



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2025

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF22764N / 22764 BG

Effiziente Herstellung gradierter Kathoden-Katalysatorschichten mittels Inkjet-Druckverfahren durch direkte Beschichtung einer Polymer-Elektrolyt-Membran im Rolle-zu-Rolle-Verfahren zur Anwendung in PEM-Brennstoffzellen (RollPriCat)

Laufzeit:

01.03.2023 – 31.08.2025

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme ENAS
Chemnitz

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg

Schlussbericht vom 29.01.2026

zum IGF-Vorhaben 01IF22764N / 22764 BG

Thema

Effiziente Herstellung gradierter Kathoden-Katalysatorschichten mittels Inkjet-Druckverfahren durch direkte Beschichtung einer Polymer-Elektrolyt-Membran im Rolle-zu-Rolle-Verfahren zur Anwendung in PEM-Brennstoffzellen – RollPriCat

Berichtszeitraum

01.03.2023 bis 31.08.2025

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. - IUTA
Bliersheimer Straße 58-60
47229 Duisburg

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1 (FE 1)
Fraunhofer-Gesellschaft e.V.
Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme ENAS
Technologie-Campus 3
09127 Chemnitz

Forschungseinrichtung 2 (FE 2)
Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH
Carl-Benz-Straße 201
47057 Duisburg

Platz für ein Logo

Inhaltsverzeichnis

1	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	3
1.1	Arbeitspaket 1: Tintenformulierung	4
1.2	Arbeitspaket 2: Drucktechnik.....	9
1.3	Arbeitspaket 3: Charakterisierung und Assemblierung	39
1.4	Arbeitspaket 4: Projektmanagement, Berichterstattung.....	42
2	Verwendung der Zuwendung.....	42
3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	43
4	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten	44
5	Durchgeführte Transfermaßnahmen in die Wirtschaft	45
6	Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit	46

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Im Projekt RollPriCat wurden PEMFC-Kathoden mit und ohne Materialgradienten durch direkte Membranbeschichtung mittels Inkjet-Drucks im Sheet-to-Sheet (S2S) und Roll-to-Roll (R2R) Verfahren hergestellt und hinsichtlich elektrochemischer Leistungsfähigkeit optimiert. Es konnten Catalyst Coated Membranes (CCMs) mit geringer Pt-Beladung ($0,1 - 0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) hergestellt werden, welche hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit (Stromdichte: $2,8 \text{ A}/\text{cm}^2$ bei $U = 0,6 \text{ V}$ und $0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) mit industriellen Referenzen vergleichbar sind.

Im Projekt waren die Tinte und der Druckprozess die wesentlichen Entwicklungsschritte. Um die besonderen Vorteile des Inkjet-Drucks nutzen zu können, musste ein kompatibles Tintensystem entwickelt werden. Dafür wurden drei Katalysatoren, zwei Ionomere, das Dispersionsmittelsystem, der Einsatz von Additiven in variierenden Konzentrationen sowie die Prozessparameter untersucht. Die Verarbeitbarkeit hängt maßgeblich von der Art des Katalysators ab, welcher auch den wichtigsten Einfluss auf die Stabilität der Tinte darstellt: Gemische ausschließlich aus Pt/C und Dispersionsmittel sind eher instabil und schwer zu verdrucken. Die Variation des Dispersionsmittelsystems und die Zugabe von Additiven wurde detailliert untersucht, wobei die Zugabe einer kleinen Menge von Ionomer als „Dispergieradditiv“ die Stabilität und Verdruckbarkeit der Katalysator-Tinten am effektivsten verbessert hat. Neben der Zusammensetzung der Tinte wurde durch Testung von sieben kommerziellen Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) die Membran als leistungsbestimmende Komponente identifiziert. Für die Untersuchungen wurde die kommerziell erhältliche PEM Nafion™ 212 ($50 \mu\text{m}$) Membran verwendet. Der Einsatz einer alternativen und dünneren PEM FC-810-RFS ($10 \mu\text{m}$) von The Mobility F.C. Membranes Company GmbH zusätzlich hat sich außerordentlich positiv auf die Herstellbarkeit und Leistungsfähigkeit der CCM ausgewirkt.

Dass der Inkjet-Druck sehr flexibel und kompatibel mit verschiedenen Konzepten der CCM-Herstellung ist (Direktdruck auf die Membran oder in Kombination mit einer Transferelektrode), konnte demonstriert werden. Die Herstellung von Gradienten mittels separater Auftragung von Katalysator- und Ionomer-Dispersionen wurde für zwei Katalysatorsysteme (Umicore 50 % Pt/C und Heraeus 40 %Pt/C_{MS} medium surface) demonstriert, und im jeweiligen System als vorteilhaft herausgestellt worden. Verglichen mit dem optimierten System bestehend aus einer Katalysator-Ionomer-Dispersion (KID) hat die getrennte Auftragung von Katalysator und Ionomer aber keinen Vorteil gebracht. Daher wurde entschieden, den im Hinblick auf die industrielle Anwendung relevanteren R2R-Prozess mit KID zu verfolgen. Dafür musste die Auftragung der Katalysatorschicht auf die PEM im Gegensatz zu der bisher bekannten Mehrlagen-Beschichtung (5 - 15 Schichten) in möglichst wenigen, idealerweise in einem einzigen Beschichtungsschritt gelingen. Durch die Einstellung der Inkjet-Druckparameter konnte zwar eine ausreichende Menge an Tinte appliziert werden, allerdings kam es dadurch zur Schädigung der PEM (Nafion™ 212). Durch eine Erhöhung der Konzentration von 1,2-Ethylenglycol auf 15 % in der Tinte und die Vermeidung einer Erwärmung der Membran konnte dieses Problem gelöst werden. Die elektrochemische Leistung der mittels einem Druckdurchgang hergestellten CCM ist geringfügig geringer verglichen mit den zuvor optimierten Mehrschicht-Systemen, kann aber als Startpunkt für die Entwicklung eines industriellen R2R-Prozesses genutzt werden. Wichtige Einflussgrößen wie die Trocknungstemperatur und die Feststoffkonzentration sind noch zu optimieren.

Im Projekt wurden wichtige Erkenntnisse über Einflussgrößen auf zentrale Halbzeuge (Tinte), Prozessschritte und die Qualität des Endprodukts, der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) bei der Herstellung von PEMFC-CCM mittels Inkjet-Membran-Direktbeschichtung gewonnen. Darüber hinaus konnte die Zuverlässigkeit (Reproduzierbarkeit, Präzision) verbessert werden, was die Inkjet-Technologie für eine industrielle Anwendung

bei der Herstellung von PEM-Elektroden bereit macht. Aufbauend auf den beschriebenen Erfahrungen und Erkenntnissen verspricht eine Anwendung der entwickelten Methoden und Konzepte für das System der PEM-Brennstoffzelle schnell und effektiv Ergebnisse zu liefern.

1.1 Arbeitspaket 1: Tintenformulierung

In dem Projekt wurden sowohl homogene Katalysatorschichten aus Katalysator-Ionomer-Dispersionen (KID) verdruckt, als auch ein neuartiges Konzept zur Herstellung von gradierten Katalysatorschichten senkrecht zur Schichtebene¹ (through-plane Gradierung) mittels getrennter Auftragung von Katalysator (KD) und Ionomer Dispersionen (ID) erprobt.

Folgende Komponenten bzw. Parameter wurden bei der Entwicklung der Tinten untersucht:

- Art des Katalysators: Elyst Pt50 von Umicore (50 % Pt/C_{HS}), H2FC-40Pt-C700 von Heraeus (40 % Pt/C_{HS} high surface) und H2FC-40Pt-C240 von Heraeus (40 % Pt/C_{MS} medium surface) in Konzentrationen von 0,5 bis 2 Gew.-%
- Ionomere: Aquivion D83-24B von Solvay und Nafion™ D521 von Chemours im Volumenverhältnis zum Kohlenstoff von 0,9
- Dispersionsmittelsystem: Drei-Komponenten-Gemisch aus Wasser, *n*-Propanol (NPA) und iso-Propanol (IPA)
- Additive: zwei Dispersionsadditive von BYK und 1,2-Ethylenglycol in Massenanteilen von 2, 5, 10 und 15 Gew.-%

Die Analytik der Tinten erfolgte mittels analytischer Zentrifugation sowie Bestimmung der Viskosität. Die Dispergierung erfolgt mittels Ultraschallbad (10 min) und anschließend mittels Ultraschall-Sonotrode mit einer Intensität von 20 % und 50 % für jeweils 2 Minuten unter Eiskühlung (im Eisbad). Nach dem Transport der Tinte von FE 2 nach FE 1 per Post wurde die Dispersion vor dem Verdrucken nochmals aufdispergiert.

AP 1.1 Ionomer-Dispersion ID

Die Formulierung Inkjet-verdruckbarer und stabiler Ionomer-Dispersion (ID) war verhältnismäßig einfach. Es wurde erfolgreich die kommerziell erhältliche Dispersion des Ionomers Nafion™ D521 verwendet. Diese besteht aus Wasser und *n*-Propanol (NPA) im Verhältnis 1:1 und enthält 5 Gew.-% Ionomer.

Zum Drucken von Gradienten wurde diese handelsübliche 5 Gew.-% Nafion-D521-Dispersion mit ähnlichen Lösungsmitteln wie die Katalysatordispersion (KD) auf eine 0,5 Gew.-% Ionomer-Dispersion (ID) verdünnt.

AP 1.2 Katalysator-Dispersion KD

Die Formulierung verdruckbarer und stabiler Katalysator-Dispersionen (KD) war durch den Platin-Anteil deutlich aufwändiger als die der Ionomer-Tinte, da die hohe Dichte des Platins die Sedimentationsneigung der Partikel stark erhöhte. Der Feststoffgehalt der Dispersionen beträgt 1 Gew.-% und 0,5 Gew.-% Pt/C. Der geringere Feststoffgehalt lässt sich besser verdrucken, weil es in geringerem Maß zur Verstopfung von Inkjet-Düsen kommt.

