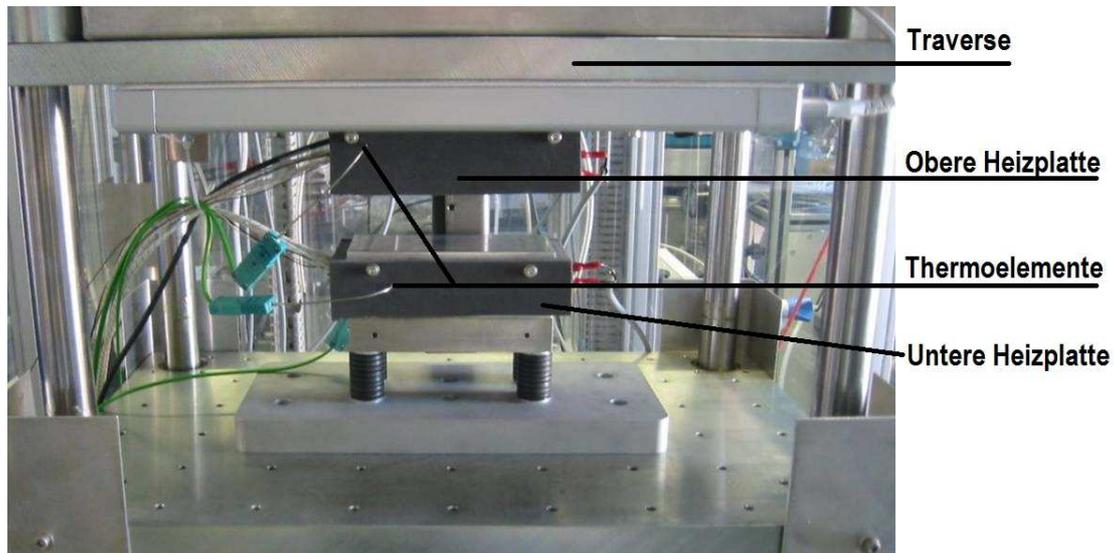
## 6.4 Abbindung

Das Abbinden der Klebstoffe erfolgt, je nach System, durch physikalisches Erstarren beim Abkühlen (Hotmelts) oder durch eine chemische Reaktion (z. B. Epoxide und Silikone). Wegen des hohen Füllgrades und der damit erschwerten Durchmischung sowie der gewünschten Applikationstechnik (Walzenapplikation) wird bei den chemisch reagierenden Systemen eine besonders lange Topfzeit gewünscht, die sich vor allem durch heiß reagierende 1K Systeme erreichen lässt.

Für beide Klebstoffgruppen gilt, dass die Aushärtung bzw. das Erstarren idealerweise unter dem gleichen Anpressdruck (ca. 2 MPa) erfolgt, wie dieser auch unter Betriebsbedingungen in der Brennstoffzelle vorliegt. Damit sind folgende Methoden zur Erwärmung der Substrate denkbar:

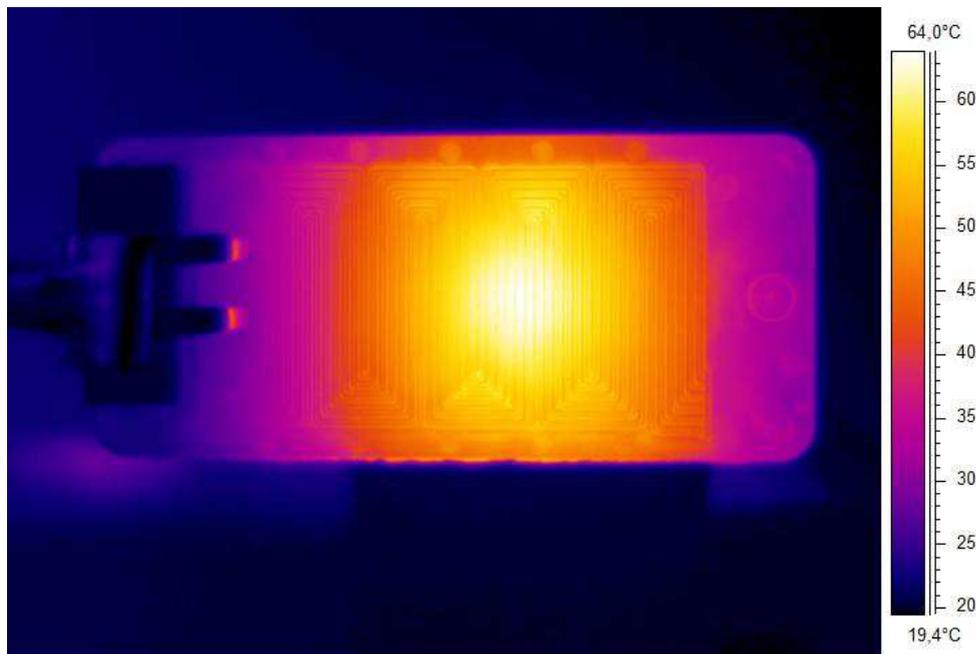
- Induktion
- Konduktion

Strahlung und Konvektion sind hingegen eher ungeeignet, da die Substrate während des Pressvorganges nicht frei zugänglich sind. Vor allem die konduktive Erwärmung in einer Heißpresse mit regelbarem Anpressdruck scheint geeignet, um das Abbinden durchzuführen. Abbildung 15 veranschaulicht die verwendete Heißpresse der ZBT GmbH.



**Abbildung 15: Heißpresse ZBT GmbH**

Eine induktive Erwärmung metallischer und graphitischer BPP ist ebenfalls technisch realisierbar. Abbildung 16 veranschaulicht dies anhand einer Thermographieaufnahme einer induktiv erwärmten, graphitischen BPHP.



**Abbildung 16: Thermographie-Aufnahme einer induktiv erwärmten BPHP, ifs**

Der verwendete Induktor ist in diesem Fall nicht optimal auf die Plattengeometrie angepasst, was zu einer ungleichmäßigen Wärmeverteilung in der BPHP führt. Grundsätzlich ist die Induktion jedoch in der Lage, das Compoundmaterial zu erwärmen. Vorteile der Induktionstechnologie sind vor allem in den möglichen, hohen Heizraten zu sehen. Dies ermöglicht bei einer automatisierten Serienfertigung eine hohe Prozessgeschwindigkeit. Wegen

des vergleichsweise hohen Aufwandes zur Anpassung der Induktor-Geometrie wird der Ansatz der induktiven Erwärmung innerhalb des Projektes jedoch nicht weiter verfolgt.

Die konvektive Erwärmung wird innerhalb des Projektes testweise betrachtet, zeigt jedoch einerseits geringe Heizraten und führt zu schlechteren elektrischen Leitfähigkeiten, da die notwendige Spanntechnik zum Verpressen der Substrate in der konvektiven Erwärmung nicht zur Verfügung steht.

## 6.5 Klebstoffe

Innerhalb des Projektes werden verschiedene kommerziell verfügbare sowie neu entwickelte, elektrisch leitfähige Klebstoffe auf den Zielsubstraten untersucht. Tabelle 1 stellt diese vor.

**Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Klebstoffe**

Hersteller	Name	Basis	Füllstoff / Schichtdicke	Viskosität	Aushärtung	Aushärtedauer
			-/[ $\mu\text{m}$ ]			
3M	9713	Acrylic PSA	Fasern / 76	-	-	-
Biolink	EL10	Acrylic PSA	TiN / 30	-	-	-
DELO	IC VE 19436	1K Epoxy	Ag	Pastös	150	10
Henkel	Ecobond 8500	1K Epoxy	Ag	130000	120	90
Henkel	Ecobond XCS 80091-2	1K Silikon	Ag	40000	140	35
Henkel	ECCOBOND CE3520-3	1K Epoxy	Ni	73000	120	60
ifs	#11	1K Epoxy	C+TiN / 50	Pastös	120	15
Jowat	11_230.06	Hotmelt	TiN / 50	6000	> 105	-
Jowat	12_230.06	Hotmelt	TiN / 50	6000	> 105	-
Jowat	10_238.56	Hotmelt	TiN / 50	10000	> 110	-
Jowat	11_238.56	Hotmelt	CNT + TiN / 50	10000	> 110	-
Jowat	12_238.56	Hotmelt	C + TiN / 50	10000	> 110	-
Jowat	16_238.56	Hotmelt	C + TiN / 50	10000	> 110	-
Jowat	18_238.56	Hotmelt	C + TiN / 50	10000	> 110	-
Lohmann	Duplocoll 286 EC	Acrylic PSA	C / 160	-	-	-
Lohmann	Duplomont 181 EC	Acrylic PSA	C / 25	-	-	-
Lohmann	XP-02219	Acrylic PSA	TiN	-	-	-
PolyTec PT	EC 151 L	2K Epoxy	Ag	4800	150	15
PolyTec PT	EC 272	2K Epoxy	? / 45	12000	150	15

Bei der Auswahl der Klebstoffe wird aus ökonomischen Gründen darauf geachtet, günstige, d.h. nicht silbergefüllte Klebstoffe zu verwenden. Als Alternativen bieten sich vor allem Graphit, Ruß sowie metallische und keramische Füllstoffe an. Näher eingegangen werden soll auf die innerhalb des Projektes am ifs speziell entwickelte Formulierung #11.

### 6.5.1 Klebstoff ifs, #11

Diese Formulierung ist ein Entwicklungsprodukt des ifs. Sie basiert auf einem 1K Epoxidharz, das mit Dicyandiamid (DICY) vernetzt wird und mit Kohlenstoff und TiN gefüllt ist. Tabelle 2 gibt Auskunft über die Zusammensetzung der Formulierung.

Tabelle 2: Zusammensetzung ifs, #11

Hersteller/Lieferant	Produktname	Gewichtsanteil [%]
Momentive / Lange + Ritter GmbH	EPIKOTE™ MGS® RIMR135	59,62
AlzChem AG	Dyhard 100S	2,68
AlzChem AG	Dyhard Mi-FF	1,08
Verschiedene/ZBT GmbH	Ruß/Graphit	28,18
HC-Starck/ABCR	TiN K25	8,40

Das unvernetztes Produkt ist ausreichend lagerstabil über 1-3 Tage bei Raumtemperatur und etwa 3 Monate bei -20 °C. Als Indikator kann vor allem die Viskosität des unvernetztes Klebstoffes angesehen werden. Abbildung 17 gibt Aufschluss über die Eigenschaften des frisch produzierten Klebstoffes anhand der Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate.

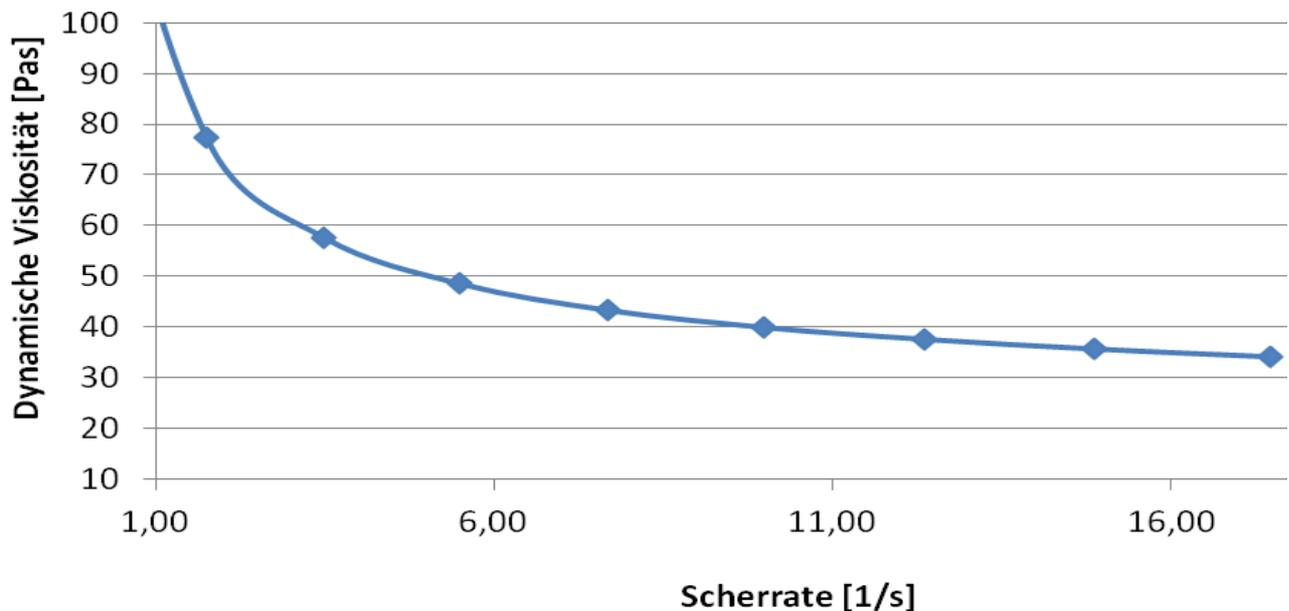


Abbildung 17: Scherratenabhängigkeit der Viskosität von #11

Zu erkennen ist, dass das System deutlich strukturviskoses Verhalten aufweist. Durch den hohen Füllgrad ist es außerdem leicht thixotrop und läuft nicht von den beschichteten Oberflächen ab. Die Aushärtung erfolgt bei einer Objekttemperatur von 120 °C über 15 Minuten.

## 6.6 Prüftechnik

Die folgenden Kapitel gehen näher auf die Methoden ein, die zur Charakterisierung der vorbehandelten und geklebten Bipolarplatten eingesetzt werden.

### 6.6.1 Auslagerung in Brennstoffzellenbetriebsmedium

Auslagerungsversuche stellen vor dem Einsatz der Materialien in Brennstoffzellenstacks sicher, dass aus den verwendeten Substraten und Klebstoffen keine signifikanten Mengen unerwünschter Störstoffe ausgelöst werden, die zu einem Leitfähigkeitsanstieg im Kühlmedium führen und damit Zellkurzschluss und Korrosion verursachen. Des Weiteren sind solche Störstoffe auch unerwünscht, da sie zum Teil die Membran schädigen bzw. die Katalysatorschichten abbauen, was eine niedrigere Leistung und beschleunigte Degradation zur Folge hat.

Die entsprechenden Probekörper werden bei betriebsüblicher Temperatur (NT-PEM: 80 °C) in den relevanten Betriebsmedien gelagert. Für die Kühlseite ist vor allem VE-Wasser (optional mit für den Einsatz in Brennstoffzellen geeignetem Ethylenglykol) als Kühlmedium relevant. Neben der Untersuchung der Proben vor und nach der Auslagerung wird auch eine Messung der Medienleitfähigkeit in regelmäßigen Abständen während der Versuchsdauer durchgeführt. Abbildung 18 veranschaulicht den Versuchsaufbau.

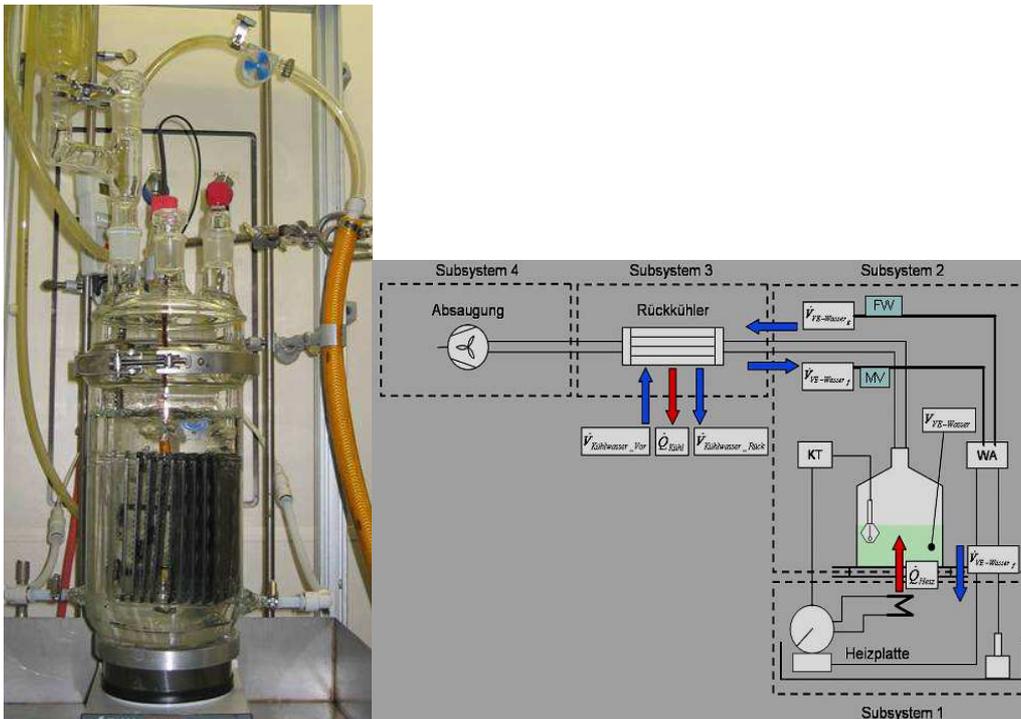


Abbildung 18: Auslagerungsversuche am ZBT

### 6.6.2 Elektrische Leitfähigkeit geklebter BPP

Zur Bewertung der Eignung verschiedener Klebstoffe und Vorbehandlungen werden vor allem Versuche zur Bewertung der elektrischen Leitfähigkeit an geklebten BPP herangezogen. Die Messungen erfolgten Zell-realistisch an einer Prüfvorrichtung des ZBT, Abbildung 19. In diesem Setup wird durch einen äußeren Druck (0,5 - 3 MPa), wobei 2 MPa den Zuständen in der Zelle entsprechen, eine gleichmäßige Kontaktierung der Substrate sichergestellt. Ferner wird die Kontaktierung der 4-Polmessung über die GDL (Gas Diffusion Layer) mit bekannten

Widerständen als auch über spezielle goldbeschichtete Nadeln hergestellt. Die passiv messenden, gefederten und vergoldeten Messspitzen dringen mit definierter Kraft in die Oberfläche ein und ermöglichen somit die Separierung des Durchgangswiderstands in den Bulk- und Kontaktwiderstand.

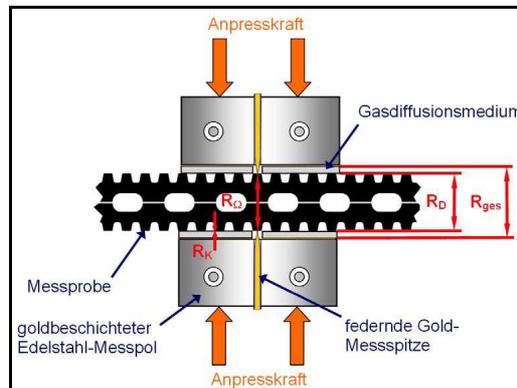


Abbildung 19: Prüfaufbau zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit (ZBT)

### 6.6.3 Gasdiffusion

Wie die elektrischen Widerstände ist auch die Gasdiffusion maßgeblich für die Effizienz und den sicheren Betrieb einer Brennstoffzelle verantwortlich. Aus diesem Grund werden an den verschiedenen Klebstoffen Diffusionsmessungen mit Wasserstoff ( $H_2$ ) durchgeführt. Dazu werden aus den Klebstoffen dünne Plättchen hergestellt und diese einseitig mit Wasserstoff beaufschlagt. Durch eine geeignete Sensorik der Firma Sensistor mit einer Genauigkeit im ppm Bereich können dann die Permeationsraten und die Durchbruchzeit ermittelt werden. Abbildung 20 stellt diese Messtechnik vor.

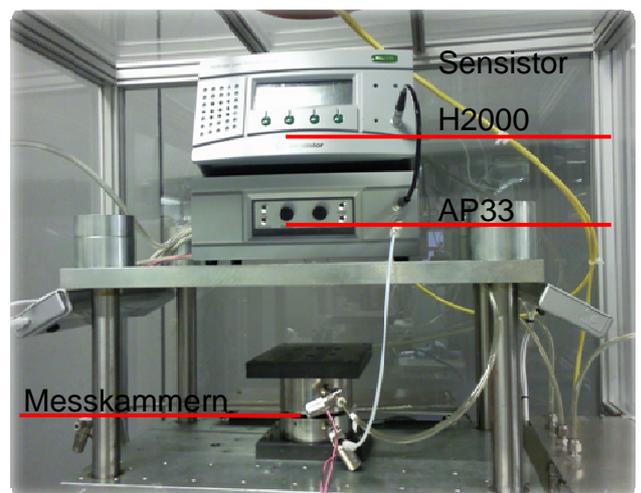
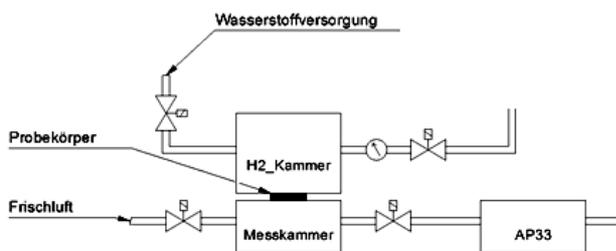


Abbildung 20: Setup für die Bestimmung der Gasdiffusion (ZBT)

Die Auswertung der Messungen erfolgt bevorzugt nach Barrer [1], [2], da dieser Ansatz die Permeationsrate flächen-, partialdruck- und dickenspezifisch wiedergibt.

### 6.6.4 Kontaktwinkelmessungen

Kontaktwinkelmessungen dienen der Bestimmung der Oberflächenenergie von Feststoffen und werden mit einem Goniometer (Abbildung 21) durchgeführt.

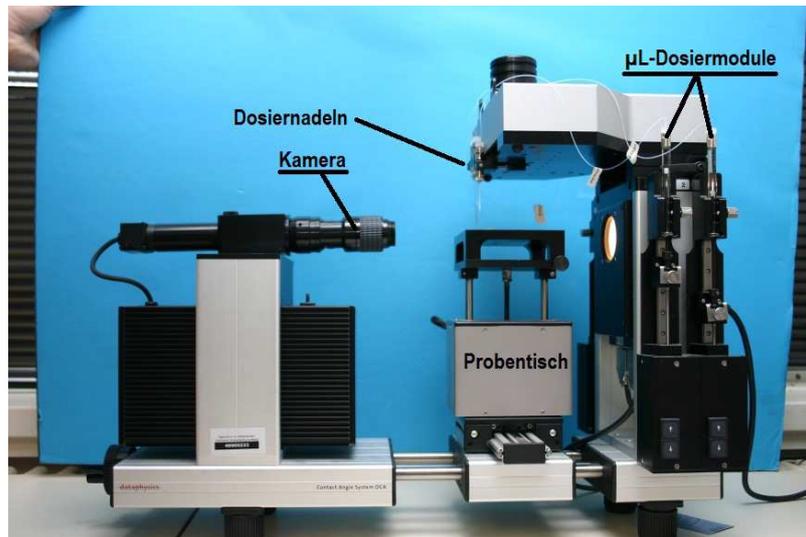


Abbildung 21: Goniometer OCA 30, Fa. Dataphysics, ifs

Zur thermodynamischen Beschreibung der Klebstoff- und Oberflächeneigenschaften kommen vorzugsweise Kontaktwinkelmessungen unter Verwendung der Methode des liegenden Tropfens, Abbildung 22, sowie verschiedene mathematische Modelle zum Einsatz.

