

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1) Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben 16041 N

***Material- und Verfahrensentwicklung für eine kostengünstige Herstellung von  
Hochtemperatur-Bipolarplatten zum Einsatz in Polymer-Elektrolyt-Membran  
Brennstoffzellen (PEM-BZ)***

(Bewilligungszeitraum: 01.04.2009 – 31.12.2011)

der AiF-Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Duisburg, 2.3.2012

Ort, Datum

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'F. B. K.', written over a horizontal line.

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

2) Institut für Produkt Engineering - Konstruktion und Kunststoffmaschinen –  
Universität Duisburg - Essen

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben 16041 N

***Material- und Verfahrensentwicklung für eine kostengünstige Herstellung von  
Hochtemperatur-Bipolarplatten zum Einsatz in Polymer-Elektrolyt-Membran  
Brennstoffzellen (PEM-BZ)***

(Bevilligungszeitraum: 01.04.2009 – 31.12.2011)

der AiF-Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Duisburg, 21.02.2012

Ort, Datum

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

# Inhalt

1	Zusammenfassung.....	5
2	Kurzfassung .....	6
2.1	Projektidee und Zielsetzung.....	6
2.2	Arbeitsplan.....	10
3	Durchführung und Ergebnisdarstellung .....	14
3.1	Arbeitspaket 1 & 3: Materialentwicklung und Charakterisierung .....	14
3.1.1	Charakterisierungsverfahren .....	15
	Bestimmung der Dichten und Füllstoffgehalte .....	15
	Herstellung und Charakterisierung von Probekörpern .....	15
3.1.2	Compoundentwicklung: Auswahl eines geeigneten Basispolymers .....	20
3.1.3	Compoundentwicklung: Auswahl einer geeigneten Füllstoffzusammensetzung .....	24
3.1.4	Compoundentwicklung: Ternäres Material.....	24
3.1.5	Compoundentwicklung: Pentäres Material.....	24
3.1.6	Compoundentwicklung: Mechanische Kennwerte.....	28
3.1.7	Zusammenfassung der Compoundentwicklung .....	29
3.2	Arbeitspaket 2: Ermittlung der Materialdaten & Spritzgießsimulation.....	30
3.2.1	Ermittlung und Aufbereitung der erforderlichen Materialdaten .....	30
3.2.2	Auslegung eines Angussverteilers für das Bipolarplattenwerkzeug.....	36
3.2.3	Zusammenfassung Arbeitspaket 2 .....	39
3.3	Arbeitspaket 4: Spritzgießen von Probekörpern & Simulationsabgleich.....	39
3.3.1	Einfluss der Prozessparameter auf die Plattenqualität (elektrische Leitwerte).....	39
3.3.2	Abgleich der Simulationsergebnisse.....	45
3.3.3	Zusammenfassung Arbeitspaket 4 .....	50
3.4	Arbeitspaket 5: Spritzgießversuche & demonstrierte Großserienproduktion .....	51
3.4.1	Abmusterung des Bipolarplattenwerkzeugs .....	51
3.4.2	Überarbeitung des Bipolarplattenwerkzeugs.....	52
3.4.3	Füllstudie am überarbeiteten Bipolarplattenwerkzeugs.....	54
3.4.4	Spritzgießversuche, Ermittlung eines robusten Prozess .....	55
3.4.5	Produktion von einigen hundert Bipolarplatten .....	61
3.4.6	Veränderungen am Werkzeug.....	63
3.4.7	Zusammenfassung Arbeitspaket 5 .....	64
3.5	Arbeitspaket 6: Charakterisierung und Korrelation mit den Prozessdaten.....	65
3.5.1	Einfluss der Prozessbedingungen auf die elektrischen Widerstände der Platten.....	65

3.5.2	Beschleunigter Alterungsprozess in Phosphorsäure .....	66
3.5.3	Zusammenfassung Arbeitspaket 6 .....	70
3.6	Arbeitspaket 7: Zellbetrieb .....	70
3.6.1	Vorversuche mit Vorserienmaterial .....	70
3.6.2	Abschließender Zelltest .....	74
4	Fazit .....	77
5	Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung für KMU .....	78
5.1	Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse .....	78
5.2	Möglichkeiten zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit von KMU.....	79
6	Ergebnistransfer und Veröffentlichungen.....	79
6.1	Liste der Veröffentlichungen .....	80
7	Organisatorische Durchführung .....	82
7.1	Durchführende Forschungsstellen.....	82
7.2	Verwendung der Zuwendung und Personaleinsatz .....	82
8	Literatur .....	83
9	Abbildungsverzeichnis.....	84
10	Tabellenverzeichnis .....	87

## **1 Zusammenfassung**

Im Rahmen des Projektes „Verfahren zur spritzgießtechnischen Herstellung von HT-BPP“ wurde die Herstellung von Bipolarplatten für Hochtemperatur- Proton Exchange Membrane-Brennstoffzellen (HT-PEM-BZ) in einem massenproduktionstauglichen Spritzgießverfahren realisiert. Für die erfolgreiche Projektumsetzung sind umfangreiche Materialuntersuchungen durchgeführt worden, verschiedenste potentiell geeignete Füllstoffe und Matrixwerkstoffe wurden auf Ihre Wirkung untersucht und eingestuft. Daraus folgend konnte ein spezifisches Compound für den Einsatz in der Brennstoffzelle entwickelt werden, welches massenproduktionstauglich herstell- und verarbeitbar ist.

Des Weiteren wurden die Materialeigenschaften des entwickelten Compounds ermittelt und für die Spritzgießsimulation aufbereitet. Es wurden umfangreiche Simulationsreihen durchgeführt, die Simulationsdaten mit Messdaten aus experimentellen Versuchen abgeglichen, bewertet und sukzessive optimiert. Die Ergebnisse aus der Simulation sind mit in die Konstruktion eines Spritzgießwerkzeugs zur Herstellung von Bipolarplatten eingeflossen, welches im Rahmen des Projektes beschafft wurde. Im Rahmen einiger Versuchsreihen wurde der Einfluss der Prozess- und Maschineneinstellparameter beim Spritzgießen auf ausgewählte Platteneigenschaften untersucht. Die Untersuchungen wurden sowohl an unstrukturierten Probekörpern als auch an der realen Bipolarplattengeometrie durchgeführt.

Das entwickelte Material konnte in einem Brennstoffzellenstack assembliert und in einer Teststandumgebung, auch über längere Zeiträume, erfolgreich eingesetzt werden.

**Das Ziel des Vorhabens wurde vollständig erreicht.**

## **2 Kurzfassung**

In diesem Abschnitt wird in Kurzform die Motivation und die Zielsetzung dieses Projektes umrissen. Dabei werden die einzelnen Arbeitspakete zusammengefasst dargestellt.

### **2.1 Projektidee und Zielsetzung**

Von den verschiedenen, sich in der Forschungs- und Entwicklungsphase befindlichen Brennstoffzellen-Arten ist die HT-PEM-Brennstoffzelle diejenige, die sich für die meisten Anwendungen qualifiziert. Sie ist geeignet für die stationäre Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) in Ein- und Mehrfamilienhäusern, für den kleinen Leistungsbereich z. B. zur netzfernen, unabhängigen Stromversorgung bis hin zu Anwendungen in der Elektronik. Je nach Anwendungsfall unterscheidet man zwischen Niedertemperatur (NT, Betriebstemperatur  $<80\text{ °C}$ ) und Hochtemperatur (Betriebstemperatur  $<200\text{ °C}$ ) PEM-Brennstoffzellen. Diese erhöhten Betriebstemperaturen weisen im Vergleich zur Betriebstemperatur der konventionellen Niedertemperatur PEM-Brennstoffzelle eine Reihe von Vorteilen im Betrieb auf. Insbesondere ist dort die größere Toleranz gegenüber Schadgasen wie z.B. CO zu nennen, welche einer Kopplung des HT-PEM Systems mit einem Reformier deutlich vereinfacht. Darüber hinaus besteht aufgrund des höheren Temperaturniveaus bei der HT-PEM eine deutlich praktikablere Möglichkeit Wärme für verschiedene Anwendungen auszukoppeln, denkbar ist dort insbesondere eine Heizungsunterstützung. Zusätzlich kann bei einer HT-PEM die bei der NT-PEM erforderliche Befeuchtung entfallen, wodurch die Regelung des Systems signifikant vereinfacht und die Fehleranfälligkeit somit gesenkt werden kann.

Die erhöhten Betriebstemperaturen bedeuten aber ebenso größere Anforderungen an die für den PEM-Brennstoffzellenstack verwendeten Materialien und Werkstoffe. Dies gilt insbesondere für die sich in der Reaktionsumgebung befindlichen Komponenten wie Dichtungen und Bipolarplatten.

Eine entscheidende Hürde zur breiten Markteinführung stellt der derzeit noch sehr hohe Preis dar, welcher u.a. auf die aufwändige Herstellung von PEM-Brennstoffzellen und die damit einhergehenden hohen Produktionskosten zurückzuführen ist. Die Produktionskosten lassen sich nur dann senken, wenn die Systemkomplexität reduziert wird und alle benötigten Komponenten kostengünstig und prozesssicher in Serie herstellbar sind. Einen innovativen Schritt in diese Richtung stellt die Produktion von Bipolarplatten im massenproduktions-tauglichen Spritzgießverfahren dar. Neben den katalytisch aktiven Bauteilen, insbesondere der katalysatorbeschichteten Polymermembran (MEA), stellen die Bipolarplatten die wichtigste Wiederholkomponente und somit auch einen hohen Kostenfaktor in einem Brennstoffzellen-Stack dar. Ziel des Projektes ist eine großserientaugliche Produktion mittels

Spritzgießtechnologie von HT-PEM geeigneten Bipolarplatten für Brennstoffzellensysteme zu demonstrieren. Tab. 1 gibt eine kurze Übersicht über den Entwicklungsstand bei Projektstart.

**Tab. 1: Vergleich Stand der Technik bei Projektbeginn zwischen Niedertemperatur-(NT) und Hochtemperatur-(HT) graphitbasierten Bennisstoffzellen**

	<b>NT (&lt; 95°C)</b>	<b>HT (&gt; 130°C)</b>
Membran / MEA	Serienfertigung möglich	Serienfertigung möglich
Dichtung	Zahlreiche kostengünstige Varianten verfügbar	Zahlreiche kostengünstige Varianten verfügbar
<b>Bipolarplatten</b>	<b>Massenfertigung (Spritzguss) verfügbar</b>	<b>Heißpressen / Fräsen von graphitischen Platten aufwändig und kostenintensiv</b>
Kühlung	Luft oder Wasserkühlung	Luft- oder Kühlflüssigkeit
Wärmeauskopplung	Begrenzt möglich	Sehr gut möglich
Stackassemblierung	Serienfertigung möglich	Serienfertigung möglich
Systemkomponenten	„Baukasten“ ist in der Entwicklung, Zulassungsfragen bleiben	Ähnlich wie bei NT, Materialfragen (Phosphorsäure) treten hinzu
Wasserstoffsysteme	Großer Erfahrungshorizont	Möglich aber nur begrenzte Einsatzbereiche
Reformer-Systeme	Komplex in Aufbau und Betriebsführung, insbesondere bezüglich H <sub>2</sub> O/CO	Geringere Komplexität, gute Eignung, Start- und Stoppverhalten sind zu optimieren
Lebensdauer	Stark abhängig vom Betrieb und von potentiellen Schadgasen	Stark abhängig vom Betrieb, insbesondere von Start- und Stopp, tendenziell aufgrund besserer Schadstofftoleranz höher

Zur Sicherstellung der dauerhaften Zellbetriebseignung, müssen Bipolarplatten für Hochtemperaturbrennstoffzellen ganz spezifische Anforderungen erfüllen, insbesondere müssen sie folgende Eigenschaften aufweisen:

- Strom leiten
- Prozesswärme abführen
- Zuführung und Trennung der Prozessgase
- Mechanisch stabil
- Günstige Ausgangsmaterialien
- In Serienproduktion reproduzierbar
- Dauerkorrosionsstabil gegenüber den Medien unter Betriebstemperatur
- Dauertemperaturstabil

Die Erfüllung der Anforderungen soll im Projekt durch entsprechend geeignete Untersuchungsmethoden nachgewiesen werden.

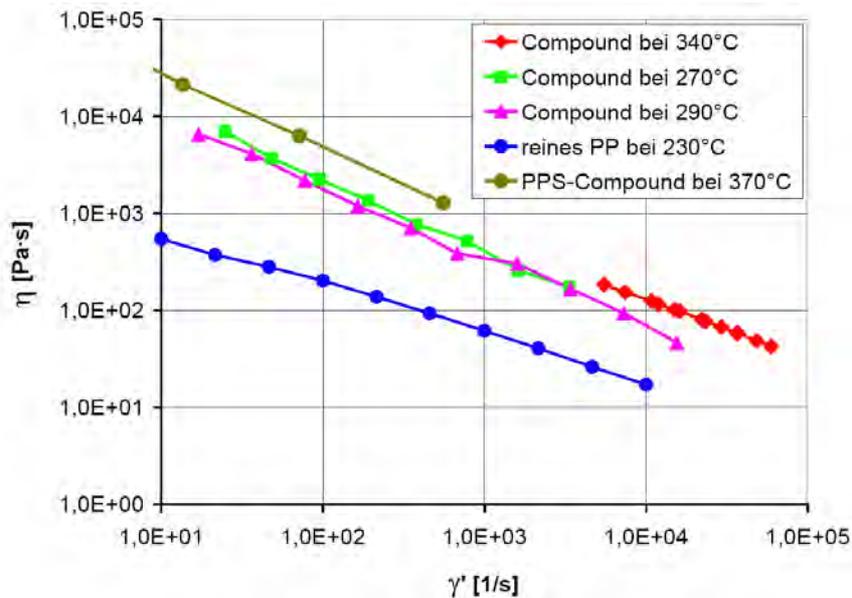
Bereits vor Projektstart zeigten ZBT-interne Versuche ein deutlich voneinander Abweichendes Verhalten der Formmassen von HT im Vergleich zu NT-Compounds. Sämtliche bisher unternommenen Spritzgießversuche scheiterten, wobei es sogar zu einer Schädigung der Spritzgießmaschine (Abriss der Schneckenspitze beim Plastifizieren) kam (Abb. 1).



**Abb. 1: Abgerissene Schneckenspitze**

Aufgrund dieser Erfahrungen bei den HT-Spritzgießversuchen sind im Auftrag vom ZBT weitere Compounds vom Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK) in Freiberg, mittels eines Hochdruckkapillar-Rheometers (HKR)<sup>1</sup> Scherviskositätskurven für verschiedene Compounds bestimmt worden. Die folgende Abb. 2 gibt eine kurze Darstellung über einige am ZBT hergestellte und am FILK rheologisch untersuchte Compounds:

<sup>1</sup> (Doppelzylindersystem mit Scher-( $\phi$  1mm x 16 mm) und „Null“-Düse ( $\phi$  1mm, Länge 0,26 mm))



**Abb. 2: Scherviskositätskurven eines NT-Compounds bei unterschiedlichen Temperaturen - dem gegenübergestellt ist ein HT-Compound und ungefülltes Polypropylen**

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, beträgt der Scherviskositätsunterschied zwischen einem reinem Polypropylen (PP) und dem NT-Compound den Faktor fünf bis sieben. d.h. die spritzgießtechnische Verarbeitung der NT-Compounds befindet sich in einem technisch sehr anspruchsvollen aber gerade noch realisierbaren Grenzbereich. Alle weiteren Compounds die diesen Grenzbereich überschreiten, werden an der am ZBT vorhandenen Spritzgießmaschine (Einspritzdruck: max. 3500 bar, Schließkraft: 5000 kN) nicht mehr verarbeitbar sein. Am Beispiel der PPS-Kurve wird deutlich, dass dieser Grenzbereich überschritten worden ist. Zusätzlich erschwerend für die Verarbeitung ist das geringe Verhältnis zwischen Einfriertemperatur und maximal zulässiger Massetemperatur. Während bei PP-basierten Compounds Verarbeitungstemperaturen von ~360 °C möglich sind und somit eine sehr große Spannbreite erreicht wird, liegt diese maximale Verarbeitungstemperatur bei PPS- Werkstoffen lediglich bei 370 °C. Der Schmelzpunkt von PP liegt jedoch bei ~160 °C, während der von PPS bei ~270°C liegt. Die maximal in der Schmelze vorhandene Energiemenge zwischen Kristallisationspunkt und Zersetzungstemperatur ist also wesentlich geringer, was zu potentiell kürzeren Fließweglängen führt.

Ziel des Projektes war es, ein Material sowie ein Verfahren zu entwickeln, welches die massenproduktionstaugliche spritzgießtechnische Herstellung von HT-Bipolarplatten ermöglicht. Die gesamte Prozesskette, angefangen mit der Auswahl der Ausgangsmaterialien, den Verarbeitungsparametern beim Compoundieren und beim Spritzgießprozess, sowie der Abgleich von Simulation und Praxis sollten dabei fundiert untersucht

werden. Die auf der Basis der Untersuchungsergebnisse hergestellten HT-Bipolarplatten sollten in einer HT-PEM-Brennstoffzelle als Funktionsmuster über mehrere hundert Stunden betrieben werden. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten auf Tagungen und fachbezogenen Arbeitskreisen veröffentlicht werden, um Sie der Industrie und insbesondere den kleinen und mittelständischen Unternehmen zur Verfügung zu stellen.

## **2.2 Arbeitsplan**

Das Forschungsvorhaben wurde dabei an folgenden Forschungsstellen durchgeführt:

- Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT), Duisburg
- Institut für Produkt Engineering (IPE), Duisburg

Dabei gliederte sich das Forschungsvorhaben bei der Planung in folgende Arbeitspakete mit den stichwortartig aufgeführten Arbeitsinhalten. An dieser Stelle wird dabei der geplante Projektverlauf beschrieben. Abweichungen bei der Durchführung werden in Abschnitt 3 detailliert erläutert. Die Zielsetzung des Projektes lautet kurz: „Verfahren zur spritzgieß-technischen Herstellung von HT-BPP“.

Betrachtet wurden im Rahmen dieses Projektes alle für eine erfolgreiche Umsetzung erforderlichen Eckpunkte:

- Materialauswahl
- Verarbeitungsparameter Compoundieren & Spritzgießprozess
- Abgleich Simulation & Praxis
- Auslegung eines Spritzgießwerkzeugs
- Prozesssichere Serienfertigung von HT-Bipolarplatten
- Beschreibung des Alterungsverhaltens
- Aufbau und Betrieb einer HT-PEM-Brennstoffzelle

Das Projekt teilte sich dabei in folgende Arbeitspaketen auf:

**Tab. 2: Aufteilung der geplanten Arbeitspakete**

Tätigkeit/ Arbeitspakete	
AP 1	Herstellung der Ausgangs-Compound-Materialien
AP2	Spritzgießsimulation / Materialdaten
AP 3	Ermittlung der Materialkennwerte an heißgepressten Bipolarplatten
AP 4	Spritzgießen von Probekörpern, Verifikation der Simulationsergebnisse
AP 5	Spritzgießversuche und Ermittlung eines robusten Prozesses
AP 6	Charakterisierung (Langzeitverhalten/Alterung) und Korrelation mit Prozessdaten
AP 7	Aufbau eines Funktionsmusters mit den im Projekt hergestellten HT-Bipolarplatten

### **Arbeitspaket 1: Materialentwicklung (ZBT)**

Das erste Arbeitspaket beinhaltete die Entwicklung verschiedener Compounds, die im Rahmen der nachfolgenden Arbeitspakete weiter untersucht werden sollten.

- Polymermatrix PPS
- Compoundierung am Doppelschneckenextruder
- 3 binäre Compounds (70, 75 und 80 Gew.% FG)
- 6 ternäre Compounds (PPS, Graphit, Ruß)

### **Arbeitspaket 2: Spritzgießsimulation/Materialdaten (IPE)**

Die in AP 1 entwickelten Compounds sollten in AP 2 auf ihre Verarbeitbarkeit untersucht werden. Dazu war geplant zunächst die dazu erforderlichen Stoffdaten zu ermitteln.

- Scherviskosität
- pvT
- Wärmekapazität

Anschließend sollten Modelle zur Simulation aufbereitet werden, um die Verarbeitbarkeit der Compounds auf Simulationsebene untersuchen zu können.

### **Arbeitspaket 3: Materialkennwerte an heißgepressten Bipolarplatten (ZBT)**

Stand der Technik bei der Herstellung & Charakterisierung von Bipolarplatten war es die Compoundmaterialien zu unstrukturierten Platten heißzupressen, die Oberflächen zu planieren und die benötigten Strukturen spanend einzubringen. Anhand heißgepresster Bipolarplatten sollte die Eignung der zuvor entwickelten Compounds untersucht werden:

- Eignung zur Zellverwendung (z. B. Gasdurchlässigkeit)
- Elektrische Leitfähigkeit
- mechanische Kennwerte (z. B. Biegemodul)

### **Arbeitspaket 4: Spritzgießen von Probekörpern (IPE)**

In diesem Arbeitspaket sollten die entwickelten Compounds erstmals auf der Spritzgießmaschine verarbeitet werden. Dabei sollte ein Werkzeug zur Herstellung unstrukturierter Probekörper zum Einsatz kommen. Anhand von aufgezeichneten Messdaten im Rahmen der Versuche sollten zum einen die Simulationsergebnisse abgeglichen werden:

- Zeitliche Ausbreitung der Schmelze
- Einspritzdruck
- Werkzeuginnendrucke

Zum anderen sollten aber bereits in diesem Arbeitspaket Korrelationen zwischen den Prozessbedingungen und den Qualitätsmerkmalen der Platten, (welche maßgeblich durch den elektrischen Widerstand repräsentiert werden) untersucht werden. Die Ergebnisse dieses Arbeitspaketes sollten ferner die Grundlage der Werkzeugauslegung bilden, die im Rahmen eines Unterauftrages an einen Dienstleister vergeben wurde.

### **Arbeitspaket 5: Spritzgießversuche (ZBT, IPE)**

Mit dem neu konstruierten Spritzgießwerkzeug sollten im Rahmen dieses Arbeitspaketes erste Bipolarplatten hergestellt werden. Dabei sollten mit Hilfe von geeigneten Versuchsplänen robuste Betriebspunkte zur Produktion von Bipolarplatten aufgefunden werden. Darüber hinaus was geplant analog zum Arbeitspaket 4 der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Plattenqualität zu untersuchen. Zum Nachweis der Prozessfähigkeit sollten einige hundert Bipolarplatten hergestellt werden.

### **Arbeitspaket 6: Charakterisierung und Korrelation mit Prozessdaten (ZBT, IPE)**

Die im vorherigen Arbeitspaket hergestellten Bipolarplatten sollten umfangreich charakterisiert und Ihre technischen Eigenschaften auf die Prozessdaten zurückgeführt werden. Im Fokus sollten hier alle Parameter stehen, die für den Zellbetrieb relevant sind. Hervorzuheben sind hier die elektrischen Leitwerte sowie die mechanischen Kennwerte

Biege- und/oder Zugmodul. Geplant war eine Charakterisierung der Langzeitalterungsbeständigkeit der Platten durch einen so genannten beschleunigten Alterungsprozess.

### Arbeitspaket 7: Zelltest (ZBT)

In diesem letzten Arbeitspaket war der Zelleinsatz der im Rahmen dieses Vorhabens serienfertigungstauglich hergestellten HT-Bipolarplatten in einer HT-PEM-Brennstoffzelle vorgesehen, diese sollte in Betrieb genommen und durch eine Strom-Spannungskurve charakterisiert werden. Geplant war, das Funktionsmuster mit einer elektrischen Nettoleistung von mindestens 100 W anschließend über mindestens 500 Stunden kontinuierlich am ZBT zu betreiben.

Tab. 3: Geplanter zeitlicher Ablauf der einzelnen Arbeitspakete

Zeit-/Arbeitsplan: Hochtemperatur-Spritzgießen																															
Tätigkeit/ Arbeitspakete		II 2009			III 2009			IV 2009			I 2010			II 2010			III 2010			IV 2010			I 2011			II 2011			III 2011		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
AP 1	Herstellung der Ausgangs-Compound-Materialien	ipe																													
	ZBT																														
AP2	Spritzgießsimulation / Materialdaten	ipe																													
	ZBT																														
AP 3	Ermittlung der Materialkennwerte an heißgepressten Bipolarplatten	ipe																													
	ZBT																														
AP 4	Spritzgießen von Probekörpern, Verifikation der Simulationsergebnisse	ipe																													
	ZBT																														
AP 5	Spritzgießversuche und Ermittlung eines robusten Prozesses	ipe																													
	ZBT																														
AP 6	Charakterisierung (Langzeitverhalten/Alterung) und Korrelation mit Prozessdaten	ipe																													
	ZBT																														
AP 7	Aufbau eines Funktionsmusters mit den im Projekt hergestellten HT-Bipolarplatten	ipe																													
	ZBT																														

### 3 Durchführung und Ergebnisdarstellung

In den folgenden Abschnitten werden die Vorgehensweisen sowie die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete detailliert beschrieben.

#### 3.1 Arbeitspaket 1 & 3: Materialentwicklung und Charakterisierung

Die Materialentwicklung im Rahmen des ersten Arbeitspaketes fand basierend auf den Erkenntnissen der gescheiterten Vorversuche im Wesentlichen in den drei folgenden Schritten statt:

1. Herstellung von binären Compounds mit bekannten Graphitfüllstoffen
2. Herstellung von ternären Compounds unter Verwendung von Ruß und Graphit als Füllstoff
3. Herstellung von pentären Compounds unter Verwendung von Ruß, Kohlenstofffasern (CF), Prozesshilfsmitteln und Graphit

Eine Optimierung auf optimale Fließfähigkeit und dabei möglichst gute elektrische Kennwerte stand zunächst im Focus. Für alle Versuchsreihen wurde ein Doppelschneckenextruder der Firma Thermo (PTW 25, Abb. 3, mittig) verwendet.

Polymer und Füllstoffzugabe erfolgen am Doppelschneckenextruder mittels gravimetrischer Dosierungen, worüber ein konstanter Füllgrad sehr genau sichergestellt werden kann. Die Füllstoffe werden in einen Sidefeeder überführt, der diese zwangsweise in die Schmelze im Extruder fördert. Bei mehr als einem Füllstoff werden diese in einem Industriemischer vorgemischt und unmittelbar in die Gravimetrie überführt.

Die auftretenden Drehmomente am Extruder werden aufgezeichnet und ausgewertet, dabei lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Füllstoffanteilen in den Compounds feststellen. Zur Charakterisierung der hergestellten Compounds werden zusätzlich die Compounddichten gemessen. Abb. 3 zeigt exemplarisch den Ablauf vom Rohstoff (links) über den Extruder zum Compound zur Spritzgießmaschine zur Bipolarplatte (rechts).

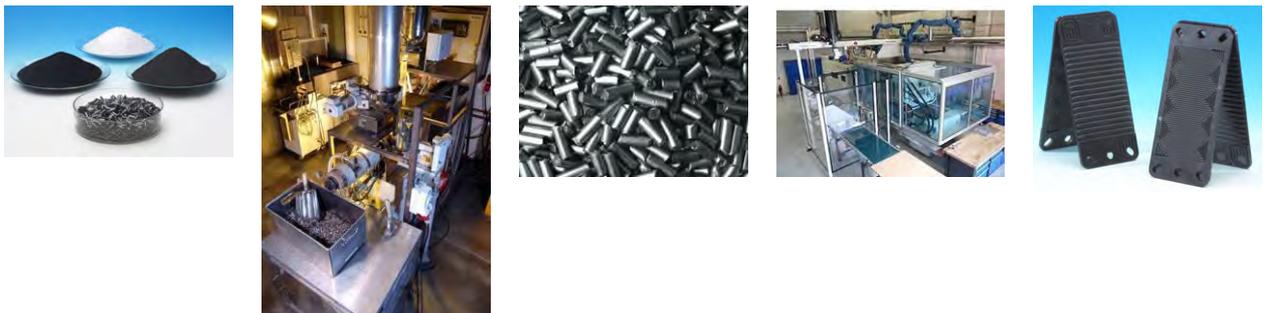


Abb. 3: Reihe vom Rohstoff zur Bipolarplatte

Da eine Materialentwicklung nur eng mit einer Probekörperherstellung durchgeführt werden kann, werden Ergebnisse des 3. Arbeitspaketes bereits an dieser Stelle dargestellt. Im Rahmen des Arbeitspaketes 3 sollen im Wesentlichen folgende Schwerpunkte bearbeitet werden:

- Herstellung von Probekörpern
- Prüfung der Zellverwendungseignung (elektrische Widerstände, Gasdurchlässigkeit, mechanische Kennwerte).

### **3.1.1 Charakterisierungsverfahren**

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene wiederkehrende Charakterisierungsverfahren verwendet, diese werden hier kurz vorgestellt.

#### **Bestimmung der Dichten und Füllstoffgehalte**

Zur Bestimmung der Dichte von hochgefüllten Compoundmaterialien wird am ZBT ein Ultrapycnometer (Fa. Quantachrome) eingesetzt, welches die wahre Dichte von Pulvern oder kompakten Festkörpern vollautomatisch ermitteln kann. Insbesondere bietet eine Messung der Dichte den Vorteil, dass sich über die Mischungsregel eine theoretisch zu erwartende Dichte errechnen lässt, welche sich dann mit dem Messwert vergleichen lässt. Bei Übereinstimmung der Werte ist von einem exakten Füllgrad auszugehen. Grundlage des Messverfahrens ist der Zusammenhang der Dichte eines Stoffes als Quotient aus Masse und Volumen. Die Dichte des Feststoffes wird allein auf sein wahres Volumen bezogen, daher müssen Lunker im Material ausgeschlossen werden können, da es sonst zu Fehlinterpretation der Messergebnisse kommen kann. Zur Bestimmung dieses wahren Feststoffvolumens dient das kleinatomare Helium und somit über die Eigenschaft verfügt in kleinste Poren des Materials zu diffundieren. Für die Messung wird zunächst das Probengewicht ermittelt, dann die Probe in die kalibrierte Messkammer gegeben und das Volumen durch Druckmessung bestimmt. Dazu werden die vorab getrockneten Proben in der Probenkammer mit Helium umspült, die Spüldauer kann je nach Material variiert werden. Die Temperierung der Messkammer erhöht die Präzision der Messergebnisse und liefert reproduzierbar gleiche Messbedingungen. Aus der Probenmasse und dem bestimmten wahren Volumen wird dann automatisch die Dichte berechnet.

#### **Herstellung und Charakterisierung von Probekörpern**

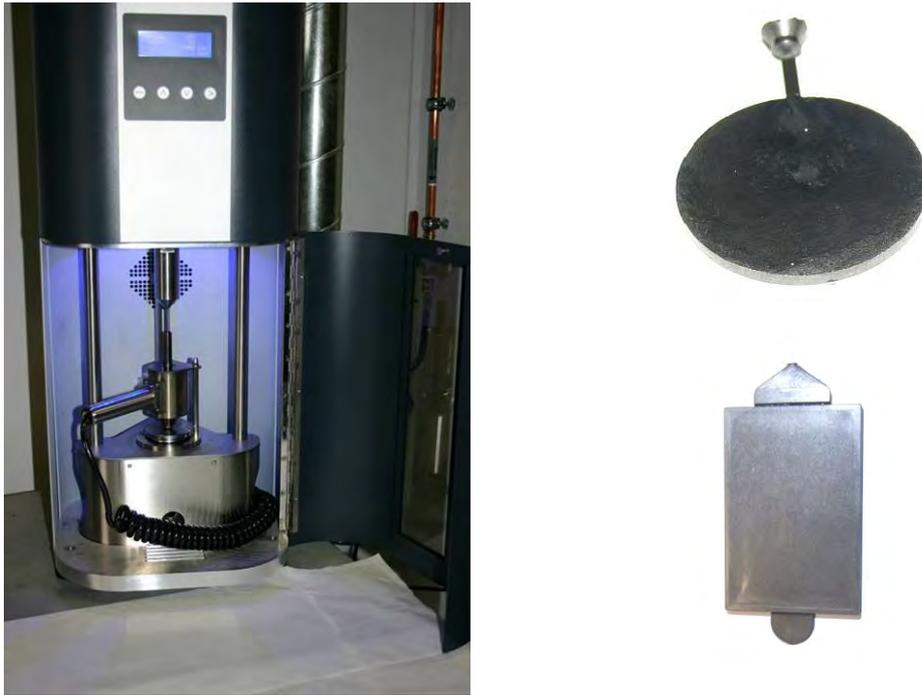
Im Gegensatz zu dem im Antrag formulierten Verfahren des Heißpressens wurde zum Projektstart eine Kolbenspritzgießmaschine (Haake Thermo Minijet II, Abb. 4 links) verfügbar, womit eine einfache, schnelle und vor allem reproduzierbare Herstellung von

verschiedenen Probekörpergeometrien ermöglicht wurde. Neben der reproduzierbaren Herstellung gibt es weitere relevante Unterschiede, welche insbesondere im Herstellungsverfahren begründet liegen. Beim Heißpressen von Compound sind nur minimale Fließfähigkeiten erwünscht, damit der Masseverlust aus der Form durch die Entlüftungskanäle möglichst gering bleibt. Im Spritzgussprozess ist hingegen auf eine hinreichende Fließfähigkeit zu Füllung der Form zu achten, woraus in erster Linie ein signifikanter Füllgradunterschied zwischen beiden Verfahren resultiert. Der Füllgrad beeinflusst maßgeblich die technischen Eigenschaften und sollte daher für eine Probencharakterisierung möglichst im gleichen Bereich wie das finale Produkt gehalten werden.