¹ Andreas Willert, Christian Zeiner, Edward Nürenberg, Verfahren zur Herstellung katalytischer Schichten mit Materialgradienten senkrecht zur Schichtebene, DE102022213398A1, 2024

Einfluss des verwendeten Katalysators auf die Dispersionsstabilität

Die Ergebnisse zeigten, dass kommerzielles Elyst Pt50 von Umicore (50 % Pt/C_{HS}), H2FC-40Pt-C700 von Heraeus (40 % Pt/C_{HS}) und H2FC-40Pt-C240 von Heraeus (40 % Pt/C_{MS}), dispergiert in Wasser:NPA:IPA zu 0.5 Gew.-%, unterschiedliche Instabilitäten aufweisen. Die Tendenz der KD zur Sedimentation wurde durch analytische Zentrifugation geschätzt (s. Abbildung 1, A). Insbesondere zeigte 50 % Pt/C_{HS} eine schnelle Sedimentation (s. Abbildung 1, B), die im Druckprozess zur Infiltration von Katalysatorpartikeln durch den Inkjet-Druckkopf führte. Heraeus 40 % Pt/C_{HS} war nur eingeschränkt druckbar. Für Heraeus 40 % Pt/C_{HS} wurde häufig eine Verstopfung des Druckkopfes, eine Inhomogenität der Pt-Verteilung in den gedruckten Schichten und eine schlechte Reproduzierbarkeit der Pt-Beladung zwischen den Testproben festgestellt. Nur die Dispersion KD3 (40 % Pt/C_{MS}) war ohne weitere Anpassung druckbar.

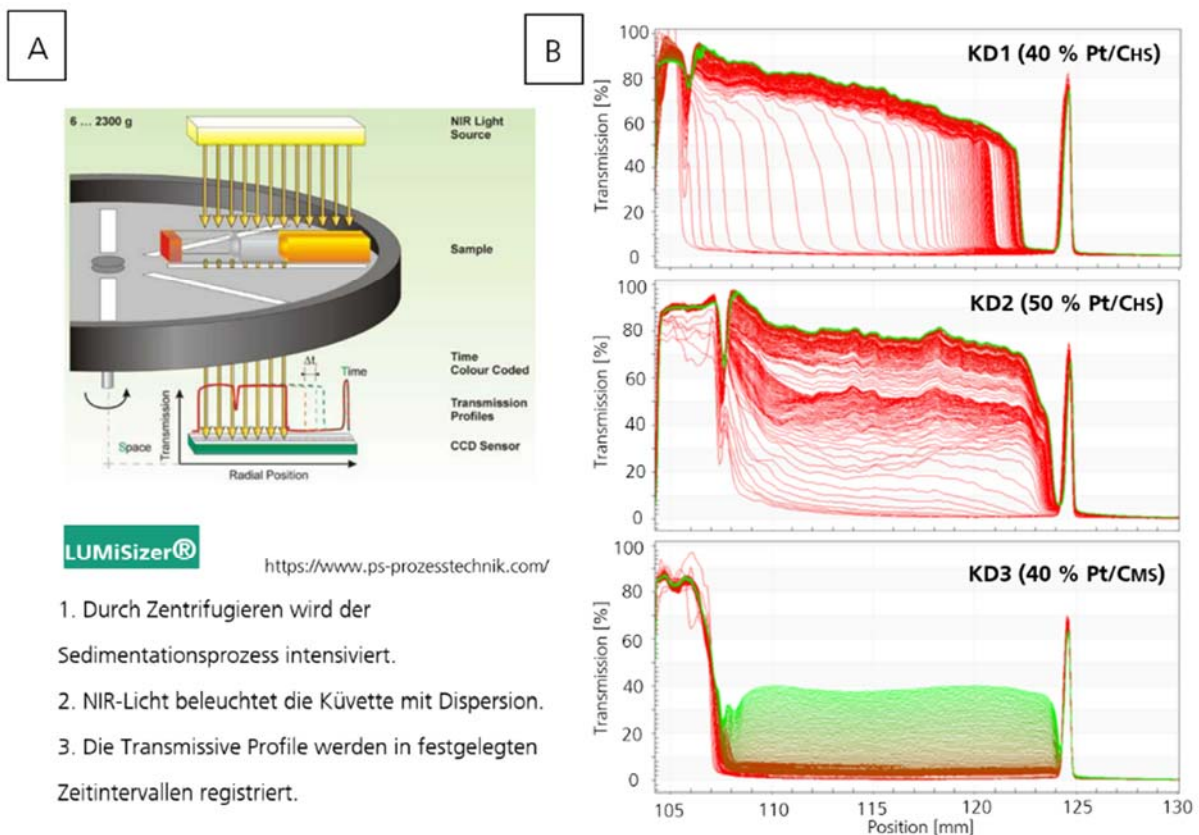


Abbildung 1: A) Prinzip der analytischen Zentrifugation, B) Sedimentationsprofile von KD, basierend auf 3 Katalysatortypen.

Einfluss des Lösungsmittel-Gemisches auf die Dispersionsstabilität

Zur Verbesserung der Dispersions-Stabilität wurde die Lösungsmittel-Zusammensetzung für Heraeus 40 % Pt/C_{HS} und 40 % Pt/C_{MS} Dispersionen mit unterschiedlichem Anteil von Wasser:IPA:NPA mittels analytischer Zentrifugation untersucht (s. Abbildung 2, A). Die Instabilitätsindizes wurden für die Analyse der Mischungen verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2, B dargestellt. Dispersionen mit Heraeus 40 % Pt/C_{HS} waren weniger stabil als die mit Heraeus 40 % Pt/C_{MS}, was sich in einer steileren Steigung der Kurven und einem schnelleren Erreichen des Instabilitätsindex von 1 (Bildung einer klaren Phase in der Dispersion) widerspiegelte.

Die nach 30-minütiger Zentrifugation erhaltenen Instabilitätsindizes wurden in das DoE-Diagramm eingetragen und mit einem farbigen Code markiert (grün: langsam sedimentiert: $I < 0,2$; gelb: mittel sedimentiert

0,2 ≤ I ≤ 0,4; rot: schnell sedimentiert I > 0,45) (s. Abbildung 2, C). Eine höhere Menge IPA im Vergleich zu NPA führte zu einem geringeren Instabilitätsindex für beide Katalysatortypen.

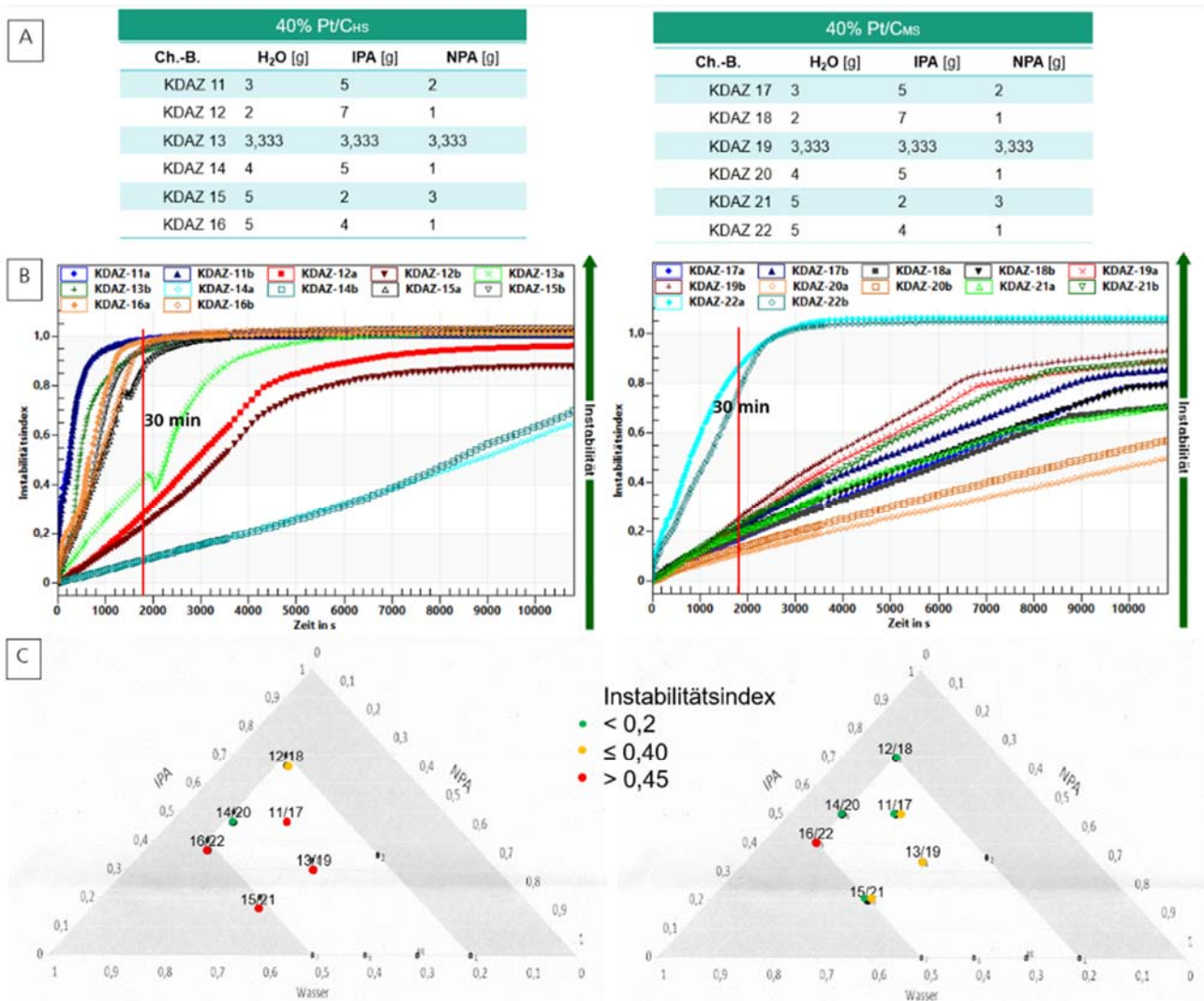


Abbildung 2: A) Beschreibung der Dispersionen mit 40 % Pt/C_{M5} und 40 % Pt/C_{H5} Katalysatoren, B) Instabilitätsindex Entwicklung, C) Darstellung der Dispersionsmittel-Zusammensetzungen im Dreiecksdiagramm mit eingegengtem Prozessfenster (zum Vergleich: Instabilitätsindex nach 30 min analytischer Zentrifugation).