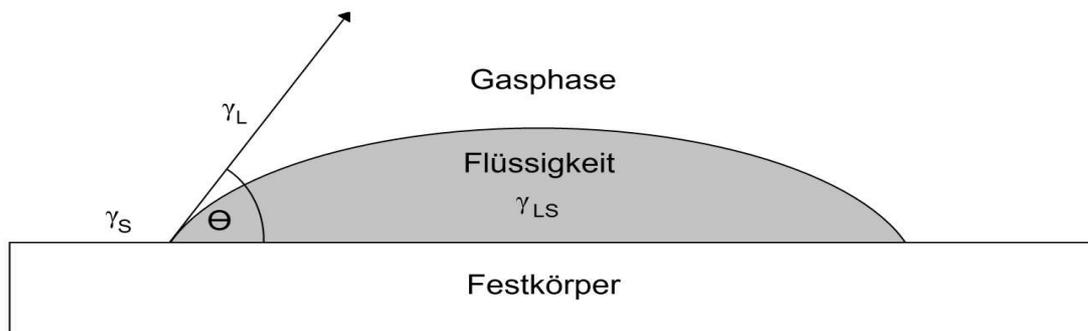


Abbildung 22: Methode des liegenden Tropfens

Nach dem Auftropfen einer Testflüssigkeit bildet sich an der Phasengrenze zwischen Gas, Flüssigkeit und Feststoff ein thermodynamisches Gleichgewicht aus, das durch den Kontaktwinkel charakterisiert werden kann. Die Young-Gleichung [59] (Formel 6-1) beschreibt diesen Zusammenhang.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L}$$

Formel 6-1

$\theta$ : Kontaktwinkel [°]

$\gamma_L$ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit [mN/m]

$\gamma_S$ : Oberflächenenergie des Festkörpers [mN/m]

$\gamma_{LS}$ : Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper [mN/m]

Auf Basis dieser thermodynamischen Betrachtung lassen sich Rückschlüsse über die Klebeignung der untersuchten Materialien ziehen. Verschiedene Wissenschaftler haben hierzu in der Vergangenheit eine Reihe thermodynamischer Modelle entwickelt, die alle darauf abzielen, optimale Kombinationen aus Klebstoff und Substrat zu ermitteln.

Im Rahmen dieser Arbeit kommen Betrachtungen anhand des Modells nach OWRK [2] und die darauf aufbauende Auswertung der Firma Dataphysics [3], [4] zum Einsatz.

### 6.6.5 $\mu$ CT – Mikrofokus Computertomographie

Bei der  $\mu$ CT handelt es sich um ein besonders hochauflösendes Röntgengerät der Firma GE (General Electric) mit der Fähigkeit, dreidimensionale Bilder zu erstellen. Abbildung 23 zeigt das Messgerät.

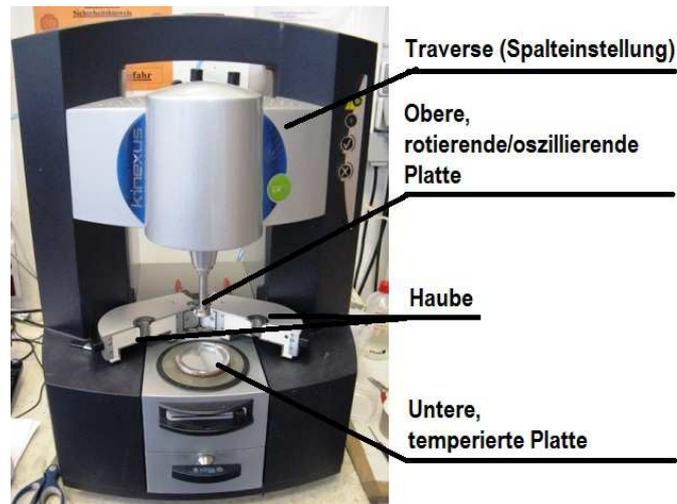


Abbildung 23: v|tome|x  $\mu$ CT am ifs

Innerhalb des Projektes werden anhand von  $\mu$ CT-Aufnahmen Eindrücke über die Qualität der applizierten Klebstoffschichten gewonnen. Vor allem silbergefüllte Klebstoffe lassen sich aufgrund des im Vergleich zum Kohlenstoff der BPP hohen Absorptionskoeffizienten sehr gut zwischen den gefügten BPHP erkennen.

### 6.6.6 Rheologie

Die Rheologie dient der Beschreibung der elastischen und viskosen Eigenschaften von Materie. Innerhalb des Projektes dient der Einsatz eines Rheometers dazu, die Applikationsmöglichkeiten eines flüssigen Klebstoffes über seine Viskosität zu beschreiben. Zum Einsatz kam im Rahmen dieser Arbeit ein Kegel-Platte (20 mm) Rheometer der Fa. Malvern, Abbildung 24.



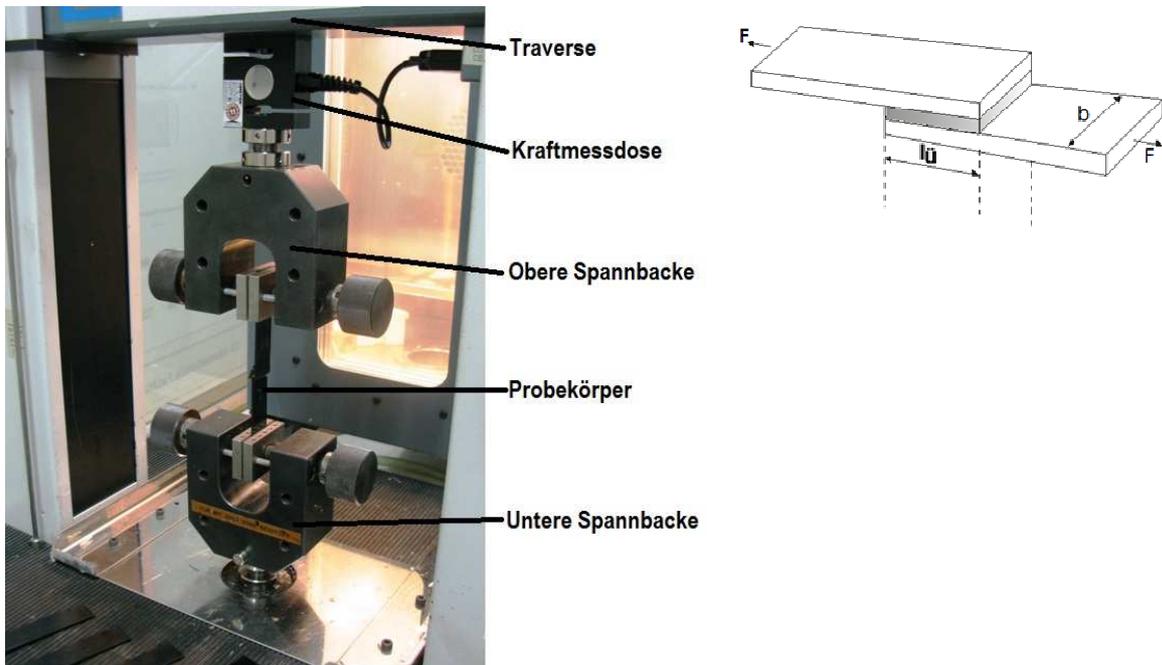
**Abbildung 24: Rheometer Malvern Kinexus, ifs**

Bestimmungen der Verarbeitungviskosität erfolgen idealerweise rotierend bei Scherraten, welche sich an die angestrebte Applikationstechnik anlehnen. Die Temperatur während der Messung muss sich ebenfalls an der gewünschten Applikationstemperatur orientieren.

### 6.6.7 Zugscherversuche

Zugscherversuche nach DIN EN 1465 [148] können als Kenngröße zur vergleichenden Bewertung der adhäsiven und kohäsiven Eigenschaften einer Klebverbindung herangezogen werden.

Zugscherversuche versuchen einen idealisierten Belastungsfall für Klebungen darzustellen. Bei einer angenommenen, rein scherenden Belastung in der Klebfuge kommt es zu einer optimalen Spannungsverteilung im Klebstoff. Die unter dieser Annahme ermittelten Festigkeiten geben die maximal ertragbare Kraft für eine Klebstoff-Substrat-Kombination wieder. In der Realität sind die Fügeteile jedoch nicht ideal steif und deformieren sich unter dem Einfluss der äußeren Krafteinwirkung, was zu überlagerten Zug- und Schubspannungen und damit Spannungsspitzen im Randbereich führt. Ausgehend von diesen Spannungsspitzen erfolgt das Versagen der Klebung. Der ermittelte Kennwert stellt daher in der Realität nur den Mittelwert aus Randspannung und mittlerer Spannung dar. Versuche zur Bestimmung der Zugscherfestigkeit werden mit der in Abbildung 25 dargestellten Universal-Zugprüfmaschine EZ20 (Fa. Lloyd) durchgeführt.



**Abbildung 25: Aufbau einer Zugscherprüfung**

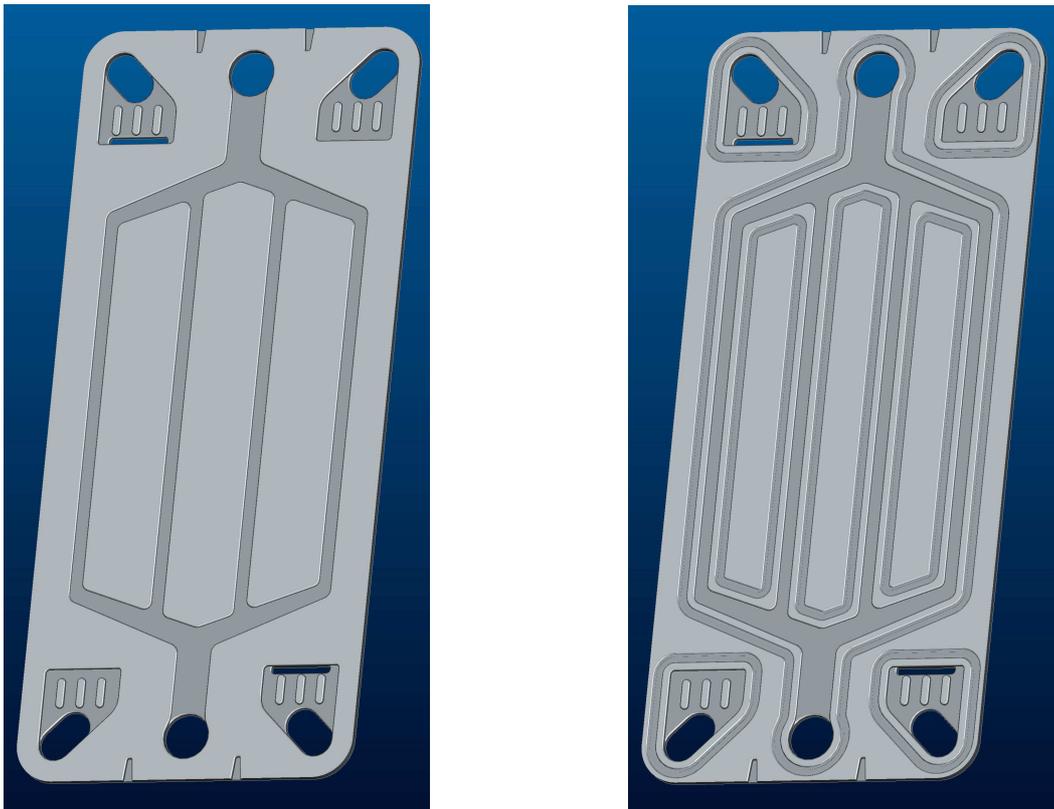
Gemäß Norm wird mit einer Überlappungsfläche von  $l_{\ddot{u}} = 12,5 \cdot b = 25 \text{ mm}$  geprüft. Je Klebstoff und Substratkombination werden fünf Probekörper hergestellt und geprüft. Verwendet wird eine Kraftmessdose mit 5 kN mit 0,5 % Toleranz bezogen auf den Messbereich.

Die Prüfungsgeschwindigkeit wird so gewählt, dass die Prüfung innerhalb von  $60 \pm 20$  Sekunden abgeschlossen ist. Für die meisten Strukturklebstoffe entspricht dies einer Prüfungsgeschwindigkeit von 1 mm/min. Haftklebstoffe und Klebstoffe mit hoher Bruchdehnung wie z.B. viele Silikone, müssen mit einer höheren Geschwindigkeit von ca. 10 mm/min geprüft werden.

## 7 Ergebnisse

### 7.1 Konstruktion klebgeeigneter Bipolarplatten

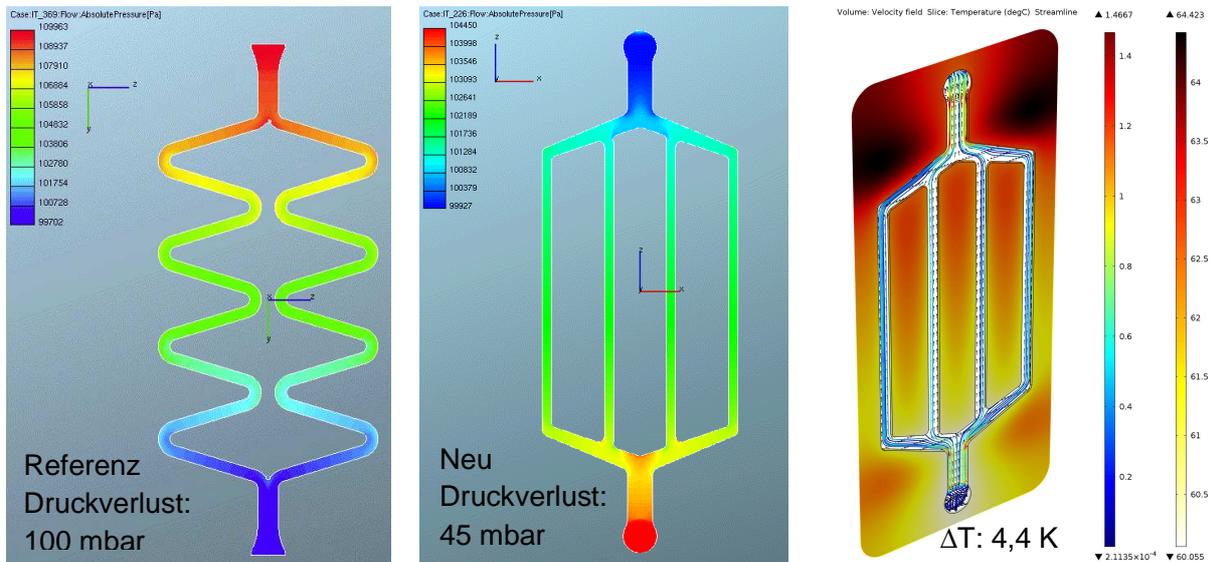
Sowohl die übliche Geometrie der wassergekühlten, als auch der luftgekühlten BPP der ZBT-GmbH eignet sich konstruktiv nur schlecht für die Verwendung von Klebefüge- und Dichtverfahren. Die Ursache liegt vor allem in der geringen zur Verfügung stehenden Klebfläche. Aus diesem Grunde werden zwei alternative Layouts für flüssiggekühlte BPPs entwickelt. Abbildung 26 veranschaulicht diese neuen Layouts.



**Abbildung 26: Modifizierte Geometrie flüssigkeitsgekühlter Bipolarplatten für die klebtechnische Montage**

Die linke in Abbildung 26 gezeigte Geometrie ist für eine vollflächige Klebstoffbeschichtung, z. B. mittels Walzenapplikation entwickelt worden. Hierbei wird die Kühlstruktur vereinfacht, das gesamte Design auf das Nötigste reduziert und somit eine maximale Dichtstrecke sowie eine großflächige Kontaktfläche geschaffen. Die im rechten Bild dargestellte Geometrie hingegen stellt mit Überlaufnuten sicher, dass ein lokal applizierter Klebstoff die Medienkanäle nicht verstopfen kann.

Die aus vier parallel verlaufenden Kanälen bestehende Kühlstruktur wird fluid- und thermodynamisch mit Software der Firma ESI Software Germany GmbH optimiert. Als Referenz dient die alte Kühlstruktur mit 2 sich schlängelnden Kanälen. Abbildung 27 stellt die Druckverluste der neuen Kühlstruktur gegenüber der Referenz dar, sowie eine berechnete Temperaturverteilung auf der BPP im betriebsrealistischem Zustand.



**Abbildung 27: Druckverluste der Kühlstruktur bei der ursprünglichen Geometrie (Referenz) und neu entwickelter Geometrie, sowie die Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturverteilung auf der Bipolarplatte**

Der Druckverlust wird bei gleichmäßiger Durchströmung aller vier Kanäle von 100 auf 45 mbar gesenkt. Dies hat den Vorteil, dass kleinere und somit kostengünstigere und verbrauchsärmere Pumpen eingesetzt werden können. Bei vielen parallelgeschalteten Zellen können hierdurch jedoch Probleme mit der Gleichverteilung auftreten. Dies ist durch nachträgliches Einbringen von Düsen in die Form bzw. weiteres Abfräsen der BPP zu lösen. Die Temperaturverteilung auf der BPP liegt mit einer maximalen Temperaturdifferenz von 4,4 K gegenüber 3,4 K bei der Referenz in einem akzeptablen Bereich.

Zur spritzgießtechnischen Umsetzung wird ein vorhandenes Formeinsatzpaket überarbeitet (Abbildung 28) und in ein Zweikavitätenwerkzeug integriert.



**Abbildung 28: Überarbeitetes Formeinsatzpaket einzeln (links) und montiert (rechts) im Zweikavitäten-Spritzgießwerkzeug**

## 7.2 Spritzgießen von Bipolarplatten

Zunächst werden für die Durchführung eines grundlegenden Klebstoffscreenings, insbesondere für Widerstandsmessungen und Zugscherversuche, Sonder-Bipolarplatten spritzgegossen. Diese sind einseitig unstrukturiert, um sie an dieser Seite miteinander kleben zu können. Des Weiteren werden luftgekühlte wie auch flüssiggekühlte Bipolarplatten mit den etablierten Formen hergestellt, um diese bereits frühzeitig für Klebversuche, Charakterisierungen und Stackbetrieb nutzen zu können.

Die Versuche mit den projektspezifisch überarbeiteten Formeinsätzen gestalteten sich zunächst schwierig, weil die vorgesehene KraussMaffei Spritzgießmaschine KM 500 wegen einer Revision nicht zur Verfügung steht. Ausgewichen wird auf die kleinere Spritzgießmaschine KM 300 mit geringerer Schließkraft (3000 kN statt 5000 kN), einem Wasser- anstatt eines Öltemperierers sowie ohne robotisches Entnahmesystem. Bei dem Einsatz im 2-Kavitätenmodus bleibt der Spritzling auf der Düsen- anstatt auf der Auswerferseite hängen, darüber hinaus entstehen Haarrisse an Bindenahtpositionen sowie zusätzliche Risse und Ausbrüche beim Entformen (Abbildung 29).



**Abbildung 29: Risse, Ausbrüche und Haftung auf falscher Seite bei 1. Spritzgießtests**

Gutteile im 2-Kavitätenmodus, wie Abbildung 30 zeigt, sind nach zahlreichen Tests die Ausnahme. Als Ursache für die Probleme sind mehrere Aspekte denkbar. Zu einen kann der Einsatz des Wassertemperierers mit einer maximal möglichen Temperatur von 90 °C dazu führen, dass die Formmasse sehr viel schneller erstarrt als bei Einsatz eines trägeren Öl-Systems bei ggfs. höherer Temperatur. Dies kann die (Haar-) Risse hervorrufen. Die teilweise vorhandenen Ausbrüche legen die Vermutung nahe, dass die Haftung an den Formeinsätzen zu groß ist, z. B. durch Hinterschnitte, Grate oder zu geringe Entformungsschrägen. Bis zum Abschluss des Projektes kann diese Problematik auch durch Polieren der Formeinsätze nicht vollständig gelöst werden.



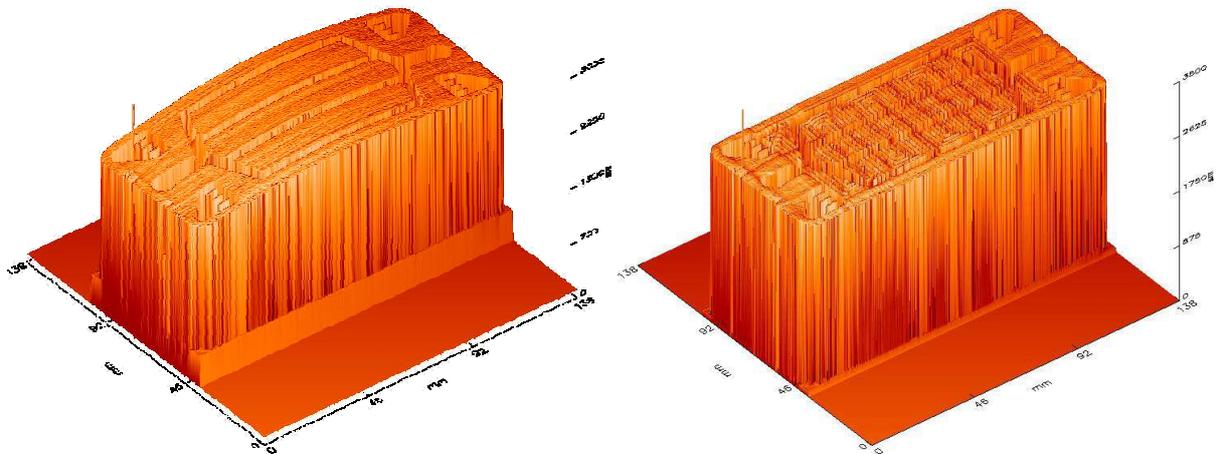
**Abbildung 30: Spritzgegossene Bipolarplatten im 2-Kavitätenmodus mit Anguss**

Um dennoch verwendbare BPP zu produzieren wird das Werkzeug durch einen anderen Angusseinsatz auf den 1-Kavitätenmodus umgerüstet und ein geringfügig fließfähigeres Material mit besseren Bindenahteigenschaften eingesetzt. Die Füllbarkeit erwies sich auch hier als gut bei verhältnismäßig geringen Einspritzdrücken von ca. 2200 bar. Dies entspricht Standardmaschinenniveau gegenüber den sonst üblicherweise benötigten 3000 bar und mehr. Allerdings muss die Zykluszeit zur Produktion von Gutteilen auf nur 14 Sekunden reduziert werden. Bei zu langer Kühlzeit ist die Gefahr von Rissbildungen zu groß, was höchst wahrscheinlich auf den Einsatz des Wassertemperierers zurückzuführen ist. Obwohl nur die kleinere Anlage zur Verfügung stand, können für den Einsatz im Projekt mehrere hundert BPHP hergestellt werden (Abbildung 31).