Ziel des Projektes war es, ein spritzgießfähiges Material zu entwickeln und zu charakterisieren. Die Verarbeitung des Compounds mittels einer Kolbenspritzgießmaschine zu Probekörpern befindet sich deutlich näher am Projektziel als die Herstellung mittels eines Heißpressverfahrens. Die Übertragbarkeit von Messergebnissen der Probekörper auf die Bipolarhalbplatte (BPHP) ist somit deutlich sicherer möglich.

Für die Widerstandsmessung werden Probekörper mit einem Durchmesser von 30mm und einer Dicke von 2 mm hergestellt (Abb. 4, rechts oben). Für mechanische Messungen, insbesondere für das Biegemodul werden an die entsprechende DIN angelehnte rechteckige Probekörper mit dem Maßen 38\*25\*2 mm hergestellt (Abb. 4, rechts unten).

Es können Schmelzetemperaturen von bis zu 400°C, sowie eine Temperierung der Kavität von maximal 250 °C realisiert werden, womit auch PPS-basierte Compounds verarbeitet werden können (empfohlene max. Temperatur bei PPS: 370 °C). Um die Reproduzierbarkeit bei der Prüfkörperherstellung zu gewährleisten, ist die Maschine mit einer einfachen numerischen Steuerung ausgestattet. Alle Prozessparameter wie Temperatur (getrennt für Einspritzzylinder und Werkzeug), Höhe und Dauer von Einspritz- und Nachdruck werden von der Steuerung überwacht.



**Abb. 4:** Links: Haake Thermo Minijet II, rechts: Probekörper für Widerstandsmessungen

Zur Gewinnung erster Erkenntnisse des Strömungsverhaltens unter verschiedenen Verarbeitungs- und Formteilmperaturen der entwickelten Compounds werden Füllstudien wie in Abb. 5 dargestellt durchgeführt. Im Rahmen der Füllstudien werden Druck, Zeit und Temperatur variiert, eine Variation der Einspritzgeschwindigkeit und des Umschaltpunktes ist anlagenbedingt nicht möglich. Außerdem werden ebenfalls verschiedene Compoundverweilzeiten im Zylinder untersucht, welche einen ersten einfachen, kostengünstigen Rückschluss auf die thermische Stabilität des Compounds zulassen. Dies ist besonders vor dem Hintergrund der möglicherweise erforderlichen Verarbeitung von höchstgefüllten Compounds über der vom Hersteller empfohlenen Verarbeitungstemperatur von Interesse. Auch zu betrachten ist, dass gerade PPS gefüllte Werkstoffe nur einen geringen Masseverlust während der Zersetzung durchlaufen, somit die herkömmlichen Verfahren (TGA) nur eingeschränkt funktionieren, die Alternativen aber sehr kostenintensiv sind.

Die durchgeführten Füllstudien liefern eine gute Grundlage für die weitere Compoundentwicklung, da es eine Korrelation zwischen der Herstellung von Probekörpern und der Herstellung der Bipolarplatten gibt.

Eine unvollständige Formfüllung bei Maximaltemperaturen und Maximaldruck (Abb. 5, rechts) deutet bereits darauf hin, dass hier keine spritzgießtechnische Verarbeitung zu Bipolarplatten möglich sein wird.



Abb. 5: Füllstudie mit einem Hochtemperaturcompound (Vorserie)

### Charakterisierung der elektrischen Widerstände

Die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit von hochgefüllten Compoundmaterialien erfolgt am ZBT an den spritzgegossenen runden Probekörpern. Die Probekörper werden in einer Vierpol-Messapparatur vermessen und die materialspezifischen Widerstände ermittelt. Durch das verwendete zellrealistische Vierpol-Messverfahren ergeben sich neben dem spezifischen Durchgangswiderstand  $R_D$  und dem Gesamtwiderstand der Probe  $R_{ges}$  (mit den Gasdiffusionsmedien) auch der Bulk- (Innenwiderstand)  $R_\Omega$  sowie der Kontaktübergangswiderstand (Oberflächenwiderstand)  $R_K$  der Proben. Die folgende Abbildung zeigt die Widerstandsmessapparatur mit eingelegtem Probekörper und den schematischen Aufbau der Messapparatur.

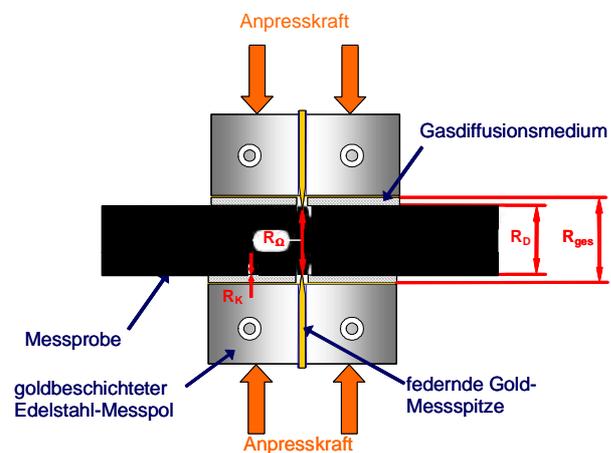
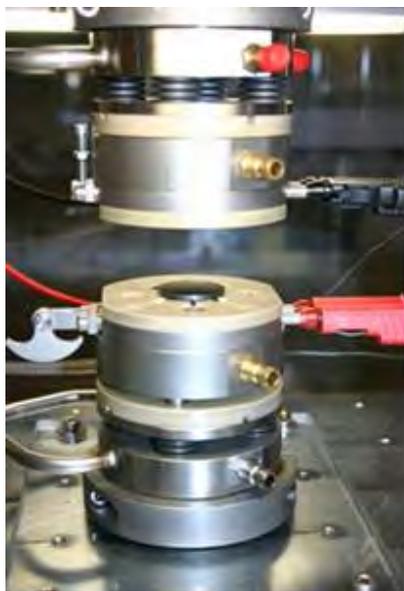


Abb. 6: Messapparatur mit eingelegtem Probekörper (rechts: schematischer Messaufbau)

Die spritzgegossenen Probekörper werden zunächst an den unbehandelten Probekörpern vermessen. In einem nachgelagerten Schritt wurden in einem Nassschleif-Verfahren beidseitig 0,1 mm der Probekörperoberfläche abgetragen und anschließend die Materialwiderstände an diesen geschliffenen Proben erneut ermittelt. Die Entfernung der durch den Spritzgießprozess entstehenden polymeren Randschicht an der Probenoberfläche bedingt

eine deutliche Reduktion des Materialwiderstands und verbessert die Messgenauigkeit signifikant. Bipolarplatten für Brennstoffzellen werden üblicherweise ebenfalls oberflächenmodifiziert. Das Messverfahren kommt ebenfalls bei der Charakterisierung der finalen Bipolarhalbplatten (BPHP) und von assemblierten Bipolarplatten (BPP) zur Anwendung.

### **Bestimmung Gasdichtheit**

Bisher wird ein einfacher Test zur Bestimmung der Gasdichtheit an oberflächenbehandelten BPHP durchgeführt. Dazu wird eine (oder mehrere, je nach Testfall) BPHP mit umlaufender Dichtung zwischen zwei Endplatten mit den im Brennstoffzellen-Stack üblichen Anpresskräften verspannt und mit einem definierten Prüfdruck mit Raumluft beaufschlagt. Der Prüfdruck wird eine definierte Zeit beobachtet und bei Druckverlust wird ermittelt an welcher Stelle dieser auftritt. Besonders kritische Stellen sind immer dort zu erwarten wo Materialschwächungen auftreten. Diese liegen bei dem am ZBT üblichen BPHP Design insbesondere hinter den Gaszuführungen und damit an Stellen wo Bindenähte auftreten. Eine weitere Schwachstelle ist die Zone des Angussabbruchs, da dort während des Abbruchvorgangs mechanische Kräfte wirken welche das Gefüge schwächen können. Zusätzlich ist in der Abbruchzone das Kerngefüge freigelegt, welches aufgrund der vorherrschenden Partikelausrichtung potentiell eine nur eingeschränkte Fähigkeit zur Gasabdichtung hat, womit ein einfacher Anriss der Oberfläche potentiell eine Gasundichtigkeit verursacht.

### **Bestimmung der mechanische Kennwerte**

Die mechanischen Kennwerte werden an den rechteckigen Probekörpern durchgeführt. Je Compoundmaterial wurden zehn Probekörper spritzgegossen und mit Hilfe eines 3-Punkt-Biegeversuchs (in Anlehnung an die DIN EN ISO 178:2008-07) die Biegefestigkeit (maximale Biegespannung), die maximale Biegedehnung und der Biegemodul ermittelt. Der Probekörper wird dazu auf zwei Auflagern platziert und durch die Druckfinne – mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/s – durchgebogen bis der Bruch eintritt (Abb. 7, links). Während der Prüfung werden die aufgebrachte Kraft und Durchbiegung gemessen und in ein Spannungs-Dehnungsdiagramm aufgezeichnet (Abb. 7, rechts). Es ist deutlich zu sehen, dass sich die hochgefüllten Compoundmaterialien spröde verhalten und vor dem Fließen brechen. Die eigentlich für eine normgerechte Messung erforderliche Randfaserdehnung wird nicht erreicht.

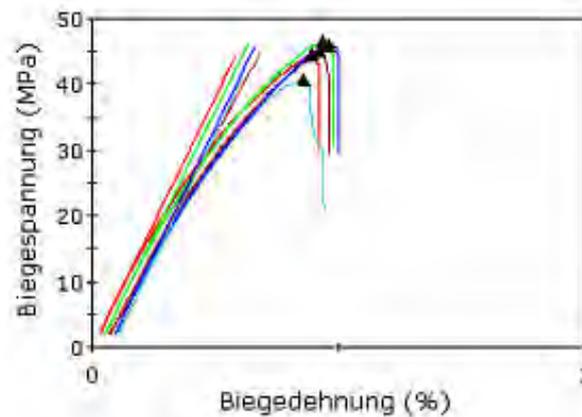
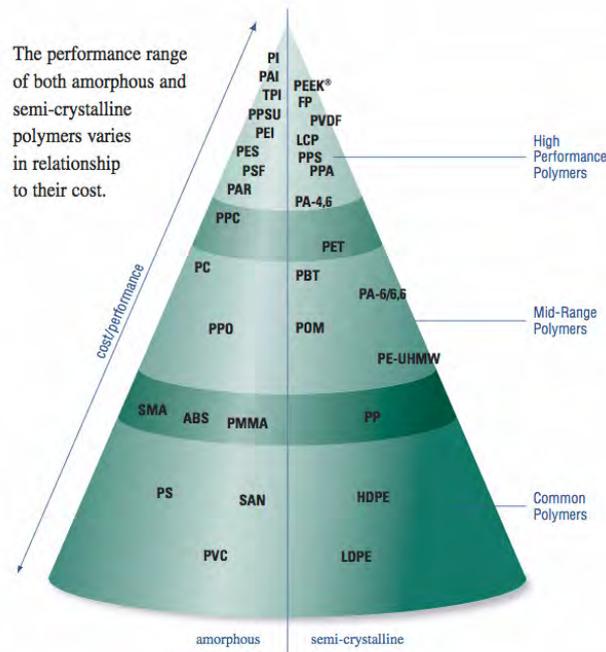


Abb. 7: Apparatur für 3-Punkt-Biegeversuch, rechts: typische Spannungs-Dehnungs-Kurven

### 3.1.2 Compoundentwicklung: Auswahl eines geeigneten Basispolymers

Die Auswahl eines geeigneten Basispolymers stellt den Schlüssel für eine erfolgreiche Projektumsetzung dar, insbesondere die chemische und thermische Stabilität, sowie die Fähigkeit zur spritzgießtechnischen Verarbeitung werden maßgeblich davon beeinflusst.

Polyphenylensulfid (PPS) als Basispolymer gilt wegen seiner hohen chemischen Bindungsenergie und der daraus resultierenden hervorragenden chemischen Beständigkeit gegen Lösungsmittel bis 200 °C als geeigneter Matrizenwerkstoff für Brennstoffzellen. Ferner sind eine geringe Kriechneigung bis 260 °C, die geringe Verarbeitungsschwindung und ein großes Verarbeitungsfenster, sowie das für Hochleistungspolymere gute Preis-Leistungsverhältnis (Abb. 8) wichtige Kriterien für die Polymerwahl. Voruntersuchungen vor dem Projektstart zeigten auch bereits eine gute Compundierfähigkeit, sowie eine hinreichend hohe thermische Stabilität im Belastungsfall. Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden mit PEEK (Polyetheretherketone, chemisch resistent, thermisch hoch belastbar), PSU (Polysulfon, kostengünstig) und LCP (Liquid crystal polymer, besonders fließfähig) auch andere potentiell geeignete Kunststoffe untersucht.



**Abb. 8: Kunststoffpyramide: Preis und Performance verschiedener Kunststoffe [rub11]**

Zur Untersuchung des Basispolymers wurden somit im Rahmen des Projektes drei verschiedene PPS-Kunststoffe eingesetzt. Zusätzlich wurde untersucht wie sich ein PPS/PEEK Blend verhält.

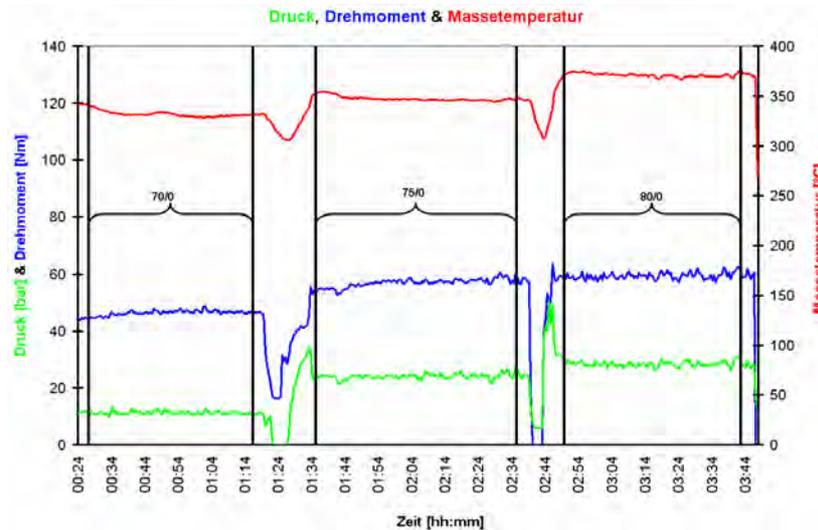
**Tab. 4: Materialkandidaten**

Typ 1	PPS Hersteller 1	Verzweigtes PPS (Hersteller: Chevron Phillips)
Typ 2	PPS Hersteller 2	Lineares PPS (Hersteller: Ticona)
Typ 3	PPS Hersteller 2	Lineares PPS (Hersteller: Ticona)
Typ 4	PPS/PEEK Hersteller 2	Lineares PPS mit PEEK im Blend (Hersteller: Ticona)

Alle ausgewählten PPS-Sorten kennzeichnen sich durch eine besonders geringe Viskosität und ein großes Verarbeitungsfenster. Alle untersuchten Matrixmaterialien wurden zu binären Compounds mit sphärischem Graphit in verschiedenen Füllgraden verarbeitet. Das verzweigte PPS (Typ1) war eine Laboratory grade Type und konnte nicht wie geplant in ein verwendbares Compound überführt werden, da es aufgrund der Konditionierung des Granulates zu Füllgradabweichungen in der gravimetrischen Dosierung gekommen ist und somit kein stabiler Produktionsprozess möglich war.

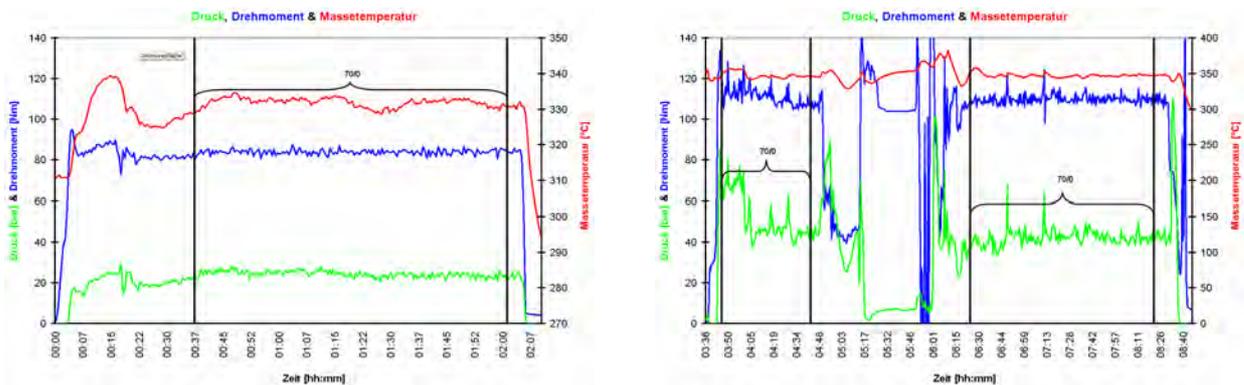
Die drei anderen Typen konnten wie geplant zu Compound verarbeitet werden, wobei nur das Typ 2 Polymer alle geplanten Füllgradstufen erhalten hat (70,75 und 80 %). Parallel stattfindende Verarbeitungsversuche auf der Kolben-Spritzgießmaschine (SGM) zeigten bereits, dass ein Füllgrad über 75 gew% mit diesen Polymeren nicht verarbeitbar ist.

In Abb. 9 ist der Druck am Compoundaustrag, das anliegende Drehmoment sowie die resultierende Schmelztemperatur des Typ 2 Polymers dargestellt. Deutlich zu sehen sind die Sprünge zwischen den Füllgraden, welche auf die abnehmende Fließfähigkeit und der steigenden Reibung zwischen den Graphitpartikeln zurückzuführen sind.



**Abb. 9: Druck, Drehmoment & Masetemperatur des Typ 2 Polymers während des Extrusionsprozesses**

Sobald die Messwerte sich innerhalb eines definierten Niveaus eingependelt haben beginnt die Materialsammlung (Abb. 10). Ein nahezu linearer Verlauf der Messwerte deutet auf einen stabilen Prozess hin, Untersuchungen zeigen, dass dann von hinreichend gleich bleibender Compoundqualität ausgegangen werden kann. Deutlich sichtbar wird aus (Abb. 10) auch der höhere Schmelzpunkt des PPS/PEEK Blend Compound (Typ 4).



**Abb. 10: Druck, Drehmoment & Masetemperatur des Typ 3 Polymers (links) und des Typ 4 Polymers (rechts) während des Extrusionsprozesses**

Aus den Messwerten der Kurvenverläufe werden Mittelwerte gebildet und ausgewertet (Tab. 5). Deutlich ist auch hier schon der steigende Füllgrad anhand der Mittelwerte sichtbar, es kann hier auch ein direkter Vergleich mehrer Compounds durchgeführt werden.

**Tab. 5: Mittelwerte von Druck, Drehmoment & Massetemperatur der untersuchten Polymere**

Füllgrad	70/0 Polymer 2	75/0 Polymer 2	80/0 Polymer 2	70/0 Polymer 3	70/0 Polymer 4
Drehmoment [Nm]	92	115	119	84	111
Druck [bar]	11	24	28	24	50
Massetemperatur [°C]	332	347	371	332	347
Spez. Mech. Energieeintrag [kwh/kg]	0,48	0,6	0,62	0,66	0,64

Unter Auswertung der Mittelwerte des Extrusionsprozesses und der parallel dazu stattfindenden Spritzgießversuche auf der Kolben SGM, sowie auch parallel durchgeführter Spritzgießversuche auf der im Hause vorhandenen SGM (KM 300-1900C2) wurde eine Festlegung auf Polymer 2 getroffen, da dies das beste Fließverhalten in der Kavität zeigte. Die Spritzgießversuche wurden noch auf der im Hause vorhandenen nicht auf HT optimierten Spritzgießform durchgeführt. Abb. 11 zeigt 2 Polymertypen im direkten Vergleich, alle Einstellungen, sowie der Füllgrad sind identisch. Deutlich zu sehen ist das schlechtere Füllverhalten des Polymer 3 Compounds.



**Abb. 11: HT-BPHP, links Polymer 2, rechts Polymer 3, Füllgrad 70%**

Dieses schlägt sich auch in den aufgezeichneten Druckverlaufskurven (Abb. 12) der SGM nieder, die grüne Kurve stellt den Druckverlauf des Polymer 2 dar, die violetten Kurven den Druckverlauf des Polymer 3 über mehrere Zyklen. Zu beachten ist eine Drucklimitierung seitens der Maschine auf 3000bar. Mit Ende des Füllvorgangs überschwingt der Druck diese Limitierung um sich dann auf einem stabilen Niveau (3000 bar) einzupendeln. Ist die

Fließfähigkeit des Materials nicht hinreichend gut, findet also keine vollständige Formfüllung statt, wird der Druck für 5 Sekunden gehalten und es folgt ein Alarm.



Abb. 12: Druckverlaufskurve von 2 verschiedenen Füllgradientischen HT-Compounds

### 3.1.3 Compoundentwicklung: Auswahl einer geeigneten Füllstoffzusammensetzung

Die Füllstoffzusammensetzung ist sowohl maßgeblich für gute elektrische Kennwerte, als auch für die chemische Beständigkeit und die Verarbeitbarkeit verantwortlich. Besonderes Augenmerk gilt hier entsprechend der chemischen Reinheit, der Wirkung im Compound und natürlich auch des Einkaufspreises.

### 3.1.4 Compoundentwicklung: Ternäres Material

Beginnend mit den Erfahrungen aus dem am ZBT etablierten Polypropylen-gebunden Niedertemperaturcompounds wurde die Materialentwicklung zunächst an den Erkenntnissen vergangener Materialentwicklungen festgemacht. Zum Einsatz kommen dort im Regelfall synthetische Graphite mit hoher Reinheit sowie spezielle Leitfähigkeitsruße mit hoher spezifischer Oberfläche. Aufgrund der großen Polymerabsorption des Rußes waren diese Versuche nicht zielführend und wurden nicht weiter verfolgt. Es wurden verschiedene Compounds hergestellt, wobei sich aber keine ausreichende Fließfähigkeit in Kombination zu guten elektrischen Kennwerten einstellen lies. In späteren Versuchsreihen wurde ein Ruß mit einer geringeren spezifischen Oberfläche verwendet.

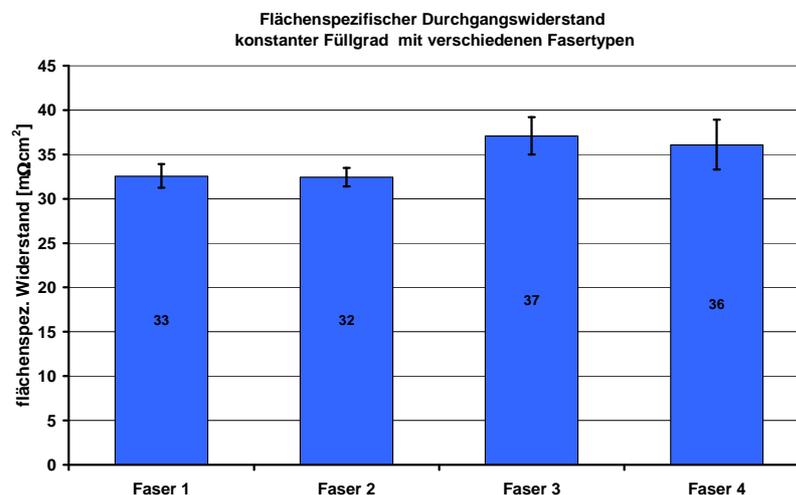
### 3.1.5 Compoundentwicklung: Pentäres Material

Damit eine ausreichende Fließfähigkeit in Kombination mit hinreichenden elektrischen Kennwerten eingestellt werden konnte, wurde die Zugabe von weiteren Füllstoffen untersucht. Zum einen wurde die Fließfähigkeit über Prozesshilfsmittel (in diesem Fall ein

Fließhilfsmittel) erhöht, und zusätzlich über die Beimengung von Kohlenstofffasern (CF) die Wärmeleitfähigkeit gesenkt und damit die erreichbare Fließweglänge des Compounds erhöht. (WLF von Graphit ~120-165 W/mK, CF ~17 W/mK) Ein System aus vier (bzw. fünf) Komponenten (Ruß, Graphit, CF und Polymer) stellt eine große Herausforderung an die Planung der durchzuführenden Versuche dar. Die Ermittlung einer geeigneten Zusammensetzung fand anhand mehrerer Versuchsstufen statt.

### Faserauswahl

Zunächst wurde untersucht wie sich eine CF Beimengung generell auf die Ausprägung elektrischer Leitfähigkeit auswirkt. Insbesondere wurde untersucht welche Auswirkungen unterschiedliche Fasergeometrien (im Einzelnen: Faserlänge) auf den flächenspezifischen Durchgangswiderstand an den Probekörpern hat. Die Herstellung der Probekörper wurde unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wodurch ein herstellungsbedingter Einfluss als gering eingeschätzt werden kann. Es wurden vier Fasern untersucht: lang, mittel und kurz, wobei eine Faserlänge von zwei verschiedenen Herstellern bezogen wurde (Abb. 13: Faser 1 und Faser 2). Eine 5. Faser konnte aufgrund der Faserbeschaffenheit nicht in den Extrusionsprozess überführt werden und wurde nur peripher untersucht. Alle Fasern wurden zu Compounds gleichen Füllgrades verarbeitet. Deutlich in Abb. 13 zu sehen ist ein Einfluss der Faserlänge auf die Ausbildung des Widerstands.



**Abb. 13: Flächenspezifischer Durchgangswiderstand verschiedener Faserlängen**

Bei der Auswahl der geeigneten Faser zwischen Faser 1 und Faser 2 wurden abschließend wirtschaftliche Aspekte zu Grunde gelegt.

## Prozesshilfsmittelauswahl

Die Auswahl an Prozesshilfsmitteln welche für die Fließfähigkeitsverbesserung bei PPS geeignet sind und zusätzlich eine hohe chemische Reinheit, sowie keine übermäßig signifikante negative Beeinflussung des Widerstandes erzeugen ist eher begrenzt. Im Rahmen des Projektes wurden zwei verschiedene Prozesshilfsmittel verwendet. Zusätzlich wurde auch ein Prozesshilfsmittelmasterbatch getestet, welches sich aber als unpraktikabel erwies. Die Dosierung des Masterbatches und die zuverlässige homogene Vermischung mit dem Ausgangspolymer war hier aufgrund verschiedener Darreichungsformen des Rohstoffs nicht zu gewährleisten, so dass es zu starken Schwankungen der Produktionsparameter kam.

Zunächst wurde anhand der Probekörper (Münzen) untersucht, in welcher Form sich Prozesshilfsmittel auf den Spritzgussprozess auswirken und wie sich daraus die Widerstände ausbilden. Dafür wurde mit beiden Prozesshilfsmitteln eine Mischungsreihe mit fester Ruß- und Faserkombination durchgeführt (Abb. 14). Das Prozesshilfsmittel wurde nach der Fließweglängenverbesserung im Verhältnis zu Widerstandsverschlechterung ausgewählt.

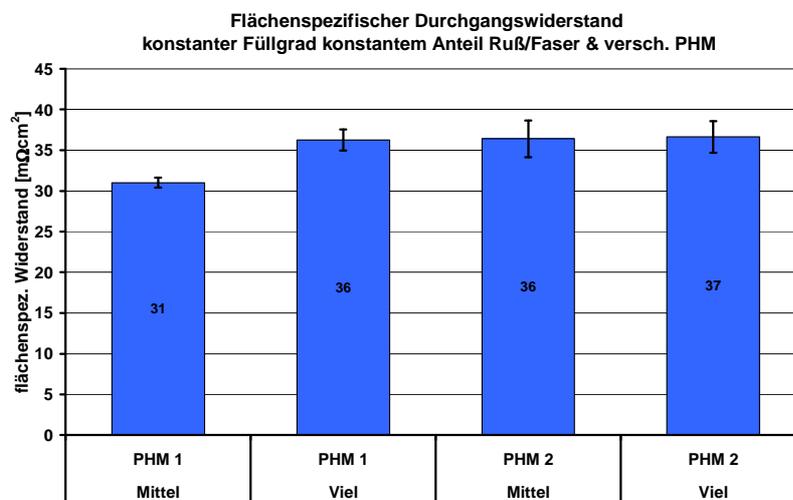
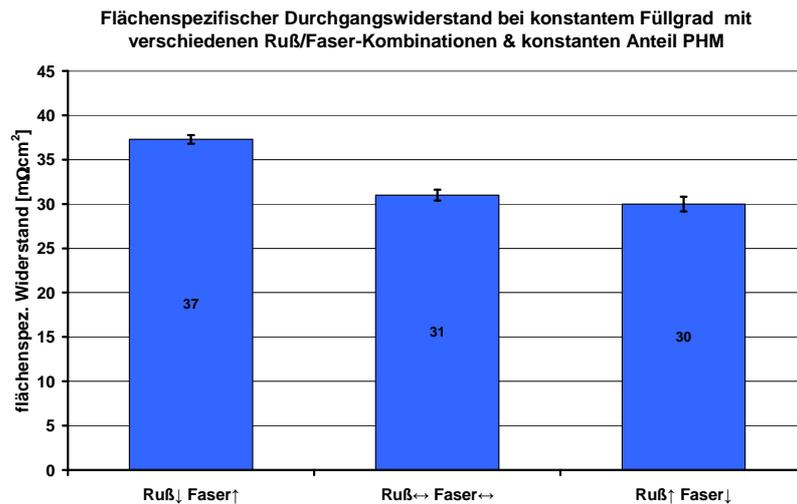


Abb. 14: Flächenspezifischer Durchgangswiderstand verschiedener Prozesshilfsmitteldosierungen

## Zusammensetzung zwischen Ruß und Faser

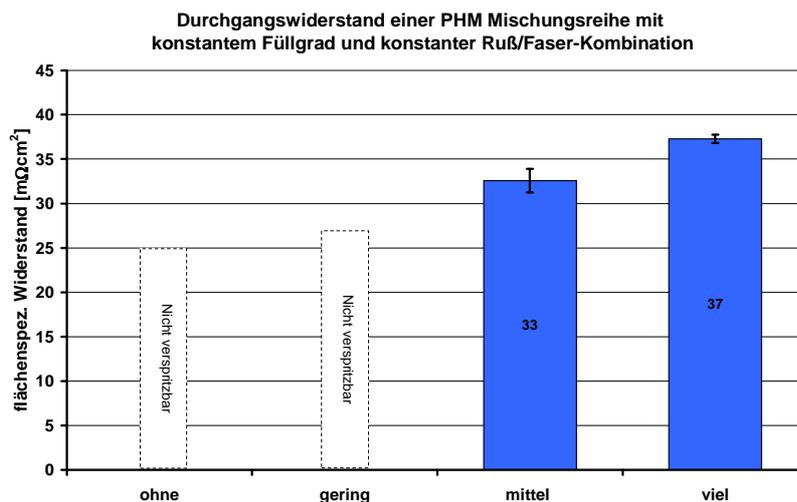
Damit eine optimale Zusammensetzung zwischen der Kombination Ruß und Faser ermittelt werden konnte, wurde eine Versuchsreihe mit verschiedenen Ruß und Faserkombinationen bei konstantem Füllgrad durchgeführt. Wie zu erwarten und in Abb. 15 zu sehen, steigt der Widerstand mit steigendem Faseranteil im Verhältnis zum Rußanteil.



**Abb. 15: Flächenspezifischer Durchgangswiderstand verschiedener Ruß/Faserkombinationen**

### Prozesshilfsmittelauswahl

Ziel ist es, den Anteil an Prozesshilfsmittel in dem Compound möglichst gering zu halten, da eventuelle Auslöseprodukte immer potentiell eine Verkürzung der Lebensdauer der Membran-Elektroden-Einheit der Brennstoffzelle verursachen können. Es wurde untersucht wie weit der PHM Anteil in der Matrix verringert werden konnte, ohne die erforderliche Fließfähigkeit zu verlieren. Deutlich ist in Abb. 16 der Einfluss des PHM auf die Ausbildung des Widerstands, wobei die Stufen ohne und gering nicht verarbeitet und somit auch nicht gemessen werden konnten.