Zwei Dispersionen, eine mit einem hohen Instabilitätsindex von 1 und eine mit einem niedrigen Instabilitätsindex von 0,1, wurden mit Inkjet-Druck verarbeitet, um den Zusammenhang zwischen der Instabilität der Dispersion und den Druckergebnissen zu ermitteln. Die Dispersionen wurden anhand von drei Kriterien bewertet:

- Anzahl der verstopften Düsen im 75-min Jetting-Test (Kontrolle alle 25 min)
- Homogenität der gedruckten Schichten
- Reproduzierbarkeit der Pt-Beladung nach 0,5 h Druckzeit

Bei Dispersionen mit hohem Instabilitätsindex waren die Düsen häufiger verstopft: 3 (beim Start), 7 (nach 25 min), 0 (nach Spülung und 50 min), 3 (nach 75 min) von 45 aus dem Düsenkatalog ausgewählten Düsen. Bei Dispersionen mit niedrigem Instabilitätsindex war nach 75 min Druckzeit keine der 42 ausgewählten Düsen verstopft.

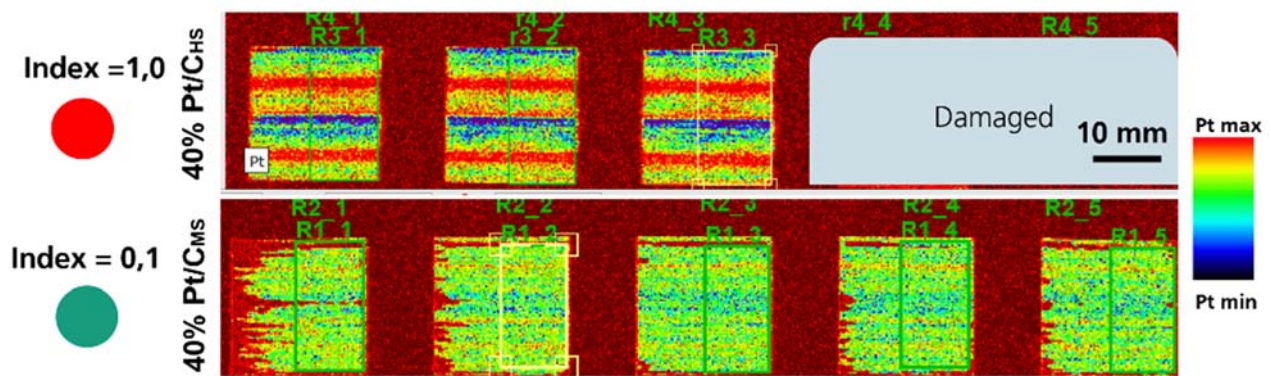


Abbildung 3: 2D μ XRF Pt-Flächenbelastungen der Katalysatorbereiche, gedruckt mit einer Dispersion mit (oben) hohem Instabilitätsindex = 1 (40 % Pt/C_{HS}) und (unten) niedrigem Instabilitätsindex = 0,1 (40 % Pt/C_{MS}).

Die Homogenität der gedruckten Schichten wurde mittels μ XRF-Messungen von 20 mm x 20 mm großen Katalysatorflächen geschätzt (s. Abbildung 3). Dispersionen mit hohem Instabilitätsindex zeigten signifikante Abweichungen im Tropfenvolumen, was sich in einer Abweichung der Pt-Beladung quer zur Druckrichtung widerspiegelte. Darüber hinaus schwankte die Pt-Beladung der im 30 min-Intervall gedruckten Katalysatorflächen zwischen 0,142 und 0,104 mg_{Pt}/cm² für Dispersionen mit hohem Instabilitätsindex und zwischen 0,181 und 0,195 mg_{Pt}/cm² für Dispersionen mit niedrigem Instabilitätsindex. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass Dispersionen mit hoher Instabilität schlechter druckbar, inhomogen aufgebaut und in Pt-beladenen Katalysatorflächen weniger reproduzierbar sind.

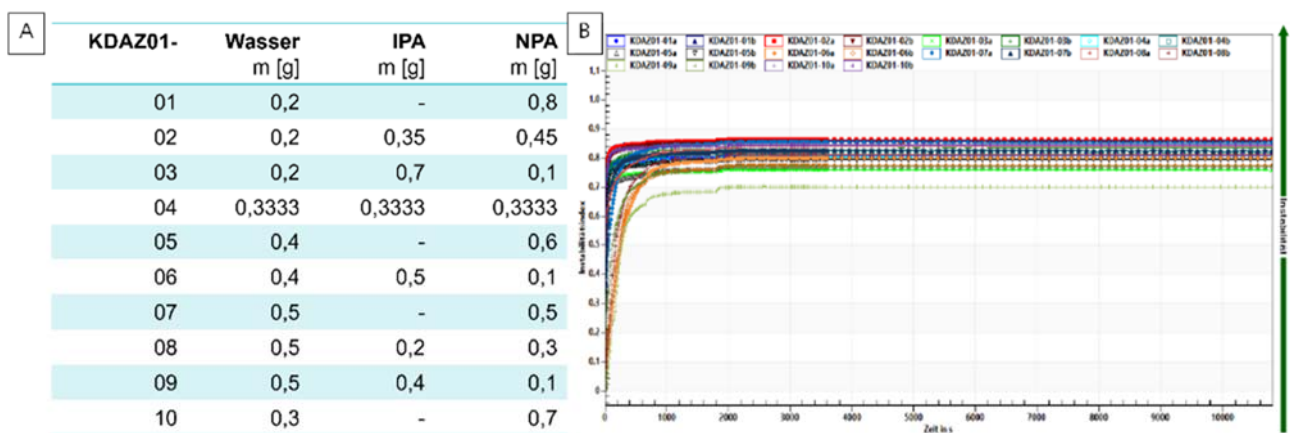


Abbildung 4: A) Beschreibung der Dispersionen mit Umicore 50 % Pt/C_{HS}; B) Instabilitätsindex Entwicklung über die Zeit.

Ein ähnliches Experiment wurde mit dem dritten Katalysatortyp 50 % Pt/C_{HS} durchgeführt. Alle hergestellten Dispersionen (s. Abbildung 4, A) zeigten jedoch eine hohe Sedimentationsrate (s. Abbildung 4, B). Der Instabilitätsindex erreichte daher in den ersten Minuten der Zentrifugation den Höchstwert von 1. Daher reichte der Lösungsmittelwechsel nicht aus, um die für den Druck notwendige Stabilität der Dispersion aufrechtzuerhalten. Daher wurde für 50 % Pt/C_{HS} eine weitere Stabilisierungstechnik mit einem Ionomer-Anteil untersucht.

Einfluss des Ionomer-Gehalts auf die Dispersionsstabilität

Es wurde gezeigt, dass die Stabilität von KD durch die Zugabe einer kleinen Menge Ionomer verbessert werden kann. Um die Rolle des Ionomers in der Katalysator-Tinte zu untersuchen, wurden den KD (50 % Pt/C_{HS}) unterschiedliche Mengen Ionomer zugegeben und mithilfe einer analytischen Zentrifuge analysiert (s. Abbil-

dung 5, A). Die mittlere Geschwindigkeit der Partikel reduzierte sich, sobald eine kleine Menge Ionomer zugegeben wurde ($I/C = 0,05$). Bei $I/C = 0,11$ änderte sich die mittlere Geschwindigkeit der Partikel nicht weiter. Die rote Kurve in Abbildung 5, A stellt die Geschwindigkeit von $\geq 90\%$ der Partikel dar und könnte relevanter für die Bewertung der Verdrückbarkeit und Stabilität als der Median sein, da Agglomerate die Hauptprobleme beim Drucken verursachen. Beide Kurven zeigten einen Abfall bei Zugabe von Ionomer. Die Pfeile zeigen auf Dispersionen, die im Inkjet-Druck getestet wurden. Entsprechend zeigen Abbildung 5, B und C die Druckergebnisse ohne Zugabe von Ionomer und mit Zugabe von Ionomer. Eine KD-Dispersion mit $I/C = 0,34$ wurde zur Herstellung von Materialgradienten verwendet.

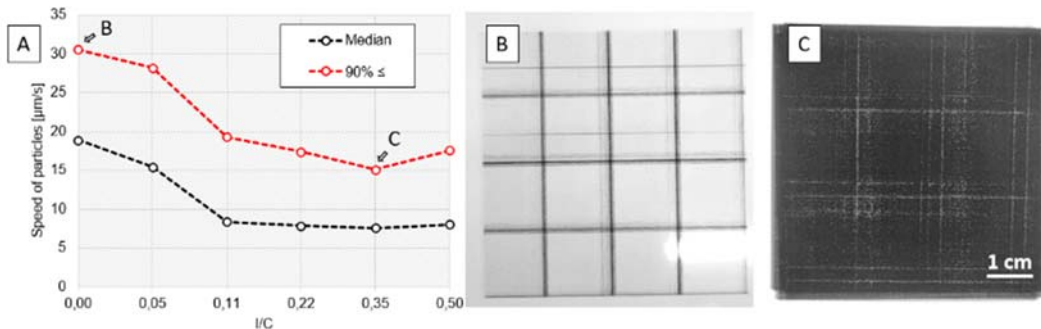


Abbildung 5: Einfluss des Ionomer-Gehalts in der Katalysator-Dispersion (50 % Pt/C_{HS}) auf: A) die Geschwindigkeit der Partikel während der Zentrifugation sowie auf die gedruckten Kathoden (6 cm x 6 cm): B) ohne Zugabe von Ionomer (Filtration des Katalysators durch den Druckkopf) und C) mit Zugabe einer kleinen Portion Ionomer ($I/C = 0,34$).