**Abbildung 31: Spritzgegossene, projektspezifische Bipolarplatten**

Aufgrund der geringen Kühlzeit und der maximal eingestellten Temperatur des Wassertemperierers bestand keine Möglichkeit, Verzugseigenschaften z. B. durch Variation der Temperierung positiv zu beeinflussen. Abbildung 32 links zeigt den Verzug der BPP im Bereich einiger Zehntel Millimeter. Da der Verzug einen stetigen Verlauf aufweist, stellt die weitere Bearbeitung durch Fräsen und Kleben kein Problem dar, wie bereits vorhergehende Versuche mit verzogenen flüssiggekühlten BPP gezeigt haben. Abbildung 32 rechts zeigt die Dicke der BPP, die eine Standardabweichung unter 10  $\mu\text{m}$  aufweist, was eine ideale Voraussetzung für die nachfolgende Klebung ist.



**Abbildung 32: 3D Darstellung von Topographie (unbearbeitet) und Dicke (gefräst) der spritzgegossenen BPP, vermessen mit FRT Micro Prof TTV**

## 7.3 Vorbehandlung

Fräsen als Stand der Technik der Bipolarplatten wird in Kapitel 6.2.1 beschrieben. Auf die alternativen Techniken, die Laser und Plasma-Behandlung, gehen die folgenden Kapitel näher ein. Dabei werden die für die Brennstoffzellen relevanten Eigenschaften, soweit erforderlich, beschrieben.

### 7.3.1 Laser

Der verwendete IR-Diodenlaser (1064 nm) trägt nur eine vergleichsweise geringe Energie in die Substrate ein und erlaubt es, selektiv die obersten Schichten abzutragen. Dies ist vor allem hinsichtlich der Klebbarkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von Interesse. Späne oder anderer Materialabtrag, der die Substrate verschmutzen kann, entstehen ebenfalls nicht.

#### 7.3.1.1 Laserbehandlung von Compoundmaterial

Beim Einsatz eines Lasers werden die Randschichten durch kurze, hochenergetische Pulse elektromagnetischer Strahlung verdampft. Die entstehenden Gase sind durch eine Absaugung über dem Substrat leicht zu entfernen.

Die Behandlung einer Bipolarplatte mittels Laser funktioniert aufgrund des hohen Füllgrades mit Ruß und Graphit sehr gut. Polypropylen alleine lässt sich mittels IR-Laser nicht bzw. nur sehr schlecht erwärmen, da der Laser nicht in das Material einkoppelt. Der Laserabtrag der Randschicht erfolgt daher von der Oberfläche der Füllstoffe her ausgehend. Abbildung 33 veranschaulicht die Durchführung einer solchen Laserstrahlreinigung mittels eines CL400 Lasers (Nd-YAG, 400 Watt Leistung) der Fa. CleanLaser GmbH (Herzogenrath).

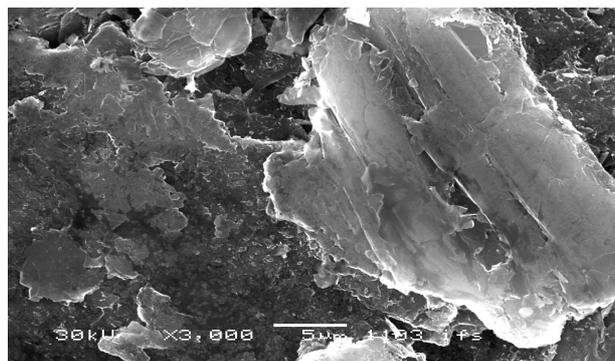
Deutlich zu erkennen ist das Leuchten der abgetragenen Gase und Partikel im Laserstrahl.



**Abbildung 33: Laserbehandlung einer Bipolarplatte**

Bei Einsatz des leistungsstarken Lasers mit 600 Watt (CL600) beträgt die benötigte Bearbeitungszeit für ein einfaches Abrastern der Oberfläche nur etwa 3 Sekunden. Es ist daher denkbar, die Methode der Topographiemessung mittels FRT Micro Prof TTV mit dem Laser zu koppeln und selektiv topographische Schwankungen abzutragen. Mit dieser Technik ließe sich auch eine hohe Qualität hinsichtlich der Topographie erzielen, was vor allem bei nicht spannbaren bzw. fräsbaren Oberflächen einen entscheidenden Vorteil bieten kann.

In der anschließend aufgenommenen REM-Aufnahme ist deutlich zu erkennen, dass einzelne Graphit-Plättchen an der Oberfläche frei liegen. Dies ist für eine gute elektrische Kontaktierung eine gute Voraussetzung.

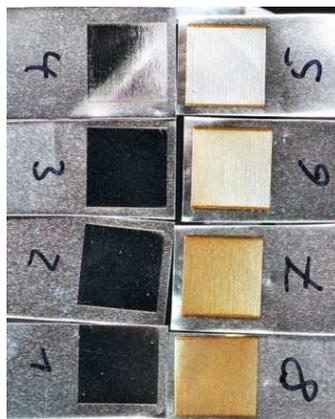


**Abbildung 34: Laserbehandelte Compound-Platte**

Für die mechanische Kontaktierung auf diesen Substraten stellt sich jedoch die Frage nach der Qualität der Anbindung der Partikel am Grundmaterial. Sollte z. B. durch die eingebrachte thermische Energie eine Schädigung der tieferen Schichten, vor allem im Bindemittel, erfolgen und einzelne Graphitpartikel nur locker auf der Oberfläche aufliegen, wäre die adhäsive Anbindung des Klebstoffes nur so stark wie die Anbindung der losen Partikel an die Oberfläche.

### 7.3.1.2 Laserbehandlung von Edelstahl 1.4404

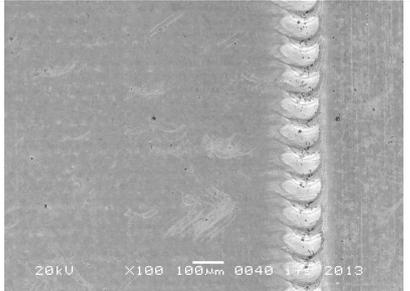
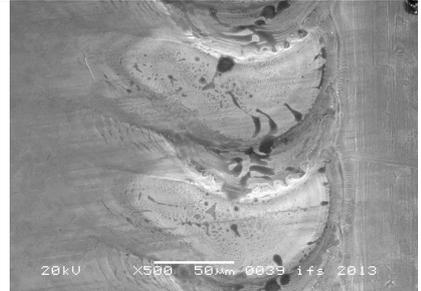
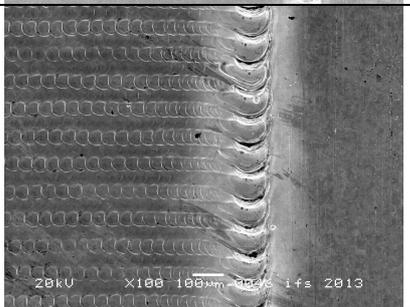
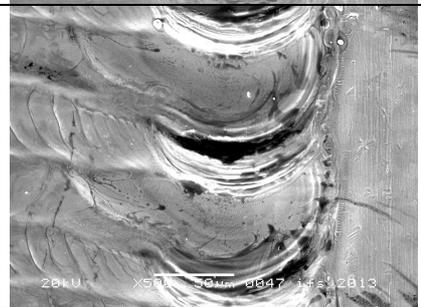
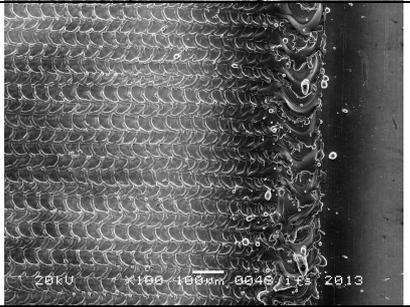
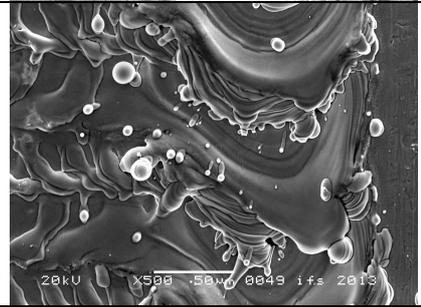
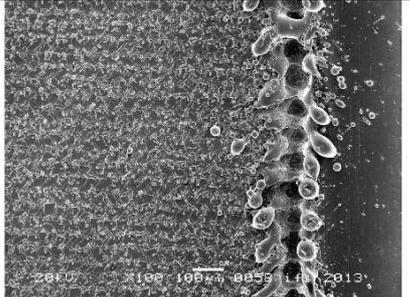
Die Reinigung von Edelstahl 1.4404 ist bei der CleanLaser GmbH ein häufig wiederkehrendes Thema. Die Reflektion des Laserstrahles am Grundmaterial ermöglicht es sehr definierte Oberflächen, auch nach starker Verschmutzung zu erzeugen. Versuche der Vergangenheit zeigten ein teilweise deutlich verbessertes Korrosionsverhalten im Vergleich zu nicht entsprechend behandelten Oberflächen. Eine Ursache ist der definierte Aufbau von Chromoxidschichten an der Oberfläche durch die Einwirkung der Laserstrahlung. Gleichzeitig ist jedoch zu berücksichtigen, dass durch diese Korrosionsschutzschichten auch eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit möglich ist, die für den Einsatz in Brennstoffzellen nicht erwünscht ist. Versuche unter Variation der Laserparameter sollen hierüber Aufschluss geben. Dabei wird mit einer geringen Intensität begonnen (P1) und bis zu einer sehr hohen Leistung (P8) gesteigert. Abbildung 35 veranschaulicht die erzielten Ergebnisse makroskopisch anhand der Anlauffarben bei steigender Intensität.



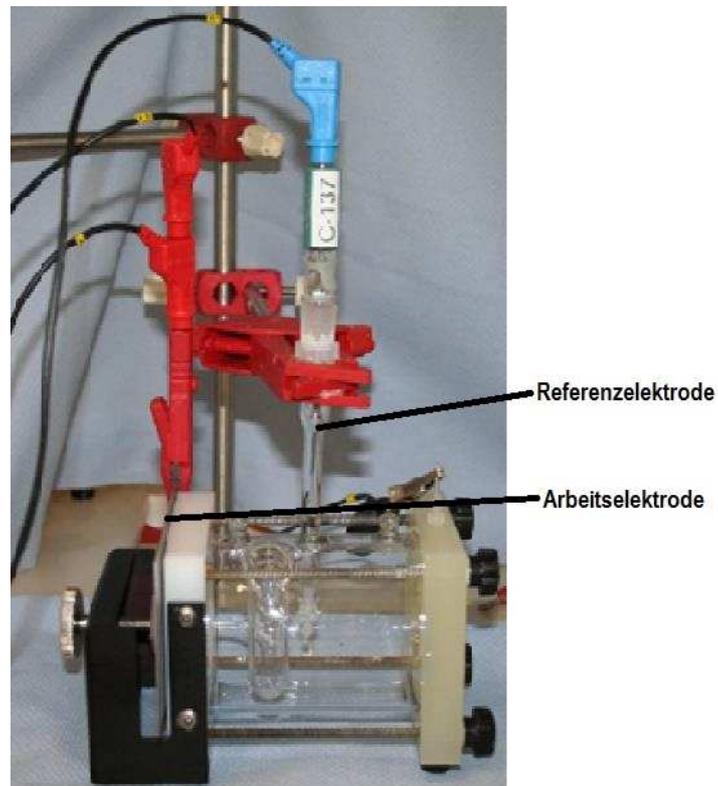
**Abbildung 35: Laseraktivierung auf Edelstahl 1.4404**

Zur besseren Bewertung der Oberfläche werden außerdem REM-Aufnahmen angefertigt. Tabelle 3 stellt die Ergebnisse dar.

**Tabelle 3: Ergebnisse der Laservorbehandlung auf Edelstahl 1.4404**

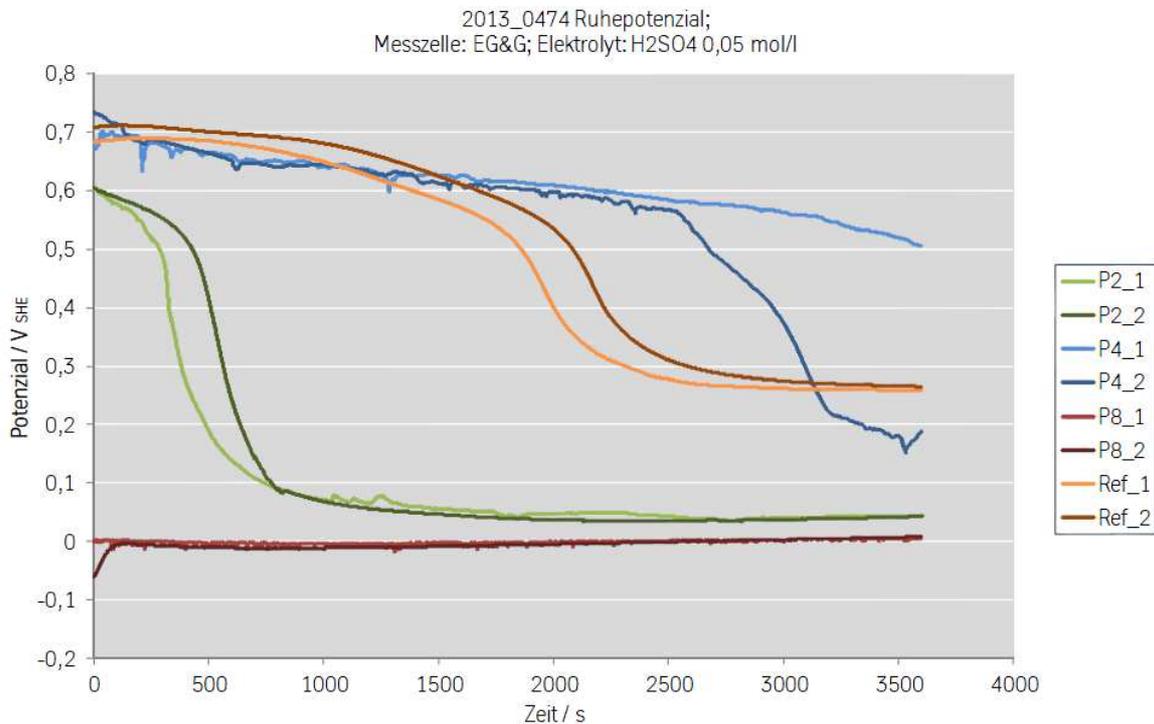
Beschreibung des Parameters	Vergrößerung X100	Vergrößerung X500
<p>P1 Kaum Veränderungen der Oberfläche, nur im Wendebereich des Lasers leichte Umschmelzungen</p>		
<p>P4 Rauheit auch im Arbeitsbereich, keine sichtbaren Anlauffarben</p>		
<p>P5 Rauheit auch im Arbeitsbereich, erste Zeichen von Anlauffarben</p>		
<p>P8 Vollkommen umgeschmolzene Oberfläche und starke Anlauffarben</p>		

An den laserbehandelten Proben sowie einer unbehandelten Referenz wurde durch Thyssen Krupp eine Messung der Ruhe- (Abbildung 37) und Stromdichte-Potentialkurven (Abbildung 38) zur Bewertung der Korrosionseigenschaften durchgeführt. Dazu wird der in Abbildung 36 gezeigte Prüfaufbau genutzt.



**Abbildung 36: Aufbau zur Messung von Ruhe- und Stromdichte-Potential, mit freundlicher Genehmigung von Thyssen Krupp**

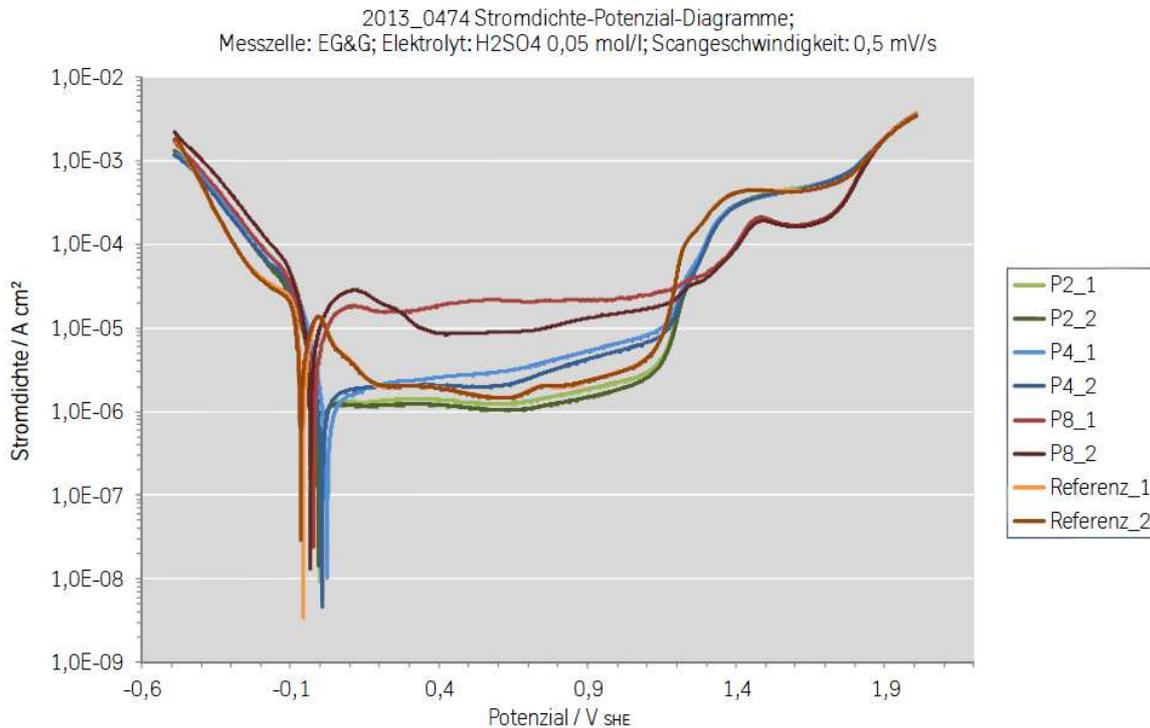
Zu Beginn werden Messungen des Ruhepotentials durchgeführt. Dies dient vor allem der Einstellung eines elektrochemischen Gleichgewichtes vor der Messung der Stromdichte-Potentialkurven. Bereits bei diesen Messungen zeigen sich jedoch leichte Unterschiede zwischen den behandelten und den unbehandelten Qualitäten, Abbildung 37.



**Abbildung 37: Ruhepotentialkurve von Edelstahl 1.4404, mit freundlicher Genehmigung von Thyssen Krupp**

Die Proben, mit Ausnahme von Parameter 8, zeigen eine Drift des Ruhepotentials von bis zu 650 mV, womit die Triebkraft zur Korrosion an dieser Probe 8 am stärksten ist. Die Ruhepotentiale der mit Parameter 4 behandelten Probe und die Referenz entsprechen sich weitgehend. Die Probe mit der Behandlung mit Parameter 2 weist hingegen, aufgrund der Passivstromdichte, ein günstigeres Korrosionsverhalten auf.

Im Anschluss an die Messungen der Ruhepotentiale werden Stromdichte-Potentialkurven aufgenommen. Abbildung 38 veranschaulicht die Messergebnisse.

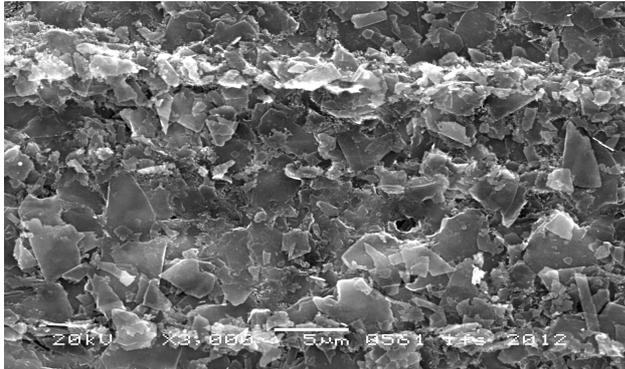


**Abbildung 38: Stromdichte-Potenzialmessung mittels EG&G-Messzelle, mit freundlicher Genehmigung von Thyssen Krupp**

Es ist zu erkennen, dass sich für den Laserparameter 8 wesentlich höhere Ströme als für die Referenz einstellen, was eine deutlich schnellere Korrosion bedeutet. Parameter 4 zeigt nahezu unveränderte Eigenschaften zur unbehandelten Referenz. Im Gegensatz dazu ist eine leichte Verbesserung der Stromdichte bei Parameter 2 feststellbar. Dieser Parameter mit nur geringem Energieeintrag besitzt demnach bessere Korrosionsschutzeigenschaften als Parameter 8 bzw. die nicht behandelte Probe. Die Theorie des definierten Aufbaus einer geschlossenen Oxidschicht kann damit als bestätigt angesehen werden.

### 7.3.2 Plasma

Innerhalb des Projektes werden Plasmabehandlungen nur auf den Compoundmaterialien eingesetzt. Die Reinigung wird mittels einer intensiven Punkt-Plasmadüse der Fa. Plasmatrete GmbH (Steinhagen) durchgeführt. Auch für diese Aktivierung wird im Anschluss an die Reinigung eine REM Aufnahme erstellt. Die resultierenden Strukturen, ebenfalls geprägt von Graphitplättchen, sind im Vergleich zur Laserbehandlung deutlich feiner ausgeprägt (Abbildung 39).



**Abbildung 39: Plasmabehandelte Compound-Platte**

Es ist bekannt, dass derartig feine Oberflächenstrukturen einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften von Klebungen aufweisen, worauf im Folgenden näher eingegangen werden soll.

## 7.4 Zusammenfassung Aktivierung

Zur Bewertung der Klebbarkeit graphitischer BPP können Kontaktwinkelmessungen und angeschlossene mathematische Betrachtungen nach OWRK durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Tabelle 4 vorgestellt.