**Abb. 16: Flächenspezifischer Durchgangswiderstand des ausgewählten Prozesshilfsmittels**

### 3.1.6 Compoundentwicklung: Mechanische Kennwerte

Die mechanischen Kennwerte, insbesondere das Biegemodul und die Biegefestigkeit sowie die maximale Biegedehnung standen im Fokus der Untersuchungen. Die Hergestellten BPHP werden zwar bei ~180°C Betriebstemperatur deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur betrieben, jedoch findet die Montage im kritischen Bereich bei Raumtemperatur statt.

PPS in linearer Struktur verfügt im Lieferungszustand nur über eine verhältnismäßig geringe Zähigkeit. Füllstoffe wie die verwendeten können diesen Effekt potentiell deutlich verstärken und somit zu einem Versagen der Struktur insbesondere an potentiellen Bindenähten führen. Da die Art und Höhe der Belastung stark vom Zelldesign abhängt und es auch keine verbindlichen Mindestanforderungen an die Festigkeit gibt, wurden die Messwerte des ZBT-NT Compounds als Referenzmaterial herangezogen. Aus zahlreichen Versuchen ist bekannt, dass dieses Material den technischen Anforderungen hinreichend gut entspricht. Abb. 17 zeigt links das ZBT Referenz Material und rechts zwei unterschiedlich gefüllte PPS-Materialien. Das mittlere Compound ist ein Vorseriencompound mit geringerem Füllgrad wie es auch im AP7 (Kapitel 3.6.1) zum Einsatz gekommen ist, das rechte ist das finale HT Material. Deutlich sichtbar ist der Einfluss der Erhöhung des Füllgrades auf die Kennwerte. Wie zu erwarten sinkt die maximale Dehnung, während die eigentliche Festigkeit steigt. Die für die Montage relevante Biegefestigkeit liegt oberhalb derjenigen für das Referenzmaterial, somit sind für das am ZBT übliche Design keine mechanischen Probleme während der Montage zu erwarten.

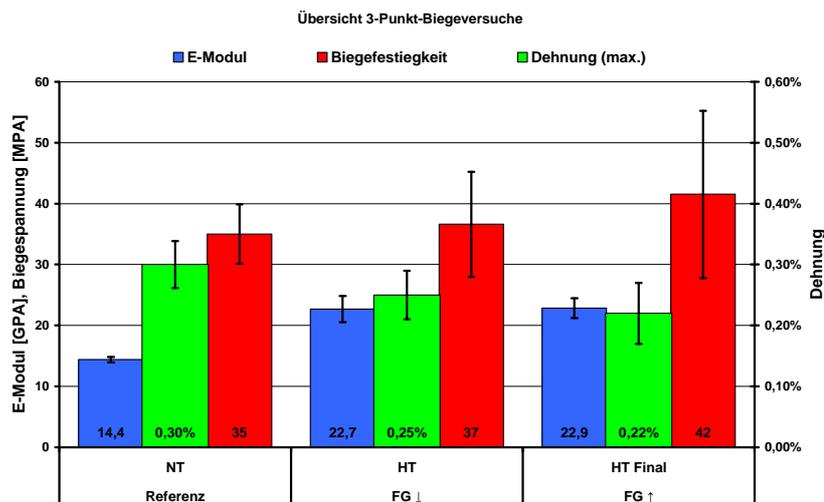


Abb. 17: Übersicht 3-Punkt Biegeversuche

### 3.1.7 Zusammenfassung der Compoundentwicklung

Insgesamt wurden 45 verschiedene Compounds hergestellt und soweit möglich vollständig charakterisiert.

Untersucht wurden:

- 3 PPS Sorten + 1 PPS/PEEK-Blend
- 2 Hochleitfähigkeitsruße
- 2 Hochtemperatur Prozesshilfsmittel+ 1 PPS-PHM Masterbatch
- 5 Kohlenstofffasern

Das finale Material für die Spritzgießversuche wurde erstmalig am Ringextruder großserientauglich hergestellt.

Die Materialentwicklung gestaltete sich deutlich umfangreicher als geplant, konnte aber mit Erfolg abgeschlossen werden. Ein Auszug aus der Compoundentwicklungsreihe (Abb. 18) zeigt einen kleinen Einblick in die Vielzahl der Versuche und die Entwicklungfortschritte.

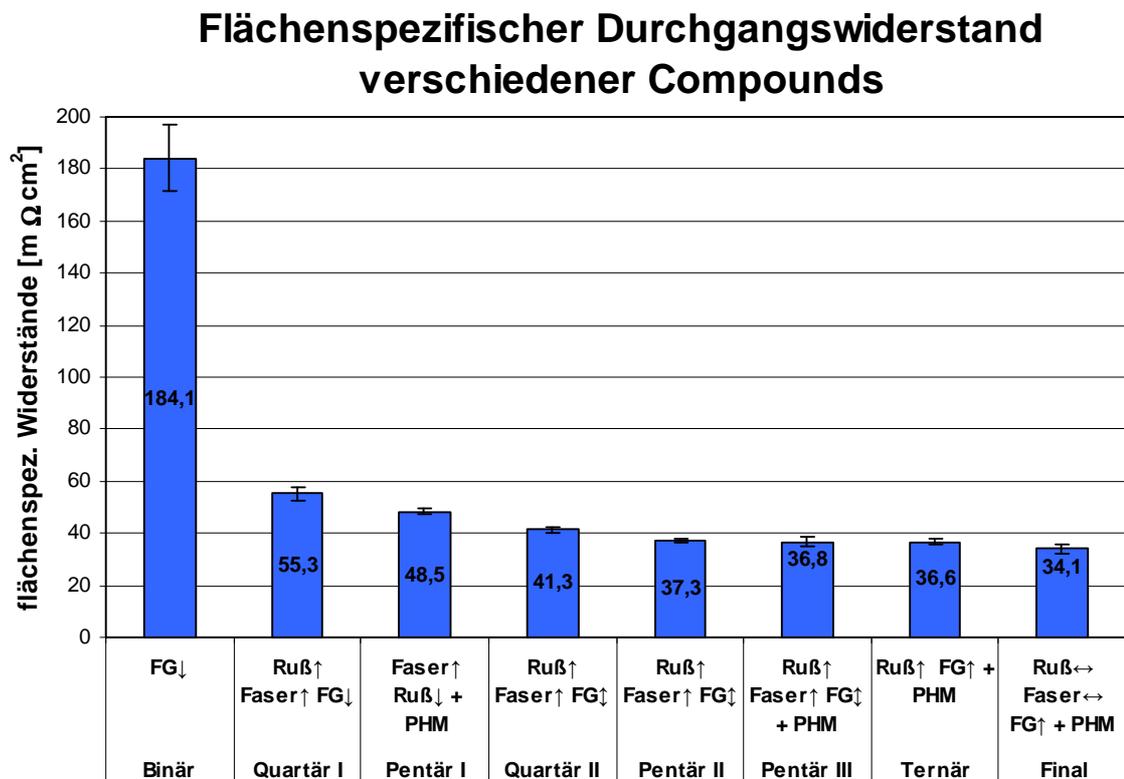


Abb. 18: Auszug aus der Compoundentwicklungsreihe

### **3.2 Arbeitspaket 2: Ermittlung der Materialdaten & Spritzgießsimulation**

Ähnlich anspruchsvoll wie die Verarbeitung der HT-Compounds ist die Abbildung des Materialverhaltens auf der Simulationsebene. Die Simulation des Spritzgießprozesses erfolgte mit dem am Lehrstuhl vorhandenen Simulationstool Moldex3D. Dazu sollten im Rahmen des 2. Arbeitspaketes zunächst die erforderlichen Materialdaten ermittelt und für die Simulation aufbereitet werden. Anschließend sollten auf Simulationsebene geeignete Betriebspunkte zur Verarbeitung des entwickelten Compounds ermittelt werden.

#### **3.2.1 Ermittlung und Aufbereitung der erforderlichen Materialdaten**

Um mit Hilfe von Softwaretools den Spritzgießprozess realitätsnah abbilden zu können, muss ein möglichst repräsentatives Modell des Materials erarbeitet werden, dessen Verhalten simuliert werden soll. Das eingesetzte Simulationstool Moldex3D gibt dabei die Formulierung des Materialmodells weitgehend vor. Für den Nutzer verbleibt lediglich die Möglichkeit, ein Modell aus verschiedenen vordefinierten Formulierungen zu wählen und dies über die Eingabe modellspezifischer Parameter an die eigenen Bedürfnisse anzupassen.

Da Moldex3D zur Simulation von Spritzgießprozessen – einem vorrangig aus der Kunststoffverarbeitung stammenden Verfahren – dient, ist auch das Materialmodell auf Kunststoffe und deren verarbeitungsrelevanten Eigenschaften ausgelegt. Speziell durch ihre strukturviskosen Eigenschaften und dem charakteristischen  $p_vT$ -Verhalten heben sich Kunststoffe deutlich von anderen Materialien ab. Im Rahmen von Projekten aus dem Niedertemperaturbereich konnten bereits Erfahrungen gesammelt werden, dass sich hochgefüllte Compounds in erster Näherung wie hochviskose Kunststoffe verhalten, wodurch deren Beschreibung mit den vorhandenen Materialmodellen zulässig erscheint.

Um für die durchzuführenden Simulationen das Materialverhalten realitätsnah abbilden zu können, werden zunächst Viskositätsdaten, das  $p_vT$ -Verhalten, sowie Wärmekapazitätsdaten benötigt. Dabei ist zu beachten, dass die Messverfahren nach DIN nur bedingt geeignet sind um die benötigten Daten zu bestimmen, da die darin enthaltenen Messparameter stark von den Prozessbedingungen abweichen [Ho06], [ZG09]. Mit der Hilfe eines am IPE erstellten „Curve-Fitting“ Tools, werden die gemessenen Daten mit den in der Simulationssoftware enthaltenen Materialmodellen approximiert und somit geeignete Parameter zur Materialbeschreibung ermittelt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Materialcharakterisierung im Einzelnen vorgestellt.

### **Rheologie:**

Für die Berechnung der Druckverteilung sowie für die korrekte Vorhersage der Ausbreitung der Schmelze in der Kavität sind Scherviskositätswerte erforderlich. Die benötigten Daten sollten in Zusammenarbeit mit dem Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK) ermittelt werden. Bei derartigen Messungen wird die vorgeschriebene Schergeschwindigkeit über den Kolbenvorschub in der Messapparatur eingestellt, bis sich ein näherungsweise konstantes Druckniveau eingestellt hat. Aus den gemessenen Druckdaten lassen sich mit Hilfe des Vorschubes und der Geometrie der Messapparatur die benötigten Viskositätsdaten errechnen [JM04].

Zunächst wurde ein Messprogramm aufgestellt, bei dem mit dem HT-Compound drei verschiedene Temperaturen (340, 370 und 400 °C) angefahren werden sollten, bei einer Erhöhung der Schergeschwindigkeit in einem Intervall von 100 bis 18.000 s<sup>-1</sup>. Zusätzlich sollte die Verweildauer der Schmelze in der Messapparatur variiert werden, mit einer Höchstverweildauer von 10 Minuten, um den Einfluss von Abbaumechanismen auf das rheologische Verhalten zu untersuchen. Darüber hinaus sollten die Messungen von niedrigen hin zu hohen Schergeschwindigkeiten, als auch von hohen hin zu niedrigen Schergeschwindigkeiten durchgeführt werden, um das Hysterese-Verhalten des Compounds zu ermitteln.

Bei der Durchführung der Messung zeigte sich bereits nach kurzer Zeit, dass diese Versuchsplanung an der Messapparatur am FILK mit dem hochviskosen PPS-Compound nicht realisierbar ist.

Bei 340 °C brach die Messapparatur die Aufzeichnung ab, da die gemessenen Drücke die zulässigen Maximalwerte der Messapparatur überschritten. Vermutlich geschah dies aufgrund zu hoher Viskosität des Materials bei 340 °C. Bei 400 °C kam es zu starker Rauch- und Geruchsentwicklung. Die Mitarbeiter des FILK vermuteten Materialabbau als Ursache und brachen die Messungen ab. Auch die zunächst geplante Variation der Verweildauer konnte nicht durchgeführt werden, da das vollständige Aufschmelzen des Materials allein mehr Zeit in Anspruch nahm, als die unteren Verweilzeitniveaus. Somit wurde die Verweilzeitvariation gegen eine konstante Vorheizzeit von 13 Minuten ersetzt.

Daraufhin wurde eine diesen Einschränkungen angepasste zweite Messreihe durchgeführt, mit einem verkleinerten Temperaturintervall und Messungen bei 360, 370 und 385 °C. Ebenso wurde das Stabilitätskriterium für einen Messpunkt gelockert. Bei einer Druckschwankung von < 1 % bei 4 Messpunkten wurden die entsprechenden Drücke aufgezeichnet und der nächste Messpunkt angefahren.

Auch die zweite Messreihe konnte das Verhalten der Scherviskosität des PPS-Compounds nicht eindeutig bestimmen. Zum einen stellte sich während der Schergeschwindigkeitszunahme kein konstantes Druckniveau ein, was für die eindeutige Berechnung der Viskosität grundlegend ist. Zum anderen brach die Messapparatur erneut einige der Messungen aufgrund von Überdrücken ab, jedoch im Vergleich zur ersten Messreihe erst im Bereich maximaler Schergeschwindigkeiten.

Deswegen war es trotz der technischen Einschränkungen zumindest möglich Viskositätsverläufe in einem begrenzten Temperaturbereich aufzuzeichnen. Die Qualität dieser Messdaten ist dabei allerdings stark in Frage zu stellen. Die ermittelten Viskositätskurven wiesen einen untypischen unstetigen Verlauf auf, welcher auch für das Verhalten von hochgefüllten Thermoplasten nicht plausibel erscheint.

Der unstetige Verlauf der Messwerte wurde für Erarbeitung des Materialmodells geglättet, da ein solcher Verlauf mit den verwendeten analytischen Modellen nicht abgebildet werden kann. Die resultierenden Scherviskositätskurven sowie die für die Simulation aufbereiteten Daten sind in Abb. 19 dargestellt.

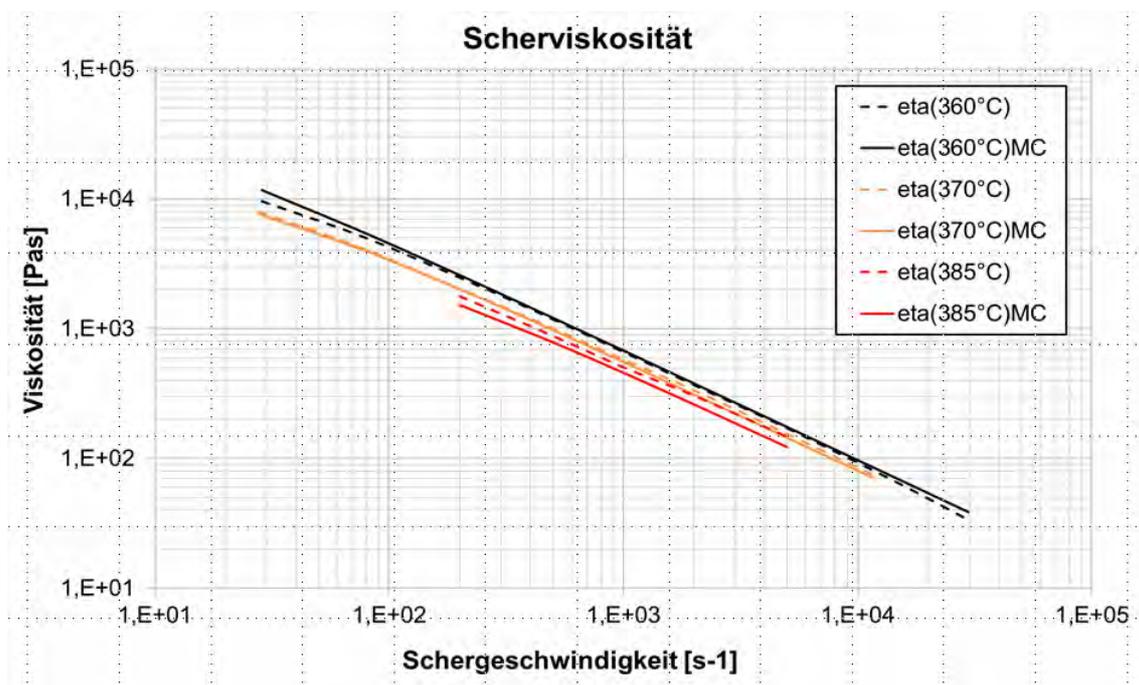


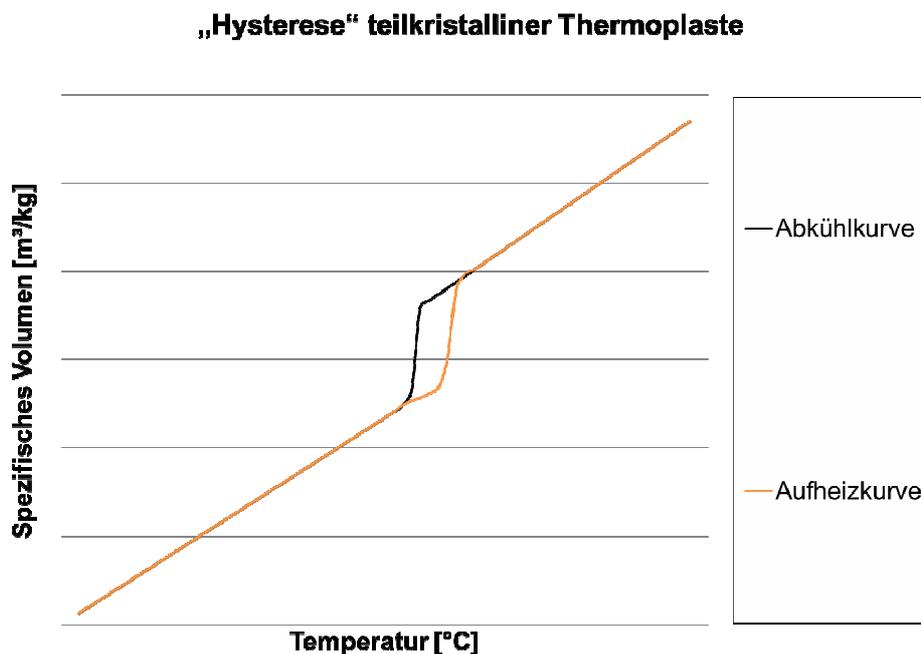
Abb. 19: Scherviskositätskurven und Aufbereitung für die Simulation des HT Compounds

### Pvt-Verhalten:

Teilkristalline Thermoplaste zeigen, wie in Abb. 20 dargestellt, ein ausgeprägtes Hystereseverhalten beim Aufheizen und anschließenden Abkühlen im Verlauf einer vT-Kurve. Um hier realitätsnah zu simulieren, müssen der Software die Daten der Abkühlkurve übergeben werden. Wählt man an Stelle dessen die Aufheizkurve nach DIN, entsteht u. a. ein Fehler

dadurch, dass die Schmelztemperatur nicht der Kristallisationstemperatur entspricht. Die Simulation wird bei einer hysteresebedingt zu hoch eingegebenen Kristallisationstemperatur erfahrungsgemäß auch höhere Einspritzdrücke ermitteln.

Aus diesem Grund wurden im Rahmen der Messungen alle Größen beim Abkühlen ermittelt. Gemessen wurden  $vT$ -Kurven bei den Drücken 500, 1000 und 1500 bar, jeweils bei einer Kühlrate von 30 K/min in einem Temperaturbereich von jeweils 400 °C – 30 °C sowie die Extrapolierte bei 1 bar. Es handelt sich dabei also um insgesamt 4 Messungen bzw. extrapolierten Kurven.



**Abb. 20: Darstellung des Hystereseverhaltens, Aufheiz- und Abkühlkurven teilkristalliner Thermoplaste**

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Ermittlung der Materialdaten ist die Kühlratenabhängigkeit des Kristallisationsvorganges. Bei höheren Kühlraten verschiebt sich die Kristallisationstemperatur hin zu niedrigeren Werten. Bei dem hier betrachteten Spritzgießprozess treten mittlere Kühlraten in der Größenordnung von 100 K/s auf. Mit der eingesetzten Labormesstechnik sind allerdings nur Kühlraten von maximal 30 K/min realisierbar. Dies führt zwangsläufig zu Abweichungen des gemessenen zum real während des Spritzgießprozesses vorhandenem Kristallisationsverhalten. Um diesen Umstand zu kompensieren, wurde die Kristallisationstemperatur bei der Aufbereitung der Materialdaten für die Simulation hin zu niedrigeren Werten verschoben (Abb. 21).

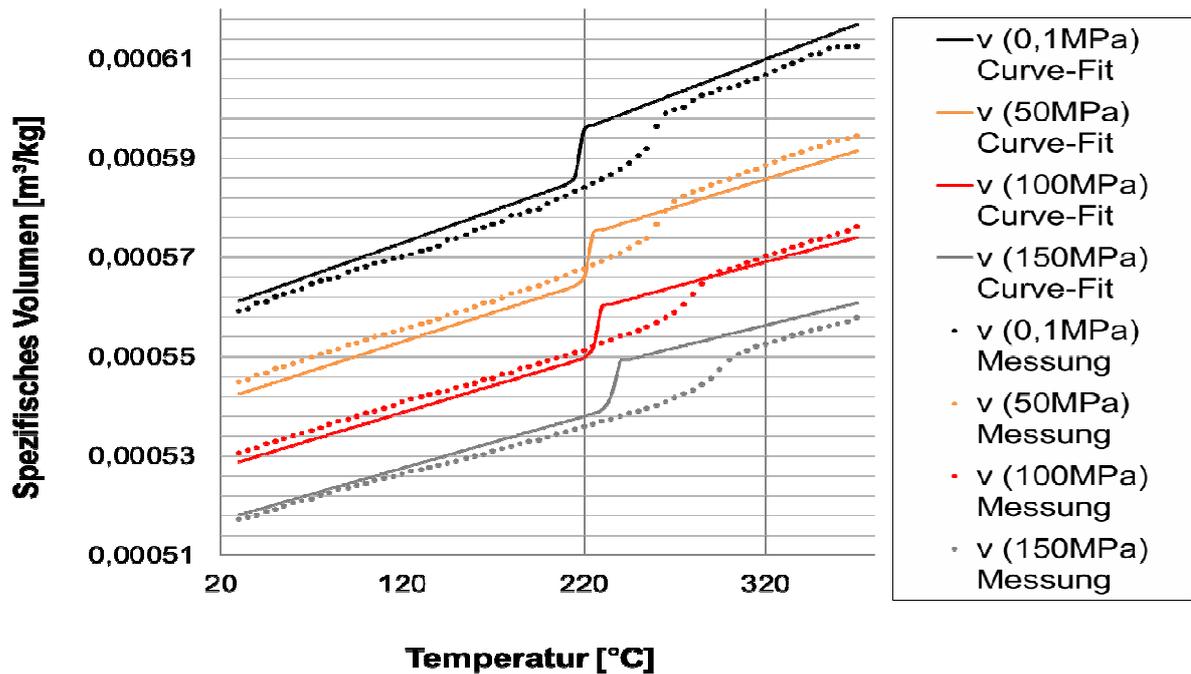


Abb. 21: Gemessene Abkühlkurven des HT-Materials und entsprechende Curve-Fits mit Anpassung der Kristallisationstemperaturen an die Messwerte aus der DSC

### Wärmekapazität:

Zur korrekten Simulation der Temperaturen während des Formfüllvorgangs und der Ableitung der temperaturabhängigen Größen, ist die genaue Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität erforderlich. Thermoplaste weisen in der Regel eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität auf. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten im Übergangspunkt vom schmelzeförmigen in den teilkristallinen Zustand, bzw. vom teilkristallinen in den schmelzeförmigen Zustand. Der Verlauf der Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur lässt sich mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) ermitteln. Dazu wird der gemessene Differenzwärmestrom der Probe mit dem Differenzwärmestrom eines Materials mit bekannter Wärmekapazität abgeglichen. Der Temperaturbereich der Messung orientiert sich an den Verarbeitungstemperaturen des Compounds. Bei der standardisierten Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität wird das Messsignal auf die Einwaage bezogen. Diese Vorgehensweise ist nur für hinreichend thermisch stabile Materialien korrekt, da sich andernfalls die Probenmasse während der Messung ändern kann [JM04].

Abb. 22 zeigt den gemessenen Verlauf der spezifischen Wärmekapazität als Funktion der Temperatur für das HT-Compound. Die DSC wurde für verschiedene Kühlraten durchgeführt, um den Einfluss der Kühlrate zu untersuchen. Alle Messungen ließen sich an dem HT-Compound ohne größere Schwierigkeiten durchführen. Die Messungen zeigen, dass der

Einfluss der Kühlrate auf die Kristallisationstemperatur relativ gering ist. Das Diagramm zeigt für Kühlraten zwischen 10 und 40 K/min eine nahezu gleiche Kristallisationstemperatur von etwa 220 °C. Höhere Kühlraten sind mit der eingesetzten Messtechnik nicht realisierbar. Darüber hinaus ist die Enthalpieänderung während des Abkühlvorgangs in Abhängigkeit der Kühlrate dargestellt. Bei der Betrachtung dieser Größe wird deutlich, dass der Kristallisationsvorgang maßgeblich von der Kühlrate beeinflusst wird. Zur genauen Abbildung des Spritzgießprozesses in der Simulation offenbart sich auf Basis dieser Untersuchung noch weiteres Potenzial. Für die durchgeführten Simulationen wurden im Rahmen des Projektes die Messdaten aus der Messung mit der größtmöglichen Kühlrate genutzt.

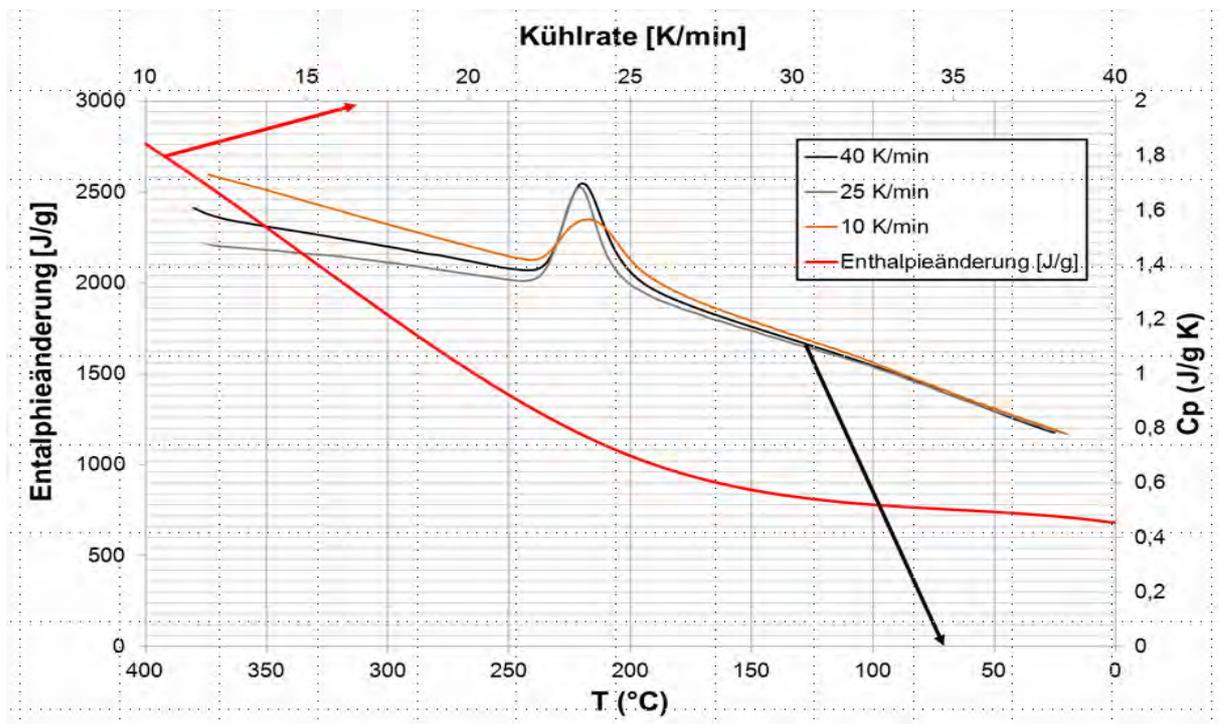


Abb. 22: In der DSC gemessene Kurvenverläufe der spezifischen Wärmekapazität des PPS-Compounds in Abhängigkeit von der Temperatur und Kühlrate

### Thermogravimetrische Analyse:

Zur Einschätzung der thermischen Stabilität des Materials wurde im Rahmen des Projektes eine thermogravimetrische Analyse (TGA) an dem entwickelten Compound durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abb. 23 dargestellt. Es zeigt sich dabei bis ca. 180 °C ein hinreichend thermisch stabiles Verhalten. Beim Überschreiten dieser Temperatur stellen sich Veränderungen der Probenmasse ein, was auf Veränderungen im Material zurückzuführen ist. Oberhalb einer Temperatur von ca. 180 °C verändert sich die Probenmasse zunächst nur geringfügig. Dies könnte beispielsweise auf die Verflüchtigung von Additiven in der PPS Matrix hindeuten. Beim Überschreiten einer Grenztemperatur von 350 °C ändert sich die Probenmasse signifikant. Spätestens ab dieser Temperatur ist das Material als nicht mehr

thermisch stabil zu betrachten. Dieser Umstand wirkt sich negativ auf die Güte aller zur Simulation erforderlichen Materialdaten aus, da aufgrund der Verarbeitungstemperaturen des HT-Compounds alle Messungen oberhalb dieser Temperatur durchgeführt wurden.

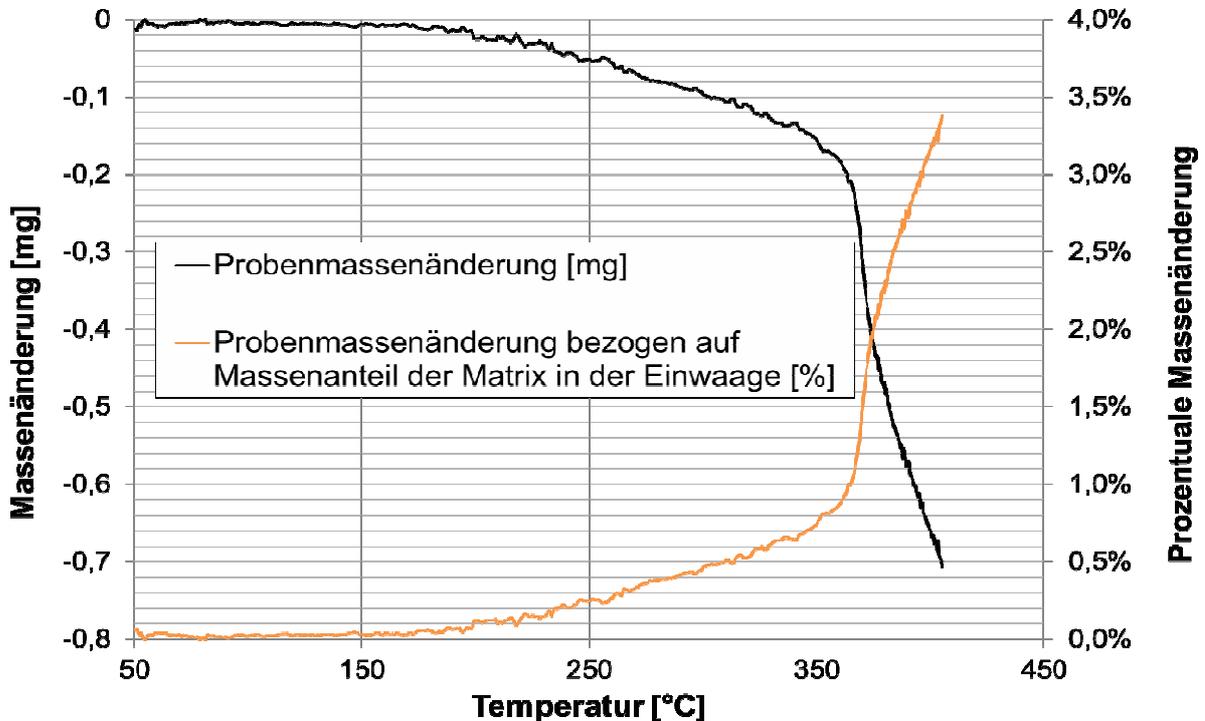


Abb. 23: Thermogravimetrische Analyse des HT-Compounds

### 3.2.2 Auslegung eines Angussverteilers für das Bipolarplattenwerkzeug

Im Rahmen des Projektes wurde die Spritzgießsimulation unter anderem genutzt, um eine Geometrieoptimierung an dem zu konstruierenden Spritzgießwerkzeug vorzunehmen. Da das Design der Bipolarplatte aufgrund der guten Erfahrungen mit dieser Geometrie bei der angestrebten Plattengröße weitgehend fest stand, wurde bei der Geometrieoptimierung der Angussverteiler fokussiert. Ausgangsgeometrie war der Angussverteiler eines bereits am ZBT vorhandenem Bipolarplattenwerkzeugs. Bei dem Werkzeug handelt es sich um ein Ein-Kavitäten Werkzeug bei dem das Formteil seitlich über einen Bandanguss gefüllt wird. Da im Rahmen dieses Projektes ein Zwei-Kavitäten Werkzeug konstruiert werden sollte, wurde die bestehende Geometrie zunächst über die Mittelebene gespiegelt. Das zu konstruierende Bipolarplattenwerkzeug ist modular aufgebaut, wodurch der Angussverteiler im späteren Verlauf problemlos gegen einen neuen getauscht werden kann. Eine Größe die sich im Nachhinein nicht mehr ändern lässt ist der Plattenabstand zwischen den beiden Kavitäten. Aus diesem Grund wurde ein besonderes Augenmerk auf die Optimierung des Plattenabstandes zwischen den beiden Kavitäten gelegt. Ausgangspunkt ist wiederum die Höhe des Angussverteilers des bestehenden Bipolarplattenwerkzeugs (68 mm). Ausgehend von dieser Geometrie wurde der Plattenabstand in 2 mm Schritten bis hin zu einem Maß von

40 mm gekürzt. Um den Modellierungs- und den Rechenaufwand zu reduzieren, wurden bei der Modellierung einige vereinfachende Annahmen getroffen. Um eine 3D-Simulation zu realisieren, muss das zu analysierende Bauteil zunächst vernetzt werden. Dabei wird die Formteilgeometrie mit einer finiten Anzahl hinreichend kleiner Volumen diskretisiert. Die Vernetzung feiner Strukturen wie der des Flowfields einer Bipolarplatte geht mit einem erheblichen Aufwand einher. Aufgrund der dabei erforderlichen Anzahl an Volumenelementen steigt damit einhergehend die Rechenzeit exorbitant an. Um eine möglichst große Anzahl an Geometrievarianten miteinander vergleichen zu können, wurden die Bipolarplatten durch unstrukturierte Quader mit den gleichen Abmaßen ersetzt. Aufgrund dieser Vereinfachungen sind nur vergleichende Aussagen zwischen den einzelnen Geometrievarianten möglich. Absolutwerte lassen sich dabei nicht aus der Simulation ableiten. Die einzelnen Optimierungsschritte sind schematisch in Abb. 24 dargestellt. Darüber hinaus wurde die Anschnittgeometrie des bestehenden Werkzeugs vollständig überarbeitet. Dabei wurde die Fließkanalgeometrie im Hinblick auf Druckverluste über den Fließweg optimiert. Unter Anderem wurde dabei die Anschnittbreite in 0,2 mm Schritten hin zu größeren Strömungsquerschnitten variiert.