Zusammenfassung

- Der Instabilitätsindex der Katalysator-Dispersion kann zur Prognose der Druckbarkeit verwendet werden.
- Der Katalysatortyp beeinflusst die Dispersions-Stabilität (Instabilität \rightarrow 50 % Pt/C_{HS} \rightarrow 40 % Pt/C_{HS} \rightarrow 40 % Pt/C_{MS} \rightarrow Stabilität).
- Ein geringer Anteil an Ionomer in der KD-Dispersion trug zur Verbesserung der Verdrückbarkeit der Dispersion bei.
- DoE in Kombination mit der Analyse mittels Zentrifuge wurde implementiert

AP 1.3 Tintendispersionen mit Additiv-Zugabe

Ziel des APs war es die Formulierung verdruckbarer und stabiler Katalysator-Dispersionen (KD) durch die Zugabe von Additiven zu stabilisieren und so eine bessere und zuverlässigere Verdrückbarkeit zu realisieren.

Die Stabilisierungsadditive Dysperbyk-2015 und 191 (BYK-Chemie GmbH) haben die reine KD effektiv stabilisiert, führten aber zu einer Verringerung der elektrischen Leistungsfähigkeit der hergestellten CCM. Der Zusatz von Dysperbyk 191 führte zu nahezu vollständigem Rückgang der Aktivität (nicht gezeigt), Dysperbyk 2015 hat die Aktivität reduziert (s. Abbildung 6). Der Vergleich der Polkurven in Abbildung 6, A und B lässt den Schluss zu, dass der negative Einfluss von dem Additiv im Verlauf der Messung reduziert wird, weil die Performance nach dem AST zu- anstatt abnimmt. Eine Aktivierung findet vermutlich durch eine Degradation und Auswaschen des Additivs aus der CCM statt.

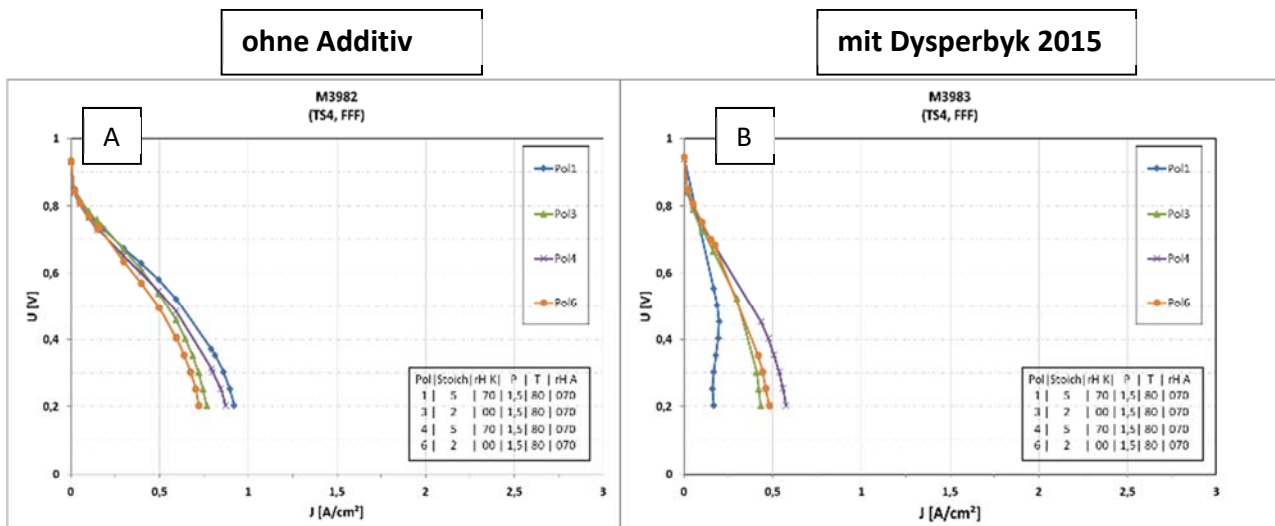


Abbildung 6: Polarisationskurven A) ohne Additiv, B) mit dem Zusatz von Dysperbyk 2015.

Es wurde das Additiv 1,2-Ethylenglycol (1,2-EG) zur Stabilisierung von KD und KID sowie der Optimierung der Verdruckbarkeit untersucht. Der Zusatz von 5 Gew.-% 1,2-EG hat sich vorteilhaft auf die Verdruckbarkeit und die elektrochemischen Leistungsdaten (s. Abbildung 9) ausgewirkt. Teile dieser Untersuchungen erfolgten in den Arbeitspaketen 1.2 und 2.1.

1.2 Arbeitspaket 2: Drucktechnik

Die Drucktechnik wurde in fünf Arbeitspakete unterteilt. Zunächst wurden mit KID Elektroden auf PEM hergestellt, an welchen die Performancewerte gemessen wurden. Es wurde untersucht, mit welchen Druckköpfen ein ideales Ergebnis erzielt werden kann. Die übrigen drei Arbeitspakete hatten den eigentlichen Druckprozess zum Ziel. Zunächst wurde auf einem Tischdrucker mit einzelnen Substraten Sheet-to-Sheet (S2S) gearbeitet. Diese Ergebnisse wurden hinsichtlich einer Rolle-zu-Rolle (R2R) Produktion analysiert und angewendet.

AP 2.1 Vergleichselektroden

Dieses Arbeitspaket umfasste die Herstellung und Optimierung einer Katalysator-Ionomer-Dispersion (KID) und die Inkjet-Beschichtung von PEM. Im ersten Teil des Projekts wurden Referenzelektroden (CCMs hergestellt mit etablierter KID-Methode) mit Dispersionen einer homogenen Mischung aus Katalysator und Ionomer evaluiert. KID wurden von FE 1 hergestellt.

Es wurden drei kommerziell verfügbare Pt/C Katalysatoren untersucht: Elyst Pt50 von Umicore (50 % Pt/C_{HS}), H2FC-40Pt-C700 von Heraeus (40 % Pt/C_{HS}) und H2FC-40Pt-C240 von Heraeus (40 % Pt/C_{MS}). Es wurden drei kommerziell verfügbare Ionomere verwendet: Nafion™ D-521 von Chemours und Aquivion D83-24B von Solvay. Das Ionomer Aquivion D83-6A von Solvay wurde während der Projektlaufzeit abgekündigt und ist nicht mehr kommerziell erhältlich. Daher wurde die Verwendung unterlassen. Das Hauptlösungsmittelgemisch zur Dispersion von Katalysator und Ionomer bestand aus Wasser, IPA und NPA. Das Ionomer zu Kohlenstoff Verhältnis wurde bei 0,93 gehalten. Das Additiv 1,2-Ethylenglycol (1,2-EG) wurde in einem Anteil 5 Gew.-% auf den Einfluss auf die Verdruckbarkeit und elektrochemische Leistung getestet. Die Feststoffkonzentration (Katalysator + Ionomer) wurde mit Werten zwischen 1 Gew.-% und 2 Gew.-% verglichen. Die Optimierung der

Zusammensetzung der Lösungsmittel-Komponenten ergab für das System mit 40 % Pt/C_{HS} ein Gemisch von Wasser:IPA:NPA:1,2-EG von 28,5 : 0 : 66,5 : 5. Die Liste der KID-Tinten ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: KID-Tinten

Tinte	D-1	KID02	KID03	KID05	KID06
Katalysator + Ionomer	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %
Katalysator	Heraeus H2FC 40 Pt-C240 MS 40 %	Umicore Elyst_Pt50 0550	Umicore Elyst Pt50 0550	Heraeus H2FC 40 Pt-C700 HS 40 %	Umicore Elyst Pt50 0550
Ionomer	Aquivion D83-24B	Aquivion D83-24B	Aquivion D83-24B	Aquivion D83-24B	Nafion™ D-521
I/C	0,93 (grav)	0,93 (grav)	0,93 (grav)	0,93 (grav)	0,93 (grav)
Lösemittel	Wasser n-Propanol 2-Propanol (1:1:1)	Wasser n-Propanol (3:7)	Wasser n-Propanol (28,5:66,5)	Wasser n-Propanol (28,6:69,3)	Wasser n-Propanol (26,4:66,0)
Additive	kein	kein	5 % 1,2-Ethylenglykol	kein	kein

Tinte	KID04	KID07	KID08	KID09 (repro KID04)
Katalysator + Ionomer	2 %	1 %	2 %	2 %
Katalysator	Heraeus H2FC 40 Pt-C700 HS 40%	Heraeus H2FC 40 Pt-C700 HS 40%	Heraeus H2FC 40 Pt-C700 HS 40%	Heraeus H2FC 40 Pt-C700 HS 40%
Ionomer	Nafion™ D-521	Nafion™ D-521	Nafion™ D-521	Nafion™ D-521
I/C	0,93 (grav)	0,93 (grav)	0,93 (grav)	0,93 (grav)
Lösemittel	Wasser n-Propanol (28,5:66,5)	Wasser n-Propanol (28,5:66,5)	Wasser n-Propanol (3:7)	Wasser n-Propanol (28,5:66,5)
Additive	5 % 1,2-Ethylenglykol	5 % 1,2-Ethylenglykol	kein	5 % 1,2-Ethylenglykol

Es wurde festgestellt, dass die Filtration der Tinte durch 5 µm Filter zur Verringerung der aufgetragenen Katalysator-Konzentration führte. Dies wurde durch eine µXRF-Messung bestätigt (s. Abbildung 7, A, B). Verschiedene Filtermaterialien (MCE, PTFE, Glasfaser) wurden getestet. Die Filtration der KID-Tinte mit der Absorption des Katalysators führte zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Pt-Beladung und einer möglichen Veränderung des I/C-Verhältnisses. Der Verlust des Katalysators wurde auch bei der Messung der Transmissionsrate der Dispersionen im LUMiSizer festgestellt (s. Abbildung 7, C). Die Filtration der Tinte erfolgte ab der Tintenformulierung KID08 nicht mehr. Schließlich erwies sich auch die erneute Dispersion der Tinte mit Ultraschall-Bad und Sonotroden-Behandlung vor dem Drucken als wichtig. Abbildung 8 zeigt eine geringere Transmissionsrate für die Dispersion, die vor dem Drucken behandelt wurde.