**Tabelle 4: Kontaktwinkelmessungen**

	Summe [mN/m]	Dispers [mN/m]	Polar [mN/m]	Korr.-Koeff. [-]
unbehandelt	24,4	24,4	0,0	0,97
gefräst	40,8	40,8	0,0	1,00
Plasma	69,2	34,8	34,4	0,88
Laser	>74, <105mN/m			

Die Aktivierung mittels Laser führt demnach zu den höchsten Oberflächenspannungen, die so hoch sind, dass auch Wasser als Testflüssigkeit spreitet. Dieser Effekt kann durch die Struktur der Oberfläche begründet sein. Damit ist eine genaue Beschreibung der Oberflächenspannung nicht mehr möglich, weshalb der Wert nur mittels Testtinte auf den Bereich zwischen 74 und 105 mN/m eingegrenzt werden kann. Daraus resultiert nicht zwangsläufig eine besonders gute Klebbarkeit, es muss vielmehr davon ausgegangen werden, dass eine Vielzahl verschiedener Klebstoffe auf derartig hochenergetischen Substraten reduzierte Adhäsionskräfte aufbauen.

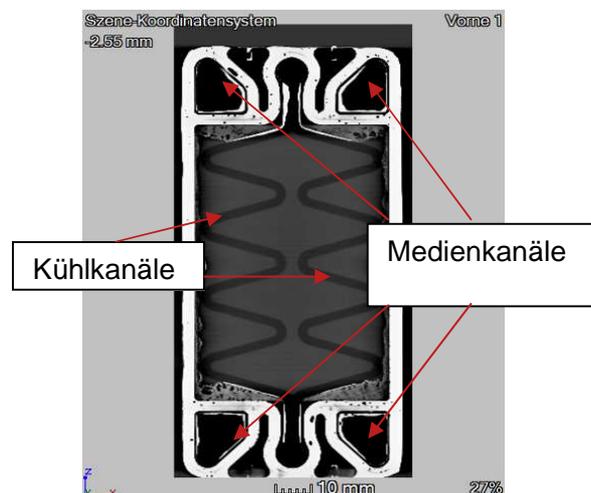
## 7.5 Applikation

Die Applikation der elektrisch leitfähigen Klebstoffe auf die Substrate nimmt eine wichtige Rolle bei der Fertigung von Brennstoffzellen ein. Einerseits muss ausreichend Klebstoff appliziert werden, um eine sichere Dichtwirkung an den Medienkanälen zu gewährleisten, andererseits soll die elektrische Leitfähigkeit maximiert werden und dabei sichergestellt werden, dass die Medienkanäle nicht verstopfen. Auch eine leichte Veränderung des Querschnittes der Medien- und Kühlkanäle kann durch ein verändertes Verhalten bei der Versorgung mit Kühl- und Betriebsmedien zu negativen Effekten für die Betriebseigenschaften führen. Ferner sind elektrisch leitfähige Klebstoffe wegen der eingesetzten Füllstoffe zumeist teuer, weshalb nur möglichst geringe Mengen zum Einsatz gelangen sollten.

Die Applikationstechnik sollte daher in der Lage sein, den Klebstoff mit hoher Mengen- und Ortsgenauigkeit zu applizieren. Grundsätzlich werden innerhalb des Projektes zwei Techniken untersucht, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

### 7.5.1 Dispenser

Die Applikation mittels Dispenser erlaubt es, eine Dichtspur in Analogie zur bislang eingesetzten Silikon- bzw. FKM Dichtung aufzubringen. Idealerweise kommt hierzu ein Roboter zum Einsatz, der die Geometrie der Zelle mit reproduzierbarer Genauigkeit abfährt und den Klebstoff durch eine kleine Düse appliziert. Für erste Versuche zum Konzept werden silbergefüllte Klebstoffe auf die Geometrie manuell appliziert. Abbildung 40 veranschaulicht anhand einer  $\mu$ CT-Aufnahme das Ergebnis.



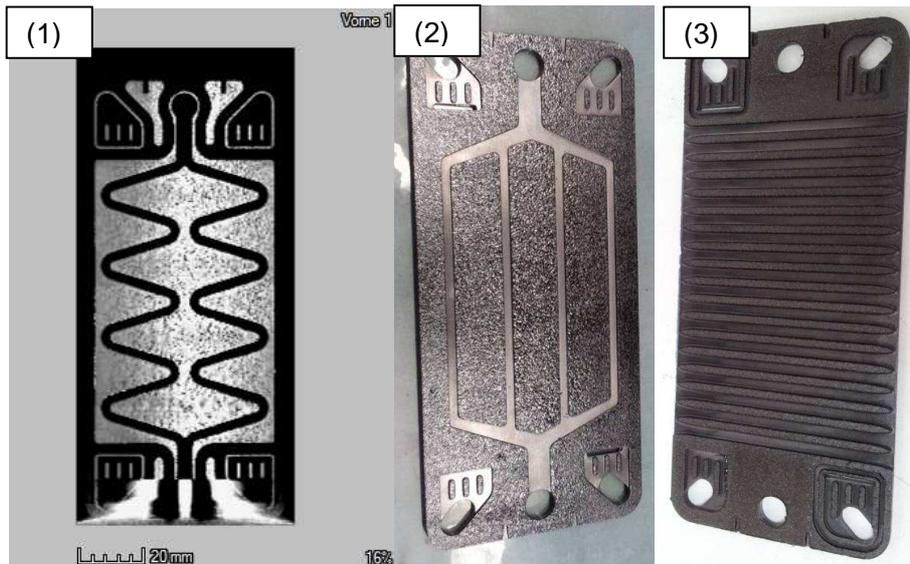
**Abbildung 40:  $\mu$ CT-Aufnahme einer mit silbergefülltem Klebstoff gefügten Bipolarplatte aus Compoundmaterial**

Deutlich zu erkennen ist, dass der nur im Bereich der Dichtungen applizierte Klebstoff auch in Bereiche eingedrungen ist, in denen Medien transportiert werden müssen. Dies hat eine verringerte und vor allem unterschiedliche Versorgung der Brennstoffzellen mit Betriebsmedien

zur Folge und geht so zu Lasten der Leistung und Lebensdauer. Als Alternative soll daher eine dünne, gleichmäßige und vollflächige Beschichtung mittels einer Walze untersucht werden.

### 7.5.2 Walzenapplikation

Die Walzenapplikation von Klebstoffen liefert sehr dünne und reproduzierbare Beschichtungen über die gesamte Klebfläche. Abbildung 41 veranschaulicht das erzielte Ergebnis anhand einer  $\mu$ CT-Aufnahme und Fotos beschichteter BPP.



**Abbildung 41:  $\mu$ CT einer walzenapplizierten Klebstoffschicht (1), ifs #11 auf neuer BPP (2), Jowat 18\_238.56 auf luftgekühlter BPP (3)**

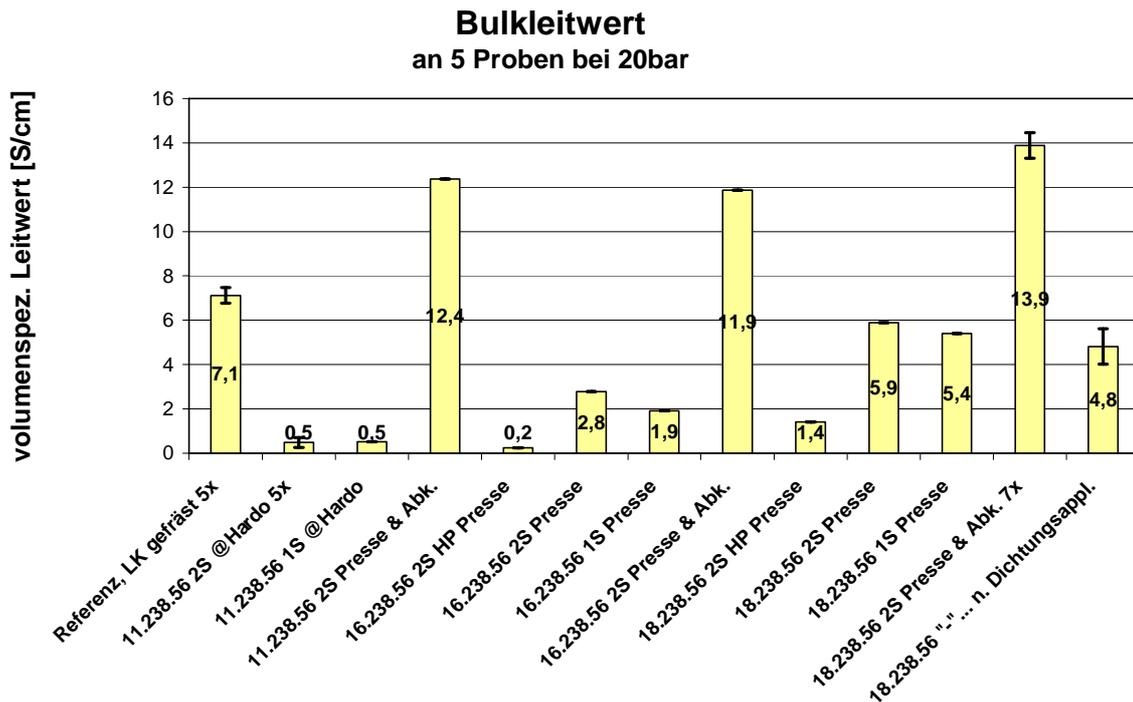
Die Beschichtung mittels Walze zeigt eine deutliche Struktur in der Klebschicht, was auf eine nicht vollständige Benetzung deuten lässt. Insbesondere im Bereich der Medienkanäle flüssiggekühlter BPP mit ihren sehr schmalen Kontaktflächen (1) kann so keine ausreichende Dichtwirkung erzielt werden, weshalb eine auf die Klebtechnik optimierte Geometrie der BPP notwendig ist (2). Diese Geometrie konnte erfolgreich getestet werden. Die Geometrie vorhandener luftgekühlter BPP (3) ist ausreichend, um technisch dichte BPP mittels Walzenapplikation herzustellen, was als sehr großer Erfolg im Projekt anzusehen ist. Das Ziel, eine dünne und gleichmäßige Schicht mittels der Walzenapplikation zu erzeugen, wird zudem erreicht.

### 7.6 Aushärtung

Die Aushärtung der verwendeten reaktiven Klebstoffe erfolgt grundsätzlich in einer Heißpresse bei 120 °C und einem Anpressdruck von 20 bar. Versuche bei reduziertem Druck führen zu erheblich schlechteren Werten elektrischer Leitfähigkeit.

Für rein thermische Systeme ist diese Vorgehensweise nicht geeignet, da die im Projekt verwendeten Polyolefine nicht nachvernetzen. So ist es möglich, die klebstoffbeschichteten Platten zu erwärmen und in einer kalten Presse zu fügen, oder in einer heißen Presse zu fügen und heiß zu entnehmen, oder in einer heißen Presse zu fügen und dort auch abkühlen zu

lassen. Die letzte Variante erfordert entweder eine lange Dauer zum Abkühlen oder eine aktiv gekühlte Heißpresse. Es muss daher untersucht werden, mit welcher Technik die besten Ergebnisse erzielt werden. Als Indikator wird die elektrische Leitfähigkeit herangezogen. Folgende Abbildung 42 veranschaulicht die erzielten Ergebnisse.



**Abbildung 42: Leitfähigkeit mit Jowat-Hotmelt geklebter BPP**

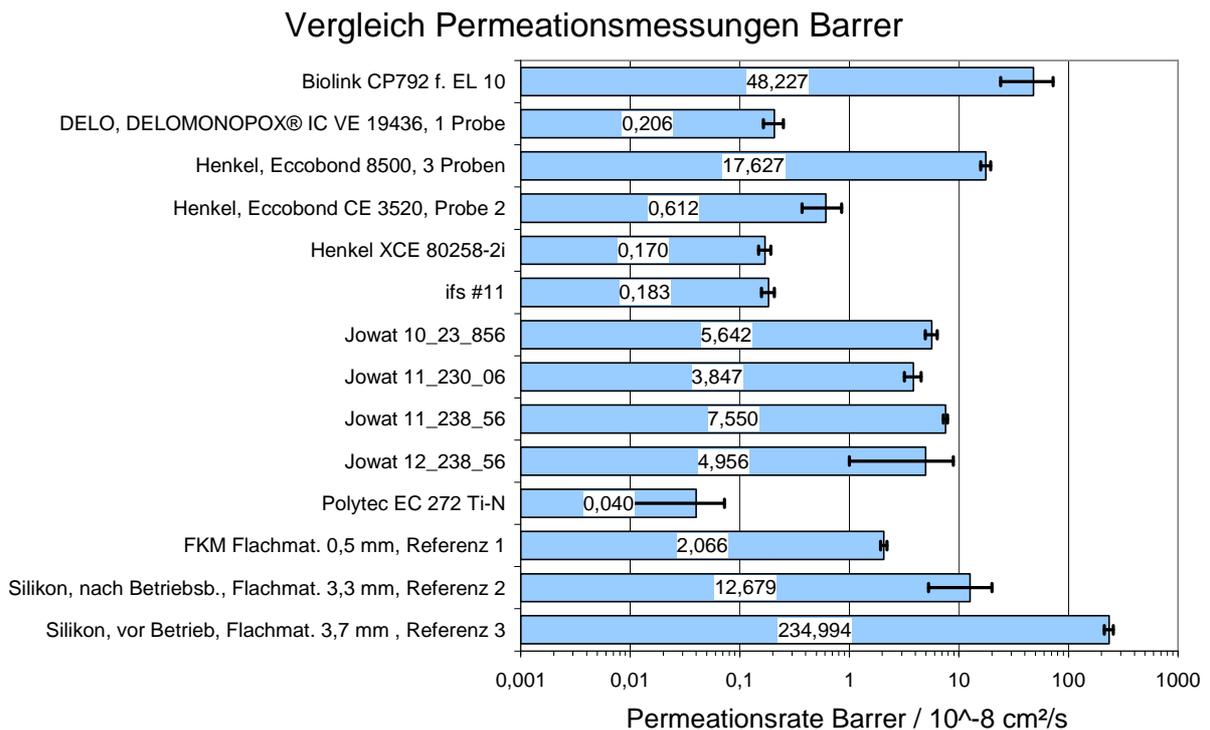
Die besten Ergebnisse in dieser Betrachtung liefert die Technik, die Platten beidseitig mit Klebstoff zu beschichten und in einer heißen Presse abkühlen zu lassen. Glücklicherweise stellte sich diese aufwendige Technik als nicht zwingend notwendig heraus, da nach einem erneuten Erwärmen, wie beim nachträglichen Auftragen der Dichtungen auf der Flowfieldseite erforderlich, die Leitfähigkeit derartig gefügter Platten auch wieder abnimmt. Es wird daher derzeit davon ausgegangen, dass es ausreicht, die Platten mit Klebstoff vor zu beschichten, den Stack aufzubauen und durch die ohnehin benötigte Spannvorrichtung der Endplattenbaugruppe bei erhöhter Temperatur zu verpressen. Diese Technik erfordert keine Heißpresse sondern nur einen geeigneten Konvektionsofen. Ein Nachteil ist darin zu sehen, dass eine gezielte Überprüfung der Dichtigkeit und Widerstände der einzelnen Zellen vor der Montage nicht möglich ist. Da es sich aber um einen schmelzbaren Hotmelt handelt, sind auch anschließende Maßnahmen zum modularen Tausch einzelner Zellen möglich.

## 7.7 Gasdichtigkeit

Die Gasdichtigkeit stellt, wie auch die elektrische Leitfähigkeit, einen der entscheidenden Faktoren für die Effizienz von Brennstoffzellen dar. Durch die permanente Diffusion von Brennstoff, zumeist Wasserstoff, durch die Dichtungen der Brennstoffzellen, geht ein Teil der Energie dauerhaft verloren. Die bislang eingesetzten Silikon- und FKM-Dichtmaterialien stellen nur einen geringen Widerstand gegen die Gasdiffusion der sehr kleinen H<sub>2</sub>-Moleküle dar. Der Einsatz hochvernetzter Epoxidharze als Kleb- und Dichtstoff für Brennstoffzellen stellt eine potentielle Verbesserung hinsichtlich der Diffusionseigenschaften dar, was anhand von Messungen an Bulkmaterial und Klebungen betrachtet werden soll.

### 7.7.1 Bulkmaterial

An den verschiedenen Klebstoffen werden mittels der in Kapitel 6.6.3 beschriebenen Technik Untersuchungen an flachen Probelplättchen durchgeführt. Abbildung 43 veranschaulicht die erzielten Ergebnisse.



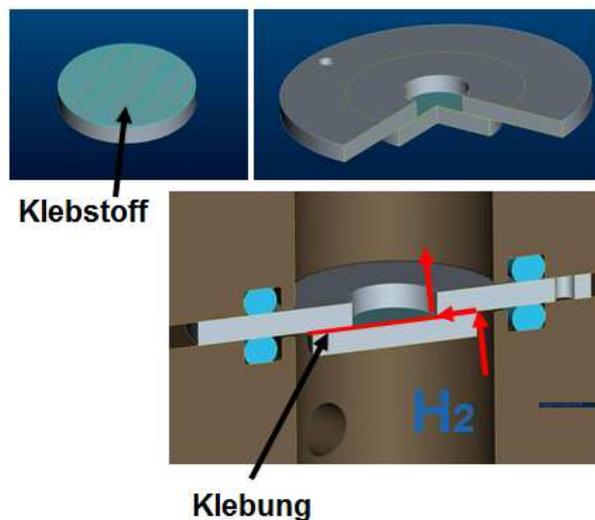
**Abbildung 43: Wasserstoff-Gaspermeation durch verschiedene Klebstoffe**

Deutlich zu erkennen ist, dass die bisher eingesetzte Dichtung, ein Silikonelastomer, mit die schlechtesten Eigenschaften aufweist. Vor allem die untersuchten Epoxidharze (DELO, Polytec, ifs) besitzen eine wesentlich bessere Diffusionsdichtigkeit gegenüber Wasserstoff. Die Diffusion von Wasserstoff durch eine Substanzprobe ist jedoch ein anderer Vorgang als durch eine Klebung, da vollkommen unterschiedliche Randschichten vorliegen. Ein Einfluss der Oberflächenstruktur der BPP kann bei Klebungen nicht ausgeschlossen werden. So gibt es

Untersuchungen, die den Schluss nahelegen, dass vor allem die Klebstoffrandschicht zum Substrat weniger diffusionsdicht ist als das Bulkmaterial (weak boundary layer). Mikroskopisch strukturierte Oberflächen, wie z. B. durch den Einsatz von Plasma oder Laseraktivierung, bieten daher unter Umständen bessere Diffusionseigenschaften als die vollkommen glatt gefrästen Oberflächen.

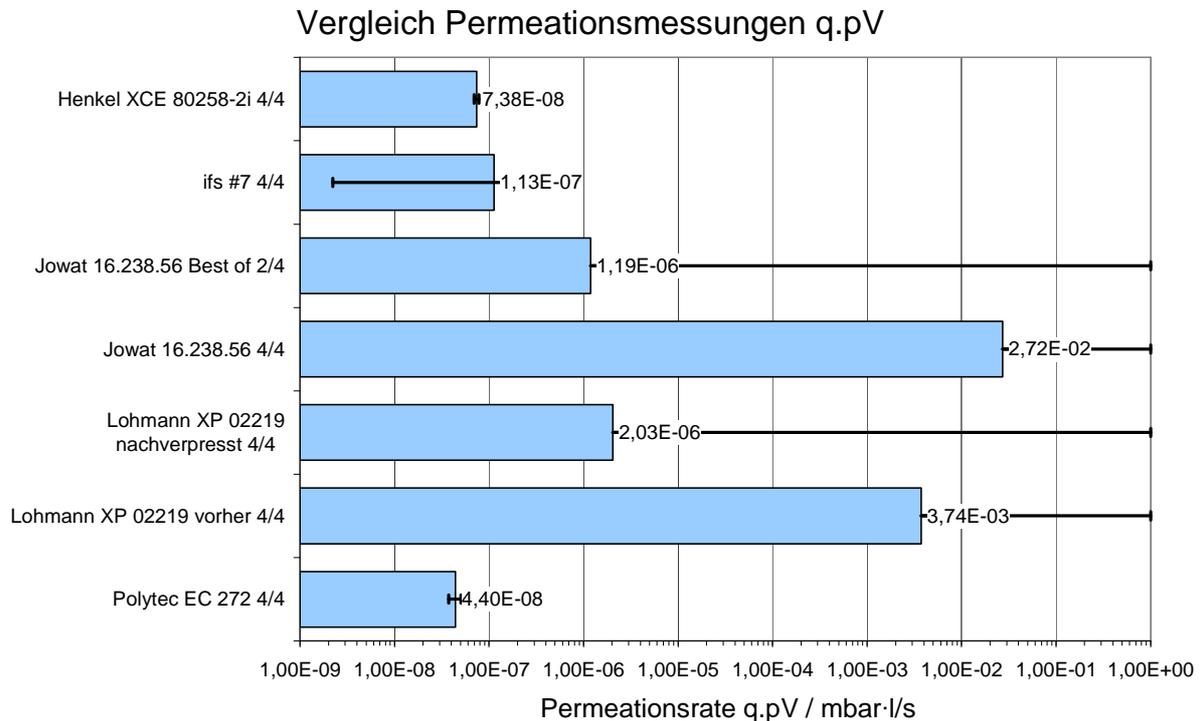
### 7.7.2 Klebung

Der Einfluss der Randschicht auf das Diffusionsverhalten wird im Projekt anhand spezieller geklebter Scheiben untersucht, Abbildung 44.



**Abbildung 44: Untersuchung der Gasdiffusion an geklebten Scheiben**

Die Messergebnisse sind in Abbildung 45 zusammengefasst.