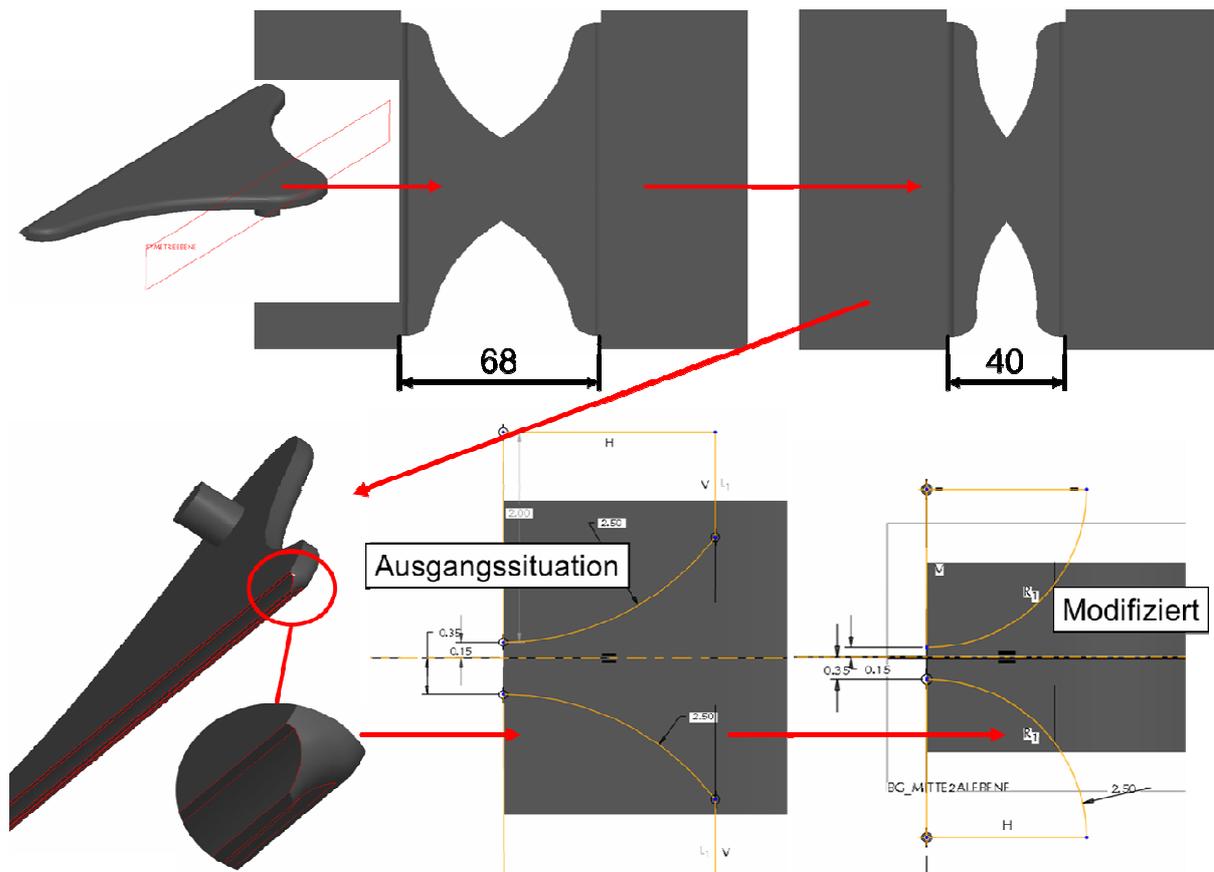
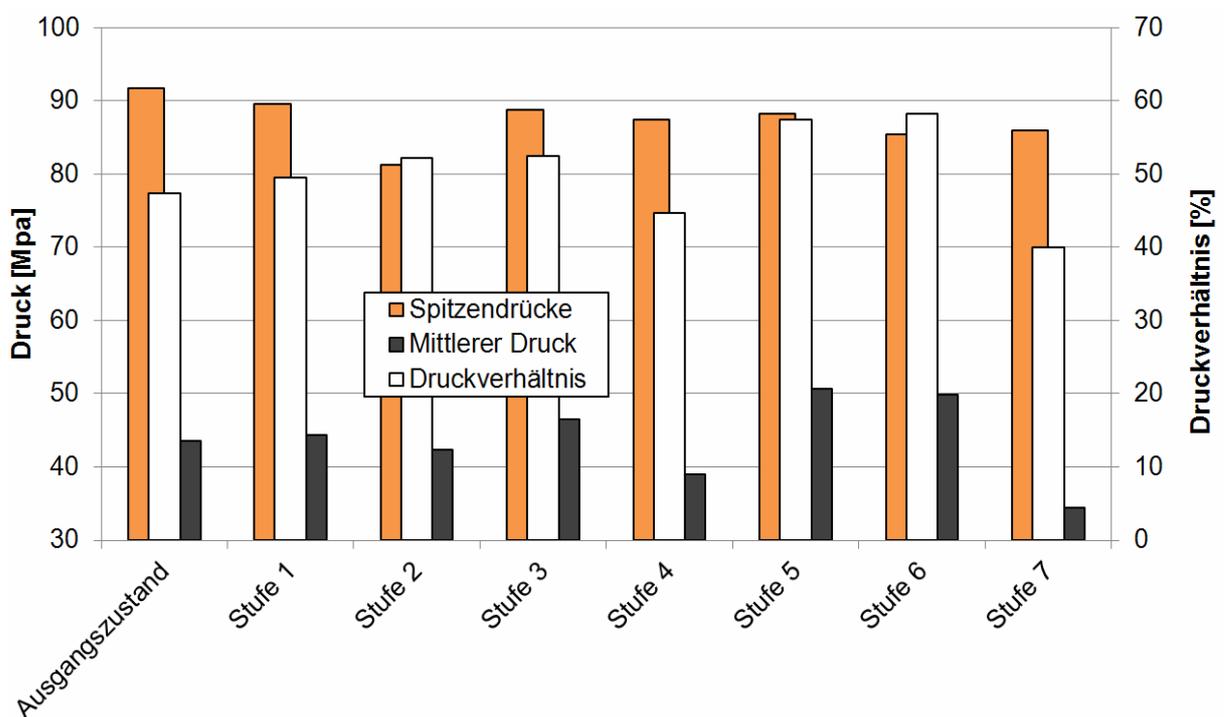


Abb. 24: Optimierungsschritte Angussgeometrie und Plattenabstand

Jede dieser Geometrievarianten wurde für die Simulation aufbereitet. Die Simulationsergebnisse der einzelnen Varianten wurden hinsichtlich des erforderlichen Einspritzdruckes und der Homogenität der Druckverteilung bewertet und gegenüber gestellt. In Abb. 25 ist exemplarisch eine Gegenüberstellung der einzelnen Varianten des Plattenabstandes dargestellt. In der Abbildung sind der maximal erforderliche Einspritzdruck, der mittlere Druck sowie der Quotient dieser beiden Größen dargestellt. Der Quotient aus dem mittleren und dem maximalen Druck wurde im Rahmen dieser Arbeit als Indikator für die Homogenität der Druckverteilung herangezogen. Bei Verkürzung des Plattenabstandes sinkt zwar aufgrund des kürzeren Fließweges zunehmend der erforderliche Einspritzdruck, bei Unterschreitung eines bestimmten Grenzwertes wird die Druckverteilung in den Platten allerdings zunehmend inhomogen. Unter Beachtung der beschriebenen Kriterien wurden die Geometriestufen 5 und 6 als das Optimum betrachtet. Dies entspricht einem Plattenabstand zwischen 44 mm und 48 mm. Für das Versuchswerkzeug wurde ein Plattenabstand von 48 mm festgelegt.



**Abb. 25: Auswertung der Simulation einzelner Geometrievarianten**

Analog zu der dargestellten Optimierung wurden die verschiedenen Geometrievarianten des Anschnittes ausgewertet und bewertet.

### **3.2.3 Zusammenfassung Arbeitspaket 2**

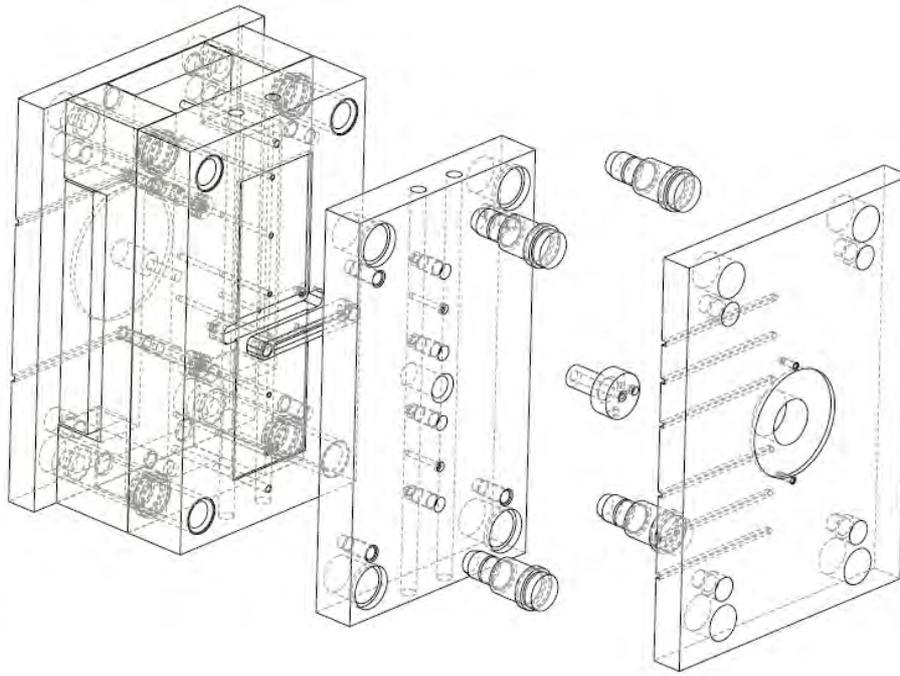
- Die konventionelle Ermittlung der zur Simulation benötigten Materialdaten war aufgrund der Betriebsgrenzen der eingesetzten Labormesstechnik nur bedingt möglich.
- Es konnte dargestellt werden, dass die Materialeigenschaften von den Prozessbedingungen abhängig sind und somit unter Prozessbedingungen gemessen werden müssten um das reale Materialverhalten realitätsnah abbilden zu können.
- Über Modifikationen der Messprozeduren konnten Materialdaten ermittelt werden, deren Aussagekraft allerdings stark in Frage gestellt werden müssen.
- Die gemessenen Materialdaten wurden mit selbst entwickelten „Curve Fitting Tools“ für die Simulation aufbereitet und es konnte ein Materialmodell erstellt werden.
- Es wurden verschiedene Varianten eines Angussverteilers für die Simulation aufbereitet und mit Hilfe der Simulation gegenübergestellt und bewertet.
- Auf Basis der Simulationsergebnisse konnte ein Angussverteiler ausgelegt und angefertigt werden.

### **3.3 Arbeitspaket 4: Spritzgießen von Probekörpern & Simulationsabgleich**

Das Arbeitspaket 4 umfasst im Wesentlichen 2 Schwerpunkte. Zum einen soll der Einfluss der Prozessparameter auf die Qualitätsmerkmale der Platten untersucht werden, zum anderen sollen die Simulationsergebnisse an den Messdaten aus dem Versuch abgeglichen werden. Dabei wurde insbesondere der elektrische Leitwert der Platten fokussiert, da dieser ein maßgebliches Qualitätskriterium für eine Bipolarplatte darstellt. Alle Untersuchungen sollten an unstrukturierten Probekörpern durchgeführt werden.

#### **3.3.1 Einfluss der Prozessparameter auf die Plattenqualität (elektrische Leitwerte)**

Um die grundlegenden Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern beim Spritzgießen und den elektrischen Leitwerten im Formteil bei der Verarbeitung des PPS-gebundenen Hochtemperaturcompounds zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe mit einem einfach aufgebauten Spritzgießwerkzeug durchgeführt. Das Werkzeug verfügt über zwei Kavitäten mit einfachen Quadergeometrien (77 mm x 115 mm). Die Kavitäten unterscheiden sich durch ihre unterschiedlichen Wandstärken (4 mm und 2 mm). Über ein eingeschraubtes Umlenkstück im Angussbereich kann gesteuert werden, welche der zwei Kavitäten gefüllt werden soll. Da im Rahmen des Projektes mehrere Varianten dieses Umlenkstückes angefertigt wurden, kann über das Umlenkstück die Anschnittdicke variiert werden. Im Rahmen der hier dargestellten Versuchsreihe wurde die 4 mm Kavität befüllt.



**Abb. 26: Spritzgießwerkzeug zur Durchführung der Versuchsreihen**

Zur Dokumentation der Prozessbedingungen, wurden zwei Drucksensoren innerhalb der Kavität des Versuchswerkzeuges positioniert. Ein Sensor wurde dabei im Angussbereich (angussnah), der andere Sensor vom Angussbereich entfernt (angussfern) positioniert. Durch diese Anordnung lassen sich die zeitliche Ausbreitung der Schmelze sowie die Druckverteilung im Werkzeug punktuell erfassen. Des Weiteren wurde der Hydraulikdruck im Aktor der Einspritzachse dokumentiert. Dieser Druck ist ein wichtiger Indikator für die Verarbeitbarkeit des Compounds, da er maschinenseitig eine limitierende Größe darstellen kann. Ziel ist es diesen Druck im Spritzgießverfahren durch das Auffinden der optimalen Parameter zu reduzieren, um die Verarbeitung auf Standardmaschinen zu ermöglichen. Stößt die Maschine an ihre Betriebsgrenzen, können die eingestellten Geschwindigkeitsprofile nicht eingehalten werden. In Extremfällen ist die Formfüllung nicht möglich. Die in dieser Messreihe eingesetzte Spritzgießmaschine verfügt über eine spezielle Einspritzeinheit welche Einspritzdrücke bis zu 3500 bar erlaubt, sowie über integrierte Messtechnik, welche u. a. den zeitlichen Verlauf des Hydraulikdruckes an der Einspritzachse erfasst.

Einem zuvor erstellten Versuchsplan entsprechend, wurden für unterschiedliche Werkzeug- und Maschineneinstellkonfigurationen jeweils 10 Platten hergestellt. Ein Auszug aus dem Versuchsplan ist in Tab. 6 dargestellt, welcher die Versuchskonfigurationen zeigt, die bei der späteren Auswertung und Interpretation fokussiert wurden.

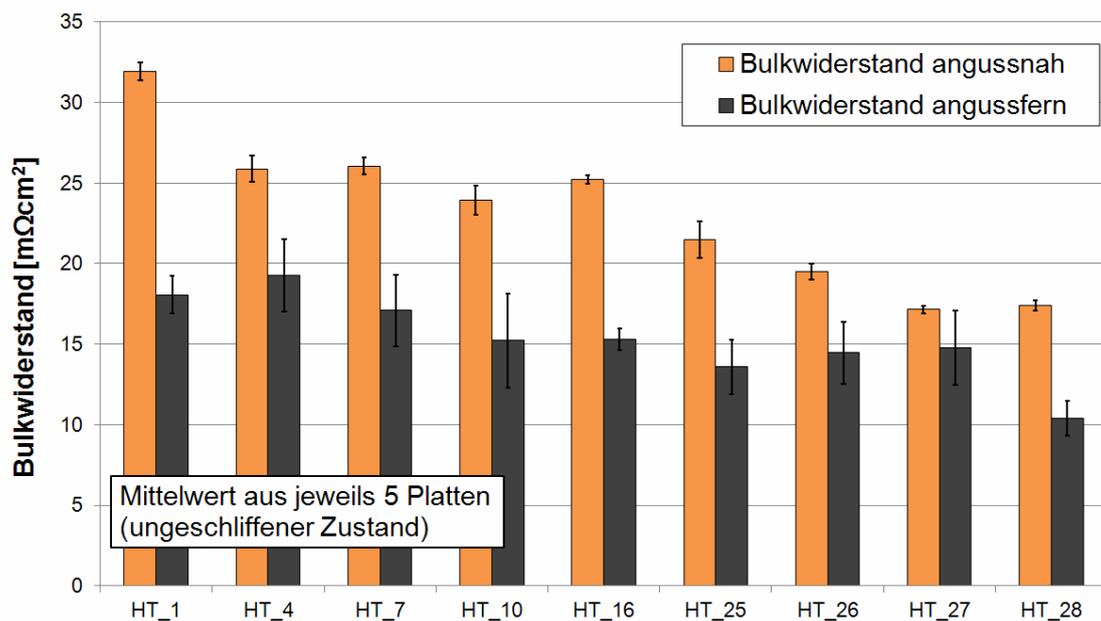
Tab. 6: Auszug des Versuchsplanes mit Konfigurationen für Maschinen- und Werkzeugeinstellparameter

Versuchsnr.	Schmelztemperatur [°C]	Vorlauf- temperatur [°C]	Einspritz- volumenstrom [cm <sup>3</sup> /s]	Anschnitthöhe [mm]
HT_1	360	150	589	3
HT_4	360	175	589	3
HT_7	360	200	589	3
HT_10	370	200	589	3
HT_16	370	150	589	3
HT_25	385	200	589	3
HT_26	385	200	400	3
HT_27	385	200	200	3
HT_28	385	200	50	3
HT_11	370	200	589	2
HT_12	370	200	589	1

Bei der Durchführung der Versuche wurden im Wesentlichen die Vorlauf- und die Schmelztemperatur, aber auch die Einspritzgeschwindigkeit und die Werkzeuggeometrie variiert. Mit steigender Versuchsnummer wurden die Schmelztemperaturen erhöht. Bei jeder Schmelztemperatur wurden drei verschiedene Vorlauftemperaturen eingestellt (150°C, 175°C, 200 °C). Bei einigen Temperaturkonfigurationen wurde die Werkzeuggeometrie durch den Austausch des Umlenkstücks geringfügig verändert. Die verschiedenen Umlenkstücke unterscheiden sich in ihrem Querschnitt am Anschnitt. Bei den Versuchen kamen drei unterschiedliche Umlenkstücke zum Einsatz (3, 2 und 1 mm Querschnitt). Als letzte Einstellgröße wurde die Einspritzgeschwindigkeit hin zu niedrigeren Werten variiert. Dabei wurden alle anderen Einstellparameter konstant gehalten.

Zur Bestimmung der Materialwiderstände wird eine Vierpolmessapparatur genutzt, mit der der Gesamtwiderstand, sowie der innere Ohm'sche Widerstand gemessen werden kann. Die Widerstände wurden dabei an unbearbeiteten Platten, als auch an den nachbearbeiteten Platten, jeweils sowohl im Bereich des angussnahen als auch im Bereich des angussfernen Drucksensors gemessen. Die unbearbeiteten Einzelplatten liefern vordergründig Erkenntnisse über die Entwicklung der elektrischen Leitwerte des Plattenmaterials in

Abhängigkeit der Prozessparameter. Darüber hinaus konnte durch Messungen im angussnahen, sowie im angussfernen Bereich die Homogenität der Leitwerte innerhalb der jeweiligen Platten überprüft werden. Aus diesem Grund wurden bei dieser Versuchsreihe zunächst elektrische Widerstände durch die Kontaktierung vernachlässigt und der Bulkwiderstand (innerer Ohm'scher Widerstand) der Platten untersucht. Bei allen Versuchspunkten sind signifikant geringere Bulkwiderstände im angussfernen Bereich und damit bessere elektrische Leitwerte im Vergleich zum angussnahen Bereich messbar (Abb. 27). Die auftretenden Streuungen der Messwerte sind im angussnahen Bereich geringer.



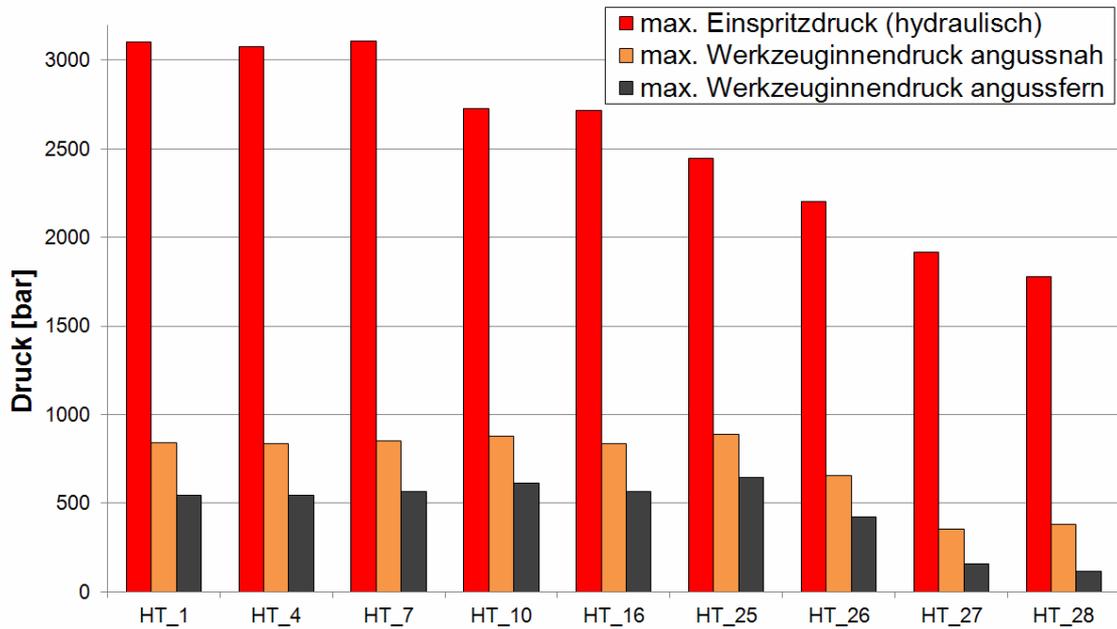
**Abb. 27: Bulkwiderstände der Platten im Bereich der Drucksensoren in Abhängigkeit der Versuchskonfigurationen**

Die nachbearbeiteten Platten zeigen von der Tendenz her das gleiche Verhalten, die Widerstände sind aber im Gesamtniveau gesunken. Diese Beobachtung ist auf die inhomogene Zusammensetzung der Compoundbestandteile über den Querschnitt der Platten zurückzuführen. Es bestehen elektrisch isolierend wirkende Randschichten mit Polymeranreicherungen, welche nach der Schleifbearbeitung reduziert werden, was wiederum zu einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit führt.

Da es verschiedene Einflussfaktoren gibt, die sich gegenseitig überlagern, wird die Auswirkung der einzelnen Parameter auf die Leitwerte separat untersucht. Im Folgenden wird der Einfluss der Drücke im Werkzeug auf den Bulkwiderstand dargestellt.

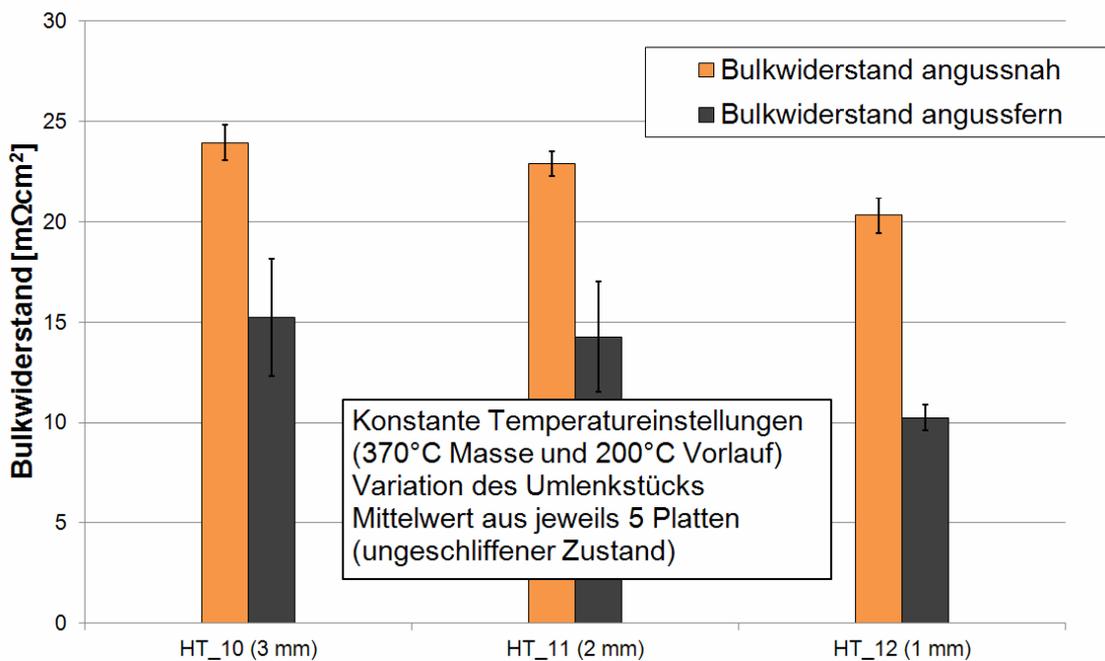
Die Maximaldrücke der einzelnen Versuchskonfigurationen sind in Abb. 28 dargestellt. Zunächst lässt sich feststellen, dass den Versuchspunkten mit den höchsten Widerständen

auch die höchsten Drücke, sowohl in der Kavität, als auch im Schneckenvorraum geherrscht haben.



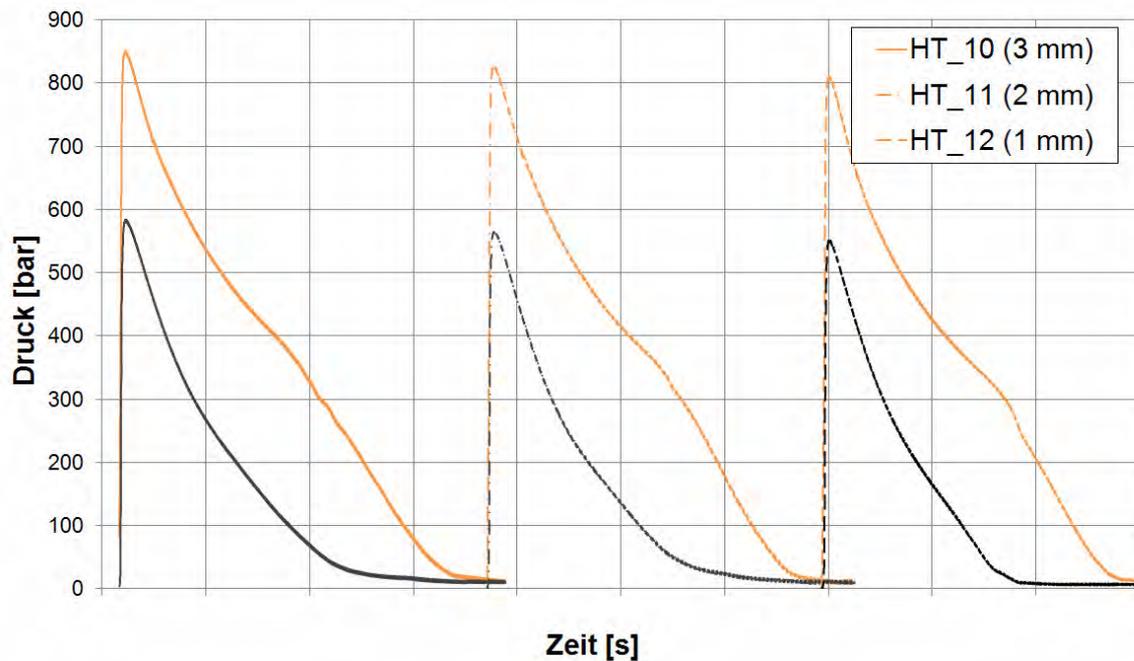
**Abb. 28: Prozessdrücke bei den einzelnen Versuchskonfigurationen**

Bei den Versuchskonfigurationen HT\_10, HT\_11 und HT\_12 wurden bei sonst konstanten Prozesseinstellungen Platten mit den verschiedenen Umlenkstücken hergestellt. Die Auswirkung der verschiedenen Querschnitte im Anschnitt ist in Abb. 29 dargestellt.



**Abb. 29: Bulkwiderstände der Platten im Bereich der Drucksensoren bei verschiedenen Umlenkstücken und konstanten Prozessbedingungen**

Wie in Abb. 29 zu sehen ist, hat eine geringfügige Änderung der Geometrie im Anschnitt eine signifikante Auswirkung auf die Widerstände der Platten. Bei der Reduzierung des Querschnitts im Anschnitt konnte der Bulkwiderstand im angussnahen Bereich um bis zu 15 %, im angussfernen Bereich sogar um bis zu 33 % reduziert werden. In Abb. 30 sind die zugehörigen Werkzeuginnendruckverläufe dargestellt. Zur übersichtlichen Darstellung sind die Verläufe aus verschiedenen Versuchspunkten zusammen in einem Diagramm dargestellt.



**Abb. 30: Werkzeuginnendruckverläufe am angussnahen und am angussfernen Drucksensor bei verschiedenen Umlenkstücken**

Die Maximaldrücke in der Kavität variieren in der Größenordnung 10 %. Die Druckverläufe variieren weiterhin in ihrer zeitlichen Wirksamkeit. Mit zunehmender Reduzierung des Querschnitts im Anschnitt verkleinert sich der Zeitraum, in dem der Druck im Werkzeug wirksam war in der Größenordnung 10 % - 15 %.

**Tab. 7: Zeitliche Wirksamkeit der Drücke im Werkzeug**

Versuchsnr.	Druckwirksamkeit angussnah [s]	Druckwirksamkeit angussfern [s]
HT_10	6	3,95
HT_11	5,56	3,59
HT_12	5,24	3,08

Im Rahmen dieser Messreihe führten sowohl hohe Drücke, als auch eine lange zeitliche Wirksamkeit dieser zu hohen inneren Widerständen der Platten. Darüber hinaus zeigt sich, dass es grundsätzlich möglich ist, über die Werkzeuggeometrie die Leitwerte der Platte zu beeinflussen. Mit der Kenntnis über die genauen Einflussfaktoren auf die Leitwerte der Platten, kombiniert mit der Kenntnis über die Auswirkung einzelner Geometrieparameter auf diese Einflussfaktoren, besteht also grundsätzlich die Möglichkeit bei der Werkzeugauslegung die Ausbildung guter Leitwerte zu berücksichtigen und zu begünstigen.

Bei der Betrachtung des Einflusses der Temperaturen auf die Leitwerte der Platten, lässt sich feststellen, dass hohe Temperaturen tendenziell zu guten Leitwerten führen. Der Einfluss der Schmelztemperatur ist dabei wesentlich stärker ausgeprägt als der Einfluss der Werkzeugtemperatur.