Zusätzlich wurde geprüft, ob die Filtration einer reinen Ionomer-Dispersion mit und ohne EG den Ionomer-Gehalt in der Tinte beeinflusst. Eine Ionomer-Dispersion von 1 Gew.% in Wasser:1-Propanol wurde durch PTFE- und MCE-Filter gefiltert. Der Ionomer-Gehalt vor und nach der Filtration wurde mittels µXRF sowie

gravimetrisch überprüft. Es wurde kein Unterschied in der Ionomer-Konzentration festgestellt, was darauf hindeutet, dass reine Ionomer-Dispersionen verlustfrei gefiltert werden können. Eine Änderung der Ionomer-Konzentration in der KID-Tinte ist mit den verfügbaren Methoden aufgrund der Anwesenheit eines Katalysators schwer nachweisbar.

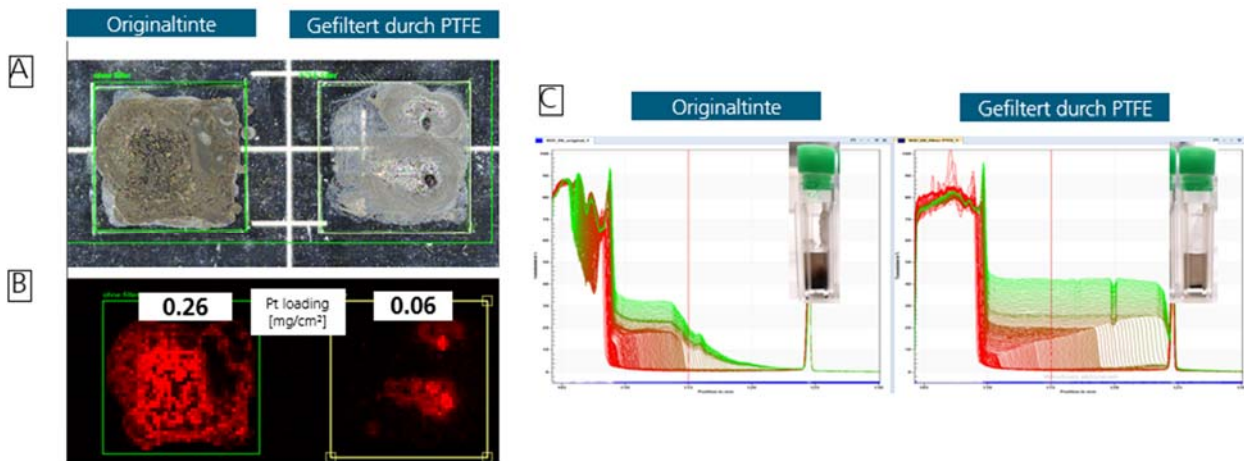


Abbildung 7: Katalysator-Tinte KID08: A) 300 µL pipettiert auf Glas 20 mm x 20 mm, B) µXRF Pt-Flächenverteilungen (Pt – rot), C) Transmissionsprofile der Originaltinte und des Filtrats, gemessen mit LUMiSizer.

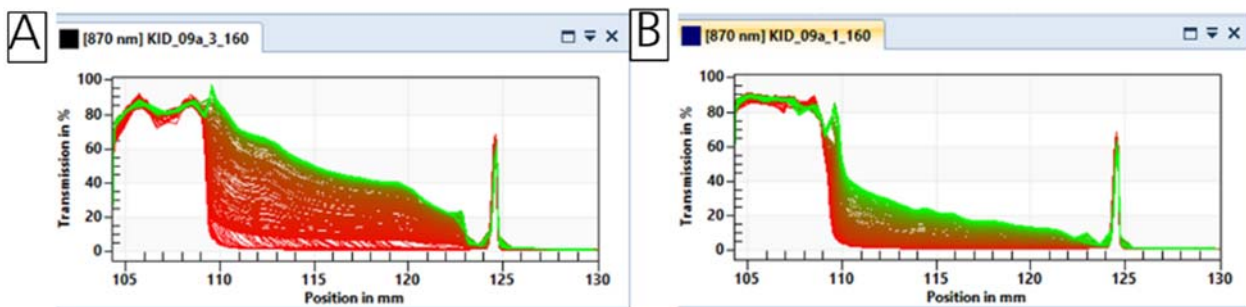


Abbildung 8: Sedimentationsprofile von KID09: A) nach der Vorbereitung im ZBT und der Transportzeit zu ENAS, B) zusätzliche Ultraschall- und Sonotroden-Behandlung am ENAS vor dem Drucken. Die Tinte wurde nicht filtriert.

Als Substrate zur Bedruckung wurden eine Reihe kommerzieller PEM getestet (Bezeichnung des Herstellers – Bezeichnung des Produkts): Gore - GORE-SELECT® M765.08, 820.15, M775.15, Chemours - Nafion™ XL, Nafion™ HP, Nafion™ 212, Fumatech BWT GmbH - FM-FS-930-RFS und The Mobility F.C. Membranes Company GmbH - FC-810-RFS.

Die Herstellung und Verarbeitung der KID verlief in folgenden Schritten:

1. Einwiegen der Komponenten in folgender Reihenfolge: Pt/C Katalysator, Wasser, NPA, IPA, Additiv, Ionomer
2. Ultraschallbad, 10 min
3. Ultraschall-Sonotrode, Intensität 2 min 20 %, 1 min Pause, 2 min 50 %. Die Dispersion wird dabei im Eisbad gekühlt.
4. Ggf. filtrieren mit Spritzenfiltern, Nylon, 5 µm (KID02 - KID07)
5. Verschicken an FE 1
6. Probenaufbereitung mittels Ultraschallbad und Sonotrodenbehandlung
7. Verdrucken

Das Filtrieren der Dispersion in Prozessschritt 4 hatte sich als sehr aufwändig herausgestellt. Dabei wurden entweder große Mengen an Filtern verbraucht (bis zu 15 Filter pro 60 ml KID), oder das Filtrieren musste unter hohem Druck erfolgen. Letzteres ist schlecht reproduzierbar. Es ist unklar, welche Menge an Aktivkomponenten (Katalysator und Ionomer) dabei aus der KID entfernt werden und ob die Entfernung selektiv erfolgt. Aufgrund dieser Ungenauigkeiten wurde angestrebt die KID so auszulegen, dass die Filtration obsolet wurde. Das wurde mittels der Anpassung der Feststoffkonzentration sowie der richtigen Kombination aus Katalysator, Ionomer und dem Dispersionsmittel erreicht.