**Abbildung 45: Ergebnisse Diffusionsmessung geklebter Proben**

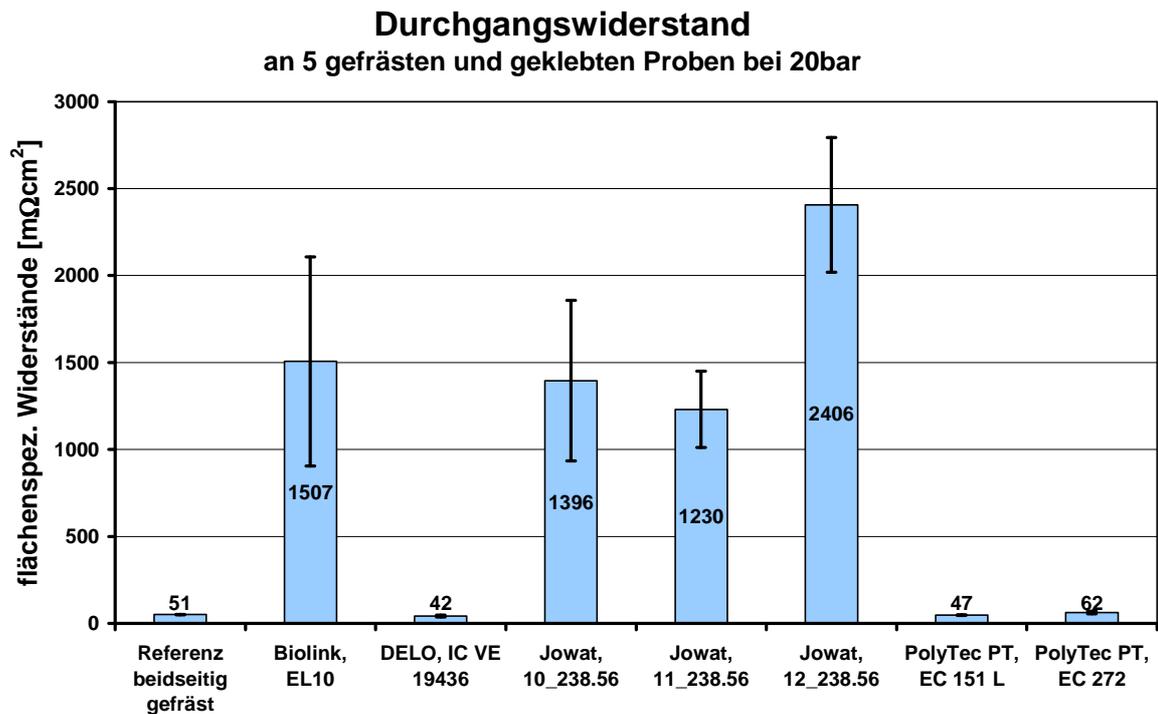
Wie erwartet schneiden vor allem die vernetzten Epoxidharze in diesen Versuchen mit sehr guten Ergebnissen ab, wohingegen die unvernetzten Polyolefine und die schwach vernetzten Haftklebstoffe nur relativ schlechte Werte erreichen. Bei diesen Systemen kann eine zu dünne Klebschicht und damit unzureichende Kontaktierung zwischen den beiden Substratseiten als eine mögliche Ursache der Messwerte angenommen werden. Dies ist in der für diesen Versuch gewählten Technik, der Klebstoffapplikation als dünner Klebefilm, zu begründen. Vor allem die hohe Standardabweichung in den entsprechenden Versuchen legt diesen Rückschluss nahe. Eine mögliche Lösung ist in der Applikation höherer Schichtstärken zu sehen, die jedoch zu Lasten der elektrischen Leitfähigkeit gehen.

## 7.8 Elektrische Leitfähigkeit

In der Brennstoffzelle führen Ohm'sche Verluste, die durch die entsprechenden Innenwiderstände verursacht werden, zur Erwärmung der Brennstoffzelle. Diese Wärme muss durch angemessene Kühlkonzepte aus der Zelle abgeführt werden und geht zu Lasten der Effizienz bei der Erzeugung der elektrischen Leistung. Ein Ziel bei der Anwendung der Klebtechnik zum Fügen der Brennstoffzellen ist daher die Maximierung der Leitfähigkeit eines Stacks bzw. die Minimierung des Innenwiderstandes. Die folgenden Kapitel gehen hierauf genauer ein.

## 7.8.1 Compoundmaterial

Für die ebenfalls relevanten Compound-Platten werden Untersuchungen auf den verschiedenen vorbehandelten Oberflächen durchgeführt. Abbildung 46 veranschaulicht die elektrischen Widerstände verschiedener Klebstoffe auf Compound-Bipolarplatten nach einem Fräsvorgang.

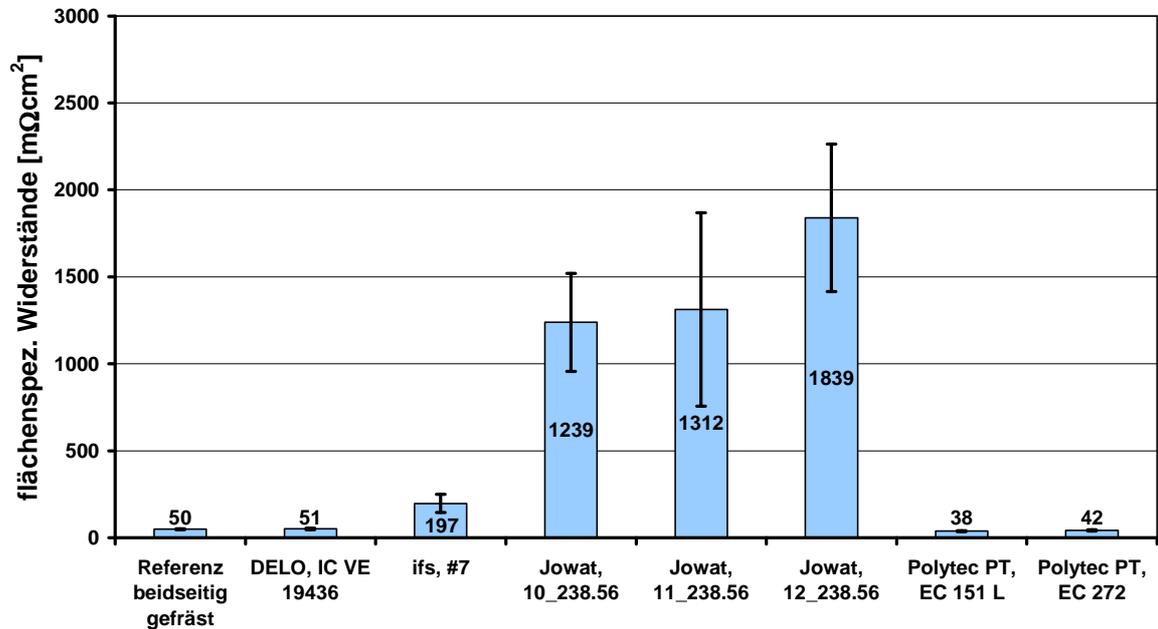


**Abbildung 46: Elektrischer Widerstand auf Compound-Bipolarplatten nach Fräsen**

Auf dieser Oberfläche erreichen nur die silbergefüllten Klebstoffe einen mit der bisherigen Referenz (ohne Klebstoff) vergleichbaren elektrischen Widerstand.

Ein ähnliches Ergebnis wird bei Verwendung der Laserstrahlreinigung erreicht. Abbildung 47 veranschaulicht die elektrischen Widerstände der so behandelten Oberfläche.

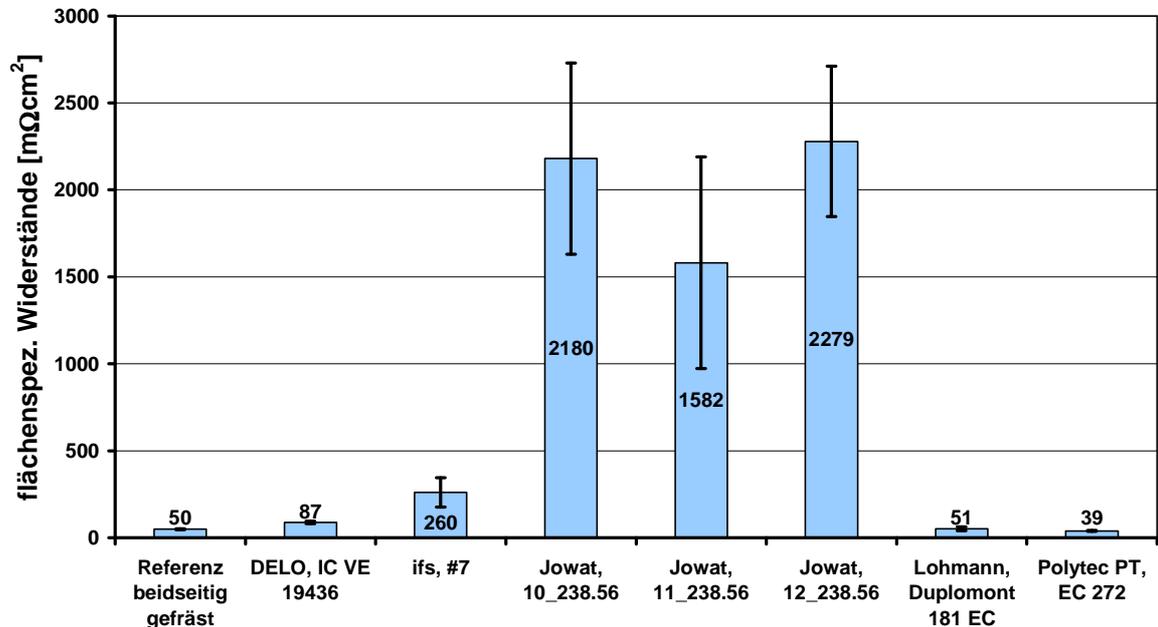
### Durchgangswiderstand an 5 Laser behandelten und geklebten Proben bei 20bar



**Abbildung 47: Elektrischer Widerstand auf Compound-Bipolarplatten nach Laserstrahlreinigung**

Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen aus Abbildung 46. Als eine weitere Technologie zur Entfernung der nicht leitfähigen Randschichten in den Brennstoffzellen kann eine intensive Plasmareinigung mit Atmosphärendruck-Plasma angesehen werden, Kapitel 6.2.3. Die elektrischen Widerstände nach einer solchen Plasmabehandlung veranschaulicht Abbildung 48.

### Durchgangswiderstand an 5 Plasma behandelten und geklebten Proben bei 20bar

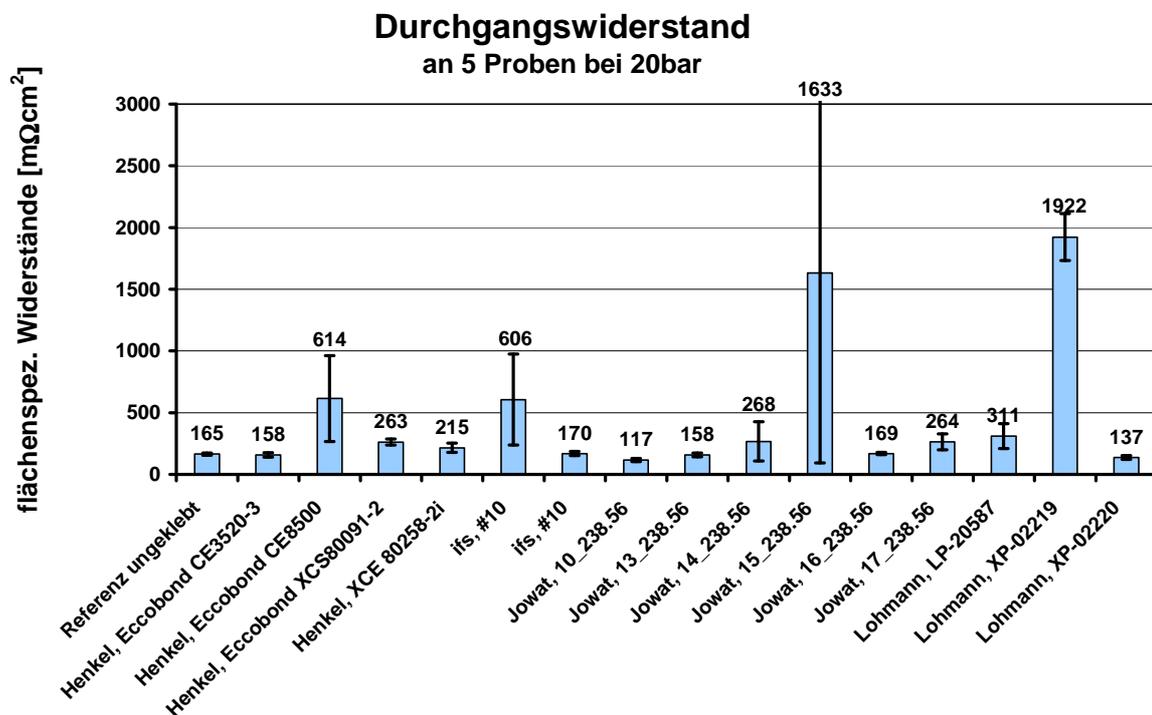


**Abbildung 48: Elektrischer Widerstand auf Compound-Bipolarplatten nach Plasmaaktivierung**

Auch hier lässt sich erkennen, dass die resultierenden Ergebnisse mit den Werten des Fräsens bzw. der Laserbehandlung (Abbildung 46 und Abbildung 47) vergleichbar sind. Nach derzeitigem Stand ist das Fräsen damit eine besonders geeignete Technologie, da zusätzlich zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit auch vorhandener Verzug bzw. eine unerwünschte Topographie einfach zu entfernen sind. Grundsätzlich wäre es mit dem Laser ebenfalls möglich, durch mehrfaches Abscannen der Oberfläche eine solche geometrische Optimierung vorzunehmen. Der Aufwand hierzu ist jedoch erheblich höher als bei einem Fräsvorgang.

#### 7.8.2 Edelstahl 1.4301

Neben der elektrischen Leitfähigkeit auf Compound-Material stellt auch die Leitfähigkeit auf Edelstahl eine wichtige Fragestellung für den Einsatz der Klebtechnik in Brennstoffzellen dar. Abbildung 49 veranschaulicht die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Klebstoffe auf Edelstahl 1.4301. Verwendet werden zur Charakterisierung übliche Zugscherprobekörper (100 \* 25 mm<sup>2</sup>) mit einer Überlappungsfläche von 25 \* 25 mm<sup>2</sup> und einer Materialdicke von 1 mm. Die Messung erfolgt auf einer Messfläche von 20 \* 20 mm<sup>2</sup>.

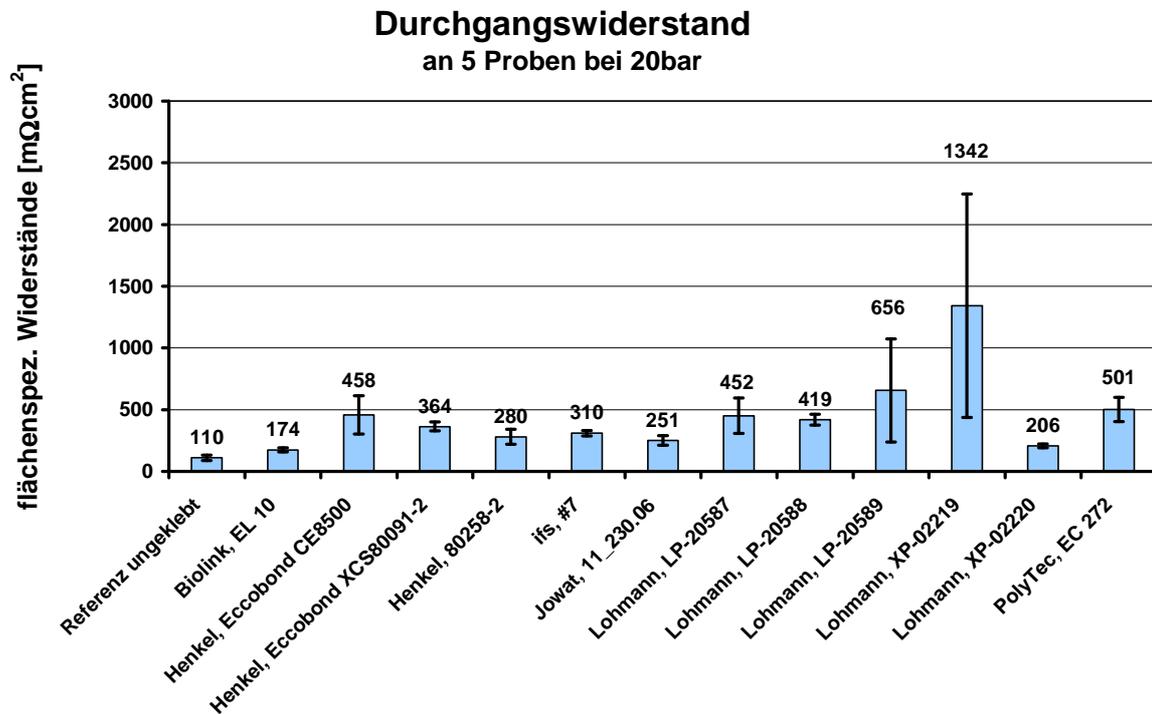


**Abbildung 49: Elektrischer Widerstand auf Stahl 1.4301**

Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass die auf Stahl vorhandenen Chromoxidschichten einen offenbar erheblich negativen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Dies lässt sich durch Partikel mit hoher Härte und guter elektrischer Leitfähigkeit, v.a. Titannitrid (TiN), durch ein Penetrieren der Chromoxidschicht verbessern. Die Härte von Chromoxid liegt bei etwa 1300 HV (Härte nach Vickers), TiN liegt bei 2500 HV und kann die dünnen Chromoxide daher durchbrechen.

### 7.8.2.1 Edelstahl 1.4404

Durch den erhöhten Anteil an Legierungsbestandteilen unterscheiden sich die beiden Edelstähle 1.4301 und 1.4404 hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften, aber auch mechanisch und hinsichtlich der Oxidschicht an der Oberfläche. Außerdem wird eine in der Konstruktion von Brennstoffzellen übliche Materialstärke von 0,1 mm verwendet. Die Geometrie der Proben entspricht ebenfalls der von Zugschproben, d.h. 100 \* 25 mm<sup>2</sup> mit einer Überlappungsfläche von 25 \* 25 mm<sup>2</sup>. Die Messung erfolgt auf einer Messfläche von 20 \* 20 mm<sup>2</sup>. Abbildung 50 stellt die Messergebnisse dar.



**Abbildung 50: Elektrischer Widerstand auf Stahl 1.4404**

Auf Stahl 1.4404 (X2CrNiMo17-12-2) scheint der Effekt der isolierenden Chromoxidschicht weniger stark ausgebildet zu sein, was dazu führt, dass die Verbesserung der Kontaktierung durch den Einsatz von TiN vergleichsweise gering ausfallen. Vor allem der erhöhte Nickel und Molybdängehalt, aber auch die geringere mechanische Stabilität des Substrates kann hierfür verantwortlich gemacht werden.

## 7.9 Mechanische Charakterisierung

Die mechanischen Eigenschaften der Klebverbindung sind, vor allem vor der Montage zum Stack, von Bedeutung. Hier kommt dem Klebstoff die Aufgabe zu, eine ausreichende Handlingfestigkeit zu gewährleisten. Sobald der Stack montiert ist, wird durch eine Spannvorrichtung eine Druckkraft auf den Klebstoff gebracht. Diese äußere Druckkraft verhindert Scher- und Zugbeanspruchungen der Klebverbindung im Betrieb.

Es muss jedoch sichergestellt sein, dass der Klebstoff unter den Betriebsbedingungen nicht durch viskose Deformation zu einem Abbau der Spannungen aus der Spannvorrichtung führt. Dies kann entweder durch lastabtragende harte Partikel (TiN, v.a. in den Haftklebstoffen) oder durch eine hohe Fließgrenze (z. B. den Epoxidharzen) gewährleistet werden.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche zur Zugscherfestigkeit dienen daher vor allem der Beschreibung der Handlingfestigkeit.

### 7.9.1 Zugfestigkeit Compoundmaterial

Aufgrund der Strukturen innerhalb der Bipolarplatten weisen die verwendeten Substrate immer Materialkerben auf, an welchen das Substratversagen (Bruch) eintritt. Abbildung 51 veranschaulicht die Zugfestigkeit des verwendeten Probenmaterials anhand von drei geprüften Proben. Diese sind gefräst und haben eine Geometrie von 25 mm Breite, 3 mm Dicke und 100 mm Länge. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 mm/min.

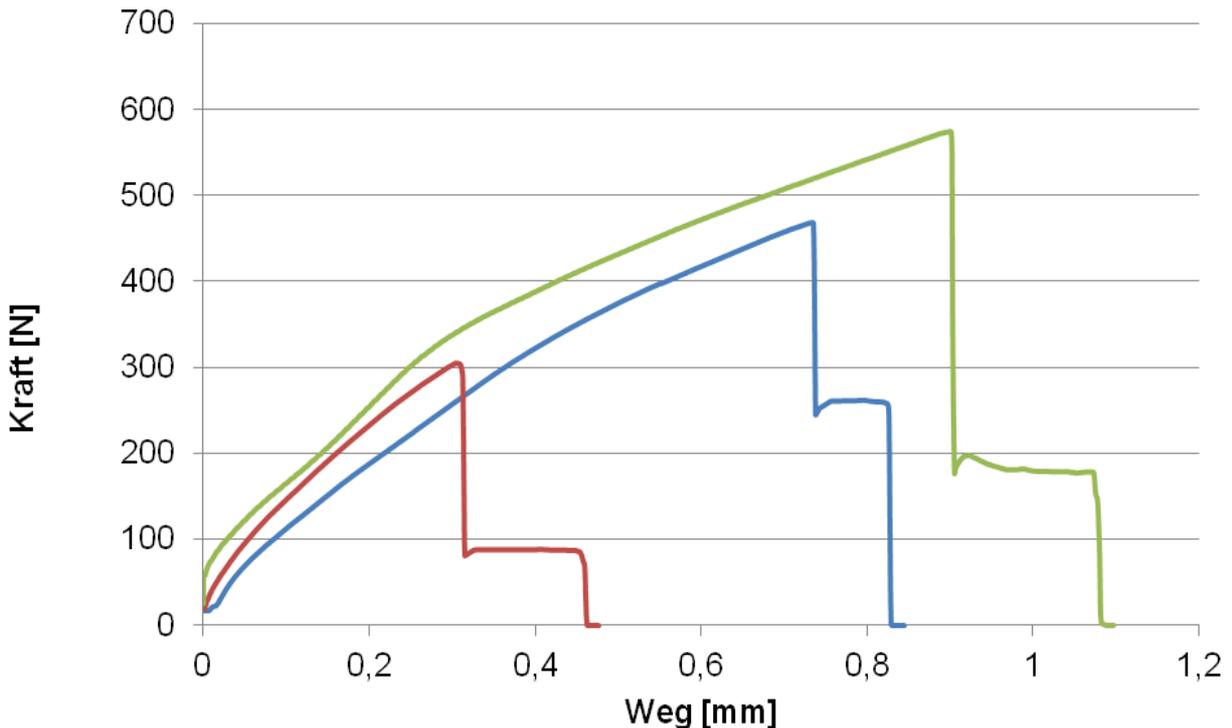
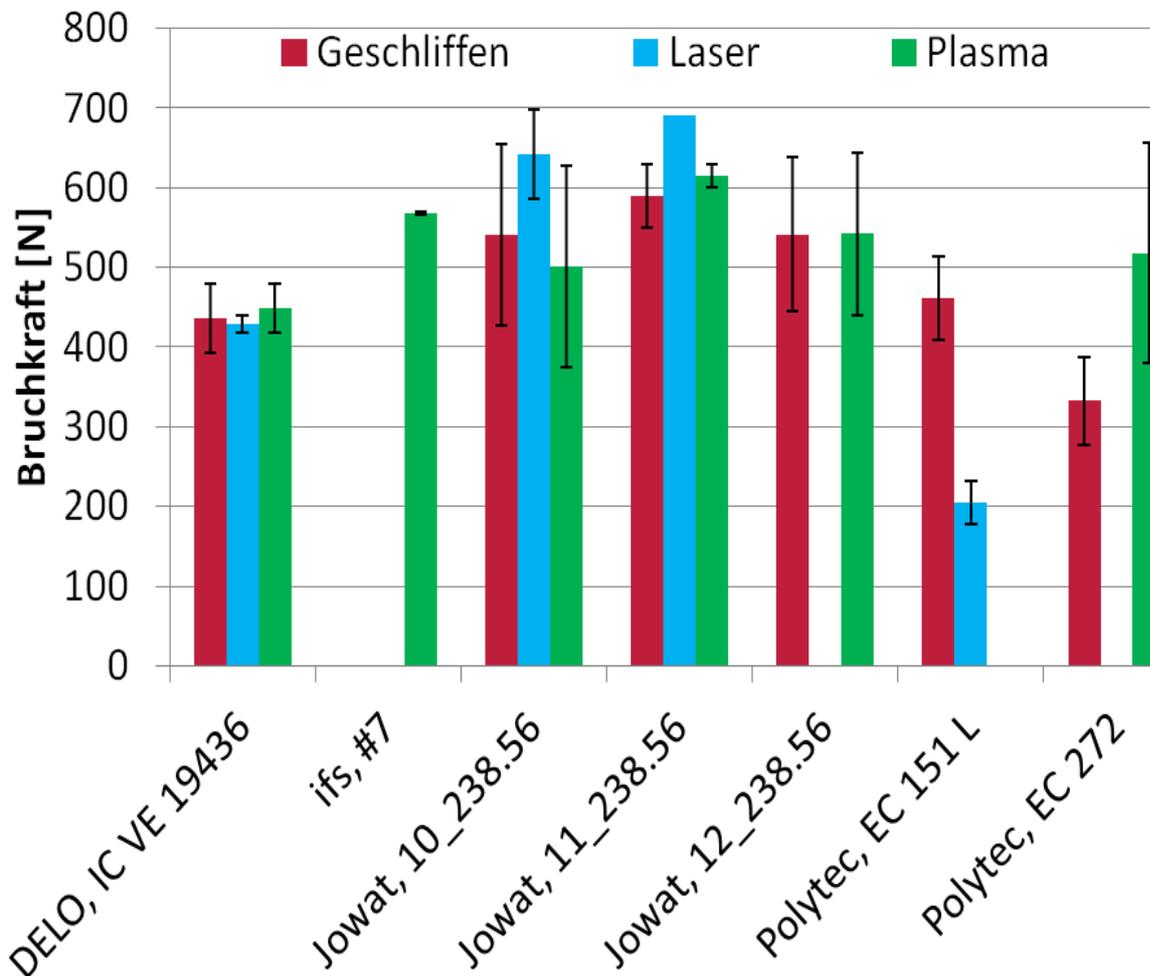