Im Rahmen der Untersuchungen konnte ein Erklärungsansatz entwickelt werden, welcher die beobachteten Phänomene in Einklang bringt. Dieser Ansatz konnte bislang jedoch nicht empirisch bewiesen werden. Der Erklärungsansatz beruht darauf, dass die elektrisch leitfähigen Partikel eine gewisse Affinität zueinander aufweisen und bestrebt sind eine Struktur auszubilden, welche gute elektrische Leitfähigkeiten aufweist. Die Ausbildung dieser Struktur beginnt nach der Formfüllung und setzt voraus, dass sich die Partikel bewegen können. Aus diesem Grund wirkt sich eine hohe Temperatur positiv auf die Leitwerte aus. Druckgradienten innerhalb der Kavität stören diesen Strukturbildungsprozess.

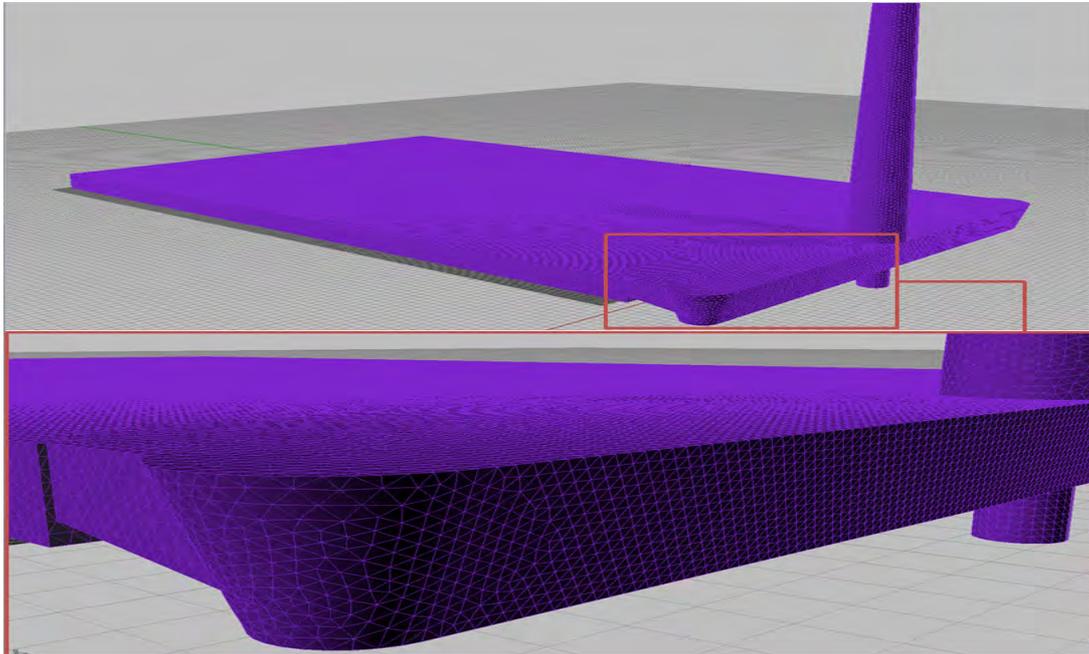
Gegenstand weiterer Untersuchungen wird es sein, diese Hypothese zu bestätigen oder zu widerlegen.

### **3.3.2 Abgleich der Simulationsergebnisse**

Um die Simulationsergebnisse mit den Messdaten abzugleichen wurde zunächst ein Geometriemodell des Versuchswerkzeugs erstellt und dieses für die Simulation aufbereitet. Dabei wird die Formteilgeometrie mit einer finiten Anzahl hinreichend kleiner Volumen diskretisiert. Zur Diskretisierung des Bauteilvolumens wurde die Software Rhinoceros 4.0 eingesetzt. Für die Simulationsreihe, die sich auf die Versuchsparameter der Spritzgießversuche stützt, wurde durchgehend dasselbe Modell verwendet, welches der 4 mm Platte mit dem 3 mm Umlenkstück entspricht (Abb. 31).

Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass die Netzqualität einen erheblichen Einfluss auf die Simulationsergebnisse haben kann. Aus diesem Grund wurden mehrere Netze für die gleiche Geometrie erzeugt, um den Einfluss der Netzqualität auf die Simulationsergebnisse zu eliminieren. Genau wie beim realen Versuchswerkzeug wurde das Simulationsmodell mit Werkzeuginnendrucksensoren ausgestattet, welche den berechneten

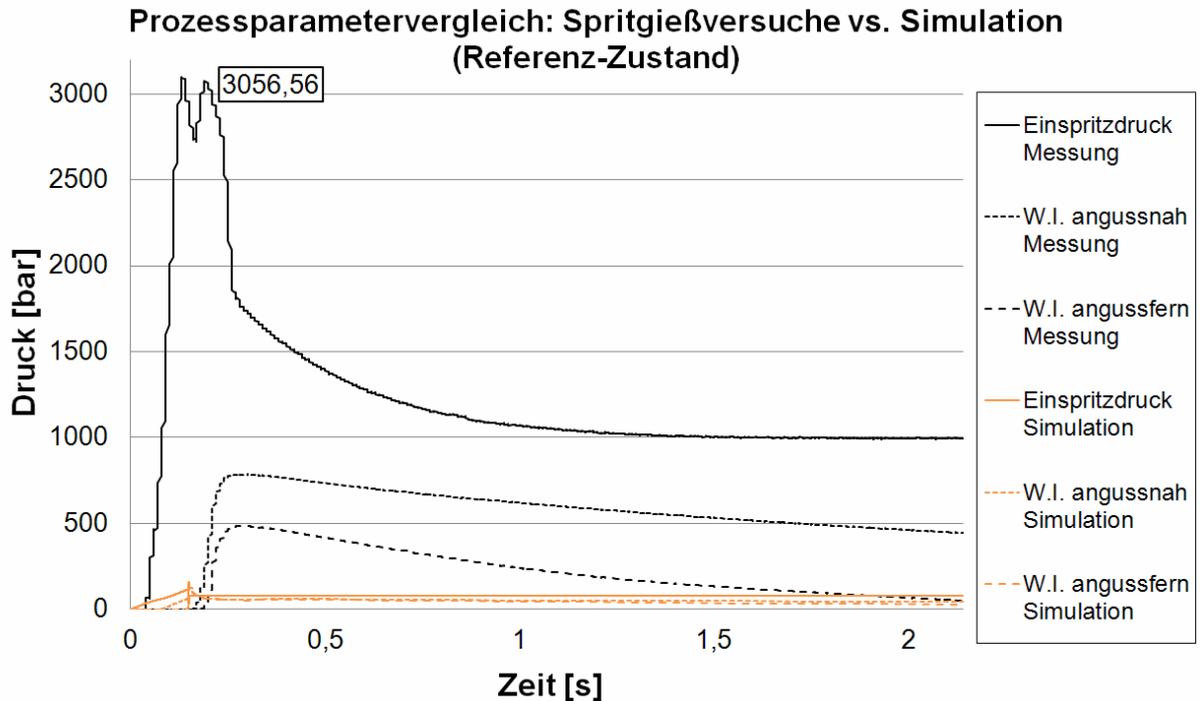
Verlauf der Werkzeuginnendrucke aufzeichnen. Die Positionen dieser virtuellen Sensoren in der Kavität sind mit den realen Positionen der Sensoren im Versuchswerkzeug identisch.



**Abb. 31: Diskretisiertes Modell des Probekörperwerkzeuges zur Durchführung der Spritzgießsimulationen**

Das Prozessmodell wurde bei dieser Untersuchung der Konfiguration HT\_1 aus den vorangegangenen Spritzgießversuchen angepasst. Bei der Untersuchung ist anzumerken, dass die reale Werkzeugtemperatur nicht bekannt war. Auch der Volumenstrom des Kühlmediums stellte im Rahmen dieser Untersuchung eine Unbekannte bzw. eine Variable dar. Für eine erste Versuchsreihe wurde die Werkzeugtemperatur gleich der am Kühlgerät eingestellten Vorlauftemperatur gesetzt. Das Materialmodell wurde mit den im zweiten Arbeitspaket aufbereiteten Materialdaten parametrisiert.

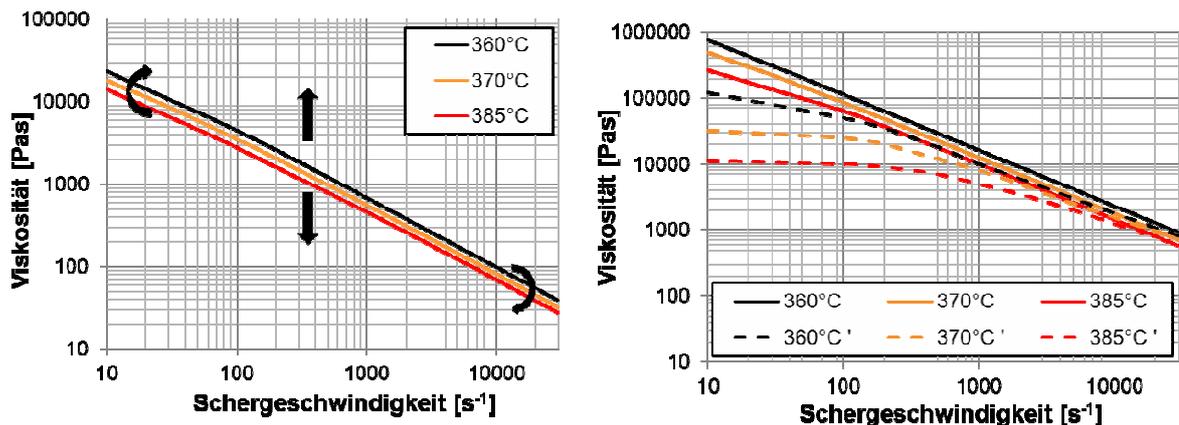
Die Ergebnisse der ersten Simulation sind in Abb. 32 dargestellt. Dabei ist der Verlauf des Einspritzdruckes und der beiden Werkzeuginnendrucke sowohl aus der Messung als auch aus der Simulation dargestellt. Es ist direkt ersichtlich, dass die simulierten Druckverläufe bei den ermittelten Materialparametern deutliche Abweichungen zeigen.



**Abb. 32: Gegenüberstellung Messung und Simulation bei den gemessenen und aufbereiteten Materialdaten**

Die enormen Abweichungen sind dabei auf die Ungenauigkeiten bei der Materialcharakterisierung zurückzuführen. Um im Rahmen des Projektes die Simulation als Werkzeug weiter nutzen zu können, wurden verschiedene Modifikationen am Materialmodell durchgeführt. Dabei sind Versuchspläne ausgearbeitet worden, mit deren Hilfe der Einfluss einzelner Materialparameter (Modellparameter) auf die simulierten Drücke untersucht werden sollte. Dabei sind allerdings nicht die eigentlichen Modellparameter, sondern physikalische, das Materialverhalten beschreibende Parameter variiert worden.

Diese Vorgehensweise ist in Abb. 33 schematisch exemplarisch für die Scherviskositätskurven dargestellt. So wurden in diesem Beispiel die Temperaturabhängigkeit, die Abhängigkeit von der Scherviskosität und die Nullviskosität variiert. Darüber hinaus sind unterschiedliche das rheologische Verhalten beschreibende Formulierungen gewählt worden. In Abb. 33 exemplarisch am Beispiel der Scherviskosität auf der linken Seite das „Power Law Modell“ und auf der rechten Seite das „Modified Cross Modell 2“ dargestellt. Analog dazu wurden Modifikationen am Pvt Modell vorgenommen. So wurden beispielsweise die Kristallisationstemperatur, die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur sowie die Kompressibilität des Materials variiert.



**Abb. 33: Modifikationen am Materialmodell zur Steigerung des Realitätsgrades der Simulation am Beispiel der Scherviskosität**

Da auch bei der DSC Messung nicht die realen Abkühlraten realisierbar waren, wurde der Verlauf der Wärmekapazität variiert. Zuletzt sind Anpassungen an der Wärmeleitfähigkeit und den Wärmeübergangskoeffizienten vorgenommen worden.

Über die Modifikationen im Materialmodell hinaus wurden auch Parameter aus dem Prozessmodell variiert. So wurden unter anderem die Werkzeugoberflächentemperatur sowie die Schmelztemperatur variiert, da deren wahren Werte ebenfalls unbekannt sind und nur näherungsweise den eingestellten Parametern entsprechen..

Die Parametervariation sollte primär dazu beitragen, Gründe für Abweichungen der durch die Simulation berechneten Prozessgrößen von den in den Spritzgießversuchen gemessenen Prozessgrößen besser zu verstehen und Stellhebel für das Ermitteln eines geeigneten Materialmodells im „Reverse Engineering“ zu identifizieren. Als Resultat dessen sollten durch die Anpassung der Materialparameter diese Abweichungen reduziert und die Anwendbarkeit der Simulation in Spritzgießprojekten für HT-Bipolarplatten erreicht werden. Im Rahmen der Versuche wurden insgesamt ca. 110 unterschiedlich modifizierte Materialmodelle aufgebaut, simuliert und bewertet. Bei dieser Vorgehensweise wurde stets mit kleinen übersichtlichen Versuchsplänen mit wenigen Versuchspunkten gearbeitet. Nach jeder Versuchsreihe wurde der Einfluss der Modifikationen auf die Simulationsergebnisse ausgewertet, interpretiert und auf Basis dessen ein weiterer Versuchsplan erstellt.

Das resultierende „beste“ Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Abb. 34 dargestellt. Auch das modifizierte Materialmodell zeigt immer noch keine zufriedenstellende Abbildegenauigkeit des Experiments. Weder die zeitliche Ausbreitung der Schmelze noch die Druckverläufe werden zufriedenstellend abgebildet. Dabei ist allerdings anzumerken, dass es mit der geschilderten Vorgehensweise sehr wohl möglich war einzelne Größen realitätsnah abzubilden. Das in Abb. 34 dargestellte Ergebnis repräsentiert die Materialmodell-

konfiguration, bei der der beste Kompromiss in der Abbildegenauigkeit aus der Summe aller betrachteten Größen gefunden werden konnte.

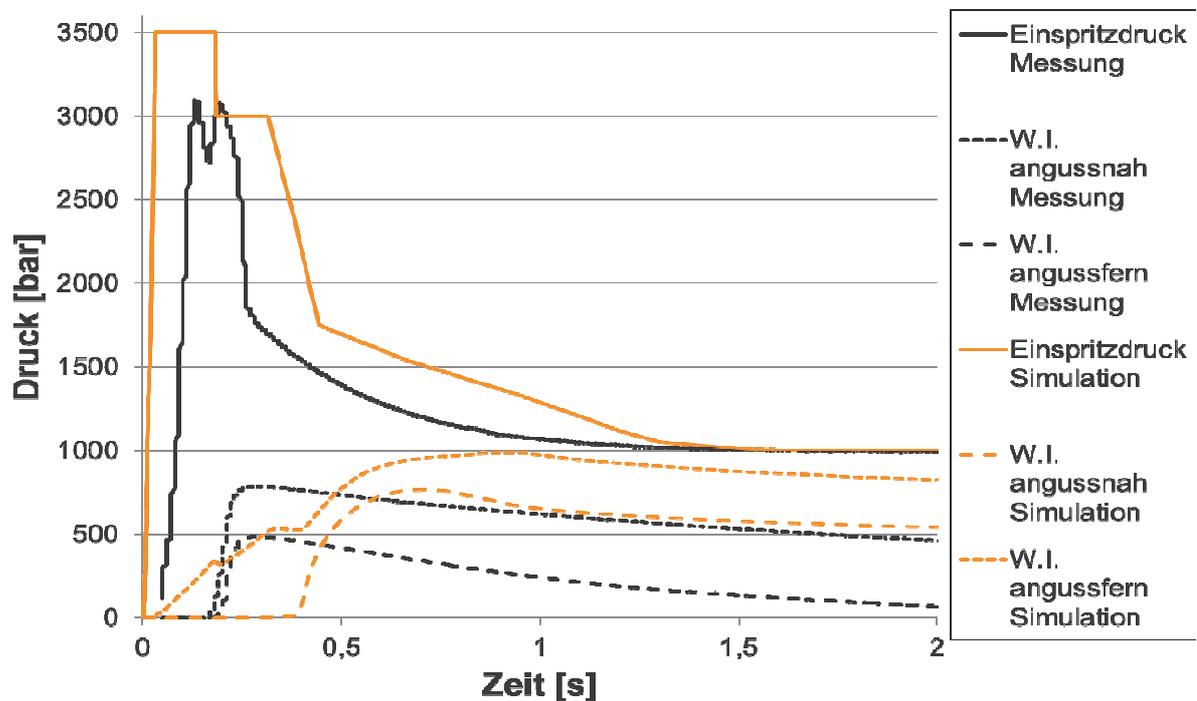


Abb. 34: Gegenüberstellung Messung und Simulation bei den gemessenen und aufbereiteten Materialdaten nach der Modifikation des Materialmodells

Abschließend lässt sich feststellen, dass es mit der geschilderten Vorgehensweise nicht möglich war das Materialverhalten zufriedenstellend abzubilden. Die Ursache liegt in der hohen Anzahl an Freiheitsgraden in der Definition des Materialmodells und den Wechselwirkungen der einzelnen Parameter untereinander. Für zukünftige Projekte ist es daher unumgänglich Methoden zu finden, dass entwickelte Compound mit einer hinreichenden Genauigkeit zu charakterisieren. Es existieren bereits Ansätze und Vorarbeiten, um das Materialverhalten direkt an der Spritzgießmaschine zu ermitteln. So wurde am ZBT beispielsweise eine Düse zu Scherviskositätsmessung an der Spritzgießmaschine entwickelt und angefertigt. Analog laufen am IPE Untersuchungen zur Messung des pvT Verhaltens auf der Spritzgießmaschine mit Hilfe einer Verschlussdüse. Diese Methode stellt eine Ergänzung zu den konventionellen Labormessungen dar, da das pvT-Verhalten nur im schmelzeförmigen Zustand ermittelt werden kann. Die somit gewonnenen Daten können aber zum Abgleich und zur Anpassung der im Labor ermittelten Daten heran gezogen werden.

### 3.3.3 Zusammenfassung Arbeitspaket 4

- Im Rahmen einer umfassenden Versuchsreihe wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter beim Spritzgießen auf ein Qualitätsmerkmal (elektrischer Material-Widerstand) an einem Formteil untersucht.
- Die Versuche wurden mit dem im Arbeitspaket 1 entwickelten Compound durchgeführt.
- Bei hohen Drücken konnten bei den beschriebenen Versuchen tendenziell schlechtere elektrische Leitwerte der Formteile beobachtet werden.
- Eine lange zeitliche Wirksamkeit der Werkzeuginnendrücke, insbesondere der Druckgradienten, wirkte sich ebenfalls negativ auf die elektrischen Widerstände aus.
- Hohe Schmelzetemperaturen wirkten sich bei den Versuchen positiv auf die elektrischen Widerstände aus.
- Hohe Werkzeugtemperaturen hatten ebenfalls einen positiven Einfluss, dieser war allerdings geringer ausgeprägt als bei der Schmelzetemperatur.
- Über die Fließkanalgeometrie ließen sich die inneren elektrischen Leitwerte der Formteile signifikant beeinflussen.
- Mit einer Hypothese zur Strukturausbildung der Füllstoffpartikel in Abhängigkeit der Prozessgrößen wurde ein erster Erklärungsansatz zu den beobachteten Phänomenen geschaffen.
- Aufgrund der Schwierigkeiten bei der messtechnischen Ermittlung der Materialdaten kommt es zu erheblichen Abweichungen zwischen Simulation und Experiment.
- Bemühungen das Materialmodell zur Simulation im „Reverse Engineering“ zu manipulieren, konnten diese Abweichungen zwar deutlich verringern, stellen aber noch immer keine zufriedenstellende Lösung dar.
- Eine exakte Charakterisierung des Materialverhaltens ist unumgänglich um den Spritzgießprozess realitätsnah abbilden zu können.
- Zur Charakterisierung sind in Zukunft alternative Methoden gefragt, da die Möglichkeiten der Labormesstechnik nicht ausreichen um das hochviskose Compound bei den vorherrschenden Prozessbedingungen zu charakterisieren.

### **3.4 Arbeitspaket 5: Spritzgießversuche & demonstrierte Großserienproduktion**

Im Rahmen des 5. Arbeitspaketes sind Versuche vorgesehen, bei denen Bipolarplatten mit dem zuvor simulierten und nach dem aktuellen Stand der Technik gebauten Spritzgießwerkzeug hergestellt werden. Das Arbeitspaket beinhaltet die Abmusterung des Werkzeugs, die Durchführung von Versuchsreihen, die Aufzeichnung von Prozessdaten sowie die Produktion von mehreren hundert Bipolarplatten.

#### **3.4.1 Abmusterung des Bipolarplattenwerkzeugs**

Aufgrund der am ZBT bekannten Verarbeitungseigenschaften von PP-gebundenen Compounds und aus Kostengründen wurde eine erste Abmusterung des neu konstruierten Werkzeugs zunächst mit einem Niedertemperatur-Compound auf der am ZBT vorhandenen Spritzgießmaschine (KM 500, 1900C2) durchgeführt. Die Maschine ist durch einige technische Anpassungen an die Verarbeitung höchstgefüllter Polymere angepasst, so ist die Maschine mit einer Hochleistungseinspritzeinheit ausgestattet, welche bei hohen Einspritzgeschwindigkeiten einen sehr hohen Druck von bis zu 3500 bar zur Verfügung stellen kann. Zusätzlich verfügt die Maschine über eine Hochleistungstemperierung, womit Verarbeitungstemperaturen von bis zu 450 °C ermöglicht werden, welche bei bestimmten HT-Polymeren durchaus realistisch sein können.

Im Rahmen dieser ersten Versuchsreihe konnte zunächst positiv festgestellt werden, dass die Form vollständig gefüllt werden kann, es offenbarten sich allerdings auch erste Probleme mit dem erarbeiteten Werkzeugdesign. Die BPHP wiesen ein ungünstiges Abbruchverhalten beim Entfernen des Angusses auf. Aufgrund des vergrößerten Querschnitts im Anschnitt, ist die Differenz zwischen der mechanischen Belastbarkeit an der Sollbruchstelle (Anschnitt) und dem Rest des Angussverteilers relativ gering. Aus diesem Grund ist der Anguss bei der Trennung von den Platten vermehrt an undefinierten und unerwünschten Stellen gebrochen. Dieses Verhalten ist insbesondere dann problematisch, wenn Bipolarplatten unter den Bedingungen einer Massenfertigung mit einer automatisierten Formteilentnahme in Kombination mit einer automatisierten Angussabbruchvorrichtung mittels Roboter hergestellt werden sollen.

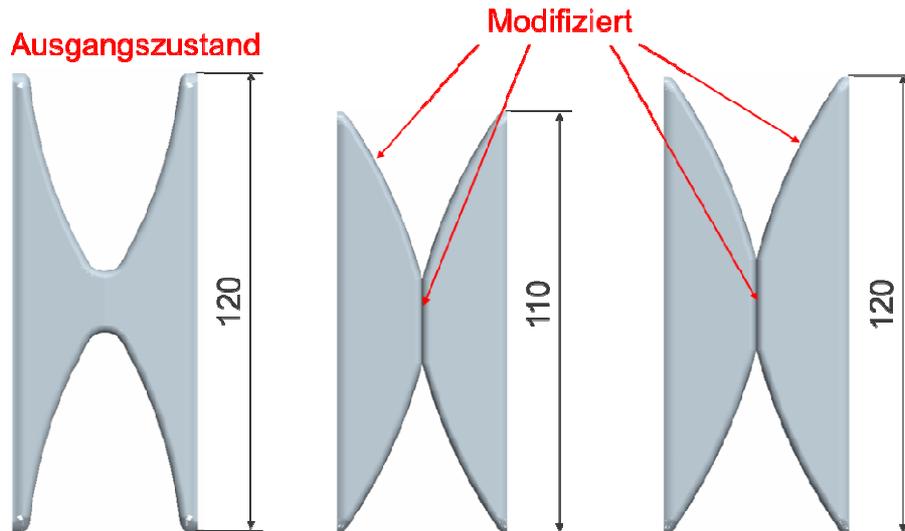
Zusätzlich stellte sich das Ziehen des Kaltkanalkegels als nicht vollständig erfolgreich heraus, dieser wurde nicht immer wie geplant komplett gezogen, ein Teil des Kegels verblieb in der Düse. Neben dem mangelhaften Abbruchverhalten zeigten sich bei der ersten Abmusterung auch Schwachstellen bei der Werkzeugentlüftung, insbesondere im Bereich der Bindenähte zeigten sich massive Lufteinschlüsse, welche sich besonders bei BPHP negativ auswirken würden. Zur Gewinnung erster Erkenntnisse über das Füllverhalten wurde eine Füllstudie mit PP-gebundenen Compound durchgeführt (Abb. 35).



Abb. 35: Füllstudie mit Niedertemperatur Compound

### 3.4.2 Überarbeitung des Bipolarplattenwerkzeugs

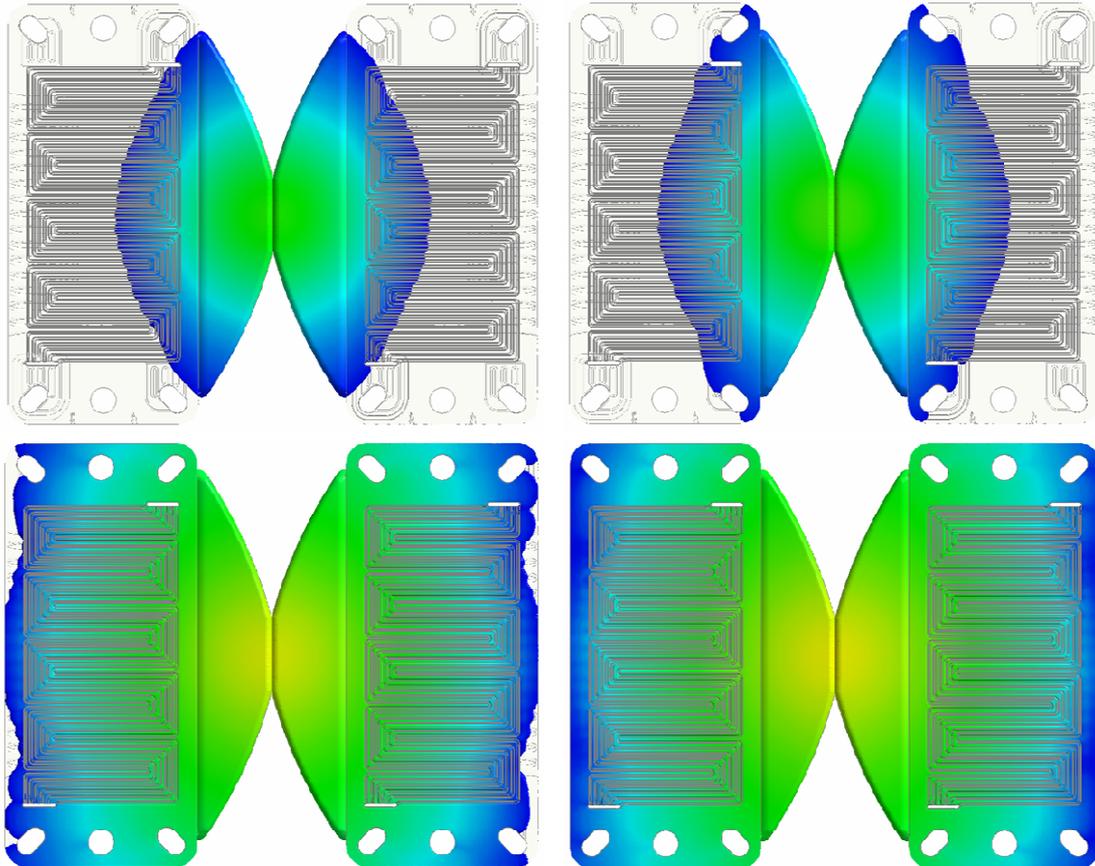
Aufgrund der bei der ersten Abmusterung aufgetretenen Probleme wurde das Angussdesign grundlegend überarbeitet. Der modulare Aufbau des neuen Bipolarplattenwerkzeugs erlaubt dabei einen einfachen Austausch der Angussgeometrie. Zunächst wurde der Übergang vom Bandanguss zur Bipolarplatte mechanisch verstärkt, um eine definierte Bruchstelle am Anschnitt zur Bipolarplatte zu gewährleisten. Dies konnte durch eine Änderung der Verteilerkontur erreicht werden. Die Änderungen sind schematisch in Abb. 36 dargestellt. Darüber hinaus wurde sichert eine Sollbruchkante am Übergang vom Kegel zum Bandanguss eine definierte Bruchstelle in der Angussmitte, woraus eine deutliche Verbesserung des Bruchverhaltens folgen soll.



**Abb. 36: Modifikation des Angussverteilers nach der ersten Abmusterung**

Parallel zu der Überarbeitung des Angussdesigns fand auch eine Verbesserung der Werkzeugentlüftung statt. Dabei sind die Auswerfer mit Entlüftungen, sowie der auswerferseitige Formeinsatz mit entsprechenden Kanälen versehen worden.

Ferner fand im Rahmen dieser Optimierungen eine positive Beeinflussung der Lage der Bindenähte statt. Dazu wurden wie in Abb. 36 (Mitte, rechts) dargestellt verschiedene Varianten des überarbeiteten Angussverteilers erarbeitet und in der Simulation untereinander verglichen. Als Stellhebel diente für diese Optimierung die Anschnittbreite des Angussverteilers. Ein breiterer Anguss erzeugt eine wesentlich homogenere Druckverteilung im Bauteil, zusätzlich konnten die Bindenähte verhältnismäßig günstig gelegt werden. Die Ergebnisse der simulierten Füllstudie sind in Abb. 37 dargestellt.

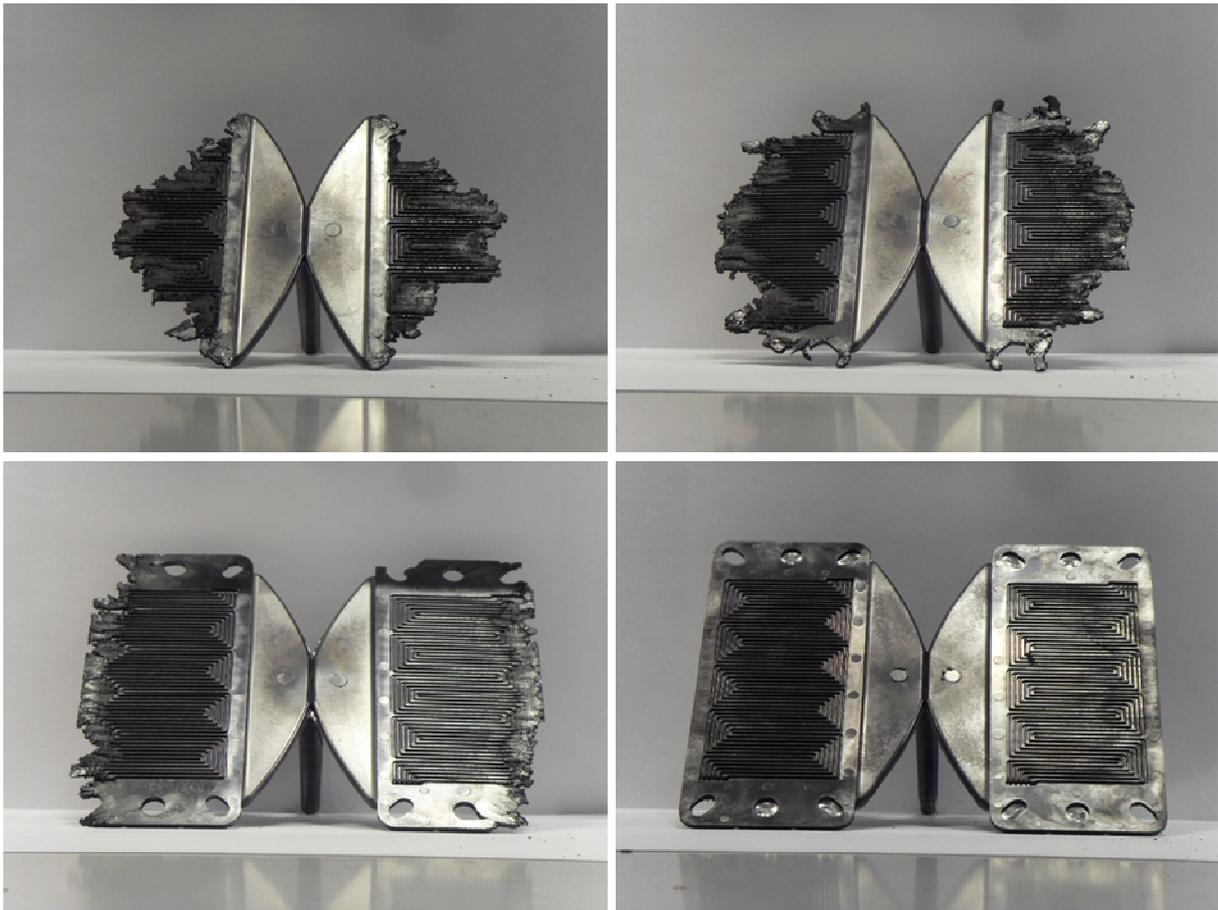


**Abb. 37: Simulierte Füllstudie des Bipolarplattenwerkzeugs bei einer Anschnittbreite von 120 mm**

Auf Basis der Simulationsergebnisse stellte sich dabei die Variante mit einer Anschnittbreite von 120 mm als die sinnvollste heraus, welche anschließend auch umgesetzt wurde.