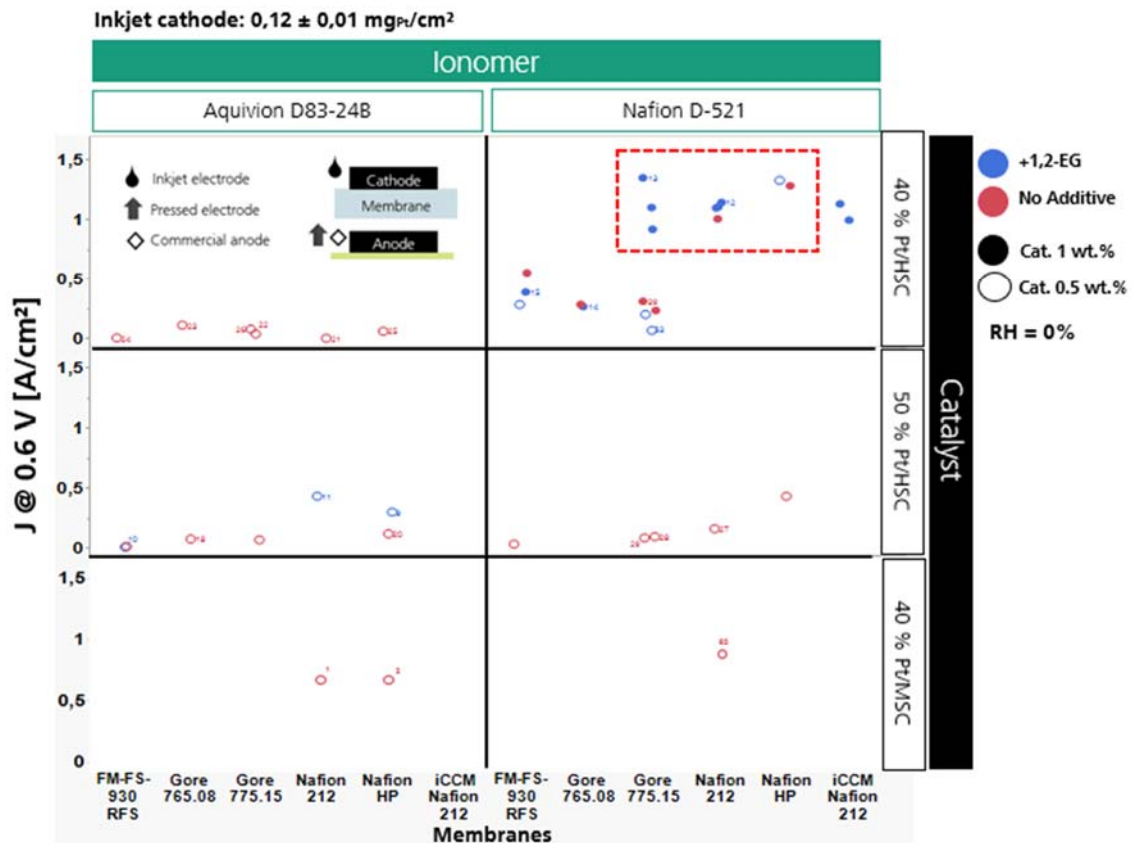


Abbildung 9: Screening der Parameter Katalysator (rechts), Ionomer (oben), PEM (unten), Feststoffkonzentration in der Tinte in Gew.-% des Pt/C-Katalysators (ausgefüllte ggü. umrandete Punkte) und dem Zusatz von 5 Gew.-% 1,2-EG als Additiv (blau vs. rot). Die Antwortgröße ist die Stromdichte J bei einer Zellspannung von 0,6 V bei Pol 3 Bedingungen, d. h. trocken, Stöchiometrie von 2 (Achse links). Dispersionsmittel-Zusammensetzung: Wasser:IPA:NPA = 3:0:7, I/C gravimetrisch = 0,93. Alle Kathoden wurden nach dem dCCM Verfahren mit Inkjet hergestellt und mittels Heißverpressen mit Standard-Anoden zu MEAs assembliert.

Die Kathoden für die Referenz-CCMs in einer Größe von 6 cm x 6 cm wurden von FE 2 mittels Inkjet-Drucks von Dispersionen auf den verschiedenen kommerziellen Membrantypen (8-50 μm) hergestellt. Der Druck der Kathoden erfolgte im Sheet-to-Sheet (S2S) Verfahren unter optimierten Druckbedingungen, um die Katalysatorhomogenität zu verbessern und die Rissbildung zu minimieren (s. Details in AP 2.3). Die Anode wurde anschließend mittels Heißpressen übertragen.

Die aus elektrochemischen Tests ermittelte Stromdichte bei 0,6 V wurde in einem Diagramm zusammengefasst (s. Abbildung 9). Die besten Ergebnisse dabei wurden mit der Kombination von Heraeus 40 % Pt/C_{HS} Katalysator und Nafion™ D-521-Ionomer auf GORE-SELECT® M775.15 (15 μm), Nafion™ HP (20 μm) und Nafion 212 (50 μm) erzielt. PEM Nafion™ 212 wurde im ersten Teil des Projektes zur Durchführung der Druckversuche und Leistungsoptimierung verwendet. Die auf Nafion™ 212 optimierte KID sowie der Inkjet-Druckprozess wurde in der letzten Phase des Projekts auf die PEM FC-810-RFS (10 μm) übertragen, wobei sehr gute

Ergebnisse gemessen an der elektrochemischen Leistung erzielt wurden (N75/M4641 und N76/M4646, ca. 2 A/cm² bei U = 0,6 V und 0,1 mg_{Pt}/cm², Abbildung.45).

Die spätere Umstellung auf das R2R-Verfahren erforderte eine Tintenoptimierung. Daher wurden zusätzliche Dispersionen mit einem auf 2 Gew.-% erhöhten Feststoffgehalt und EG-Anteil von 15 % von FE 1 hergestellt und von FE 2 im Inkjet-Druckverfahren getestet (s. Details in AP 2.5).

Fertigungsstrategien

Um die Flexibilität der Inkjet-Drucktechnologie hinsichtlich der Prozessführung bei der Herstellung von CCMs für Brennstoffzellen zu testen, wurden drei verschiedene Fertigungsstrategien untersucht (s. Abbildung 10). Das Hauptaugenmerk im Projekt lag auf der direkten Abscheidung mittels Inkjet-Drucks der Kathode (dCCM) auf der PEM mit anschließender Übertragung einer handelsüblichen Anode mittel Heißpressung.

Alternativ wurden auch zwei weitere Prozesswege verifiziert: (1) iCCM - die Herstellung der Kathode ohne Direktdruck auf die PEM, sondern mittels Beschichtung von PTFE-Folie als Zwischenträger für eine vollständig indirekte CCM wurde erfolgreich getestet (N48, N49). In diesem Fall wurde sowohl die Kathode als auch die Anode mittels Heißverpressung auf die PEM übertragen. (2) ddCCM- die Herstellung sowohl der Kathode als auch der Anode mittels direkter Inkjet-Bedruckung der PEM wurde ebenfalls erfolgreich getestet (N50). Die Herstellungsvarianten dCCM Kathode mit iCCM Anode, oder iCCM Kathode mit dCCM Anode, oder dCCM Kathode mit dCCM Anode führten unter sonst konstanten Bedingungen zu keiner signifikanten Variation der elektrischen Leistungsfähigkeit der MEA (s. u.).

Eine KID09 auf Basis von Heraeus (40 % Pt/C_{HS}), Nafion™ D-521 Ionomer, und mit 5 Gew.-% 1,2-EG wurde für den Inkjet-Druck verschiedener Elektrodentypen verwendet. Die Pt-Beladung der Inkjet-gedruckten Kathoden lag im Bereich von 0,10 ± 0,01 mg_{Pt}/cm². Bei der ddCCM-Inkjet-Kathode ist die Pt-Beladung der Anode identisch mit der der Kathode. Kommerzielle Anoden haben 0,05 mg_{Pt}/cm².

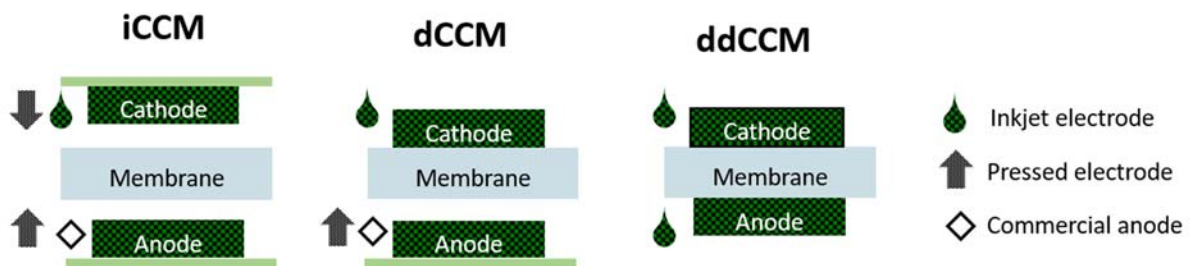


Abbildung 10: Verschiedene Herstellstrategien von voll-CCM mit Inkjet-Druck Decal-Verfahren. iCCM – Kathode wird auf Transfersubstrat gedruckt und ebenfalls wie die Anode übertragen, dCCM – Kathode wird direkt auf die Membran gedruckt, Anode wird übertragen, ddCCM – Inkjet-Druck beider Elektroden direkt auf die Membran.

Die Leistungsdaten der nach diesen drei verschiedenen Fertigungsverfahren hergestellten PEMFC-CCM sind in Abbildung 11 dargestellt. Alle drei Fertigungskonzepte führen zu MEAs mit nahezu identischen elektrochemischen Leistungsdaten. Die Polarisationskurven verlaufen sehr ähnlich (s. Abbildung 11, A). Diese Beobachtung wurde auch bei trockenen Messbedingungen mit geringer Gasstöchiometrie (Pol 3) gemacht (s. Abbildung 11, B).

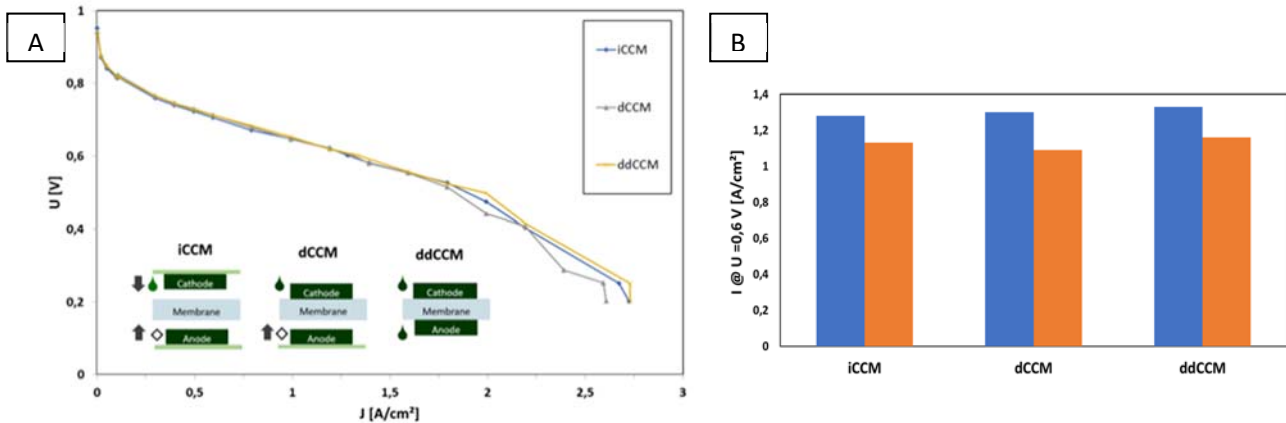


Abbildung 11: A) Polarisationskurven unter den Bedingungen Pol 1, B) Stromdichte bei 0,6 V der Inkjet-gedruckten CCMs, die mit unterschiedlichen Herstellungsstrategien hergestellt wurden unter Bedingungen Pol 1 (blau) und Pol 3 (orange).