Abbildung 51: Zugfestigkeit des Compoundmaterials, drei Proben (rot, blau, grün)

Die Zugfestigkeit der Platten beträgt damit  $449 \pm 135 \text{ N} / 75 \text{ mm}^2$  d.h.  $5,99 \pm 1,8 \text{ MPa}$ . Werden übliche Zugscherproben mit einer Klebfläche von  $12,5 * 25,4 \text{ mm}^2$  aus diesen Substraten gefertigt, so ist bereits bei einer Spannung im Klebstoff von etwa 1 MPa mit einem Substratbruch zu rechnen. Jeder Klebstoff, der eine höhere Festigkeit erträgt, kann daher nicht richtig charakterisiert werden. Dies erklärt auch die in den Zugscherversuchen ermittelten Festigkeiten, die alle in diesem Bereich liegen, unabhängig von der verwendeten Vorbehandlung oder Klebstoffart. Das folgende Kapitel 7.9.2 geht auf diese Ergebnisse näher ein.

### 7.9.2 Zugscherfestigkeit Compound

In der Charakterisierung der Zugfestigkeit des Substrates wird festgestellt, dass die maximal ertragbare Beanspruchung der Compoundplatten bei etwa 6 MPa liegt. In Zugscherversuchen an 25 mm breiten Proben muss damit ab einer Kraft von etwa 600 N mit Substratversagen gerechnet werden. Abbildung 52 stellt die Ergebnisse der Zugscherversuche vor. Bei allen geprüften Proben trat Substratversagen der Bipolarplatten auf.



**Abbildung 52: Zugscherfestigkeit verschiedener Klebstoffe auf Compoundmaterial; Bruch: Substratversagen der Bipolarplatten**

Deutlich zu erkennen ist, dass alle Klebstoffe in einem vergleichbaren Bereich liegen. Dies ist, wie vermutet, durch die geringe Substratfestigkeit begründet. Auf dieser Basis ist eine sinnvolle Auswahl geeigneter Klebstoffe daher nicht möglich, bzw. es kann davon ausgegangen werden, dass alle untersuchten Klebstoffe eine ausreichende Festigkeit auf dem Zielsubstrat erreichen, um im Zugscherversuch einen Materialbruch zu verursachen. Da die Zugscherfestigkeit in gefügten Stacks aufgrund der externen Spannvorrichtung keine entscheidende Rolle spielt und außer Druckkräften keine Beanspruchung auf den Klebstoff zu erwarten ist, werden diese Versuche im Projektrahmen nicht weiter verfolgt. Im Zusammenhang mit einem vollständig gefügten Stack ohne äußere Spannvorrichtung könnten mechanische Festigkeiten jedoch eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Zur besseren Charakterisierung und Klebstoffauswahl könnte dann die Klebfläche verkleinert, das Substrat rückseitig verstärkt oder eine Schäl- bzw. Stirnzugprüfung statt einer Zugscherprüfung durchgeführt werden.

### 7.9.3 Zugscherfestigkeit Edelstahl 1.4301

Die verwendeten Substrate besitzen eine Geometrie von 100 x 25 mm und Dicke von 1 mm. Vor den Klebungen wurden die Substrate mit Methylethylketon (MEK) doppelt abgewischt. Diese Edelstahlbleche weisen eine wesentlich höhere Zugfestigkeit auf als die Compoundmaterialien. Daher lassen sich auf diesen Substraten die Unterschiede zwischen den eingesetzten Klebstoffen auch wesentlich besser darstellen. Abbildung 53 veranschaulicht die Prüfergebnisse der Zugscherversuche.

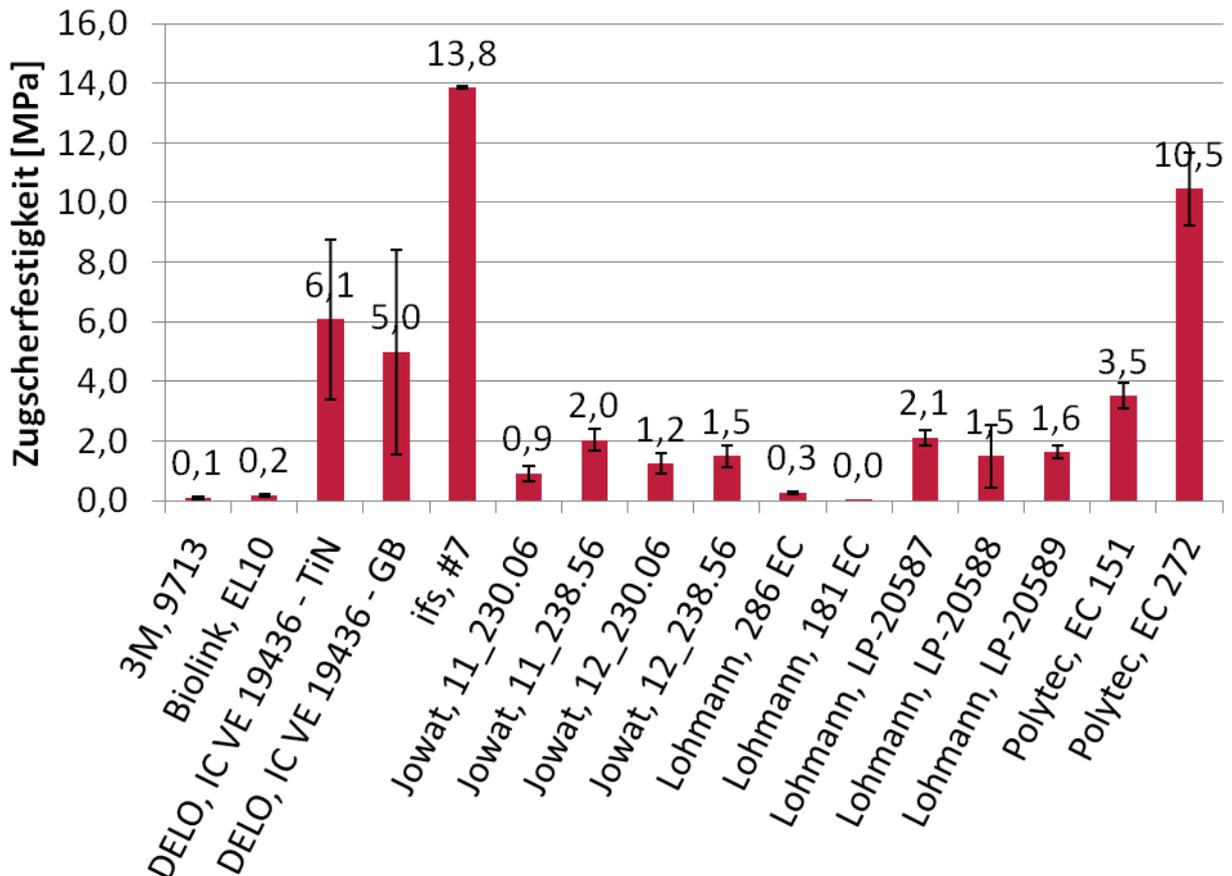


Abbildung 53: Zugscherfestigkeit auf Edelstahl 1.4301

Zu erkennen ist, dass die untersuchten Haft- und Schmelzklebstoffe die geringsten Festigkeiten erreichen. Da die Handlingsfestigkeit der Verbunde mit ca. 0,1 MPa angesetzt wird, kann nicht bei allen untersuchten Klebstoffen von einer für die Prozessabfolge ausreichenden Festigkeit ausgegangen werden. Dies ist bei der finalen Klebstoffauswahl zu berücksichtigen. Die Epoxidharze hingegen erzielen weitaus höhere mechanische Festigkeiten. Dies ist im inneren Aufbau dieser Klebstoffe begründet, die zu erheblichen Unterschieden hinsichtlich des Materialverhaltens führen. Epoxidharze sind nach der Aushärtung hochmodulige Duromere, wohingegen Haft- und Schmelzklebstoffe unvernetzte Thermoplaste bzw. Elastomere mit wesentlich niedrigeren Modulen sind. Daraus resultiert, dass sich auch das Verhalten unter Verwendung einer externen Spannvorrichtung erheblich unterscheidet. Während Haftklebstoffe grundsätzlich unter Beanspruchung zum Fließen neigen, wird dies bei Schmelzklebstoffen erst

bei erhöhter Temperatur unter Umständen ein Problem. Epoxidharze hingegen fließen selbst bei erhöhter Temperatur nicht mehr.

#### 7.9.4 Zugscherfestigkeit Edelstahl 1.4404

Ebenfalls durchgeführt werden Zugscherversuche auf Edelstahl 1.4404. Auch diese Substrate wurden vor der Klebung mit MEK doppelt abgewischt. Abbildung 54 veranschaulicht die Prüfergebnisse.

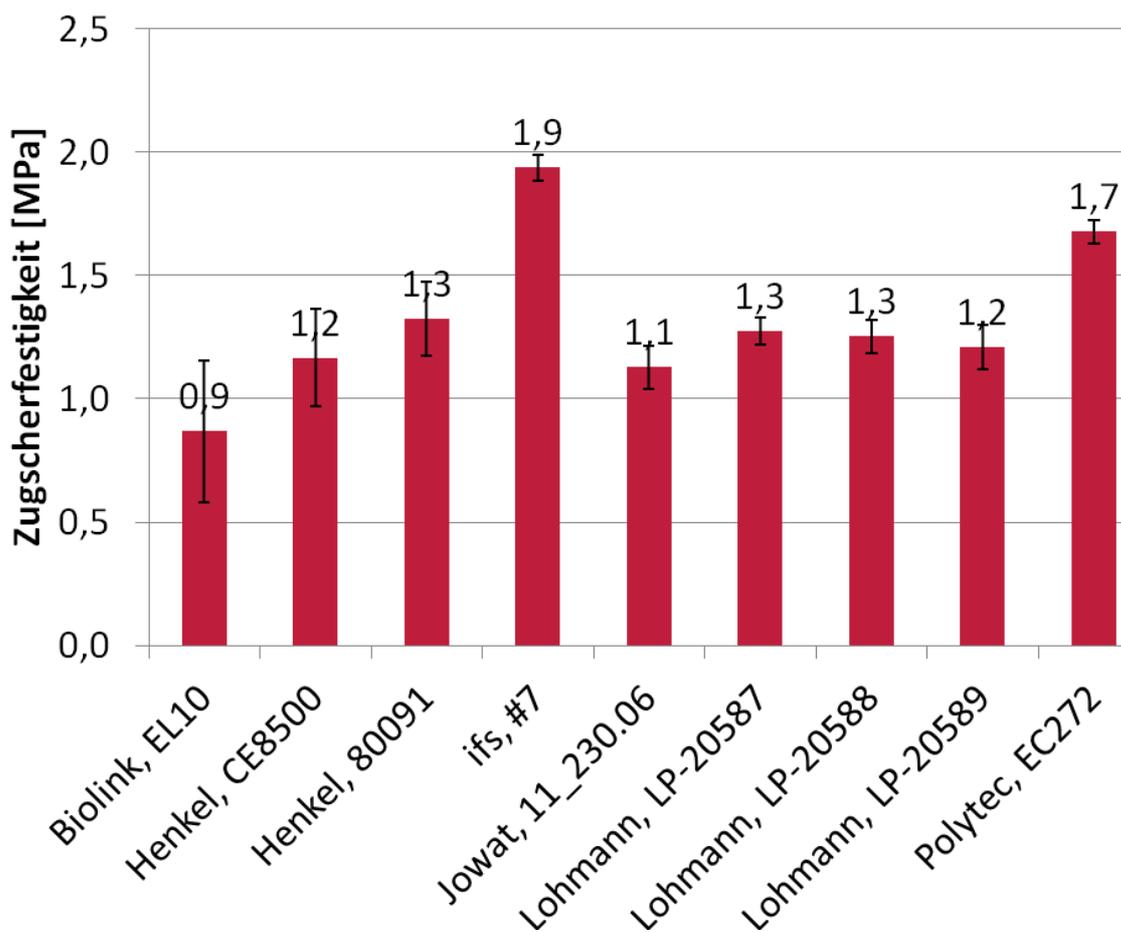


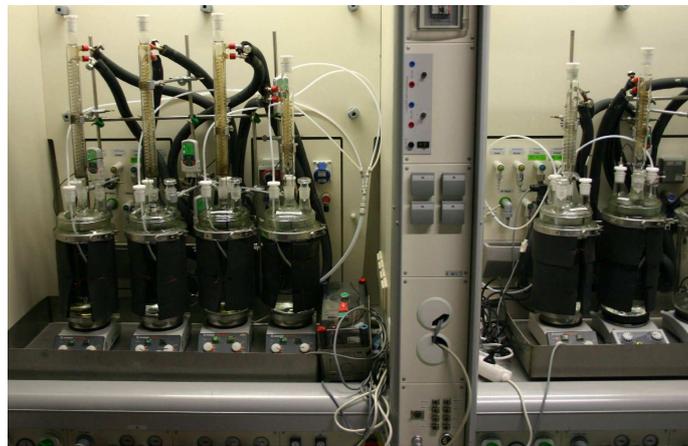
Abbildung 54: Zugscherfestigkeit auf Edelstahl 1.4404

Die höchste Zugscherfestigkeit wird bei Verwendung der Epoxidharze erreicht. Leicht geringere Werte erreichen die Hotmelts und Haftklebstoffe. Die für die Prozessabfolge notwendige Handlingsfestigkeit wird für alle untersuchten Klebstoffe erreicht.

Die verwendeten Bleche besitzen nur eine Dicke von 0,1 mm. Dies führt zu stark mehrachsigen Spannungszuständen im Klebstoff, was wiederum zu einer deutlich abnehmenden Zugscherfestigkeit führt. Die untersuchten Klebstoffe zeigen daher auf diesem Substrat alle eine geringe und weitgehend vergleichbare Zugscherfestigkeit.

## 7.10 Auslagerung

Die *ex situ* Auslagerungen dienen als beschleunigte Alterungsversuche dem Erkenntnisgewinn bzgl. der Einsetzbarkeit der Klebstoffe in der Brennstoffzellen-Umgebung und sollen Hinweise auf Schadensmechanismen und deren Auswirkungen geben. Durch geschickte Probenauswahl und Versuchsdurchführung kann in einem Versuchsdurchgang eine Vielzahl von Klebstoffeigenschaften in Brennstoffzellen üblicher Umgebung festgestellt werden. Für die Versuchsdurchführung stehen sechs temperierbare Behältnisse zur Verfügung. Neben dem Referenzbehälter können somit fünf Klebstoffe untersucht werden (Abbildung 55).



**Abbildung 55: Auslagerungsversuch**

Ausgewählt werden auf der Basis der Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit folgende Klebstoffe: Henkel XCE 80258-i, IFS #11, Jowat 16\_238.56, Lohmann XP 02219, Polytec PT EC272. Somit ist vom Epoxid über den Hotmelt bis zum Haftklebstoff grundstoffseitig und füllstoffseitig vom Silber zum TiN/Kohlenstoffgemisch zu alternativen Füllstoffen eine breite Palette abgebildet. Es werden drei unterschiedliche Probentypen ausgewählt. 1. geklebte Compound BPP, an denen Widerstandsveränderungen festgestellt werden können. 2. Klebstoffbulkmaterial, um Auswaschungseffekte zu beschleunigen und anhand der Proben die Masse- und Oberflächenveränderungen feststellen zu können. Und 3. die speziellen Proben zur Feststellung von Veränderungen in den Permeationseigenschaften der Klebungen. Für alle drei Kriterien ist es erforderlich, die Proben vor und nach der Auslagerung zu vermessen.

Die Auslagerung wird in jeweils 4 l VE-Wasser bei 80 °C für mehr als 500 Stunden durchgeführt. VE-Wasser wird ausgewählt, weil dieses als nicht leitfähiges Flüssigkühlmedium häufig bei Brennstoffzellen im Einsatz ist und VE-Wasser als Reaktionsprodukt in der Brennstoffzelle entsteht und somit auch Kontakt zu den geklebten Gasverteilern hat. Neben den vorher/nachher Untersuchungen wird die Leitfähigkeit des Mediums während der Versuchsdauer 15mal überprüft. Verdampftes VE-Wasser wird wieder aufgefüllt, um nicht dadurch eine Beeinflussung der Messergebnisse zu erhalten.

Abbildung 56 zeigt den Verlauf der Medienleitfähigkeit über die Versuchsdauer mit einem brennstoffzell-relevanten Grenzwert bei 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Auffällig ist der deutliche und stetige Anstieg beim Polytec EC 272. Lohmann und ifs zeigen vergleichbare und mittlere Auswaschungen, wobei ifs nach einem anfänglichen Anstieg bis 200 h gesättigt zu sein scheint. Jowat und Henkel zeigen die geringsten Auswaschungen mit einem Verlauf unterhalb der Referenz.

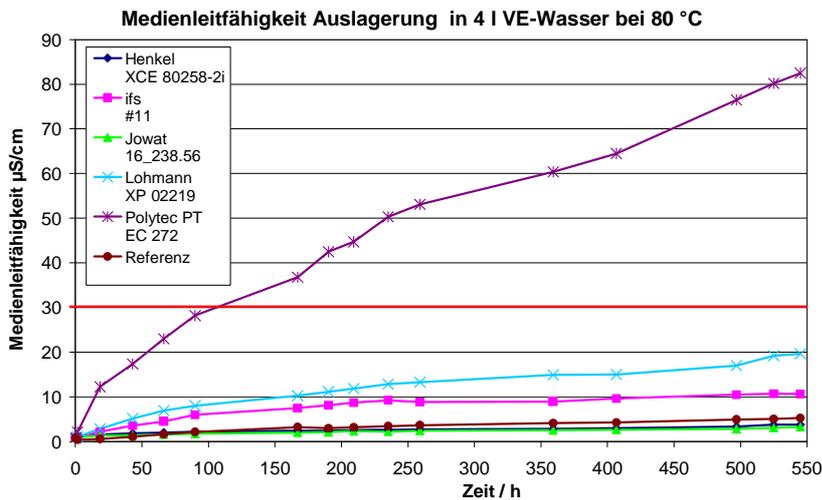


Abbildung 56: Absoluter Verlauf der Medienleitfähigkeit bei der Auslagerung

Abbildung 57 zeigt die identischen Verläufe, allerdings wird von den absoluten Werten die Referenz abgezogen und die Medienleitfähigkeit auf die Oberfläche der ausgelagerten Bulkmaterialproben bezogen. Dies ermöglicht die Berechnung der absoluten Medienleitfähigkeit bei bekannten Randbedingungen. In dieser Darstellung bestätigen sich die Sättigung beim ifs-Klebstoff und die sehr guten Ergebnisse der Klebstoffe von Jowat und Henkel.