### **3.4.3 Füllstudie am überarbeiteten Bipolarplattenwerkzeugs**

Mit dem modifizierten Bipolarplatten Werkzeug wurde eine erneute Füllstudie durchgeführt. Die Füllstudie erfolgte dabei mit dem in diesem Projekt entwickelten HT-Compound. Das Ergebnis der Füllstudie ist in Abb. 38 dargestellt. Zunächst ist festzustellen, dass die Bipolarplatten vollständig gefüllt sind. Schon bei der Abmusterung mit Handentnahme zeigte sich ein deutlich verbessertes Abbruchverhalten. Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass die Qualität der simulierten Formfüllung deutlich besser ist als die Qualität der simulierten Drücke während der Einspritzphase, obgleich auch in dieser Hinsicht eine weitere Steigerung der Abbildegenauigkeit wünschenswert wäre.



**Abb. 38: Füllstudie mit modifizierter Geometrie des Angussverteilers und HT-Compound**

Bei der Werkzeugentlüftung zeigte sich auch nach der ersten Überarbeitung noch Optimierungspotenzial. Insbesondere bei sehr hohen Einspritzgeschwindigkeiten zeigten sich am Fließwegende PPS-typische Zersetzungserscheinungen. Dank einer Überarbeitung der Kaltkanaldüse konnte das Problem des nicht gezogenen Angusskegels gelöst werden. Dazu wurde die Düse von innen nachpoliert.

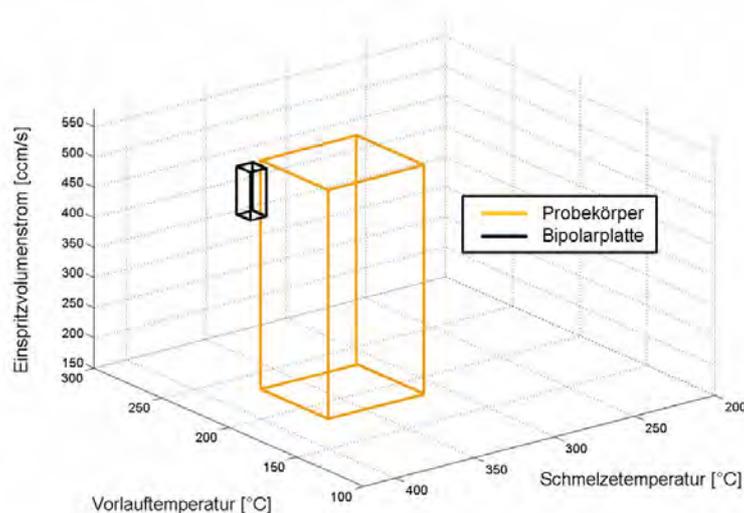
#### **3.4.4 Spritzgießversuche, Ermittlung eines robusten Prozess**

Im Anschluss an die erfolgreiche Abmusterung, wurde ein Versuchsplan erarbeitet, mit dem der Einfluss der einzelnen Prozessparameter auf die Plattenqualität untersucht werden sollte. Ein weiteres Ziel dieser Versuchsreihe war das Auffinden eines robusten Prozesses für die nachfolgend geplante Demonstration einer Massenproduktion der Bipolarplatten. Dabei sollten mehrere hundert Bipolarplatten unter den Bedingungen einer industriellen Serienfertigung produziert werden. Aufgrund der Erfahrungen aus den ersten Vorversuchen und der Abmusterung des Werkzeugs konnte die Parameterstudie nur im Rahmen eines sehr kleinen Prozessfensters durchgeführt werden.

In Abb. 39 ist das Prozessfenster bei den Spritzgießversuchen mit dem Probekörperwerkzeug und dem Prozessfenster mit dem neuen Bipolarplattenwerkzeug gegenüber-

gestellt. Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass die zur vollständigen Formfüllung erforderlichen Temperaturen über den Maximaltemperaturen bei den Probekörperversuchen lagen und auch nur innerhalb eines sehr engen Bereiches von ca. 15 K variiert werden konnten. Ähnlich eng stellt sich das Prozessfenster bei der Betrachtung der eingestellten Vorlauftemperaturen am Öltemperierer dar. Eine vollständige und ordentliche Formfüllung konnte nur dann erreicht werden, wenn die Vorlauftemperatur nahe der im Rahmen der Versuche maximal möglichen Vorlauftemperatur (200 °C) lag. Über dieser Vorlauftemperatur kommt es zum Kleben der Bauteile in der Kavität (insbesondere im Bereich des Flowfields), unter dieser Temperatur zu einer unvollständigen Formfüllung und zu stark ausgeprägten Bindenähten.

Über kleine Modifikationen der Vorlauftemperatur wurden im Rahmen der Versuche Einstellungen ermittelt, bei denen die Bipolarplatten bei vollständiger Formfüllung zuverlässig entformt werden konnten. Etwas breiter stellte sich das Fenster bei der Einspritzgeschwindigkeit dar. Aus den Abmusterungsversuchen war allerdings bereits bekannt, dass bei Verringerung der Einspritzgeschwindigkeit das Formfüllverhalten deutlich schlechter wird, weshalb dieser Parameter im Rahmen der Versuchsreihe nicht weiter betrachtet wurde. Zielführend für weitere Versuche wäre möglicherweise eine noch höhere Einspritzgeschwindigkeit, falls es eine wirtschaftliche Lösung für die dann zu erwartenden verstärkten Entlüftungsprobleme gibt. Dies konnte aufgrund maschinenseitiger Beschränkungen nicht getestet werden.



**Abb. 39: Gegenüberstellung der Prozessfenster beim Spritzgießen der Probekörper und der Bipolarplatte**

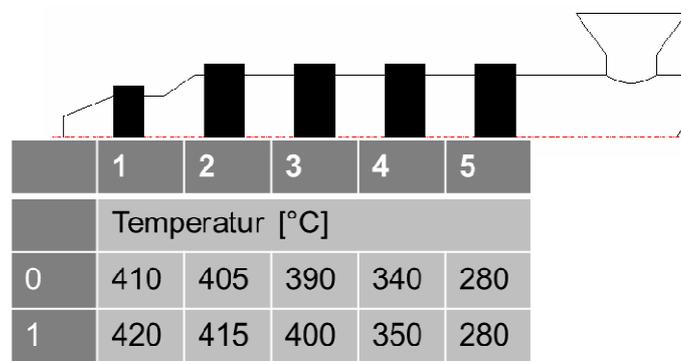
Freiheitsgrade für die Versuchsreihe boten hingegen die Schneckendrehzahl und der Staudruck bei der Plastifizierung. Als weiterer Parameter wurde das Temperaturprofil der Zylinderbeheizung in den Versuchsplan aufgenommen. Der vollständige Versuchsplan ist in

Tab. 8 dargestellt. Dabei wurden 3 Versuchsparameter in jeweils 2 Faktorstufen variiert. Abgeschlossen sollte die Versuchsreihe mit einem Mittelpunktsversuch werden.

**Tab. 8: Versuchsplan, Parameterstudie am Bipolarplattenwerkzeug**

Versuch:	Schneckendrehzahl [1/min]	Staudruck [bar]	Schmelzetemperatur [Profil]
BPP 126	80	50	0
BPP 127	160	50	0
BPP 128	80	125	0
BPP 129	160	125	0
BPP 130	80	50	1
BPP 131	160	50	1
BPP 132	80	125	1
BPP 133	160	125	1
BPP 134	120	87,5	0,5

Die zugehörigen Temperatureinstellungen an den einzelnen Zylinderzonen sind der Abb. 40 zu entnehmen. Im Wesentlichen unterscheiden sich die beiden Faktorstufen an den vorderen Heizzonen um 10 K.



**Abb. 40: Temperaturprofil der einzelnen Zylinderzonen bei den einzelnen Versuchspunkten**

Während der Versuche wurden die an der Maschine vorhandenen Sensorsignale mit Hilfe einer externen Messtechnik aufgezeichnet und dokumentiert. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um den Einspritzdruck und die Schneckenposition. Ferner wurden die Verläufe der Schließkraft, die Position der Schließeinheit und die elektrisch umgesetzte Leistung der Antriebseinheit gemessen und aufgezeichnet. Die umgesetzte Antriebsleistung sollte als Indikator für den Einfluss der einzelnen Parameter auf die Produktionskosten herangezogen werden. Der Verlauf der einzelnen Größen ist für einen exemplarisch gewählten Zyklus in Abb. 41 dargestellt. Die Signale der Plastifiziereinheit sind dabei in orange, die Signale der

Schließereinheit in schwarz dargestellt. Die Auswertung der einzelnen Signale erfolgte mit einer dazu erstellten Auswertroutine. Als Zyklusbeginn wurde der Zeitpunkt definiert, in der die Schließereinheit die hintere Endlage verlässt. Diese Versuchsreihe wurde mit einer Handentnahme durch den Maschinenbediener durchgeführt, somit variieren die Zykluszeiten um ca. 5 s. Dieses wurde aufgrund der unbekanntenen Plattenqualität gegenüber der voll-automatischen Produktion vorgezogen.

Um den elektrischen Energieverbrauch des Antriebs zur Produktionskostenbewertung heranziehen zu können, wurden die Messdaten bis zu einem definierten Zeitpunkt nach Zyklusstart betrachtet (20 s). Wie aus dem dargestellten Verläufen von Einspritzdruck und Schneckenposition ersichtlich wird, wurde die Schnecke nach der Einspritz- und der Nachdruckphase zunächst entlastet, bevor das Material für den nächsten Zyklus dosiert wurde. Der Schneckenhub nach der Nachdruckphase beschreibt dabei das Dekompressionsverhalten des Materials.

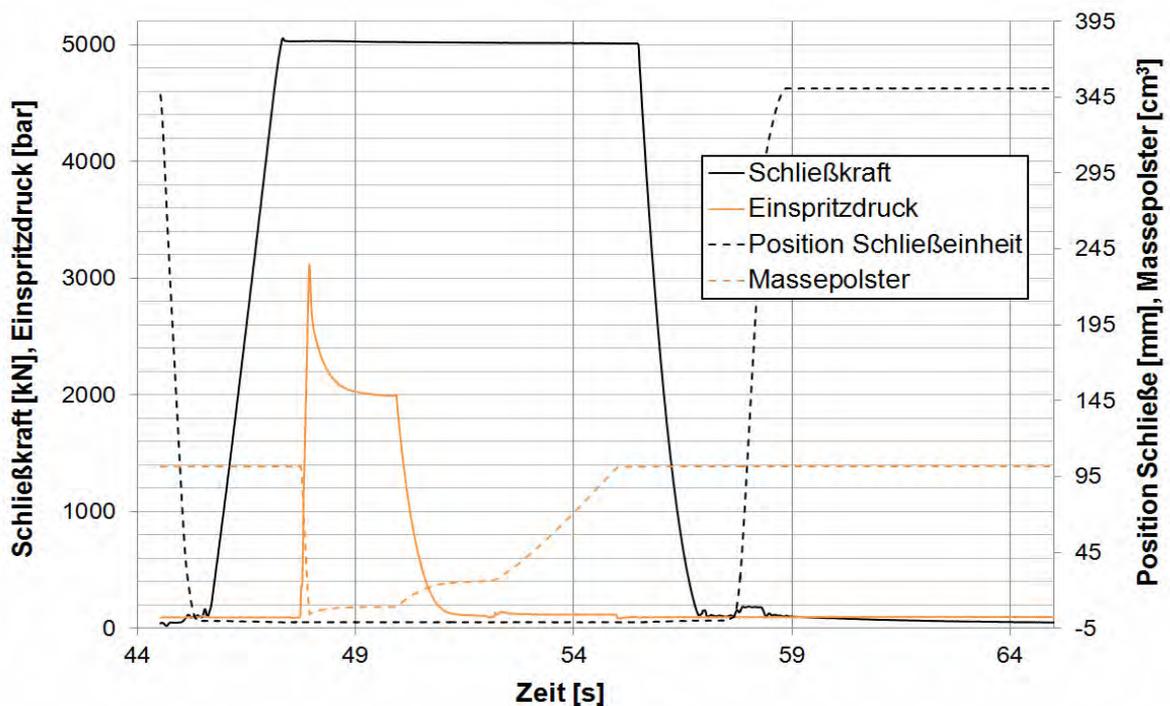


Abb. 41: Aufgezeichnete Signale während der Versuchsreihe

Aufgrund unzulässiger Abweichung von den eingestellten Betriebsparametern der Maschine konnten nicht alle geplanten Versuchspunkte angefahren werden. Bei der erhöhten Temperaturstufe traten stark schwankende Prozessbedingungen auf, obwohl alle sonstigen Parameter nicht verändert wurden. Sowohl Einspritzdruck als auch der Plastifizierweg streuten in einem unzulässigen Maße (Abb. 42). Des Weiteren fällt auf, dass das mittlere Restmassepolster bei sonst unveränderten Maschineneinstellungen erheblich kleiner ist als in den stabilen Versuchspunkten. Im Rahmen der Versuche konnten auch nach mehrmaliger

Kontrolle an keiner Stelle ein Leckstrom festgestellt werden. Vermutlich liegt die Ursache für dieses Phänomen in einem Fehlverhalten der Rückstromsperre.

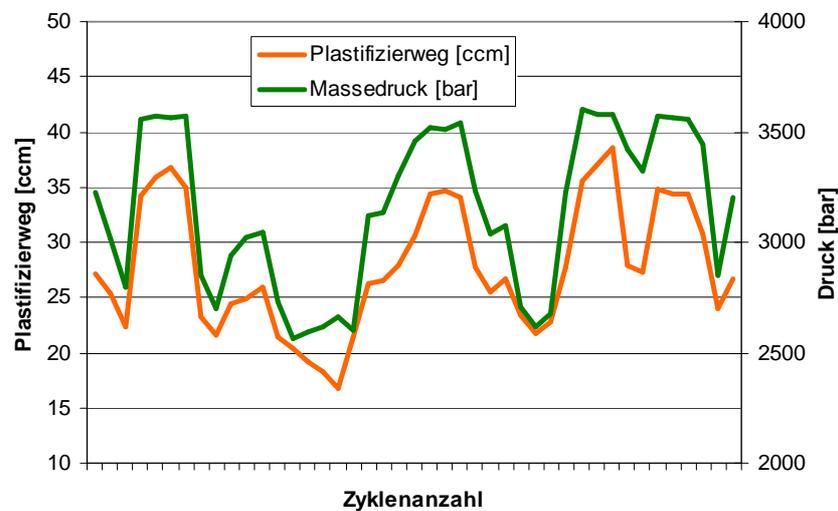
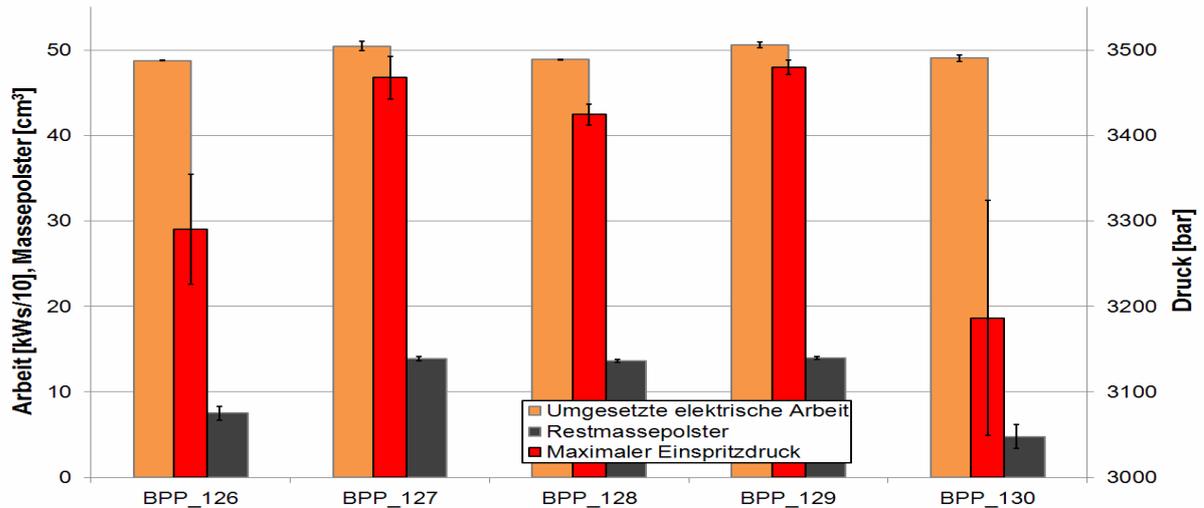


Abb. 42: Gegenüberstellung der Versuchskonfigurationen BPP\_131

Beim erneuten Anfahren der Maschine auf einer niedrigeren Temperatur traten diese Effekte nicht mehr auf, es war wieder ein stabiler Prozess möglich. Es lag also kein Schaden an der Maschine vor. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei den auftretenden Prozess-temperaturen die Eigenschaften des Compounds in einer Weise negativ beeinflusst werden, dass eine korrekte Funktion der Rückstromsperre nicht mehr möglich ist. Die aufgetretenen Probleme ließen sich auch durch die Anpassung weiterer Maschinenparameter nicht beheben, weshalb von einer Weiterführung der Untersuchungen bei der höheren Temperaturstufe abgesehen wurde.

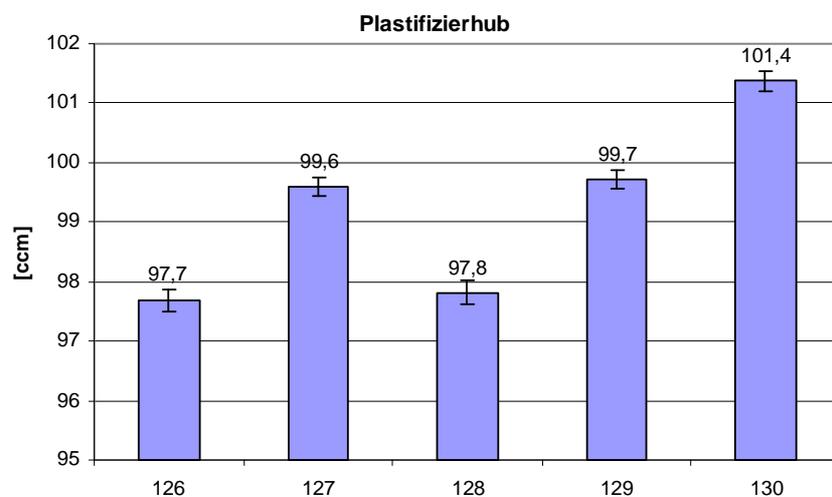
Bei genauerer Betrachtung der ausgewerteten Messdaten (Abb. 43) wird deutlich, dass die Plastifizierparameter keinen nennenswerten Einfluss auf die umgesetzte elektrische Arbeit des Antriebs haben. Deutlicher hingegen ist der Einfluss dieser Parameter auf die Streuungen der Prozessdaten.



**Abb. 43: Auswertung der aufgezeichneten Prozessdaten**

So sind z. B. die Streuungen sowohl des Restmassepolsters als auch des erforderlichen Einspritzdruckes bei der Versuchskonfiguration BPP\_126 deutlich höher als bei den übrigen Versuchspunkten der niedrigeren Temperaturstufe. Im Versuchspunkt BPP\_130 nehmen die Streuungen noch mal deutlich zu. Auch bei weiteren Modifikationen der Spritzgießparameter war eine stabile Prozessführung bei der höheren Temperaturstufe nicht mehr möglich.

Im Verlauf der Versuche konnten starke Plastifizierhubabweichungen vom Sollwert festgestellt werden (Abb. 44, Sollwert 97 ccm), welche sich durch die ausgewählten Versuchsparameter ergaben. Insbesondere bei dem Versuchspunkt 130 ist ein eigenständiges Rücklaufen der Schnecke im Stillstand zu beobachten gewesen, was auf thermische Veränderungen des Materials hinweist.



**Abb. 44: Plastifizierhub der verschiedenen Versuchspunkte**

Alle Platten aus dieser Versuchsreihe wurden auf die elektrische Leitfähigkeit an der vorhandenen Apparatur geprüft. Untersucht wurden zunächst die unbehandelten Platten (Abb. 45, rechts), welche aufgrund von hohen Standardabweichungen im Messergebnis nur einen geringen Rückschluss auf den Einfluss der Verarbeitungsbedingungen geben. Anschließend wurden diese Platten mit der am ZBT etablierten Methode oberflächenmodifiziert, wodurch der im Prozess entstandene polymerreiche Oberflächenfilm entfernt wird (Ergebnisse der Widerstände Abb. 45, links). Das Verfahren reduziert die Kontaktwiderstände und verbessert die Messgenauigkeit. Diese Nachbearbeitung ist für NT-Material entwickelt und optimiert und nicht für die produzierten Platten angepasst worden.

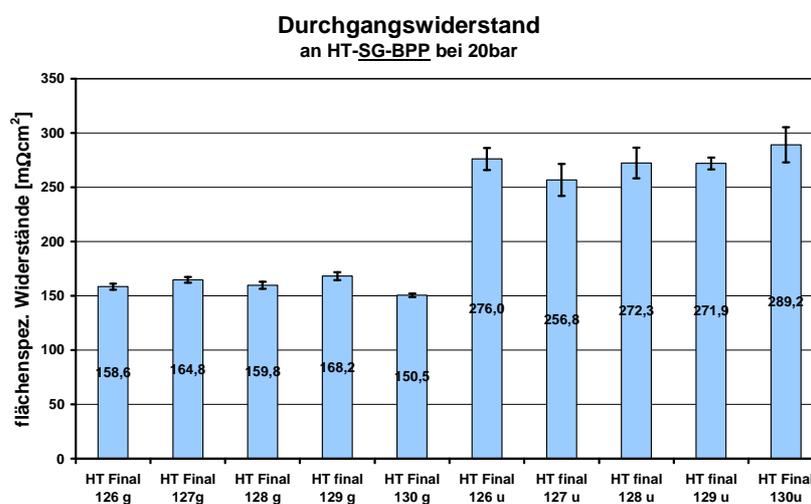


Abb. 45: Durchgangswiderstand von assemblierten BPHP unbehandelt (u) und behandelt (g)

Aufgrund der dargestellten Ergebnisse konnte die Versuchskonfiguration BPP\_128 als eine robuste Prozesskonfiguration mit guten Widerständen identifiziert werden. Diese Konfiguration diente als Ausgangspunkt für die Produktion der Bipolarplatten unter den Bedingungen einer Massenfertigung.

### 3.4.5 Produktion von einigen hundert Bipolarplatten

Nachdem ein Betriebspunkt mit robusten Prozessbedingungen aufgefunden werden konnte, wurden in einer weiteren Versuchsreihe ca. 200 Bipolarplatten unter den Bedingungen einer Massenfertigung produziert. Der Zyklus geschah dabei vollautomatisch mit einer Roboterentnahme wie in Abb. 46 zu sehen.



**Abb. 46: Kopf der robotischen Entnahme, ausgelegt für HT-Anwendungen**

Da bei den eingestellten Maschinenparametern zu Beginn der Versuchsreihe einige Unregelmäßigkeiten aufgetreten sind, mußte u.a. die Vorlauftemperatur während der ersten Versuche noch einmal geringfügig angepasst werden. Eine Verringerung des Dosierolumens reduzierte das Massepolster, somit verblieb weniger Material in der überhitzten Zone oberhalb der Zersetzungstemperatur und die Plattenqualität verbesserte sich. Alle Umschaltpunkte wurden entsprechend angepasst. Nach einigen geringfügigen Modifikationen der Prozessparameter konnte ein stabiler Prozess eingestellt werden, der weitgehend vollautomatisch ablief. Einzelne Störungen des Prozesses sind in der Abbruchvorrichtung begründet, da sich diese zum Versuchszeitpunkt noch in der Testphase befand. Die aufgezeichneten Prozessparameter während dieser Versuche sind in Abb. 47, links dargestellt. Bei dieser Versuchsreihe konnte ein mittlerer erforderlicher Einspritzdruck von 3270 bar erreicht werden. Die Standardabweichung liegt dabei bei 14,2 bar. Ähnlich robust stellen sich die Zykluszeit und das Restmassepolster dar. So konnte bei einer mittleren Zykluszeit von 20,1 s eine Standardabweichung von 0,02 s erreicht werden. Bei einem mittleren Restmassepolster von 7,4 cm<sup>3</sup> betrug die Standardabweichung 0,1 cm<sup>3</sup>. Abb. 47 zeigt den Durchschnitt der aufgezeichneten Zyklen. Eine Verlängerung der Pausenzeit vor Dosierbeginn könnte die Produktqualität aufgrund der kürzeren Verweilzeiten im heißen Bereich möglicherweise noch verbessern. Das durchaus noch vorhandene Potential zur Zykluszeitverkürzung wurde zugunsten eines robusten Prozesses nicht ausgeschöpft. Insbesondere beim Werkzeug öffnen und schließen, sowie bei der Entnahme besteht Verkürzungspotential.

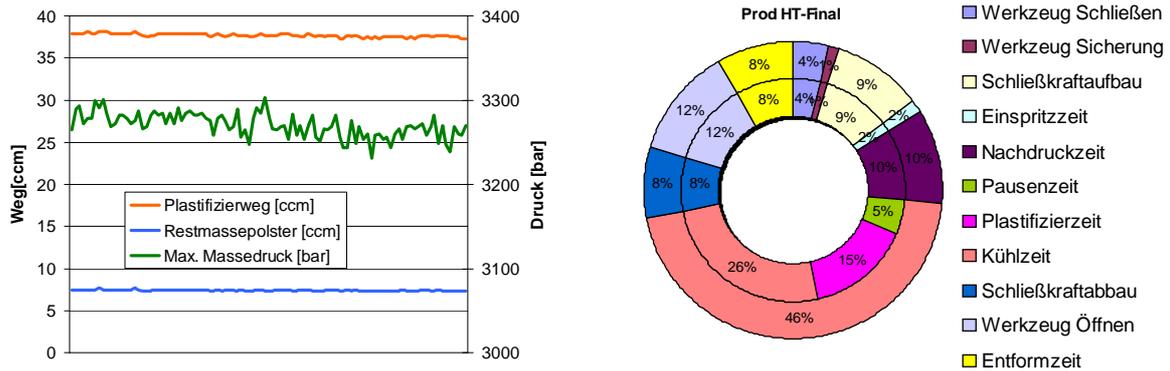


Abb. 47: Links Kurvenverlauf von Massepolster, Zykluszeit und Einspritzdruck, rechts durchschnittliches Zyklusdiagramm der vollautomatischen Produktion

Es kann festgehalten werden, dass im Rahmen des Projektes eine erste Großserienfertigung von Bipolarplatten erfolgreich demonstriert werden konnte, wenn auch die Anforderungen an den Prozess die Gegebenheiten an den meisten Standardspritzgießmaschinen übersteigen (ca. 3300 bar max. Einspritzdruck bei 410 °C Zylindertemperatur). In Abb. 48 sind die produzierten Bipolarplatten dargestellt.

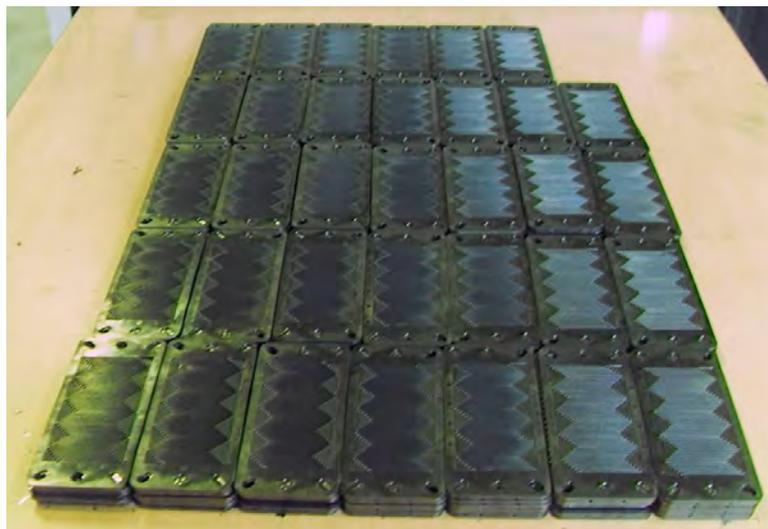


Abb. 48: Unter Großserienbedingungen produzierte Bipolarplatten

### 3.4.6 Veränderungen am Werkzeug

Bereits im Verlauf der Vorversuche konnte eine deutliche Verfärbung der Oberfläche an den Formeinsätzen beobachtet werden, welche sich im Versuchsverlauf verstärkte. Abb. 49 links zeigt den düsenseitigen Formeinsatz nach Abschluss der Versuchsreihen (~300 Zyklen). Deutlich sind die Verfärbungen insbesondere am Fließwegende sichtbar. Eine Messung mittels eines optischen 3-D Messinstrumentes konnte ein Materialauftrag verifizieren. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Zersetzungsprodukte der PPS- Matrix, da diese weit über der vom Hersteller empfohlenen Temperatur von 370°C verarbeitet worden ist und die

anderen Bestandteile des Materials keine derartigen Veränderungen erwarten lassen. Eine Kombination aus Oberflächenbehandlung der Formeinsätze mit einer weiteren Optimierung der Entlüftung könnte dieses Problem aller Voraussicht nach beseitigen.

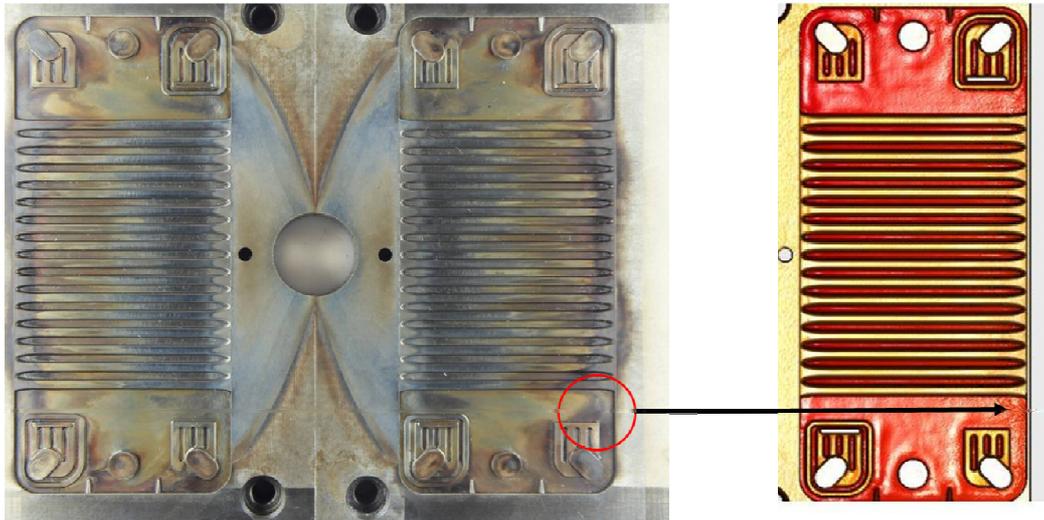


Abb. 49: Werkzeugveränderungen im Rahmen der durchgeführten Versuche

### 3.4.7 Zusammenfassung Arbeitspaket 5

- Ein erstes Abmattern des Werkzeugs mit Niedertemperatur Compound offenbarte bereits aufgrund des ungünstigen Abbruchverhaltens des Angussverteilers den Überarbeitungsbedarf.
- Es wurde verschiedene Entwürfe erarbeitet und auf Simulationsebene mit der möglichen Abbildegenauigkeit geprüft.
- Der Einfluss einzelner Maschinenparameter auf die Streuungen der Prozessparameter wurde untersucht.
- Ein robuster Betriebspunkt konnte ermittelt werden.
- Mehrere hundert Bipolarplatten wurden zur Demonstration unter den Bedingungen einer Massenproduktion erfolgreich produziert.
- Verschleißerscheinungen am Werkzeug erfordern Maßnahmen bei der Konstruktion zukünftiger Werkzeuge für die Verarbeitung hochgefüllter PPS-Compounds.

### 3.5 Arbeitspaket 6: Charakterisierung und Korrelation mit den Prozessdaten

Im Rahmen des sechsten Arbeitspaketes werden die Eigenschaften der produzierten Platten mit den dokumentierten Prozessparametern in Verbindung gebracht, um etwaige Korrelationen zu identifizieren.