Die weitere Projektarbeit erfolgte aufgrund der Vergleichbarkeit und geplanter Arbeitsteilung weiterhin nach dem dCCM-Konzept. Die Kompatibilität des Inkjet-Drucks mit den verschiedenen Verarbeitungskonzepten wurde demonstriert. In Zukunft ist eine PEMFC-CCM Herstellung ausschließlich mittels direkter Membranbeschichtung mit Inkjet denkbar, wobei der energieaufwendige Prozessschritt der Heißverpressung eingespart werden kann. Das Konzept der beidseitigen Beschichtung der PEM wurde an der PEM FC-810-RFS getestet. Hierzu wurden die dCCM (#75, auf Membran gedruckte Kathode und gepresste Anode) und ddCCM (#76, per Inkjet-Druck direkt auf die Membran gedruckte Kathode und Anode) hergestellt und funktional bewertet. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 45 dargestellt und dort diskutiert.

AP 2.2 Auswahl Druckköpfe und Materialien

Auswahl Druckköpfe

Für den Druckprozess mittels Inkjet stellt die richtige Wahl des Druckkopfes einen wesentlichen Gesichtspunkt für eine erfolgreiche Realisierung des Inkjet-Druckprozesses von KID, KD sowie ID Tinten dar.

Zunächst wurden verfügbare Inkjet-Druckköpfe folgender Hersteller betrachtet: Fujifilm Dimatix, Konica Minolta, Ricoh, Xaar, Epson, Kyocera, Seiko, Toshiba, Xerox und Quantica. Die Hauptkriterien für die Auswahl waren: nominales Tropfenvolumen (≥ 80 pL), hohe nominale Auflösung des Druckkopfes (≥ 100 dpi), große Anzahl von Düsen (≥ 128), große Druckbreite (≥ 5 cm), hohe Tropfenausstoßfrequenz (≥ 10 kHz) sowie Kompatibilität des Druckkopfs mit den abrasiven und korrosiven (saure Umgebung der Ionomere) Tintenbestandteilen. Hierzu wurden Verträglichkeitstests durchgeführt. Um eine Entscheidung zu treffen, wurde das Materialverträglichkeitstestset (Materials Compatibility Kit – MCK) von Fujifilm Dimatix zur Bewertung verschiedener Druckkopftypen (QS-80 (Sapphire), PQR (Polaris), QE (Emerald) und SG1024 (Starfire)) verwendet.

Die Teile des Druckkopfs aus dem Kit wurden in Petrischalen mit der kommerziell erhältlichen Ionomer-Dispersion Nafion™ D-521 mit dem niedrigsten (unter anderen Katalysator-Tintenkomponenten) pH-Wert gelagert. Die Testdauer betrug drei Monate. Gemäß der Anleitung des Kompatibilitätskits wurde eine Gewichtsveränderung von 3 % als akzeptabel für die Komponenten des Kopfes festgelegt. Für Schläuche und O-Ringe beträgt die akzeptierte Gewichtsänderung 10 %. Für andere Teile wurde die zulässige Gewichtsveränderung nicht angegeben. Wir betrachteten eine Gewichtsänderung von < 3 % als akzeptabel. Nach drei Monaten des Tests, lag die Gewichtsveränderung unter 3 % bei den meisten Komponenten. Bei dem Kontaktfilm („Flink“)

und dem Lauer-Fitting (Nylon) war die Gewichtsveränderung – 12 % bzw. + 12 %. Diese Komponenten stehen beim Drucken aber nicht in direktem Kontakt mit der Tinte. Die mit Nickel beschichtete Düsenplatte (Druckkopf SQ1024) verlor nach drei Monaten Testzeit 9 % ihres Gewichts. Anzeichen von Korrosion wurden an den Stellen festgestellt, an denen die Düsenplatte geschnitten wurde. Die Düsenplatte aus Nickel-Gold (QE und PQ-Druckköpfe) wies eine leichte Gewichtsveränderung auf (< 1 %). Sie kann als bedingt geeignet angesehen werden. Druckköpfe mit Siliziumplattendüse (Sapphire QS) erwiesen sich als kompatibel mit der Testflüssigkeit und wurden für Druckexperimente verwendet. Der von Fujifilm Dimatix vertriebene Druckkopf Sapphire QS-256/80 AAA (80 pL natives Tropfenvolumen) hat 256 Düsen in einer Reihe von 64,77 mm Breite und eine native Auflösung von 100 dpi. Die Düsenöffnung des QS-80 hat eine quadratische Form mit einer Seitenlänge von ca. 50 µm. Die Druckfrequenz kann auf bis zu 20 kHz eingestellt werden.

Auswahl Materialien

Zu Beginn des Projekts wurden auf Basis der Marktverfügbarkeit und bisheriger Erfahrungen die wichtigsten Komponenten der PEMFC-CCM ausgewählt: Katalysator, Ionomer und PEM. Es sollten Komponenten ausgewählt werden, welche die Kernparameter der jeweiligen Komponente möglichst breit abbilden. Die Auswahl wurde auf Basis folgender Eigenschaften getroffen: spezifische Oberfläche (Katalysator), Equivalentgewicht (Ionomer), Dicke bzw. Art des Ionomers (PEM).

Die verwendeten und evaluierten Materialien sind bereits im AP 2.1 genannt. Im Nachfolgenden findet sich eine kurze Wiederholung.

Es wurden drei kommerziell verfügbare Pt/C Katalysatoren untersucht: Elyst Pt50 von Umicore (50 % Pt/C_{HS}), H2FC-40Pt-C700 von Heraeus (40 % Pt/C_{HS}) und H2FC-40Pt-C240 von Heraeus (40 % Pt/C_{MS}).

Es wurden zwei kommerziell verfügbare Ionomere verwendet: Nafion D-521 von Chemours und Aquivion D83-24B von Solvay.

Als Substrate zur Bedruckung wurden eine Reihe kommerzieller PEM getestet (Bezeichnung des Herstellers – Bezeichnung des Produkts): Gore - GORE-SELECT® M765.08, M775.15, Chemours - Nafion™ XL, Nafion™ HP, Nafion™ 212, Fumatech - FM-FS-930-RFS, FS-960-RF, FS-715-RFS und The Mobility F.C. Membranes Company GmbH - FC-810-RFS.

AP 2.3 Inkjet-Druckprozess S2S

In diesem AP werden Einzelproben im Sheet-to-Sheet (S2S) Prozess hergestellt. Der ausgewählte Druckkopf Sapphire QS 80 wird dazu in einem Süss PixDRO LP 50 betrieben.

Für die Versuche hat FE 2 FE 1 folgende Dispersionen zur Verfügung gestellt, mit denen mittels Inkjet-Drucks ausgewählte Membranen beschichtet wurden:

- KID als Referenztinte
- KD mit und ohne Additiv

Homogene Schichten (KID Tinten)

Die Abscheidung von Katalysatorschichten auf verschiedenen Membranen mittels S2S Inkjet-Drucks für Halb-CCM und Voll-CCM wurde demonstriert. Druckauflösung und Trocknungsparameter wurden so gewählt, dass die Tintentropfen nahezu unmittelbar beim Kontakt mit der Membran trockneten. Die Pt-Beladung von

~ 0.1 mg_{Pt}/cm² wurde durch Auftragen mehrerer Schichten mit jeweils 350 dpi – 700 dpi erreicht (typischerweise 8–24 Schichten, die Menge hing von Tintenzusammensetzung und dem Tropfenvolumen ab). Die Temperatur des Drucktisches wurde bei 40–60 °C gehalten.

Abbildung 12 zeigt die Qualität der Katalysatorschicht bei Variation der Druckauflösung. Insbesondere die Reduzierung der Auflösung von 1000 dpi auf 700 dpi (Abbildung 12, A) führte zu einer deutlichen Reduzierung der Rissbildung und einer verbesserten Homogenität der Schicht auf Nafion™ 212 PEM.

Die Reduzierung der Druckauflösung führte zu einer erforderlichen erhöhten Anzahl gedruckter Schichten, um die Pt-Beladung zu erreichen. Die Strategie mit der Implementierung der „Seed“-Schicht (mit geringerer Auflösung zu Beginn des Drucks“ und anschließend höherer Auflösung am Ende) löste das Problem nicht (Abbildung 12, B). Die hohe Auflösung am Ende des Druckvorgangs ging mit Schicht-Inhomogenitäten einher. Ähnliche Ansätze wurden für den Druck auf GORE-SELECT® M775.15-Membran (Abbildung 12, C) mit ähnlichen Ergebnissen umgesetzt: eine konstante Auflösung von 500 dpi (40 Schichten) führte zu kleineren Rissen im Vergleich zur höheren Auflösung mit der „Seed“-Schicht zu Beginn des Drucks (24 Schichten).

Daher waren mehrere Schichten mit niedrigerer Auflösung im S2S-Druckprozess notwendig, um Risse zu minimieren und die Homogenität der Pt-Verteilung zu verbessern.