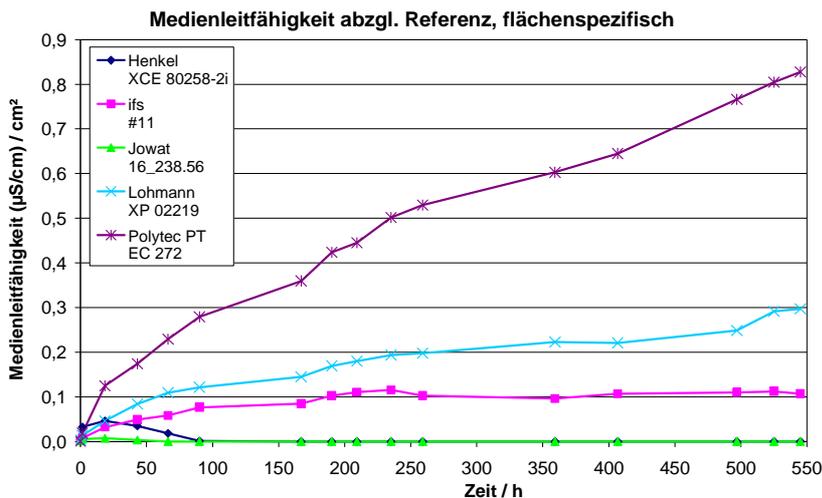
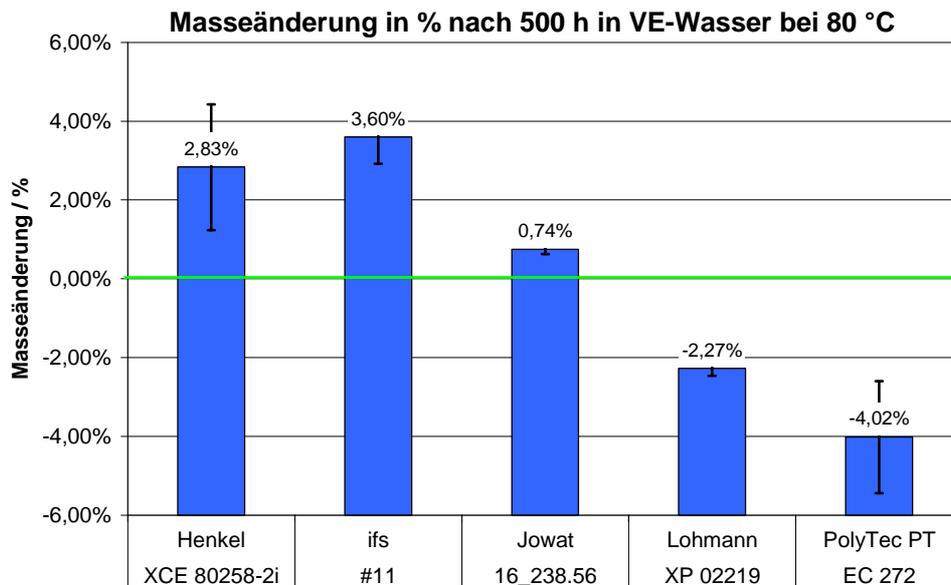


Abbildung 57: Verlauf der flächenspezifischen Medienleitfähigkeit

Abbildung 58 zeigt die Änderung der Masse nach Trocknung der Bulkmaterialproben. Henkel und ifs zeigen eine signifikante Massenzunahme, was auf ein Quellen schließen lässt. Jowat zeigt nur eine geringfügige Zunahme der Masse. Die beiden Klebstoffe mit dem größten Leitfähigkeitsanstieg zeigen auch einen signifikanten Masseverlust. Dies lässt auf Auslösung leitfähigen Materials, z.B. aus den Füllstoffen in Form von Salzen, schließen.



**Abbildung 58: Masseänderung des Bulkmaterials**

Bei den Leitwerten der geklebten BPP gab es nur geringfügige Verschlechterungen innerhalb der Standardabweichungen (Abbildung 59). Die drei besten Klebstoffe bleiben auch nach der Auslagerung besser als die Referenz, ein sehr wichtiges Ergebnis für den Praxiseinsatz. Am stärksten ist die Verschlechterung der Bulkleitwerte bei Jowat Klebstoff 16\_238.56, wobei der Ausgangswert applikationsbedingt bereits sehr gering ist.

### Durchgangswiderstand an 5 Proben bei 20bar

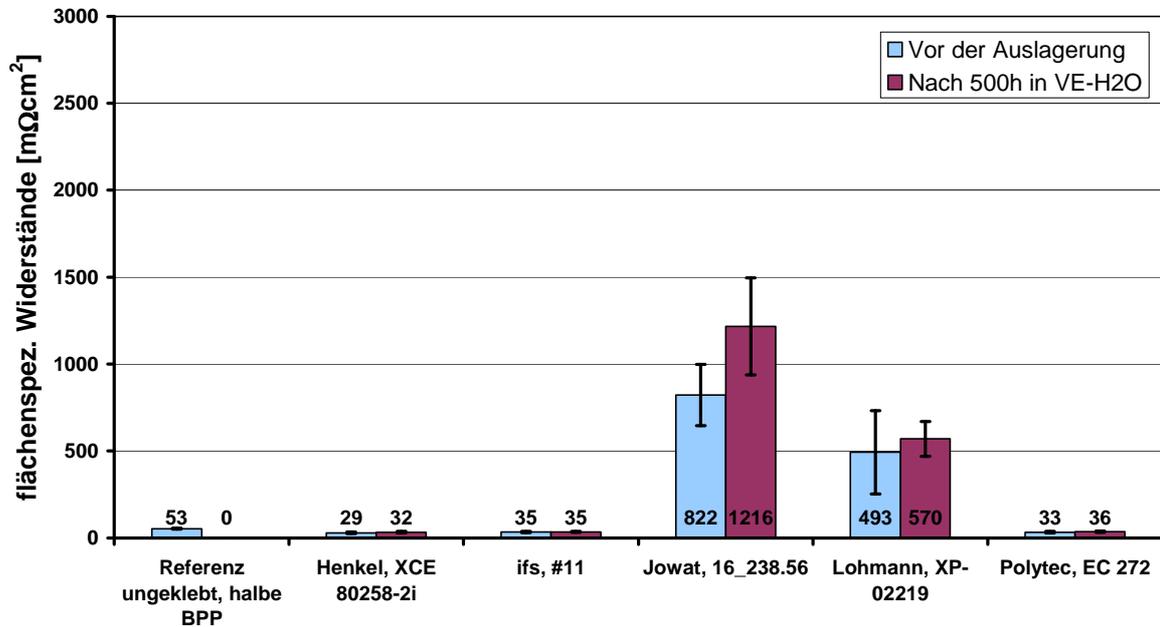


Abbildung 59: Änderung der Durchgangswiderstände der geklebten BPP

Abbildung 60 zeigt die Änderung der Permeationsrate der geklebten Compoundscheiben nach der Auslagerung. Die Klebstoffe von Henkel und ifs zeigen sehr gute Werte ohne signifikante Veränderung. Jowat hat applikations- und werkstoffbedingt eine schlechtere Ausgangssituation, die Auslagerung ändert an dem Ergebnis aber auch innerhalb der Standardabweichungen nichts. Bei Lohmann und Polytec decken sich die Ergebnisse wiederum mit der Masseänderung und dem Leitfähigkeitsanstieg des VE-Wassers. Es ist eine Verschlechterung um vier bzw. eine Dekade messbar.

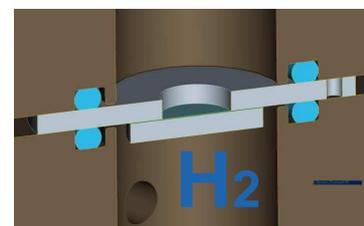
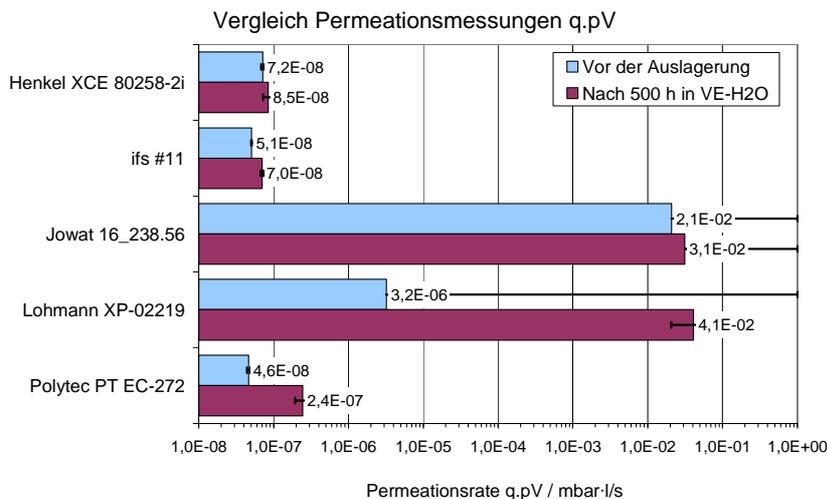


Abbildung 60: Änderung der Permeationsrate der Klebungen

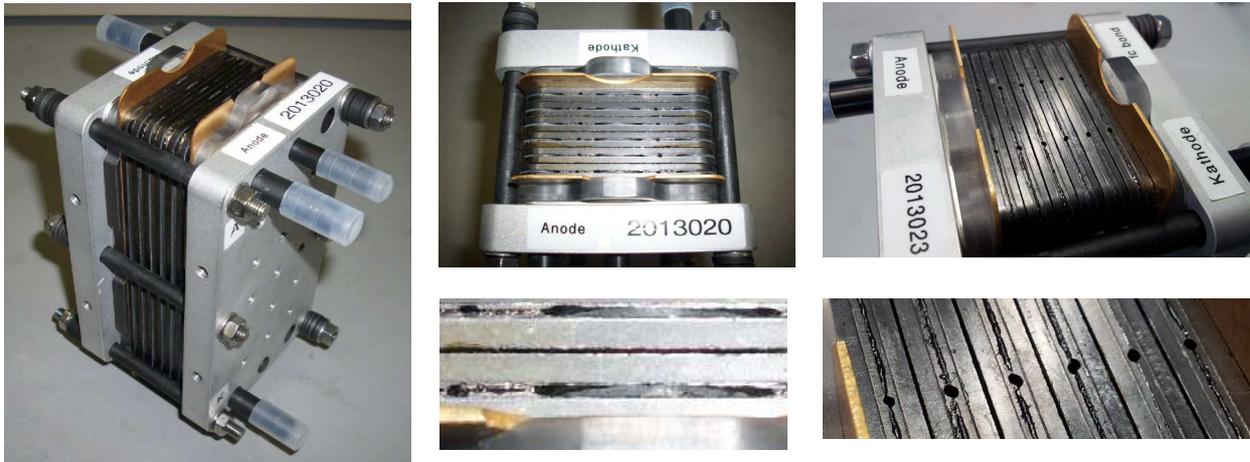
## 7.11 Herstellung und Betrieb von Brennstoffzellen

Für die abschließende Qualifizierung ausgewählter Klebstoffe im Projekt ist der Aufbau und Betrieb von Brennstoffzellen erforderlich. Gemäß Tabelle 5 werden insgesamt vier unterschiedliche 5-zellige Brennstoffzellenstacks aufgebaut und zum Teil umfassend charakterisiert.

**Tabelle 5: Übersicht aufgebauter Stacks**

Stack Nr.	Kühlung	Klebstoff	Dichtung Kühlseite	Betriebszeit [h]	Start / Stopp
2013020	WK-alt, VE-H2O	ifs #11	Silikon	401	131
2013023	Luft	ifs #11	-	323	106
2013032	WK-neu ohne Nut, VE H2O	ifs #11	-	8	5
2013033	Luft	Jowat 18_238.56	-	10	5

Aufgrund von Verzögerungen bei der spritzgießtechnischen Herstellung der projektspezifischen BPP wurde zunächst auf vorhandene BPP mit Luft- bzw. Flüssigkühlung zurückgegriffen. Wegen der gegebenen Struktur der flüssiggekühlten BPP müssen für eine ausreichende Dichtwirkung zusätzliche Flachdichtungen eingelegt werden. Dadurch ergibt sich nur ein geringer Medienkontakt zum Klebstoff. Bei den luftgekühlten und den neuen flüssiggekühlten BPP ist dies nicht erforderlich. Vor dem Aufbau der Stacks wird jede einzelne BPP hinsichtlich Dichtheit und elektrischer Widerstände kontrolliert, um an dieser Stelle Fehler auszuschließen und den Einfluss veränderter Widerstände auf den Zellbetrieb bewerten zu können. In allen Fällen sind die elektrischen Widerstände erheblich geringer als die der Referenz. Zudem konnte ausgehend von geklebten BPP eine um ca. 25 % reduzierte Aufbauzeit festgestellt werden. Die beiden ersten Stacks (Abbildung 61) werden über mehrere hundert Stunden in einem speziellen Langzeitteststand jeweils gegen einen ansonsten identischen Referenzstack mit ungeklebten BPP betrieben.



**Abbildung 61: Stack 2013020 links und Mitte, Stack 2013023 rechts**

Die beiden nachfolgend aufgebauten Stacks 2013032 & 2013033 werden in einer standardisierten Einfahrprozedur konditioniert und anschließend charakterisiert.

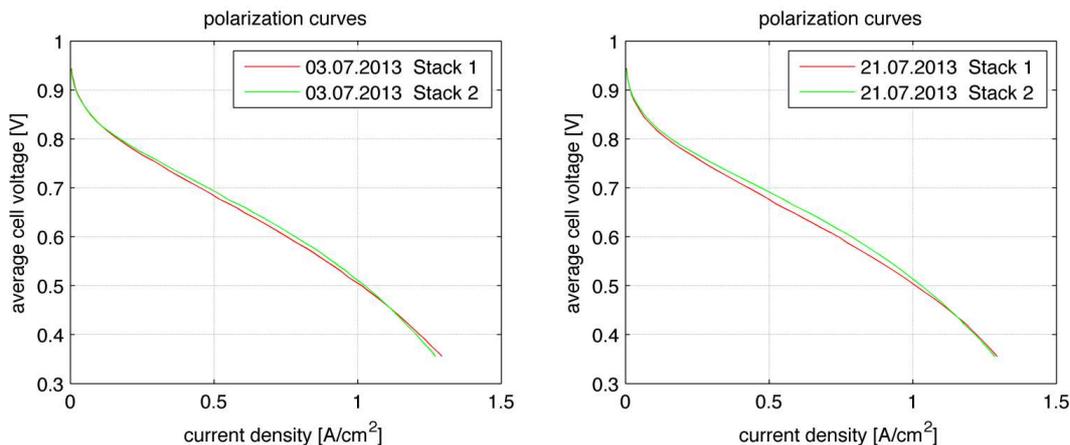
Alle Brennstoffzellen und Klebungen haben die Betriebszeit und Zyklentests gut überstanden. Dies sowie die anderen festgestellten positiven Eigenschaften sprechen für den Einsatz einer Klebung auf der Kühlseite von BPP. Andere sich widersprechende und im Folgenden erläuterte Ergebnisse können nicht abschließend beurteilt werden und bedürfen weiterer Untersuchungen. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Stacktests im Einzelnen aufgeführt.

### 7.11.1 Stack 2013020 (ifs #11, flüssiggekühlt mit Flachdichtungen)

Der Stack 2013020 wurde mit 401 Betriebsstunden und 131 Start / Stoppzyklen unter Nutzung einer VE-Wasserkühlung ausgiebig gegen einen Referenzstack getestet.

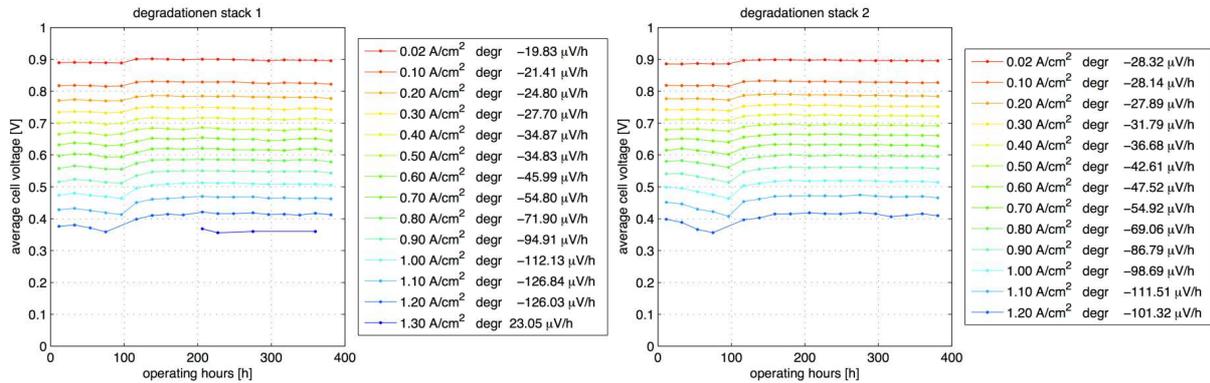
Zur Charakterisierung wurden die Stacks in einen Prüfstand integriert, der einen automatisierten Parallelbetrieb der zu prüfenden Stacks erlaubt. Hierdurch wird der Einfluss von externen Faktoren minimiert. Der Prüfzyklus sieht dabei unterschiedliche Betriebszustände beinhaltend Start- und Stop-Vorgänge inklusive Abkühlung, Hochleistungsbetrieb, Nennbetrieb und Leerlaufbetrieb vor. Zusätzlich erfolgt im Zyklus eine elektrochemische Charakterisierung (Impedanzspektroskopie, Strom-Spannungs-Kennlinie).

Abbildung 62 zeigt die für Brennstoffzellen charakteristischen UI-Kennlinien zu Beginn und Ende des Versuchs.



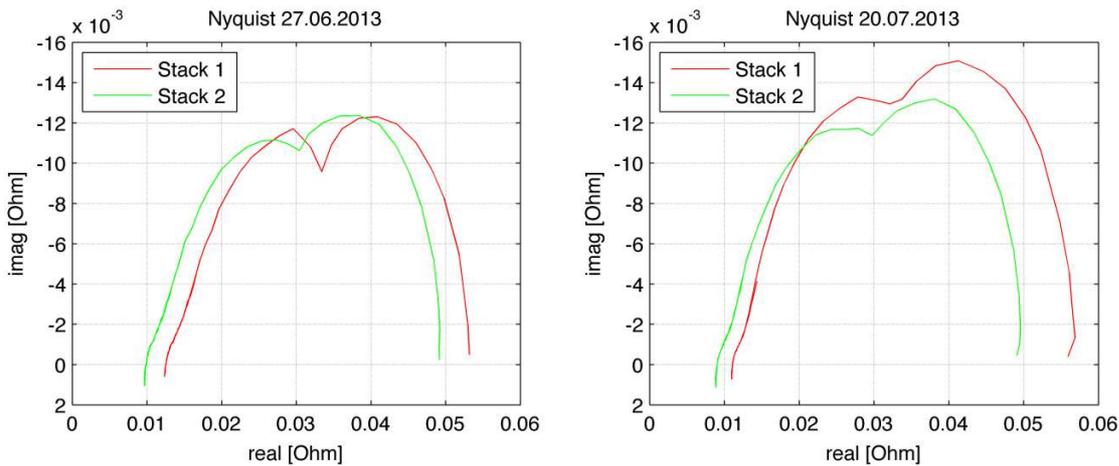
**Abbildung 62: UI-Kennlinien zu Beginn und Ende des Versuchs, Stack 1 rot: Referenz, Stack 2 grün: geklebt**

Die Kennlinien sind nahezu deckungsgleich, wobei der Stack mit den geklebten BPP (Stack 2 grün) eine geringfügig bessere Performance zeigt. Dies wird im Bereich zwischen 0,25 und 1 A/cm<sup>2</sup> zum Ende des Versuchs noch deutlicher, was für eine höhere Degradation des Referenzstacks spricht. Die Betrachtung der Spannungsantwort der beiden Stacks bei unterschiedlichen Stromdichten während der Aufnahme der Strom Spannungskurven über die Versuchsdauer bekräftigt diese Aussage (Abbildung 63). Bei 1 A/cm<sup>2</sup> beispielsweise liegt die Degradation im geklebten Fall bei -98,69  $\mu\text{V/h}$  und für den Referenzstack bei -112,13  $\mu\text{V/h}$ .



**Abbildung 63: Stromdichteabhängige Spannung des Referenzstacks (links) im Vergleich zum geklebten Stack (rechts) über die Versuchszeit**

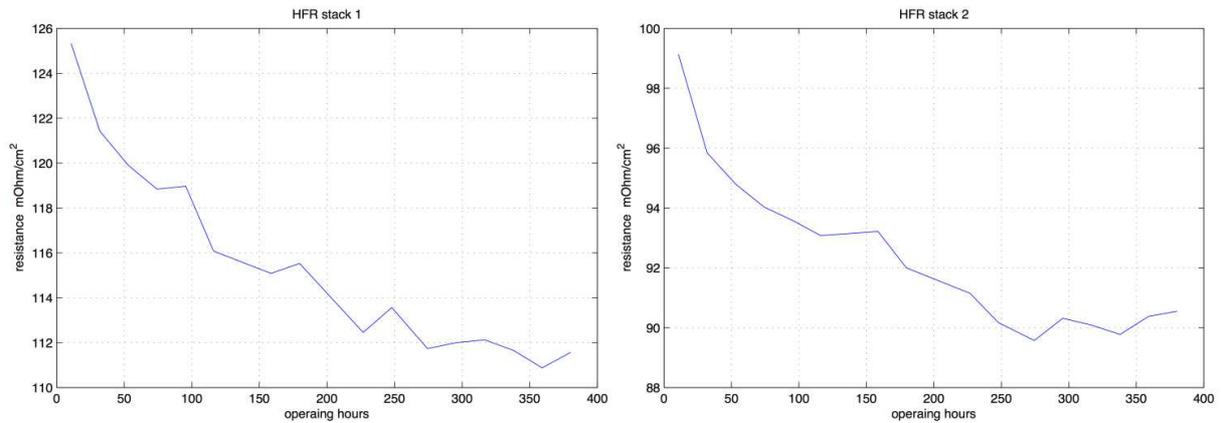
Zusätzlich wird bei jedem Zyklus eine elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt. Diese dient der weiteren Charakterisierung der BZ, insbesondere lässt sich der Zellwiderstand beurteilen. Abbildung 64 zeigt die Messergebnisse zu Beginn und Ende des Betriebs.



**Abbildung 64: EIS Messungen zu Beginn und Ende des Versuchs**

Der ohmsche Anteil lässt sich durch Nullen des Imaginärteils ablesen. Dieser ist bei Stack 2 (geklebt) in beiden Fällen geringer als beim Referenzstack, allerdings reduziert sich der Abstand im Laufe des Versuchs. Der geringere Anteil unter Verwendung geklebter BPP bestätigt die geringeren Widerstände. Allerdings sind die Performance-Unterschiede beim Stackbetrieb recht gering.

Die Betrachtung des Hochfrequenzwiderstandes (HFR) über die Betriebszeit bestätigt die o.a. Ergebnisse der Verringerung des Abstands zwischen beiden Stacks (Abbildung 65). Beim Stack mit geklebten BPP sinkt der HFR um 9 %, bei dem Referenzstack um 10 %.



**Abbildung 65: Hochfrequenzwiderstand über die Betriebszeit, geklebt und Referenz**

Abschließend lässt sich feststellen, dass der mit ifs #11 geklebte Stack die Betriebszeit sehr gut überstanden hat und die geringeren Widerstände bei der Stackcharakterisierung nachgewiesen werden konnten.

### 7.11.2 Stack 2013023 (ifs #11, luftgekühlt)

Stack 2013023 konnte mit konventionellen luftgekühlten BPP aufgebaut werden. Die kühlseitige Klebung mit ifs #11 liefert eine mehr als ausreichende Dichtwirkung. Der Stack wurde wiederum gegen einen Referenzstack über 323 Stunden und 106 Zyklen getestet und umfangreich charakterisiert. Abbildung 66 zeigt den Verlauf der UI-Kennlinien zu Beginn und Ende der Versuchsdurchführung. Es ergibt sich ein weitestgehend identischer Verlauf, allerdings zeigt der Stack mit den geklebten BPP (Stack 2 rot) im Bereich höherer Stromdichten eine minimal geringere Performance gegenüber der Referenz. Der aus einer EIS ermittelte ohmsche Anteil zeigt einen minimalen Unterschied zugunsten des Referenzstacks.