#### 3.5.1 Einfluss der Prozessbedingungen auf die elektrischen Widerstände der Platten

Untersucht wurden Einzelplatten (BPHP) und Vollplatten (BPP) aus dem vorherigen Arbeitspaket. Zunächst wurden unbehandelte Platten charakterisiert, anschließend wurden diese Platten mit der am ZBT etablierten Methode zur Freilegung der leitfähigen Schichten oberflächenmodifiziert.

Die maximale Einspritzgeschwindigkeit (Abb. 50, links oben) ist ein gutes Maß für die Fließfähigkeit des Materials, der maximale Druck (Abb. 50, links unten) ein gutes Maß für das Füllvermögen des Werkzeugs. Zu beachten ist eine eingestellte Abregelung des Drucks seitens der Maschine bei 3150 bar, d.h. alle Werte oberhalb bedeuten ein Überschwingen des eingestellten Maximaldrucks, welches aus der Trägheit des Hydraulischen Systems der SGM resultiert. Dieses führt potentiell zu Ungenauigkeiten im Messergebnisses. Abb. 50 rechts zeigt die Durchgangswiderstände von behandelten BPHP (oben) und BPP (unten).

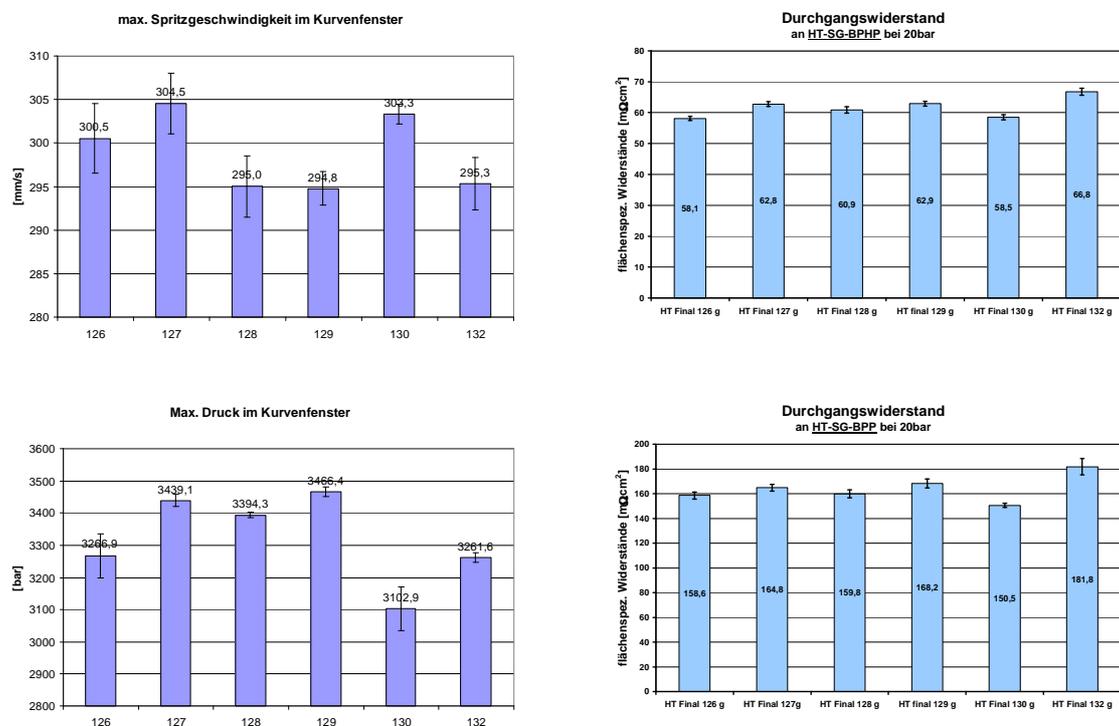


Abb. 50: links: Ausgewählte Maschinenparameter, rechts Widerstände der Platten

Wie in Abb. 39 bereits aufgezeigt war das Verarbeitungsfenster und damit der Freiheitsgrad bei der Parameterwahl sehr klein. Daraus folgt, dass kaum zulässige Rückschlüsse der

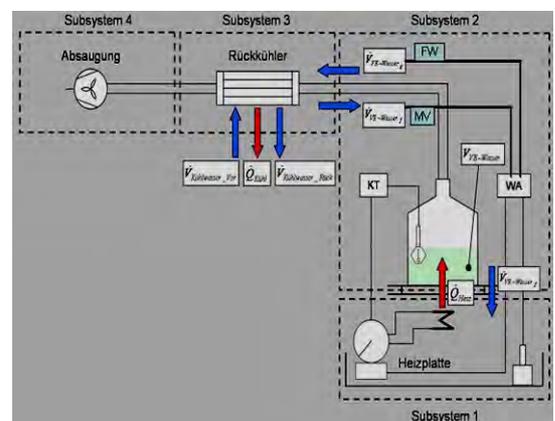
Maschinenparameter auf die Plattenqualität möglich sind. Dieses spiegelt sich auch in den Messwerten der Widerstände wieder. Die untersuchten Parameter haben zwar einen gewissen Einfluss auf den Druck und die maximale Einspritzgeschwindigkeit, deren Einfluss spiegelt sich aber nur sehr begrenzt in den Widerstandsergebnissen wieder.

Der bereits beim Niedertemperaturmaterial bekannte Trend: höhere Temperaturen=geringerer Einspritzdruck= bessere Durchgangswiderstände ist hier auch feststellbar [CK08].

### 3.5.2 Beschleunigter Alterungsprozess in Phosphorsäure

Am ZBT werden Tests für die Eignung der BPHP zur Zellverwendung von PP-gebundenen BPHP schon seit einigen Jahren mittels eines Ex-situ Tests zur beschleunigten Alterung durchgeführt. Dazu werden die BPHP bei 80 °C in verschiedenen Medien wie beispielsweise VE-Wasser, Glykol, Methanol über einen längeren Zeitraum von meist ~1000 h unter Anwesenheit von Sauerstoff ausgelagert. Generell werden immer mehrere verschiedene Proben gegeneinander verglichen und mit einer ebenfalls parallel laufenden unbefüllten Referenz (also ohne Proben) verglichen. Abb. 51, links zeigt fünf parallel laufende Auslagerungen mit deutlich sichtbarer Referenz (2. von rechts). Ein Schaltbild des Testaufbaus einer Ex- Situ Auslagerung in VE-Wasser ist in Abb. 51 rechts zu sehen.

Erst nach erfolgreichem Durchlauf dieser Prozedur gilt das Material als Zellgeeignet.



**Abb. 51: Links: Auslagerungsbäder ohne Isolation, rechts: Schaltbild einer VE-Wasser Auslagerung**

Zur Bestimmung der nasschemischen Stabilität von PPS-gebundenen BPHP kommt im Regelfall temperierte 85 %ige Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) mit 180 °C zum Einsatz. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der Rückkühlung des Mediums zu, da bei 180 °C sowohl Phosphorsäure als auch das enthaltene Wasser in die Dampfphase übergehen und aufwendig ohne Verunreinigungen zu verursachen rückgekühlt und wieder dem Kreislauf zugeführt werden müssen.

Für die Versuchsdurchführung wurden 10 spritzgegossene und bearbeitete Halbplatten aus der finalen Produktion in isolierten Behältern für 250 h ausgelagert und auf chemischen Angriff untersucht. Vor und nach der Auslagerung wurden die Bipolarplatten gewogen und die Dicken vermessen. Mit Hilfe von 3-D Profilometern wurden Oberflächenbeschaffenheiten und durch mechanische sowie durch elektrische Vermessungen weitere physikalische Eigenschaften ermittelt. Des Weiteren wurde die Leitfähigkeit der Phosphorsäuren Mediums als Indikator für sich auslösende Ladungsträger (Korrosionsrate) über die Zeit mitverfolgt. Mit REM-Aufnahmen und EDX-Analysen (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) können strukturelle Degradationserscheinungen der Probenmatrix und elementare Modifikationen an der Probenoberfläche festgehalten werden.

Die folgende Tab. 9 stellt die vor und nach der Auslagerung ermittelten Materialkennwerte gegenüber.

**Tab. 9: Materialkennwerte vor und nach der Auslagerung (250h)**

Kontrollparameter	BPP/Steg/Nut	Einheit	vorher	nachher	Abw [%]
<b>Masse</b>	BPP	[g]*	32.1818	32.1533	-0.088
<b>Dicke</b>	BPP	[mm]*	2.62	2.62	0
<b>Durchgangswiderstände (@20bar)</b>	BPP	[mΩcm <sup>2</sup> ]*	204	182	-11
<b>Bulkwiderstände (@20bar)</b>	BPP	[mΩcm <sup>2</sup> ]*	26	21	-19
			Nut	Steg	
<b>EDX (Kohlenstoff)</b>	Nach Auslagerung	[At%]	94,1	90,37	
<b>EDX (Sauerstoff)</b>	Nach Auslagerung	[At%]	1,7	4,15	
<b>EDX (Phosphor)</b>	Nach Auslagerung	[At%]	0,3	0,61	
<b>EDX (Schwefel)</b>	Nach Auslagerung	[At%]	3,89	4,87	

\*=Mittelwerte

Aus der Probendicken- und Massenänderung vor und nach dem Auslagern um 0,088 % ist nur eine geringfügige und somit eine vernachlässigbare Abnahme zu detektieren.

Eine weitere Besonderheit ist die Abnahme der Bulkwiderstände, vermutlich handelt es sich dabei um Auswaschungseffekte an der Oberfläche. Dabei werden durch die Spülwirkung der Phosphorsäure potentiell Widerstandserhöhende Bestandteile der Oberfläche abgewaschen (Abb. 52).

### Aufteilung des Durchgangswiderstands an je 5 BPHP & assembl. BPP bei 20bar

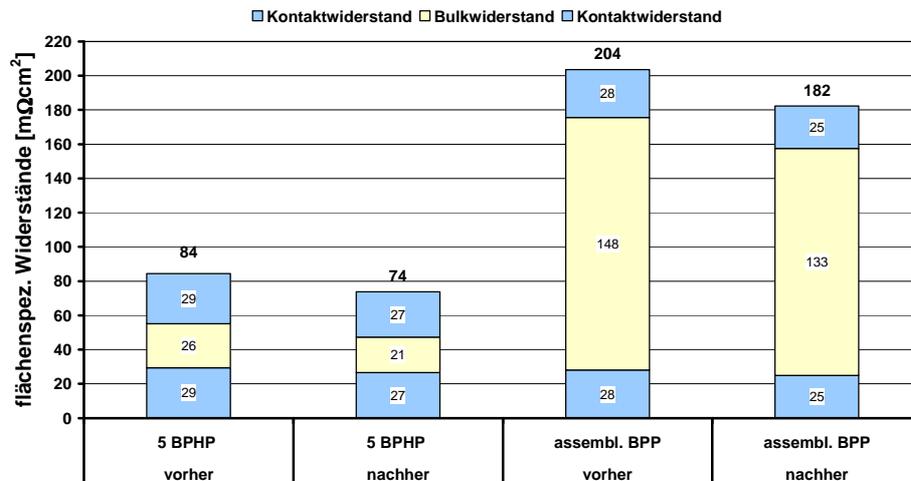


Abb. 52: Aufteilung des Durchgangswiderstands

Die folgenden REM-Aufnahmen verdeutlichen den Oberflächenzustand, es kann ein chemisch- korrosiver Angriff weitestgehend ausgeschlossen werden. Abb. 53 zeigt den Gaseinlaufbereich der Bipolarplatte vor und nach der Auslagerung. Optisch sind keine signifikanten Unterschiede sichtbar.

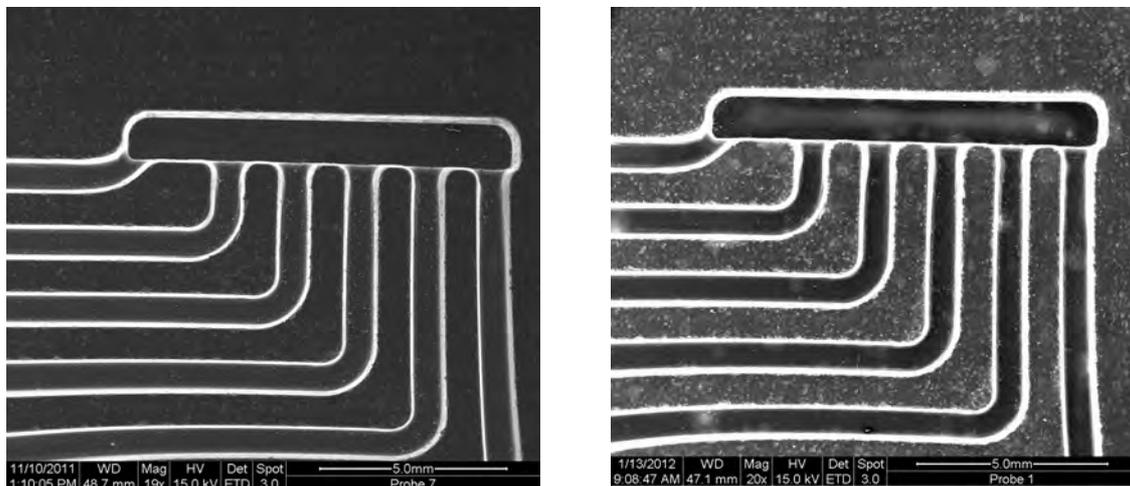
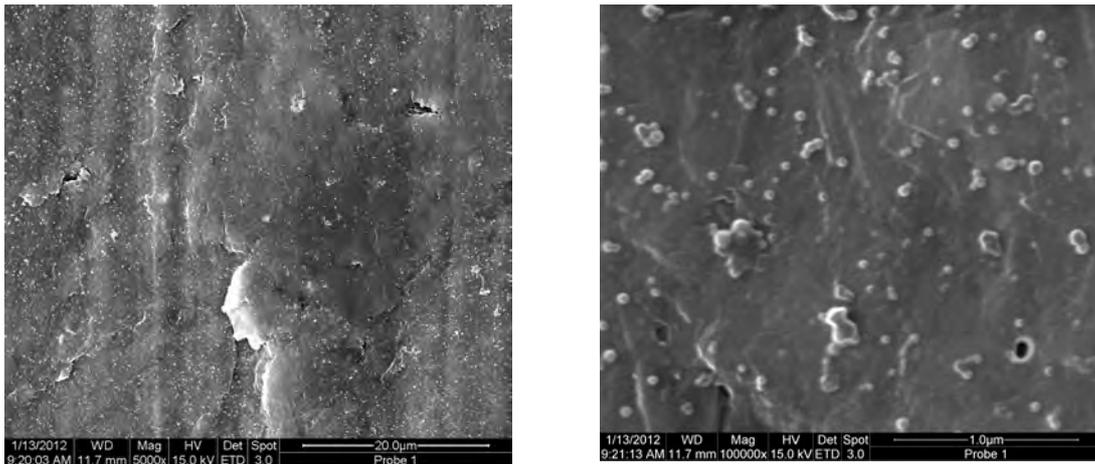


Abb. 53: REM-Aufnahme (100x) eines Gaskanals der gleichen BPHP vor und nach 250h

Werden die Proben mit deutlich höherer Vergrößerung untersucht werden Kristallbildungen auf der Oberfläche sichtbar, diese könnten auf eine beginnende Korrosion hindeuten (Abb. 54). Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich um Phosphatablagerungen an der Oberfläche durch Auskeimung handelt.

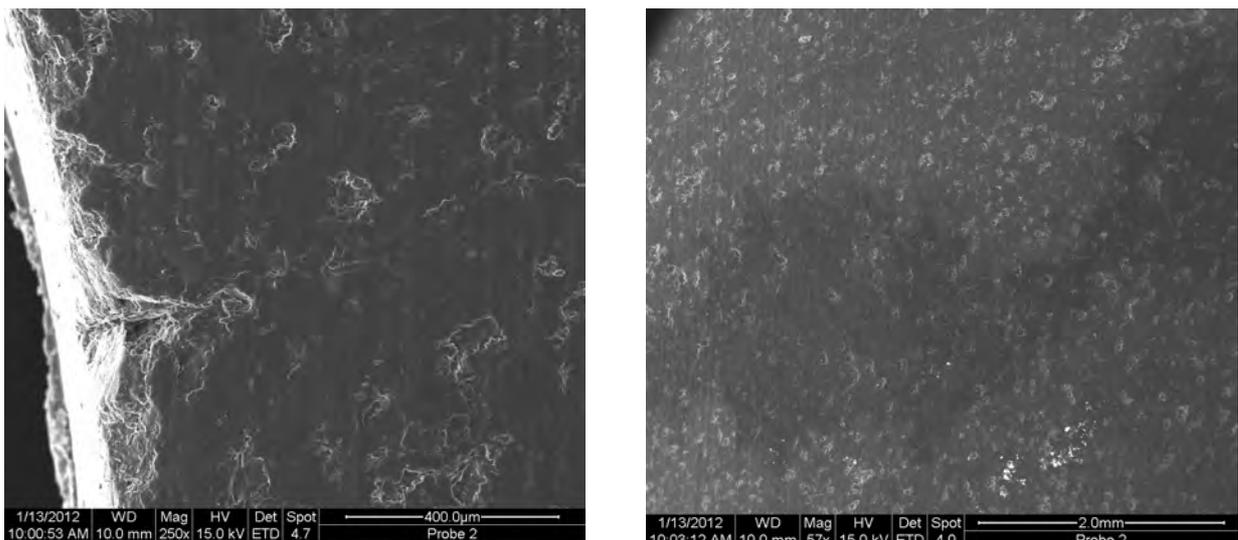


**Abb. 54: REM-Aufnahme (links 5000x, rechts 100000x Vergrößerung) der Oberfläche einer BPHP nach 250h**

Bei der weiteren Untersuchung der Oberfläche konnten zwei Besonderheiten festgestellt werden:

1.: Ein Anriss an einer Bindenahtstelle der Platte ist sichtbar (Abb. 55, links), der Anriss konnte vor der Auslagerung nicht detektiert werden, wobei davon auszugehen ist, dass dieser bereits vorhanden gewesen ist. Bearbeitete BPP weisen bedingt durch Verschmierreffekte generell eine sehr schlechte Sichtbarkeit von Anrissen in der Oberfläche auf. Das Entstehen dieser Anrisse und deren Detektion ist aktuell Gegenstand verschiedener teilweise bereits abgeschlossener Forschungsprojekte (IGF 16072 N).

2.: Es gibt optische Oberflächenverfärbungen (Abb. 55, rechts), welche nicht weiter untersucht wurden.



**Abb. 55: Besonderheiten auf der Oberfläche, links Anriss an einer Bindenaht, rechts Oberflächenverfärbung**

### **3.5.3 Zusammenfassung Arbeitspaket 6**

- Ein Kausalzusammenhang zwischen Spritzgießparametern und elektrischen Widerständen konnte aufgrund der beschränkten Parameterfreiheit nicht nachgewiesen werden.
- Die Zellbetriebseignung konnte anhand von nasschemischen Auslagerungen erfolgreich aufgezeigt werden.
- Es konnte kein korrosiver Angriff auf die Oberfläche nachgewiesen werden
- Das Prozesshilfsmittel hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Auslagerung.

### **3.6 Arbeitspaket 7: Zellbetrieb**

Im Rahmen des siebten Arbeitspaketes sind die produzierten Platten in einer gesicherten Teststandsumgebung im Brennstoffzellenbetrieb getestet worden.

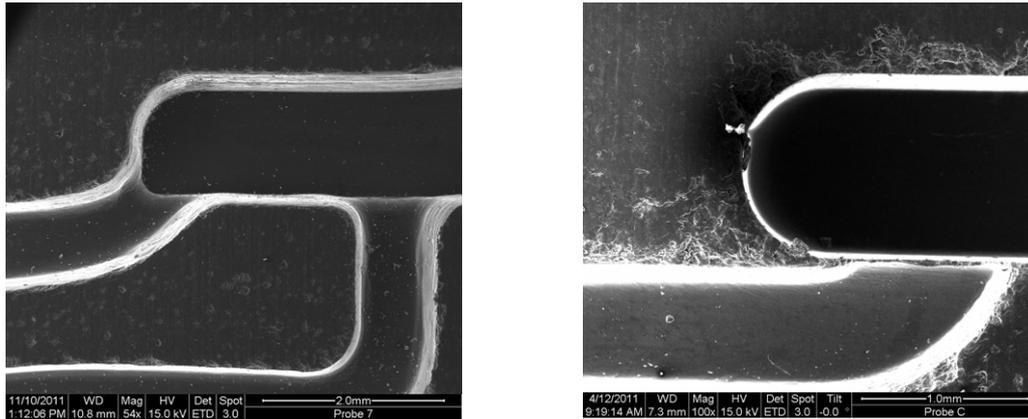
Dieses Arbeitspaket unterteilt sich in zwei Teilbereiche.

Zunächst wurde ein Vorversuch mit einem pentären Vorserienmaterial gleicher Zusammensetzung, aber geringeren Füllgrades durchgeführt, um Erkenntnisse über die eventuell auftretenden Degradationsmechanismen in einer realen Zelle zu erhalten. Insbesondere wurde die Wirkung des Prozesshilfsmittels auf die Zelle untersucht.

Im Rahmen der zweiten Untersuchung erfolgte ein Dauertest an einem Einzeller, parallel dazu fand eine Charakterisierung eines 7-zelligen Stacks mit BPHP aus der gleichen Produktionscharge statt. Aufgrund von Verzögerungen innerhalb der Projektlaufzeit und der zum Projektende bestehenden Teststandssituation war ein Dauertest mit einem mehrzelligen System nicht möglich.

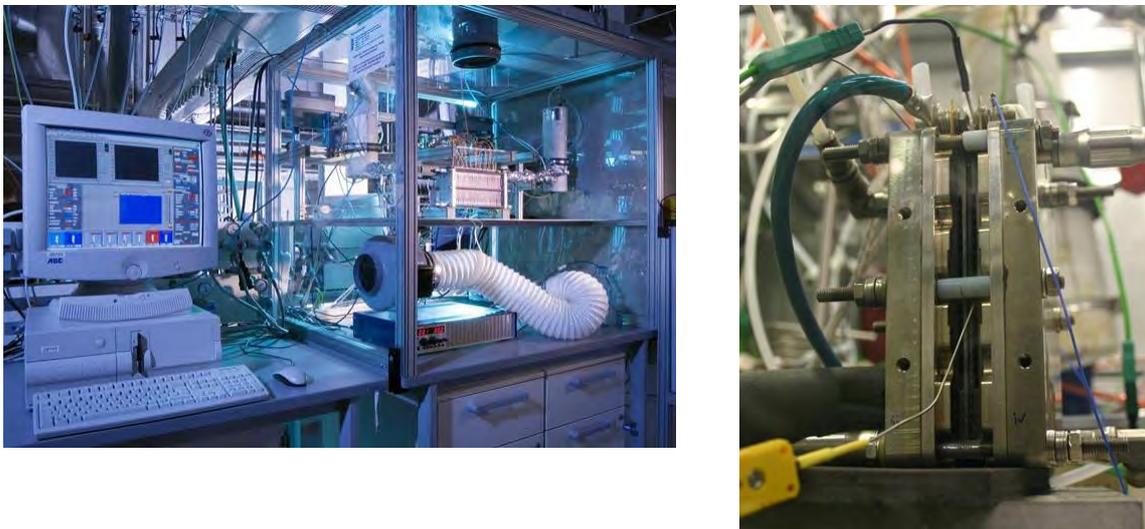
#### **3.6.1 Vorversuche mit Vorserienmaterial**

Im Rahmen einer ersten Prozessstudie wurde ein Ein-Zeller aus einem pentären Vorserienmaterial über 400 Stunden in einem entsprechend geeigneten Dauerbetriebsteststand (Abb. 57) untersucht. Zum Einsatz kam die schon im Projektantrag als Referenz beschriebene Celltec P1000 Membrane und die Zelle wurde mit reinem Wasserstoff betrieben. Die sonstigen Teststandskomponenten waren nach ZBT Erfahrung so ausgewählt dass hier nur ein geringer, bekannter Einfluss auf die Degradationsrate zu erwarten war, d.h. auftretende Effekte sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Bipolarplatte bzw. das Material zurückzuführen. Da zum Zeitpunkt der Vorversuche noch kein neues SG-Werkzeug verfügbar war, weisen die eingesetzten Bipolarplatten insbesondere am Gaseinlauf einige Designunterschiede zu den finalen Platten auf (Abb. 56).



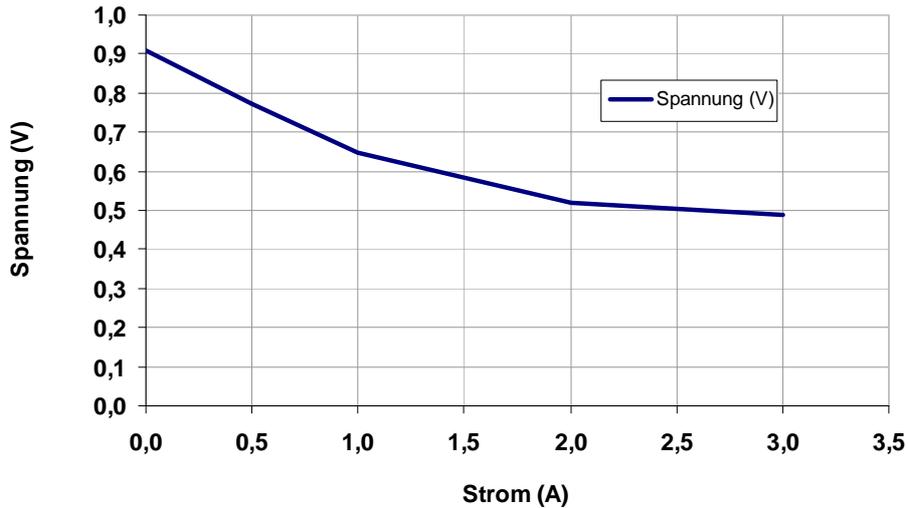
**Abb. 56: Einlaufbereich der Flowfieldseite; links neues Design, rechts altes Design (Abweichende Auflösung)**

Insbesondere ist hier auch die abweichende Dicke (3,6 mm alt zu 2,6 mm neu) zu nennen, welche sich potentiell maßgeblich in der Zellperformance niederschlägt. In Abb. 57 links ist der Teststand zu sehen. Abb. 57 rechts der 1-Zeller Stack. Wie am ZBT etabliert kommen bei 1-Zeller HT-Versuchen über Heizpatronen beheizte Endplatten zum Einsatz, der benötigte Temperatursensor zur Regelung der Temperatur wird anstelle einer Einzelspannungsüberwachung (oben an der Platte) platziert. Eine thermische Isolation des Systems ist dann nicht zwingend erforderlich und wird üblicherweise nicht eingesetzt.



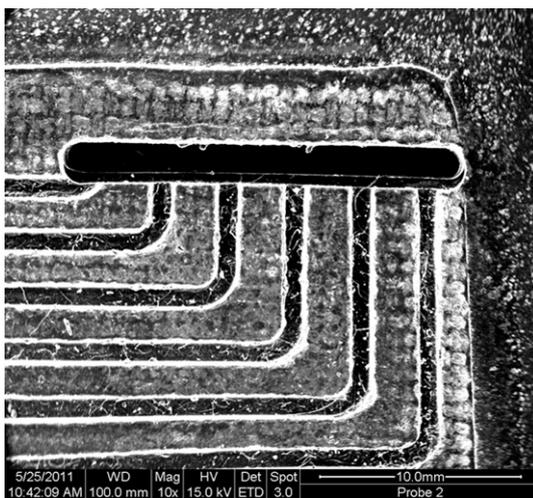
**Abb. 57: Links: 1-Zeller Teststand für Dauerversuche, rechts 1-Zeller Stack**

Bereits nach wenigen Betriebsstunden zeichnete sich ein starker Leistungsverlust des Systems ab und die Leistung am Ende des Tests betrug nur etwa 1/10 des üblichen Wertes. Dabei wird die maximale Leistung der verwendeten Membrane eigentlich erst nach ~100 Betriebsstunden erreicht. Am Ende der 400 h konnte nur noch eine geringe elektrische Leistung entnommen werden, die Strom-Spannungskurve ist in Abb. 58 zu sehen. Deutlich ist ein überaus starker Spannungseinbruch bereits bei geringen Strömen sichtbar.



**Abb. 58: Strom-Spannungskurve nach 400 Betriebsstunden**

Nach Abschluss des Testes wurde die Zelle demontiert und zur Ursachenfindung mit geeigneten Untersuchungsmethoden (im Einzelnen: REM, EDX und Mikroskopie) untersucht. Bei der Demontage der Zelle war direkt ein Kleben der Gasdiffusionslage (GDL) auf der Oberfläche feststellbar. Zudem stellte es sich als sehr schwierig heraus die GDL vollständig von der Oberfläche zu entfernen, was auf ein Verschmelzen der GDL mit der Oberfläche und somit auf eine zu hohe Zelltemperatur bzw. eine zu geringe Temperaturbeständigkeit der BPP hinweist. Deutlich ist in Abb. 59 der Abdruck der GDL auf der Oberfläche der Kathodenseite der BPP zu sehen. Die EDX Untersuchung der Oberfläche zeigt auch typische Bestandteile der GDL, welche ein Verbund mit der Oberfläche eingegangen ist und sich daher nicht mehr restlos entfernen lässt.



Element	Wt%
C	37,14
O	18,16
Si	0,3
P	21,5
S	22,67
Ca	0,22
Total	100

**Abb. 59: Links: Oberfläche der BPP nach Zelleinsatz, Rechts: EDX der Elementbestandteile der Oberfläche**

Da bereits bei der Demontage der Zelle eine zu hohe Zelltemperatur bzw. eine zu geringe Temperaturbeständigkeit der PPS-Matrix als Fehlerursache in Betracht gekommen ist, wurde

ein einfacher Schnelltest zur Temperaturbeständigkeit entwickelt. Dafür wurden 2 BPHP mit einer GDL zwischen zwei Klemmplatten zu einem Stack assembliert und mit der am ZBT üblichen Flächenpressung belastet. Bei der anschließenden temperierten Lagerung im Ofen konnte ein Kleben der Platten ab etwa 200°C beobachtet werden, so dass von einer hinreichenden Temperaturbeständigkeit der Platten bei Betriebstemperaturen der Celtec P1000 Membrane von max. 180°C ausgegangen werden kann.



**Abb. 60: GDL Abdruck an der Oberfläche nach Ofentest**

Eine Überprüfung der während des Zellbetriebs aufgezeichneten Temperaturen zeigt, dass die gemessene Temperatur im Testverlauf 200 °C nicht überschritten hat.

Letztlich konnte das Aufschmelzen der BPHP auf eine mangelnde Wärmeleitfähigkeit des Materials in Kombination mit ungünstiger Platzierung des Temperaturfühlers, sowie einer verstärkten Wärmeerzeugung durch Ohmsche Verluste zurückgeführt werden.

Das Vorserienmaterial hatte einen um etwa 150 % erhöhten Durchgangswiderstand (gegenüber dem finalen Material), was zu großen thermischen (Ohmschen) Verlusten im Zellbetrieb führt. Zusätzlich war die Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Vorserienmaterials um einen deutlichen Faktor geringer, was die Gefahr von mangelnder Temperaturabführung an der Oberfläche stark erhöht und zu einer indifferenten Temperaturverteilung über die Oberfläche führt. Insbesondere am Gaseinlass der Kathodenseite kann mit deutlich über 200 °C erhöhten Temperaturspitzen gerechnet werden, was durch die REM-Untersuchungen bestätigt werden konnte. Darüber hinaus war die Platzierung des Temperatursensors ungünstig gewählt, da der Bereich der Temperaturerfassung außerhalb der aktiven Zone stattfand. Eine Erwärmung über das zulässige Maß hinaus ist damit sehr wahrscheinlich. Durch das Aufschmelzen der Oberfläche wurden die Kanaltiefen verringert und die Poren in der GDL verschlossen, was zu einer Unterversorgung der Membrane mit

Prozessgasen führt. Zusätzlich wurde die Membrane durch punktuell deutlich überhöhte Betriebstemperaturen geschädigt. Eine Untersuchung der Stromdichteverteilung könnte hier einen genaueren Nachweis erbringen.

### 3.6.2 Abschließender Zelltest

Aufgrund der Erfahrungen bei den Vorversuchen wurde für den abschließenden Dauertest ein weitestgehend identischer Testaufbau verwendet. Abweichend zum vorherigen Aufbau wurde jedoch ein zusätzlicher Temperatursensor in der Mitte der Zelle direkt auf der Rückseite des aktiven Bereichs auf der Kathodenseite platziert. Der gemessene Temperaturgradient zwischen äußerem und innerem Sensor beträgt bei diesem finalen Material bereits  $\sim 20$  °C.