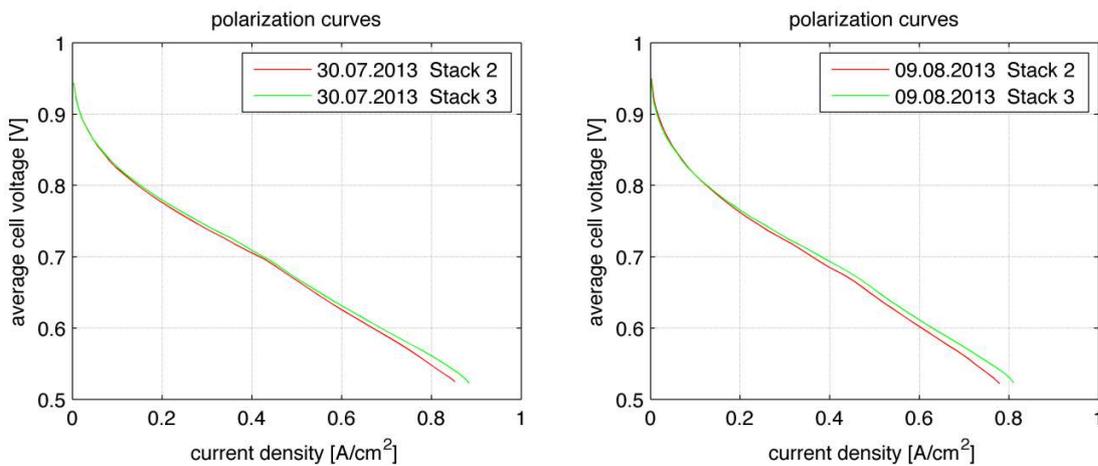


Abbildung 66: UI-Kennlinien zu Beginn und Ende des Versuchs, Stack 2 rot: geklebt

Die Degradation des Referenzstacks ist mit 110,85  $\mu\text{V/h}$  bei 0,7  $\text{A/cm}^2$  geringer als bei Stack 2013023 mit 151,41  $\mu\text{V/h}$  (Abbildung 67).

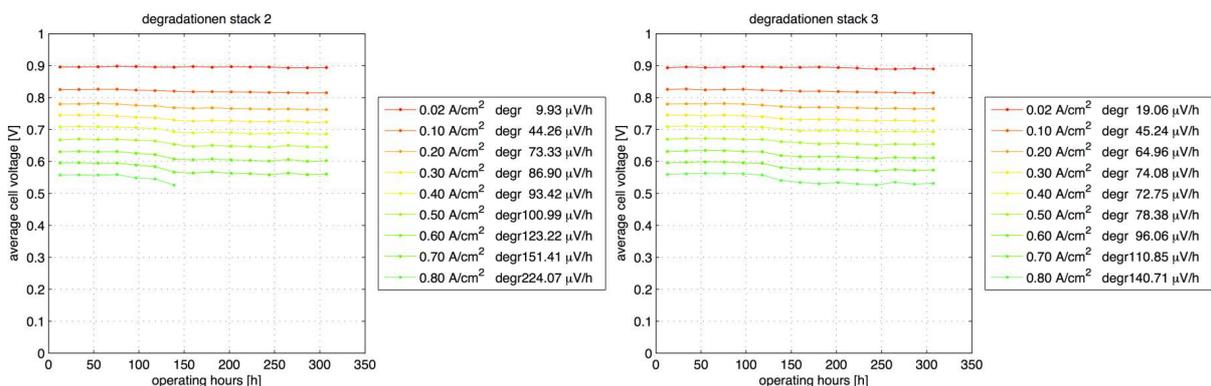


Abbildung 67: Degradation geklebt zu Referenz

Die Ergebnisse sind widersprüchlich zu den Ergebnissen aus dem vorhergehenden Versuch. Weiterführende Versuche, die zur Klärung hätten beitragen können, waren innerhalb des Projektes aufgrund mangelnder Prüfkapazitäten nicht durchführbar, so dass eine abschließende Klärung offen bleiben muss und in einem Nachfolgeprojekt betrachtet werden kann.

### 7.11.3 Stack 2013032 (ifs #11, flüssiggekühlt neues Design)

Stack 2013032 wird mit neuen projektspezifischen BPP hergestellt, deren Füllgrad aufgrund der dargestellten spritzgießtechnischen Herausforderungen gesenkt werden musste. Der daraus resultierende höhere Widerstand schlägt sich in der Performance des Stacks nieder, wie die UI-Kennlinie aus Abbildung 68 gegenüber einer älteren Referenzkurve zeigt.

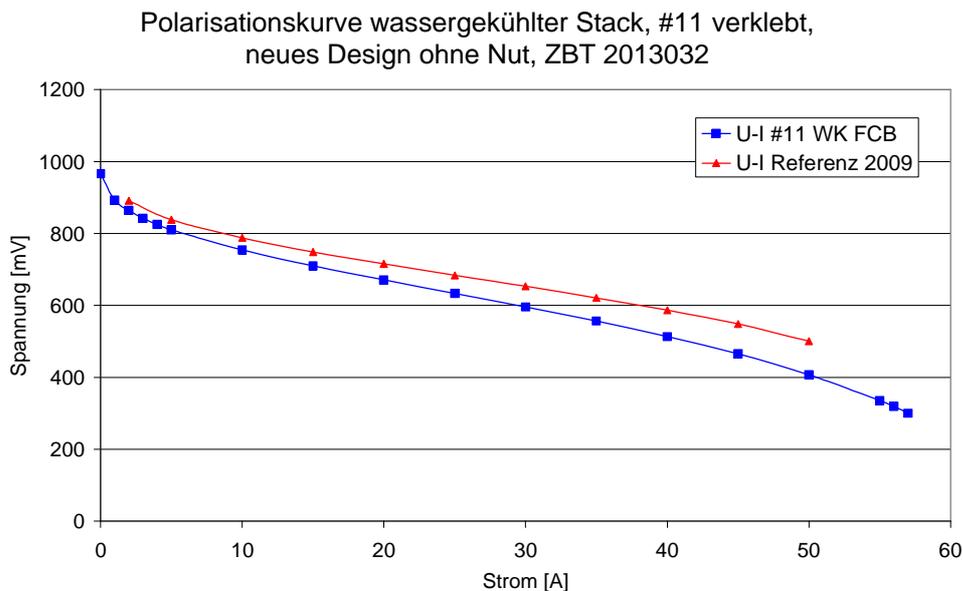


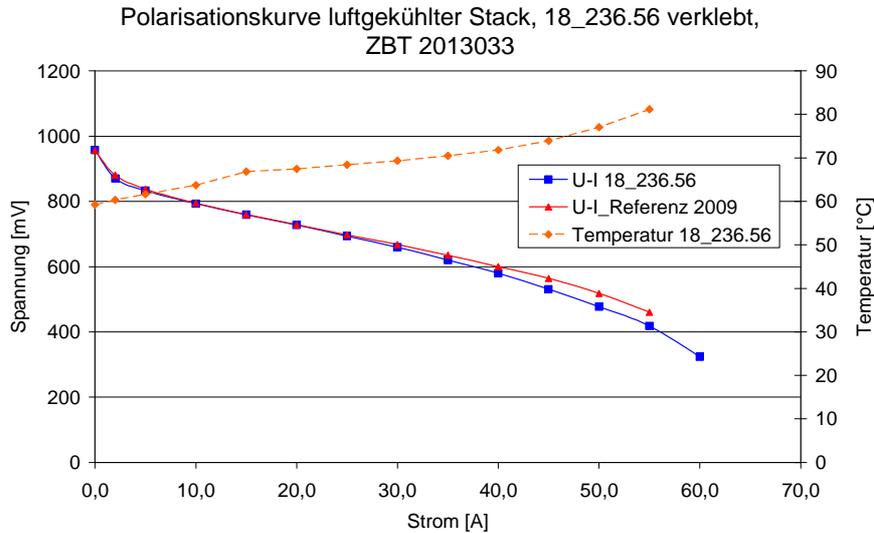
Abbildung 68: UI-Kurven geklebte neue flüssiggekühlte BPP gegenüber Referenz

Die wichtigste Erkenntnis aus diesem Test ist, dass die neuentwickelten BPP klebtechnisch gut abzudichten sind und im Stack mit dem neuen Kühl-Design funktionieren.

### 7.11.4 Stack 2013033 (Jowat 18\_236.56, luftgekühlt altes Design)

Stack 2013033 wird mit geklebten luftgekühlten BPP aufgebaut und charakterisiert. Zum Einsatz kommt der Jowat Hotmelt 18\_236.56. Abbildung 42 veranschaulicht bereits, dass die zunächst guten Widerstände nach Applikation der Flowfield seitigen Dichtung schlechter werden, da diese bei 120 °C ausgehärtet werden müssen und der Hotmelt dabei auch aufweicht. Zudem zeigen die zunächst als dicht befundenen BPP Undichtheiten nach Aufbau des Stacks, was die identische Ursache hat. Als Lösung erwies sich den Stack bei 120 °C zu tempern und nachzuverspannen. Die Widerstände können in diesem Zustand allerdings nicht mehr geprüft werden.

Im Teststand zeigt der Stack eine gute Performance. Im Bereich höherer Stromdichten fällt die Spannung jedoch geringfügig stärker ab als bei einem Referenzstack aus dem Jahre 2009 (Abbildung 69), was aber auch andere Ursachen als die BPP haben kann, wie z. B. gealtertes MEA-Material. Ab 80 °C Stacktemperatur wird kein höherer Betriebspunkt mehr angefahren, um keine thermische Schädigungen hervorzurufen.

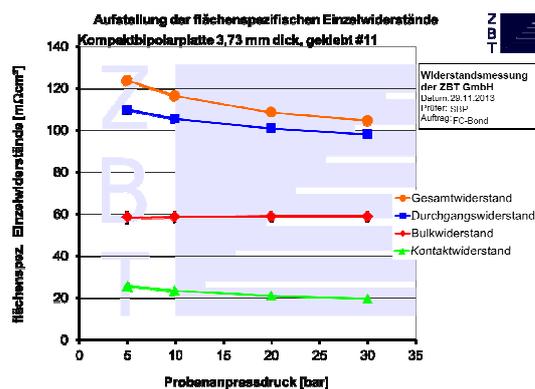


**Abbildung 69: UI-Kurven geklebte luftgekühlte BPP mit Jowat 18\_236.56 gegenüber Referenz**

Der Stack bleibt über die Betriebszeit und Zyklen dicht. Zusätzlich kann im Betrieb bei höheren Temperaturen kein signifikantes Aufweichen des Klebstoffes festgestellt werden, womit der Jowat Klebstoff prinzipiell für den Einsatz in der Brennstoffzelle geeignet ist.

### 7.11.5 Weitere Stackaufbauten

Die positiven Ergebnisse bei der Herstellung von Stacks auf Basis geklebter BPP haben angeregt, weitere Versuche diesbezüglich durchzuführen. Im spezifischen Werkzeug spritzgießtechnisch hergestellte Bipolarplatten wurden in einer Fräse spanend bearbeitet. Dabei wurde jeweils bei einer Halbplatte die Kühlstruktur stehen gelassen und bei der zweiten die Kühlstruktur vollständig weggefräst (Abbildung 70 links). Diese Platten wurden dann mit Klebstoff ifs #11 verbunden.



**Abbildung 70: Spritzgegossene und spanend bearbeitete BPP (links) und Widerstand der geklebten BPP aus diesen Einzelteilen**

Mittels dieser Platten wird aktuell ein Brennstoffzellenstapel aus 32 Zellen aufgebaut, der in der Folge des Projektes noch charakterisiert wird. Positiv ist die deutliche Abnahme des Stackvolumens, es werden nach den Vorergebnissen sowohl hinsichtlich Stack-Leistung als

auch Kühl-Leistung keine Einbußen zu erwarten sein. Die Untersuchungen werden nach Projektende weiter geführt.



**Abbildung 71: Referenzstack 32 Zellen (hinten) und gestapelte Kleb-BPP für 32 Zeller**

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Das Projektziel einer Herstellung gasdichter und elektrisch optimierter Bipolarplatten aus Bipolar-Halbplatten mittels klebtechnischer Montagetechnik konnte erfolgreich erreicht werden.

Verschiedene Techniken zur Vorbehandlung der BPP wurden betrachtet und lieferten grundsätzlich hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften vergleichbare Ergebnisse. Die polymeren Randschichten aus dem Spritzguss konnten mittels Plasma, Laser und Fräsen vergleichbar gut entfernt werden.

Klebstoffe auf Basis gefüllter Acrylate, Epoxide, Polyolefine und Silikone wurden hinsichtlich der mechanischen und elektrischen Eigenschaften auf Edelstahl 1.4301 und 1.4404 sowie dem Compoundmaterial bewertet. Das Compoundmaterial versagt im Zugscherversuch immer im Substrat, weshalb eine Bewertung der adhäsiven Anbindung unmöglich ist. Diese ist im Grunde auch nicht notwendig, da ein Stack aus Brennstoffzellen wegen der eingelegten PEM eine äußere Spannvorrichtung benötigt. Diese sorgt dafür, dass im Klebstoff während des Betriebs der Brennstoffzellen nur Druckkräfte auftreten. Die innerhalb des Projektes erforderliche Festigkeit für eine einfache Handhabung der gefügten Bipolarplatten stellen alle untersuchten Klebstoffe her. Wichtige Erkenntnisse werden durch Auslagerungen in VE-Wasser und der anschließenden Untersuchung der Leitwerte, Permeationseigenschaften und des Klebstoffbulkmaterials gewonnen.

Innerhalb des Projektes konnten günstige alternativ gefüllte Klebstoffe entwickelt und erfolgreich für den Einsatz in Brennstoffzellenklebungen getestet werden. TiN und Kohlenstoffverbindungen in einem Epoxidharz eignen sich demnach besonders, um die gewünschten verbesserten elektrischen und Gasdiffusionseigenschaften zu erreichen.

Auf Basis des ZBT Standarddesigns mit 50 cm<sup>2</sup> aktiver Fläche konnte eine spritzgießbare und klebungsoptimierte Bipolarplatte entworfen, hergestellt und erfolgreich im Brennstoffzelleneinsatz getestet werden. Vorhandene luftgekühlte Bipolarplatten konnten ohne Designänderungen und ohne den Einsatz zusätzlicher Dichtungen in 2 Stacks mit unterschiedlichen Klebstoffen getestet werden. Unter dem Einsatz üblicher Dichtungen ist es sogar möglich, aus alten wassergekühlten Ausschussplatten funktionsfähige Bipolarplatten klebtechnisch herzustellen und im Stack einzusetzen. Insgesamt wurden bislang vier Brennstoffzellenstacks mit geklebten Bipolarplatten aufgebaut und getestet. Zwei dieser Stacks wurden über mehrere hundert Stunden im Zyklusbetrieb getestet und ausgiebig charakterisiert. Dabei konnten keine Nachteile gegenüber nicht geklebten Bipolarplatten festgestellt werden. Weitere Untersuchungen diesbezüglich werden im Nachgang des Projektes erfolgen.

Auf Basis der Erkenntnisse des Projektes Fuel Cell Bond wird ein Folgeprojekt beantragt, das auf die Fügetechnik metallischer Bipolarplatten fokussiert. Ferner ist ein weiteres Folgeprojekt zum klebtechnischen Fügen des gesamten Stacks geplant.

## **9 Bezug zum Verwendungsnachweis**

### **9.1 ifs TU Braunschweig**

Der Einsatz des wissenschaftlichen Personales entspricht den Vorgaben des Projektplans. Die durchgeführten Arbeiten entsprechen in Art und Umfang den beantragten Mitteln und sind zur Erreichung der Projektziele angemessen gewesen.

### **9.2 ZBT GmbH**

Der Einsatz des wissenschaftlichen Personales entspricht den Vorgaben des Projektplans. Die durchgeführten Arbeiten entsprechen in Art und Umfang den beantragten Mitteln und sind zur Erreichung der Projektziele angemessen gewesen.

## 10 Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### 10.1 Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit

Tabelle 6: Übersicht Transfermaßnahmen bis zum Ende der Projektlaufzeit

Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Information über laufende Forschungsarbeiten, Gewinnung zusätzlicher PA-Mitglieder	Information über Projekt mit Kurzbeschreibung und Ansprechpartner im Internetauftritt der Forschungsstellen	Fortlaufend während der Projektlaufzeit (seit Oktober 2011): <ul style="list-style-type: none"> <li>- CleanLaser</li> <li>- Plasmatreat</li> </ul>
Intensivierung des Ergebnistransfers während der Projektlaufzeit	Ansprache weiterer PA-Mitglieder bei verschiedenen Messen und Ausstellungen	Fortlaufend während der Projektlaufzeit. Ausstellung der Ergebnisse als Posterpräsentation auf der 5. Und 6. AiF Brennstoffzellenallianz in Duisburg, 22-23.05.2012 und 23-24.04.2013 Vortrag auf der DECHEMA Tagung „Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik“, 26-27.02.2013
Intensivierung des Ergebnistransfers während der Projektlaufzeit	Präsentation der Ergebnisse auf Fachtagungen, etc.	Fortlaufend während der Projektlaufzeit (Vortrag und Veröffentlichung auf dem Doktorandenseminar der Klebtechnik 07.11.2012, Tagung „Kraftwerk Batterie“ 27.02.2013 Veröffentlichung in der Zeitschrift „DICHT!“, Ausgabe September 2013
Nutzung von Herstellern (Klebstoffhersteller, Laserstrahlherstellern, etc.) als Multiplikatoren, die die Ergebnisse in der Kundenberatung nutzen	Einbeziehung von den Herstellern in den PA	Fortlaufend während der Projektlaufzeit, verschiedene Ergebnisse sind im Bericht erläutert.

und damit transferieren		
Projektsteuerung / Transfer von Zwischenergebnissen zu den Mitgliedern des PA	<p>Vorstellung des Projekts und Diskussion der geplanten Arbeiten</p> <p>Vorstellung der Ergebnisse und Diskussion der weiteren Vorgehensweise</p>	<p>PA im Januar 2012,</p> <p>PA im November 2012,</p> <p>PA im März 2013,</p> <p>PA im September 2013</p>

## 10.2 Geplante spezifische Maßnahmen nach der Laufzeit

Tabelle 7: Übersicht Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit

Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Vorarbeit zur Übertragung der Projektergebnisse in den dokumentierten Stand der Technik	Mithilfe bei Erstellung von Normen	Ab 09.2013
Dokumentation der Forschungsergebnisse	Ausführlicher Abschlussbericht	Dezember 2013
Breite Streuung der Forschungsergebnisse	Veröffentlichung des Abschlussberichtes auf den Internetseiten der Forschungsvereinigung und der Forschungsstelle ZBT sowie am Institut für Füge- und Schweißtechnik	Januar 2014
Breite Streuung der Forschungsergebnisse	<p>Veröffentlichung in der Zeitschrift „Adhesives and Sealants“</p> <p>Veröffentlichung auf der DECHEMA Tagung 2014</p>	<p>Februar 2014</p> <p>Februar 2014</p>
Breite Streuung der Forschungsergebnisse	Folgeprojekte	Low Cost BIP, Projektträger Jülich, April 2014
Ausbildung von Ingenieurstudenten	<p>Nutzung der Projektergebnisse in der akademischen Lehre</p> <p>Übernahme der Ergebnisse in die wissenschaftliche Lehre</p>	Ab 01.2014

	<p>der Lehrstühle Energietechnik an der Universität Duisburg/Essen sowie in die Vorlesungen im Rahmen der Bachelor/Master-Ausbildung</p> <p>Übernahme der Ergebnisse in die wissenschaftliche Lehre des Institutes für Füge- und Schweißtechnik an der Technischen Universität Braunschweig im Rahmen der Bachelor/Master-Ausbildung</p>	
<p>Transfer der Ergebnisse in kmU</p>	<p>Nutzung der Projektergebnisse bei der Beratung von Unternehmen</p>	<p>Ab 01.2014</p>

## 11 Literaturverzeichnis

1. **Young, T.** An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 95, 1805, S. 65-87.
2. **Owens, D.K. und Wendt, R.C.** Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 13, 1969, S. 1741-1747.
3. **Dataphysics.** Applikationsbericht 13 - Anwendung der "Wetting Envelope". *Dataphysics - Applikationsberichte*. [Online] [Zitat vom: 08. 04 2013.] <http://www.dataphysics.de//?action=document&invisible=1&id=660>.
4. —. Applikationsbericht 14 - Ermittlung der maximalen Adhäsionsarbeit bestimmter Flüssigkeiten. *Dataphysics - Applikationsberichte*. [Online] [Zitat vom: 15. 03 2013.] [http://www.dataphysics.de//?cat\\_id=49](http://www.dataphysics.de//?cat_id=49).
5. DIN EN 1465 - Adhesives - Determination of tensile lap-shear strength of bonded assemblies. 2009-07.
6. **Cox, W.P. und Merz, E.H.** Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*. 1958.
7. **Gaukler, Jan Christoph.** *Lagerungsstabilität, Netzwerkbildung und Eigenschaften von Epoxid-Dicyndiamid-Systemen für Nanoverbundwerkstoffe*. Saabrücken : Universität des Saarlandes, 2011.

## **12 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die durchgeführten Arbeiten dienten dem Zweck, die optimale Klebtechnik zur Kontaktierung graphitischer und metallischer Bipolarplatten zu entwickeln. Hierzu wurden verschiedene Vorbehandlungstechniken untersucht und die nach derzeitigem Stand effizienteste weiter verfolgt. Aufbauend auf den Erkenntnissen bezüglich der Vorbehandlung wurden Klebstoffe hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit, Gaspermeation und mechanischen Eigenschaften untersucht. Die als besonders geeignet getesteten Systeme wurden anschließend in Auslagerungsversuchen untersucht. Für diese Systeme wurden verschiedene Applikations- und Aushärtetechniken eingesetzt, wobei sich die Verwendung der Walzenbeschichtung und anschließende Aushärtung in einer Heißpresse als besonders geeignet erwiesen. Unter Berücksichtigung aller gewonnenen Erkenntnisse wurden erste Brennstoffzellen mit klebtechnischer Montagetechnik gefertigt. In den Prüfständen konnte eine vergleichbare bis leicht verbesserte Performance dieser Stacks im Vergleich zur konventionellen Technik nachgewiesen werden. Große Vorteile resultierten vor allem in einer vereinfachten bzw. automatisierbaren Fertigung und den geringeren Anforderungen hinsichtlich der Qualität der Oberflächen (Bauteilverzug) im Vergleich zur konventionellen externen Spanntechnik. Die durchgeführten Arbeiten waren sämtlich notwendig, um zu diesem Ziel zu gelangen.