Der Nachweis der Langzeithaltbarkeit über 900 Stunden wurde wie zuvor angeführt an einem Einzeller durchgeführt. Aufgrund des identischen Grundaufbaus eines mehrzelligen Stacks ergibt sich dadurch kein Nachteil, eher sind hierbei spezifische Vorteile zu erwarten, da Degradationseffekte tendenziell stärker sichtbar sind.

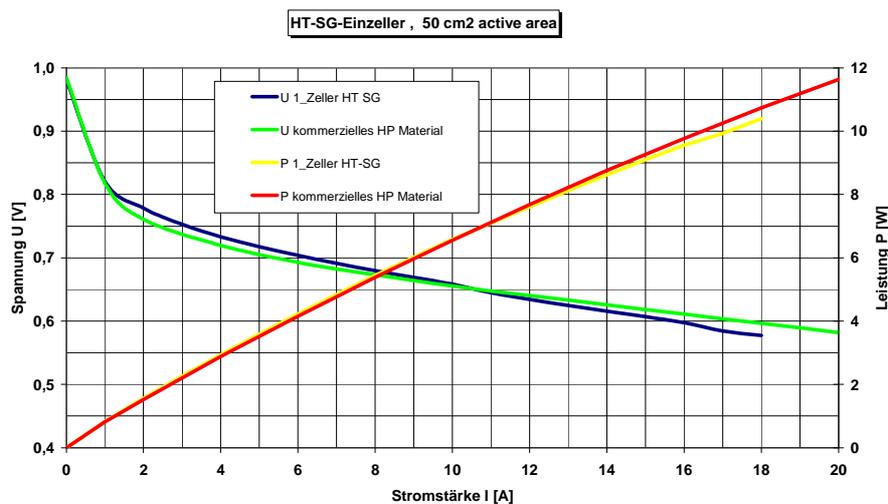
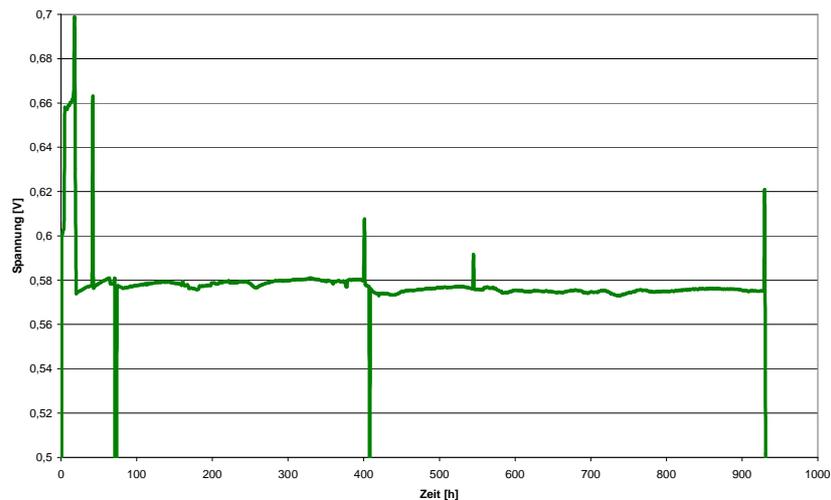


Abb. 61: Strom, Spannung, Leistungskennlinie des Einzellersystems im Vergleich zu einem HP Material

Die Charakterisierung des Systems verlief wie geplant, die ohmschen Verluste wirken sich im direkten Vergleich zu einem 33-zelligen gefrästen Heißpressreferenzmaterial kaum aus (Abb. 61). Das Spritzgussmaterial weist jedoch insbesondere bei hohen Stromstärken stärkere (ohmsche) Verluste auf, wobei zu beachten ist, dass das Referenzsystem über 33-Zellen verfügte und somit spezifische Kontaktverluste (insbesondere zum Stromabnehmer) geringer ausfallen. Auch ist ein Vergleich zwischen heißgepressten Platten die in einem Fräsprozess bearbeitet werden und spritzgegossenen Platten nur bedingt aussagefähig, da aufgrund der Herstellungsprozesse deutlich unterschiedliche Oberflächenmorphologien

vorliegen, welche die Zellperformance deutlich beeinflussen können. Es konnte keine signifikante Degradation dieses Testsystems beobachtet werden (Abb. 62). Sichtbar ist der membranebedingte Leistungsanstieg bis ca. 80 Betriebsstunden, sowie einige durch Laborausfälle erzeugten Spannungsspitzen und Einbrüche. Insbesondere im Bereich des Einfahrens der Zelle (bis ca. 40 h) ist es aufgrund eines defekten Netzteils zu einem zeitweisen OCV (open circuit voltage) Betrieb gekommen. Deutlich sichtbar ist auch ein durch einen Laborausfall resultierender teilweise reversibler Spannungsabfall (~bei 410 h).



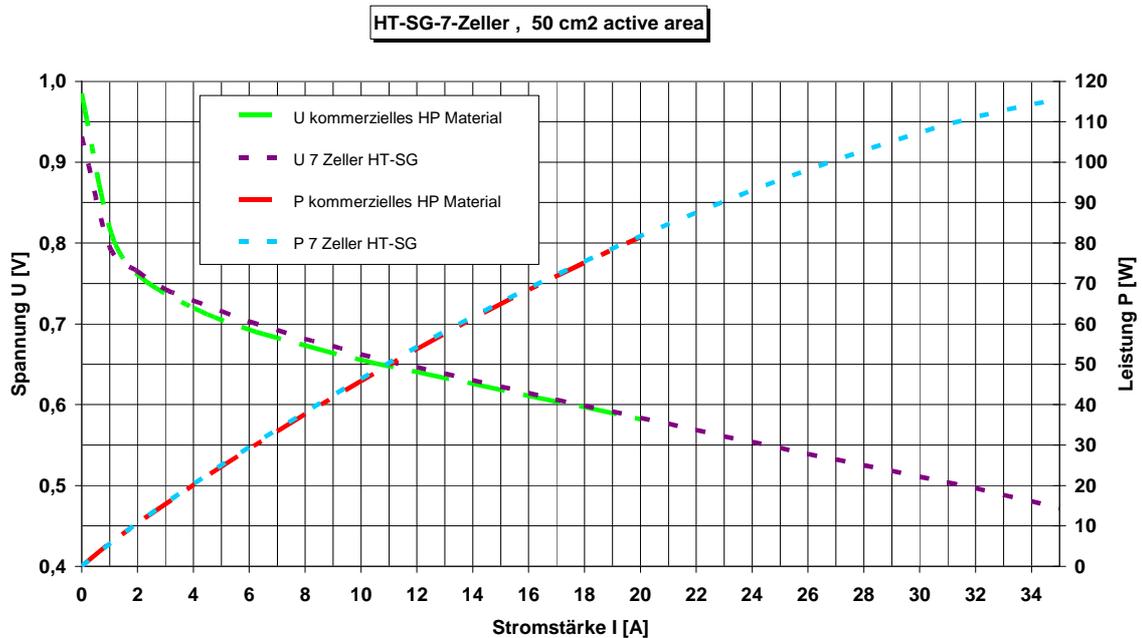
**Abb. 62: Degradationskurve des 1-Zellers**

Parallel dazu wurde in 7-zelliges Testsystem aufgebaut. Die Vortemperierung von mehrzelligen HT-Systemen wird üblicherweise über eine Flüssigtemperierung oder über einen vorgeschalteten Brenner vorgenommen. Bei mehrzelligen Systemen ist ein Einsatz von beheizten Endplatten nicht mehr sinnvoll, da es zu einem zu starken Temperaturgradienten über die Stacklänge kommen würde. Daher wurde für den Test ein Warmluftsystem ohne Umluftschaltung verwendet, um die Zelle entsprechend den Erfordernissen zu temperieren. Jede Zelle verfügte über eine Einzelspannungsüberwachung (Abb. 63, oben), zusätzlich wurde die Betriebstemperatur im inneren auf der Kathodenseite der Zelle erfasst.



**Abb. 63: 7-Zeller Stack mit elektrischer Luftbeheizung und Einzelspannungsüberwachung**

Die Charakterisierung des Systems verlief ebenfalls wie geplant, die Ohmschen Verluste wirken sich im direkten Vergleich zu dem eingangs erwähnten 33-zelligen gefrästen Heißpressreferenzmaterial nicht negativ aus. Das Spritzgussmaterial weist hier jedoch auch bei sehr hohen Stromstärken keine signifikanten ohmschen Verluste auf (Abb. 64). Es konnte auch bei den anliegenden für HT-Brennstoffzellen untypischen hohen Stromdichten von bis zu 680 mA/cm<sup>2</sup> keine unzulässige Erwärmung des Systems beobachtet werden. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das entwickelte Compound und die daraus hergestellten Bipolarplatten in ihrer Leistungsfähigkeit gegenüber etablierten HP-Systemen konkurrenzfähig sind.



**Abb. 64: Strom, Spannung, Leistungskennlinie 7-Zeller System im Vergleich zu einem HP-Material**

#### **4 Fazit**

Das Projekt konnte in Summe wie geplant durchgeführt werden, insbesondere die Wirtschaftskrise und die derzeit schlechte Marktverfügbarkeit von PPS-Polymeren führten jedoch zu Verzögerungen im Projektverlauf. Die Herstellung eines geeigneten Compounds für die Spritzgießversuche war wesentlich arbeitsintensiver und somit zeitungreicher als geplant und auch am Ende der Projektlaufzeit liegt die elektrische Leitfähigkeit der im Projekt hergestellten Platten immer noch unter dem Leitfähigkeitsniveau von NT-BPHP.

Ähnlich anspruchsvoll stellte sich das Abbilden des Materialverhaltens in der Spritzgießsimulation dar. Gerade die Ermittlung realitätsnaher Materialdaten des Compounds ist aufgrund der hohen Schmelzeviskosität eine besondere Herausforderung. Bei zukünftigen Projekten müssen alternative Ansätze zur Materialdatenermittlung herangezogen werden, um eine zufriedenstellende Abbildegenauigkeit in der Simulation zu erreichen. Aus den experimentellen Untersuchungen konnten erste Erklärungsansätze abgeleitet werden, um die Entstehung elektrisch leitfähiger Strukturen beim Spritzgießen hochgefüllter Compounds zu verstehen. Erklärtes Ziel zukünftiger Forschungsvorhaben sollte es daher sein, die erarbeiteten Erklärungsansätze zu verifizieren, und das dabei gewonnene Prozessverständnis zu erweitern, um die Qualität spritzgegossener Bipolarplatten zu verbessern.

Die erstmalige erfolgreiche Herstellung von Bipolarplatten für HT-Brennstoffzellen im Spritzgussprozess am ZBT ist wegweisend und gegenüber etablierten Systemen durchaus konkurrenzfähig. Besonders der Einsatz von thermoplastischem Matrixmaterial und den dazugehörigen Verarbeitungsverfahren kann aus wirtschaftlicher Sicht zum Markterfolg der HT-PEM-Brennstoffzelle beitragen. Nichtsdestotrotz sind spritzgießtechnisch gefertigte HT-BPP deutlich größerer Dimension für eine breite Markteinführung im Bereich der dezentralen Energieversorgung erforderlich.

Die im Vorfeld definierten Projektziele konnten vollständig erreicht werden. Im Rahmen der Projektbearbeitung stellte sich dabei erhebliches Potenzial für weitere Forschungsarbeiten dar.

## **5 Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung für KMU**

### **5.1 Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse**

Die im Projekt ermittelten Ergebnisse liefern wichtige Aussagen für die Herstellung und den Einsatz spritzgießfähiger HT-Compounds in zukünftigen HT-PEM-Brennstoffzellensystemen. Hochgefüllte PPS- Werkstoffe sind grundsätzlich sehr anspruchsvoll zu verarbeiten, durch das im Rahmen des Projektes erarbeitete Wissen wird es potentiellen Hersteller (Compoundeure) ermöglicht, sich in diesem Bereich weiterzuentwickeln und zu etablieren. Das materialeitige Know-how wird einer breiten Schicht an Herstellern zur Verfügung gestellt und ist für diese höchst interessant, da dieses nicht nur auf den Bereich Brennstoffzellen beschränkt ist. Denkbar sind hier beispielsweise Anwendungen im Bereich von korrosionsarmen Wärmetauschern und Wärmeabfuhr im Allgemeinen. Umfangreiche aus dem Projekt resultierende Industriekontakte bestätigen das starke Interesse an den in dem Projekt entwickelten Technologien.

Zusätzlich ermöglichen die ermittelten Verarbeitungsparameter im Spritzgussprozess auch mittelständischen Unternehmen dieses Know-How zu nutzen und höchstgefülltes elektrisch leitfähiges PPS-Material spritzgießtechnisch zu Produkten zu verarbeiten. Insbesondere sind die materialeitigen Anforderungen an die Verarbeitungsanlagen transparent.

Die zur Spritzgießsimulation entwickelten Materialmodelle, insbesondere für die Viskositäts-, pvT- und kalorimetrischen Compoundeigenschaften, erlauben die optimale Auslegung von Spritzgusswerkzeugen, ohne für das entwickelte Compound aufwändig Materialdaten ermitteln zu müssen. D.h. mittelständische Simulationsdienstleister und Werkzeugbauer können direkt mit den zur Verfügung gestellten Modellen konkrete Werkzeugauslegungen vornehmen.

Von den Ergebnissen profitieren daher in erster Linie innovationsfähige und -bereite KMU.

- Spezialmaschinen/ Werkzeughersteller, welche zum großen Teil KMU sind, haben die Möglichkeit, verbesserte Auslegungen ihrer Produkte passend auf die Anwendung zu fertigen und zu liefern.
- Ingenieurbüros, welche häufig auf Spritzgießsimulationen spezialisiert sind, profitieren von dem Know-how und werden in die Lage versetzt, Füllvorgänge bei höchstgefüllten Compounds exakter zu simulieren.
- Das in dem Vorhaben erarbeitete Know-how ist für die Hersteller zukünftiger BZ-Energiesysteme (z.B. Heizgerätehersteller) wesentlich zur Beurteilung der potenziellen Einsatzmöglichkeiten von HT-PEM Brennstoffzellensystemen, insbesondere da hier erstmals eine massenproduktionstaugliche Herstellung von

BPP demonstriert worden ist. Eine wirtschaftliche Betrachtung wird wesentlich vereinfacht.

Somit ist ein weiterer wichtiger Schritt in Richtung Markteinführung von HT-Brennstoffzellensystemen erfolgt. Aufgrund ihrer Flexibilität und der häufig vorhandenen Innovationsbereitschaft sind KMUs besonders bei Anfangs kleinen, aber stetig wachsenden Stückzahlen besonders für den Einsatz der hier entwickelten Technologien prädestiniert.

Darüber hinaus haben die Forschungsstellen von sich aus Unternehmen aus dem Kreis potenzieller Interessenten aktiv auf eine Weiterführung der begonnenen Entwicklung angesprochen. Materialbemusterungen sind zudem an mittelständische Unternehmen erfolgt. Insbesondere die Messeauftritte der Projektpartner boten im Projektverlauf gute Möglichkeiten einem breiten Kundenkreis die Entwicklungen zu präsentieren.

Da der Kreis (potenzieller) Anbieter von BZ-Systemen auf verbesserte Lösungen angewiesen ist, um markt- und wettbewerbsfähige Systeme anbieten zu können, besteht ein großes potenzielles Transferinteresse, auf das die Forschungsstellen als Lösungsanbieter treffen.

## **5.2 Möglichkeiten zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit von KMU**

Die Entwicklung des neuen Verfahrens kann sich positiv auf die Wettbewerbsfähigkeit von HT-Brennstoffzellenherstellern, welche in der Regel KMU sind, auswirken. Mit der neuartigen, im Projektverlauf entwickelten Verfahrenskette haben BZ- Unternehmen erstmals eine kostengünstige Alternative zur Herstellung von Bipolarplatten. Bisher stellen insbesondere die Summe der Herstellkosten und der daraus resultierenden mangelnde Wettbewerbsfähigkeit die größte Hürde bei der breiten Markteinführung von BZ-System dar. Durch die Senkung der Produktionskosten der BPP wird eines der anzahlmäßig häufigsten und bisher entsprechend teuren Bauteile wesentlich kostengünstiger produzierbar. Simulationen können unterstützend bei der Werkzeugauslegung eingesetzt werden und sichern die Auslegung ab und vermeiden somit weitere Kosten. Durch den Einsatz von Simulationstools kann die Prozessfähigkeit im Vorfeld deutlich besser untersucht werden.

## **6 Ergebnistransfer und Veröffentlichungen**

Im Folgenden werden die Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft sowie alle Veröffentlichungen, die die Ergebnisse der erzielten Forschungsergebnisse betreffen, dargestellt. Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre wird darüber hinaus über den „Lehrstuhl für Konstruktion und Kunststoffmaschinen“, Prof. Dr. Johannes Wortberg der Universität Duisburg-Essen erfolgen bzw. ist bereits zum Teil erfolgt.

Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre wird zusätzlich über den Lehrstuhl „Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik, Energietechnik“ von Prof. Dr. A. Heinzl der Universität Duisburg-Essen erfolgen bzw. ist bereits zum Teil erfolgt.

### 6.1 Liste der Veröffentlichungen

Im Folgenden ist eine Liste der in diesem Projekt entstandenen Veröffentlichungen:

K-Messe	ZBT	Messeaussteller in Zusammenarbeit mit der Ticona GmbH, Oktober 2010
Fakuma Messe	ZBT	Messeaussteller und Stand auf dem Gemeinschaftsstand NRW, Oktober 2011
HMI11	ZBT	Messestand auf der Hannover Messe 2011, Präsentation der Fortschritte im HT-Bereich
Webseite	ZBT	<a href="#">Thema des Monats 12.2011</a>
[ZBT10]	Günther, D.; Derieth, T.; Lenzen, M.; Dörner, J.; Heinzl, A.;	Posterbeitrag: Material- und Verfahrensentwicklung für eine kostengünstige Herstellung von Hochtemperatur-Bipolarplatten zum Einsatz in PEM-Brennstoffzellen Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz Duisburg, 04. bis 05. Mai 2010
[ZBT10]	Derieth, T.; Grundler, M.; Beckhaus, P.; Heinzl, A.; Mahlendorf, F.; Radden, P.;	Posterbeitrag: Realising mass production of highly filled compound based bipolar plates for use in high temperature PEM fuel cells 2010 Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, USA, 18-21. Oktober 2010
[ZBT11]	Günther, D.; Grundler, M.; Derieth, T.; Heinzl, A.; Lenzen, M.; Dörner, J.; Wortberg, J.;	Posterbeitrag: Material- und Verfahrensentwicklung für eine kostengünstige Herstellung von Hochtemperatur-Bipolarplatten zum Einsatz in PEM-Brennstoffzellen Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz Duisburg, 03. bis 04. Mai 2011
[ZBT11]	Derieth, T.	Vortrag: Material- und Verfahrensentwicklung für eine kostengünstige Herstellung von Hochtemperatur-Bipolarplatten zum Einsatz in PEM-Brennstoffzellen Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz Duisburg, 03. bis 04. Mai 2011
[ZBT10]	Derieth, T.	Fachtagung: Kunststoffe in Brennstoffzellen-Systemen Märkte, Technologien, Innovationen Kunststoffkomponenten im PEM-Brennstoffzellen 22. bis 23. Juni 2010 Mark Hotel Duisburger Hof, Duisburg
[TEC11]	Mielicki, C.; Lenzen, M.; Dörner, J.; Wortberg, J.;	Vortrag: Eigenschaften von spritzgegossenen Bipolarplatten und deren verfahrenstechnische Optimierung 22. Fachtagung TECHNOMER 2011, Chemnitz
[WAK12]	Lenzen, M.; Dörner, J.; Günther, D.; Grundler, M.; Wortberg, J.;	Optimierung der Eigenschaften spritzgegossener elektrisch leitfähiger Formteile am Beispiel einer Bipolarplatte Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics Technology

[ANT12]	Lenzen, M.; Lenze, G.; Wortberg, J.;	Vortrag: CHARACTERISTIC OPTIMIZATION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE INJECTION-MOLDED PARTS USING THE EXAMPLE OF HIGH TEMPERATURE BIPOLAR PLATES ANTEC 2012, Orlando Florida
[ZBT12]	Derieth, T.	Vortrag: 1. int. Expertenworkshop HT-PEM: Compounds for Hot Pressing and Injection moulding of Bipolar Plates for HT PEM Stacks, 27.-28. März 2012, ZBT Duisburg
[ZBT12]	Heinzel, A.	Vortrag: Bipolar plates and their production processes, Bipolar Plate session at the Technoport RERC conference in Trondheim April 16-18 2012
[ZBT12]	Brokamp, S.; Günther, D.; Grundler, M.; Derieth, T.; Beckhaus, P.; Heinzel, A.;	Posterbeitrag: Injection Moulded Compound Bipolar Plates For High Temperature PEM Fuel Cells, Grove Fuel Cells Conference Berlin, April 2012
[ZBT12]	Günther, D.	Posterbeitrag/ Vortrag: Material- und Verfahrensentwicklung für eine kostengünstige Herstellung von Hochtemperatur-Bipolarplatten zum Einsatz in PEM-Brennstoffzellen, Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz Duisburg, Mai 2012

Der Beitrag in der Zeitschrift für Kunststofftechnik [WAK12] wurde noch nicht rezensiert.

## **7 Organisatorische Durchführung**

### **7.1 Durchführende Forschungsstellen**

Das Forschungsvorhaben wurde von zwei Forschungsstellen, mit projektspezifischen Kompetenzfeldern auf dem Gebiet der Materialentwicklung, der Simulation und der Verarbeitung sowie der Brennstoffzellentechnik durchgeführt.

FST 1: Zentrum für Brennstoffzellen Technik (ZBT)

- Materialentwicklung und Charakterisierung
- Brennstoffzelle
- Bipolarplatte
- Spritzguss

FST 2: Universität Duisburg-Essen, Institut für Produkt Engineering (IPE)

- Simulation
- Spritzguss
- Materialcharakterisierung für die Simulation

### **7.2 Verwendung der Zuwendung und Personaleinsatz**

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungsstellen entsprachen während der Projektlaufzeit dem begutachteten und bewilligten Forschungsantrag und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Die neue Prozesskette konnte erfolgreich umgesetzt werden, wodurch ein neues Einsatzgebiet das Spritzgussverfahren und für die Simulationen entwickelt worden ist. Somit ergeben sich für potentielle Anwender, aber auch für die weitere Forschung neue Aspekte hinsichtlich des Verfahrens. Die genutzten Kontakte zur Industrie, wie auch die Kooperationen mit Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses haben gezeigt, dass Interesse an den Forschungsergebnissen besteht. Zudem zeigt die Bereitschaft eines großen Teils der Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses bei dem jetzt beantragten Folgeprojekt erneut mitzuwirken die Angemessenheit der geleisteten Arbeit.

## 8 Literatur

[BA09]	Avasarala, B.; Halder, P.	Effect of surface roughness of composite bipolar plates on the contact resistance of a proton exchange membrane fuel cell. Journal of Power Sources, H. 1, S. 225–229., 2009
[JF11]	Fragner, J.; Michaeli, W.; Hopmann, Ch.	Injection moulding of highly filled soft magnetic compounds for the production of complex electric/electronic (micro-) parts. 9th Eurofillers conference, 21.-25.08.2011, Dresden
[JM04]	Johannaber, F.; Michaeli, W.	Handbuch Spritzgießen. 2. Aufl., München: Hanser 2004
[RK08]	Kaiser, R. L.	Bipolarplatten für Polymer-elektrolytmembran-Brennstoffzellen aus thermisch und elektrisch hochleitfähigen thermoplastischen Kunststoffen. Dissertation Universität Stuttgart, 2008.
[CK08]	Kreuz, C.	PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefülltem Graphit-Compound. Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2008.
[LS79]	Loos, A.C.; Springer, G.S.	Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air. Journal of Composite Materials, Vol. 13, 1979
[SH76]	Shen, C.H.; Springer, G.S.	Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials, Journal of Composite Materials, Vol. 10, 1976
[Ho06]	Hofer, T.	Modellierung und Simulation des Spritzprägeverfahrens unter Verwendung thermoplastischer Kuststoffe. Dissertation Universität Stuttgart, 5/2006
[ZG09]	Zöllner, O.; Gestermann, S.	Simulation und Praxis im Einklang. Zeitschrift Plastverarbeiter, Ausgabe 03/2009
[rub11]	Webseite	<a href="http://www.mnrubber.com/Design_Guide/images/performance_and_cost.png">http://www.mnrubber.com/Design_Guide/images/performance_and_cost.png</a> , Stand 26.01.2012
[Löh10]	Diss. Helmut Löhn, Darmstadt 2010	Leistungsvergleich von Nieder- und Hochtemperatur-Polymer-elektrolytmembran-Brennstoffzellen – Experimentelle Untersuchungen, Modellierung und numerische Simulation

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Abgerissene Schneckenspitze .....	8
Abb. 2: Scherviskositätskurven eines NT-Compounds bei unterschiedlichen Temperaturen - dem gegenübergestellt ist ein HT-Compound und ungefülltes Polypropylen .....	9
Abb. 3: Reihe vom Rohstoff zur Bipolarplatte.....	14
Abb. 4: Links: Haake Thermo Minijet II, rechts: Probekörper für Widerstandsmessungen.....	17
Abb. 5: Füllstudie mit einem Hochtemperaturcompound (Vorserie).....	18
Abb. 6: Messapparatur mit eingelegtem Probekörper (rechts: schematischer Messaufbau).....	18
Abb. 7: Apparatur für 3-Punkt-Biegeversuch, rechts: typische Spannungs-Dehnungs-Kurven.....	20
Abb. 8: Kunststoffpyramide: Preis und Performance verschiedener Kunststoffe [rub11] .....	21
Abb. 9: Druck, Drehmoment & Massetemperatur des Typ 2 Polymers während des Extrusionsprozesses .....	22
Abb. 10: Druck, Drehmoment & Massetemperatur des Typ 3 Polymers (links) und des Typ 4 Polymers (rechts) während des Extrusionsprozesses .....	22
Abb. 11: HT-BPHP, links Polymer 2, rechts Polymer 3, Füllgrad 70%.....	23
Abb. 12: Druckverlaufskurve von 2 verschiedenen Füllgradidentischen HT-Compounds .....	24
Abb. 13: Flächenspezifischer Durchgangswiderstand verschiedener Faserlängen.....	25
Abb. 14: Flächenspezifischer Durchgangswiderstand verschiedener Prozesshilfsmitteldosierungen .	26
Abb. 15: Flächenspezifischer Durchgangswiderstand verschiedener Ruß/Faserkombinationen .....	27
Abb. 16: Flächenspezifischer Durchgangswiderstand des ausgewählten Prozesshilfsmittels.....	27
Abb. 17: Übersicht 3-Punkt Biegeversuche.....	28
Abb. 18: Auszug aus der Compoundentwicklungsreihe.....	29
Abb. 19: Scherviskositätskurven und Aufbereitung für die Simulation des HT Compounds .....	32
Abb. 20: Darstellung des Hystereseverhaltens, Aufheiz- und Abkühlkurven teilkristalliner Thermoplaste .....	33
Abb. 21: Gemessene Abkühlkurven des HT-Materials und entsprechende Curve-Fits mit Anpassung der Kristallisationstemperaturen an die Messwerte aus der DSC .....	34
Abb. 22: In der DSC gemessene Kurvenverläufe der spezifischen Wärmekapazität des PPS-Compounds in Abhängigkeit von der Temperatur und Kühlrate .....	35
Abb. 23: Thermogravimetrische Analyse des HT-Compounds.....	36

Abb. 24: Optimierungsschritte Angussgeometrie und Plattenabstand .....	37
Abb. 25: Auswertung der Simulation einzelner Geometrievarianten.....	38
Abb. 26: Spritzgießwerkzeug zur Durchführung der Versuchsreihen .....	40
Abb. 27: Bulkwiderstände der Platten im Bereich der Drucksensoren in Abhängigkeit der Versuchskonfigurationen .....	42
Abb. 28: Prozessdrücke bei den einzelnen Versuchskonfigurationen .....	43
Abb. 29: Bulkwiderstände der Platten im Bereich der Drucksensoren bei verschiedenen Umlenkstücken und konstanten Prozessbedingungen .....	43
Abb. 30: Werkzeuginnendruckverläufe am angussnahen und am angussfernen Drucksensor bei verschiedenen Umlenkstücken .....	44
Abb. 31: Diskretisiertes Modell des Probekörperwerkzeuges zur Durchführung der Spritzgießsimulationen.....	46
Abb. 32: Gegenüberstellung Messung und Simulation bei den gemessenen und aufbereiteten Materialdaten.....	47
Abb. 33: Modifikationen am Materialmodell zur Steigerung des Realitätsgrades der Simulation am Beispiel der Scherviskosität.....	48
Abb. 34: Gegenüberstellung Messung und Simulation bei den gemessenen und aufbereiteten Materialdaten nach der Modifikation des Materialmodells .....	49
Abb. 35: Füllstudie mit Niedertemperatur Compound .....	52
Abb. 36: Modifikation des Angussverteilers nach der ersten Abmusterung .....	53
Abb. 37: Simulierte Füllstudie des Bipolarplattenwerkzeugs bei einer Anschnittbreite von 120 mm .	54
Abb. 38: Füllstudie mit modifizierter Geometrie des Angussverteilers und HT-Compound .....	55
Abb. 39: Gegenüberstellung der Prozessfenster beim Spritzgießen der Probekörper und der Bipolarplatte.....	56
Abb. 40: Temperaturprofil der einzelnen Zylinderzonen bei den einzelnen Versuchspunkten .....	57
Abb. 41: Aufgezeichnete Signale während der Versuchsreihe .....	58
Abb. 42: Gegenüberstellung der Versuchskonfigurationen BPP_131.....	59
Abb. 43: Auswertung der aufgezeichneten Prozessdaten .....	60
Abb. 44: Plastifizierhub der verschiedenen Versuchspunkte.....	60
Abb. 45: Durchgangswiderstand von assemblierten BPHP unbehandelt (u) und behandelt (g) .....	61
Abb. 46: Kopf der robotischen Entnahme, ausgelegt für HT-Anwendungen.....	62

Abb. 47: Links Kurvenverlauf von Massepolster, Zykluszeit und Einspritzdruck, rechts durchschnittliches Zyklusdiagramm der vollautomatischen Produktion .....	63
Abb. 48: Unter Großserienbedingungen produzierte Bipolarplatten .....	63
Abb. 49: Werkzeugveränderungen im Rahmen der durchgeführten Versuche .....	64
Abb. 50: links: Ausgewählte Maschinenparameter, rechts Widerstände der Platten.....	65
Abb. 51: Links: Auslagerungsbäder ohne Isolation, rechts: Schaltbild einer VE-Wasser Auslagerung .	66
Abb. 52: Aufteilung des Durchgangswiderstands .....	68
Abb. 53: REM-Aufnahme (100x) eines Gaskanals der gleichen BPHP vor und nach 250h.....	68
Abb. 54: REM-Aufnahme (links 5000x, rechts 100000x Vergrößerung) der Oberfläche einer BPHP nach 250h.....	69
Abb. 55: Besonderheiten auf der Oberfläche, links Anriss an einer Bindenaht, rechts Oberflächenverfärbung .....	69
Abb. 56: Einlaufbereich der Flowfieldseite; links neues Design, rechts altes Design (Abweichende Auflösung) .....	71
Abb. 57: Links: 1-Zeller Teststand für Dauerversuche, rechts 1-Zeller Stack .....	71
Abb. 58: Strom-Spannungskurve nach 400 Betriebsstunden .....	72
Abb. 59: Links: Oberfläche der BPHP nach Zelleinsatz, Rechts: EDX der Elementbestandteile der Oberfläche .....	72
Abb. 60: GDL Abdruck an der Oberfläche nach Ofentest.....	73
Abb. 61: Strom, Spannung, Leistungskennlinie des Einzellensystems im Vergleich zu einem HP Material .....	74
Abb. 62: Degradationskurve des 1-Zellers .....	75
Abb. 63: 7-Zeller Stack mit elektrischer Luftbeheizung und Einzelspannungsüberwachung .....	76
Abb. 64: Strom, Spannung, Leistungskennlinie 7-Zeller System im Vergleich zu einem HP-Material ..	76

## 10 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Vergleich Stand der Technik bei Projektbeginn zwischen Niedertemperatur-(NT) und Hochtemperatur- (HT) graphitbasierten Brennstoffzellen .....	7
Tab. 2: Aufteilung der geplanten Arbeitspakete .....	11
Tab. 3: Geplanter zeitlicher Ablauf der einzelnen Arbeitspakete .....	13
Tab. 4: Materialkandidaten .....	21
Tab. 5: Mittelwerte von Druck, Drehmoment & Massetemperatur der untersuchten Polymere.....	23
Tab. 6: Auszug des Versuchsplanes mit Konfigurationen für Maschinen- und Werkzeugeinstellparameter .....	41
Tab. 7: Zeitliche Wirksamkeit der Drücke im Werkzeug .....	44
Tab. 8: Versuchsplan, Parameterstudie am Bipolarplattenwerkzeug.....	57
Tab. 9: Materialkennwerte vor und nach der Auslagerung (250h) .....	67