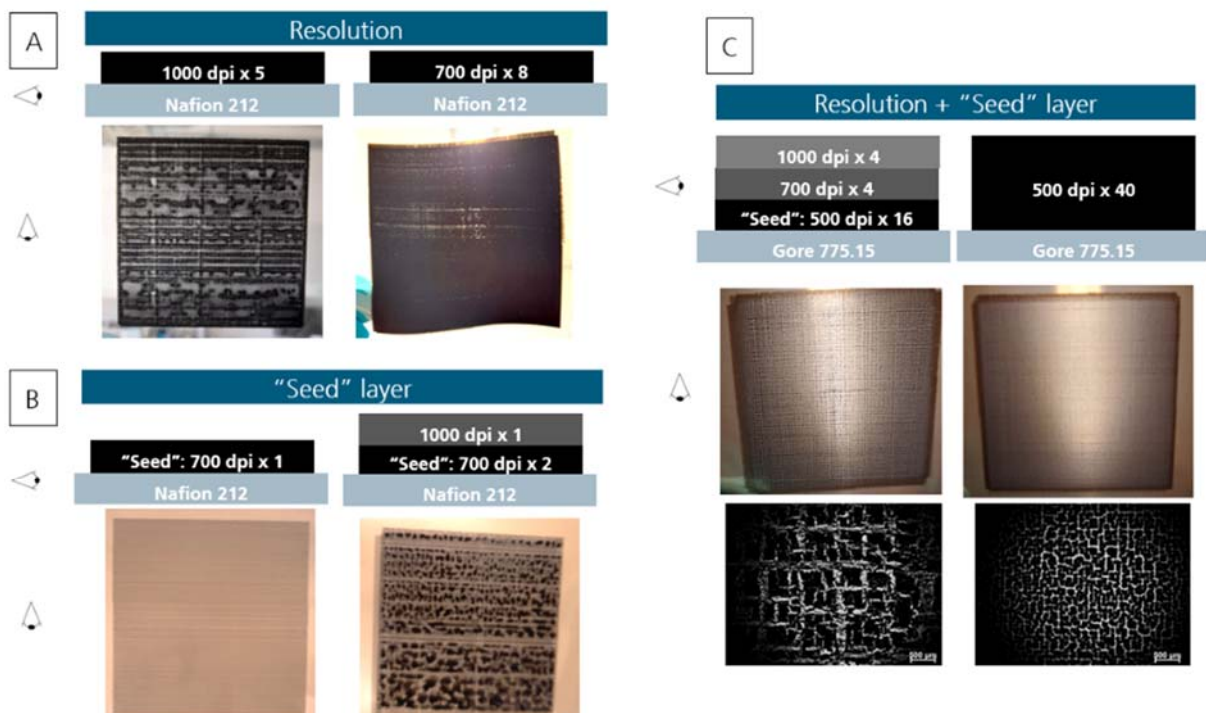


Abbildung 12: Schichtaufbau für Inkjet-Kathoden, hergestellt mit verschiedenen Strategien: A) auf Nafion™ 212 PEM, Druckauflösung von 1000 dpi auf 700 dpi reduziert, B) auf Nafion™ 212 PEM, 1000 dpi-Schicht auf einer „Seed“-Schicht von 700 dpi, C) auf GORE-SELECT® M775.15, „Seed“-Schicht mit 500 dpi sowie weitere Schichten mit erhöhter und konstanter Auflösung von 500 dpi. Katalysatorfläche 6 cm x 6 cm. Fotos der Katalysator-Schichten mit Hintergrundbeleuchtung.

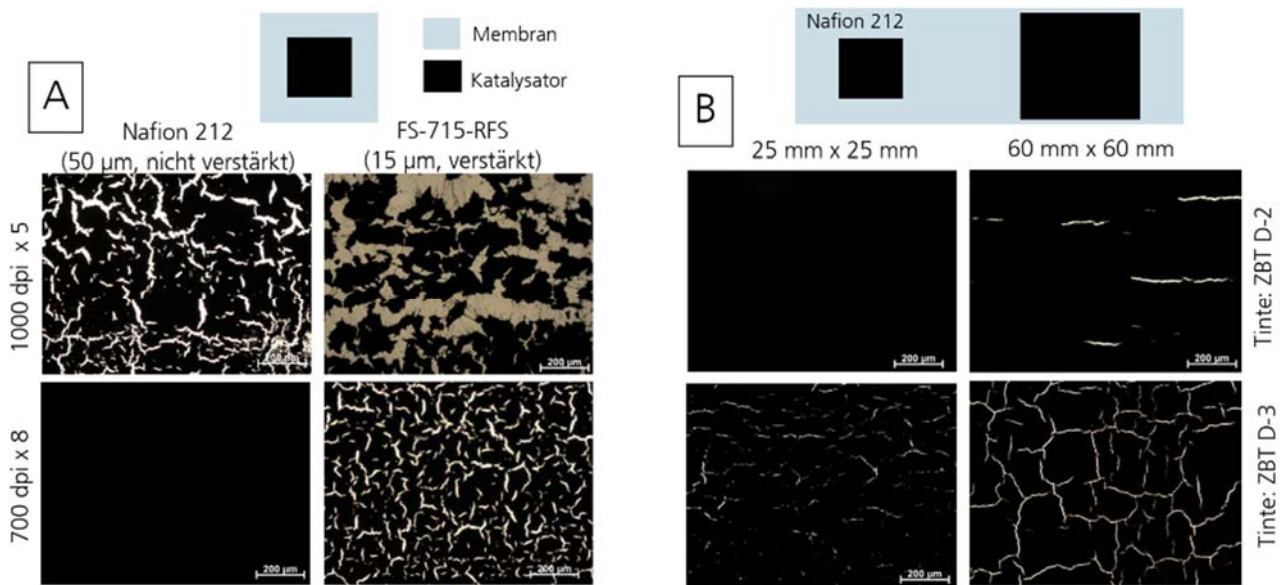


Abbildung 13: Mikroskopische Aufnahmen von gedruckten Katalysator-Schichten auf verschiedene Membranen (A) und in unterschiedlichen Größen (B).

Es wurde festgestellt, dass die Membran selbst die Bildung der Katalysatorschicht beeinflusst (s. Abbildung 13, A). Insbesondere Katalysator-Schichten auf dünnen, verstärkten Membranen (z. B. GORE-SELECT® M775.15, Nafion™ HP, Nafion™ XL, FS-715-RFS) neigten eher zur Rissbildung als auf einer dickeren Membran (z. B. Nafion™ 212, FS-960-RF, FS-930-RFS). Auch die Größe der Katalysator-Schichten scheint bei der Rissbildung eine Rolle zu spielen. Große Katalysator-Schichten neigten wahrscheinlich aufgrund der begrenzten Trocknungskapazität eher zur Rissbildung (s. Abbildung 13, B).

Nach Charakterisierung der Schichtsysteme sowie auf Basis der Druckergebnisse erwies sich die PEMs Nafion™ 212 als am besten geeignet. Diese PEM zeichnet sich durch die geringste Neigung zur Rissbildung in den Katalysatorschichten sowie durch reproduzierbare elektrochemische Eigenschaften aus. Den zuvor ausgewählten Komponenten wurde aus Vergleichsgründen im Laufe des Projektes die PEM FC-810-RFS von The Mobility F.C. Membranes Company GmbH hinzugefügt.

Optimierte Referenzelektrode

Die Tintenformulierung KID09 wurde entwickelt, die Nafion™ 212-Membran für den Inkjet-Direktdruck ausgewählt und die Druckbedingungen und die Herstellungsmethode optimiert, was zu einer homogenen Pt-Verteilung ohne nennenswerte Rissbildung führte (Abbildung 14).

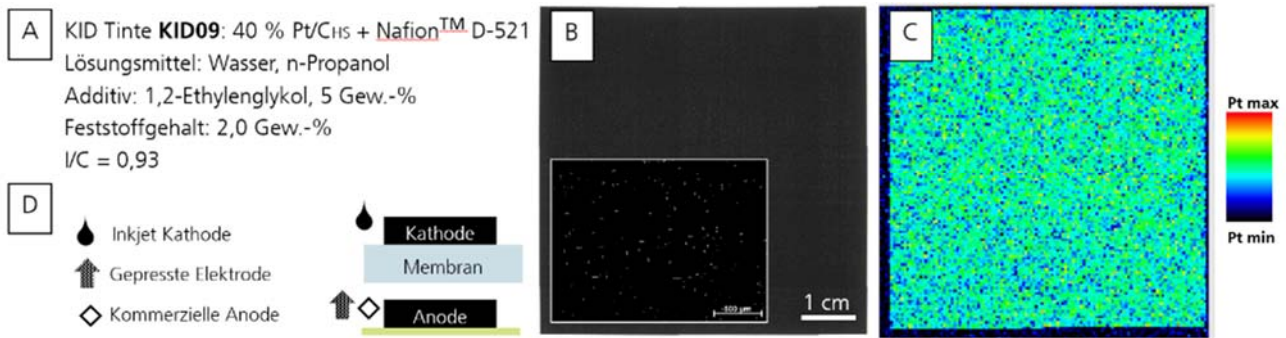


Abbildung 14: Beispiel einer optimierten Elektrode: A) KID09-Tintenformulierung, B) Foto der Kathode (ohne Anode) mit Rückseitenbeleuchtung (Inlay: Mikroskop-Bild), C) 2D μ XRF Pt-Verteilung, D) Zusammenbau der CCM: Druck auf Nafion™ 212, 700 dpi x 6 Schichten, $f = 0,7$ kHz (1-Puls-Waveform, 70 V), Drucktisch $T = 50$ °C. Pt-Beladung $0,1$ mg_{Pt}/cm².

Das R2R-Verfahren hingegen ist für die Materialabscheidung im „1-path“ konzipiert, bei dem die gesamte, pro Fläche benötigte Tintenmenge in einem Druckdurchgang abgeschieden wird. Daher wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, um den Übergang zum R2R-Verfahren zu ermöglichen. Das S2S-Verfahren wird weiterhin verwendet, da es den Test einer geringen Tintenmenge ermöglicht. Die Druckparameter wurden jedoch nahe an den R2R-Bedingungen eingestellt. Die durchgeführten Maßnahmen sind in Abschnitt AP 2.5 beschrieben.

Gradierte Schichten (KD- und ID-Dispersionen) - Heraeus MS 40 % Pt/C_{MS}

Unter allen KD-Dispersionen (AP 1.2) war Heraeus 40 % Pt/C_{MS}, dispergiert in Wasser:NPA:IPA (1:1:1), am besten für den Inkjet-Druck geeignet und wurde ohne weitere Anpassungen zur Gradienten-Erzeugung verwendet. Die Kathoden mit Gradienten-Abstufungen (Variation von acht KD- und acht ID-Schichten) wurden auf eine PEM Nafion™ 212 gedruckt (Abbildung 15).

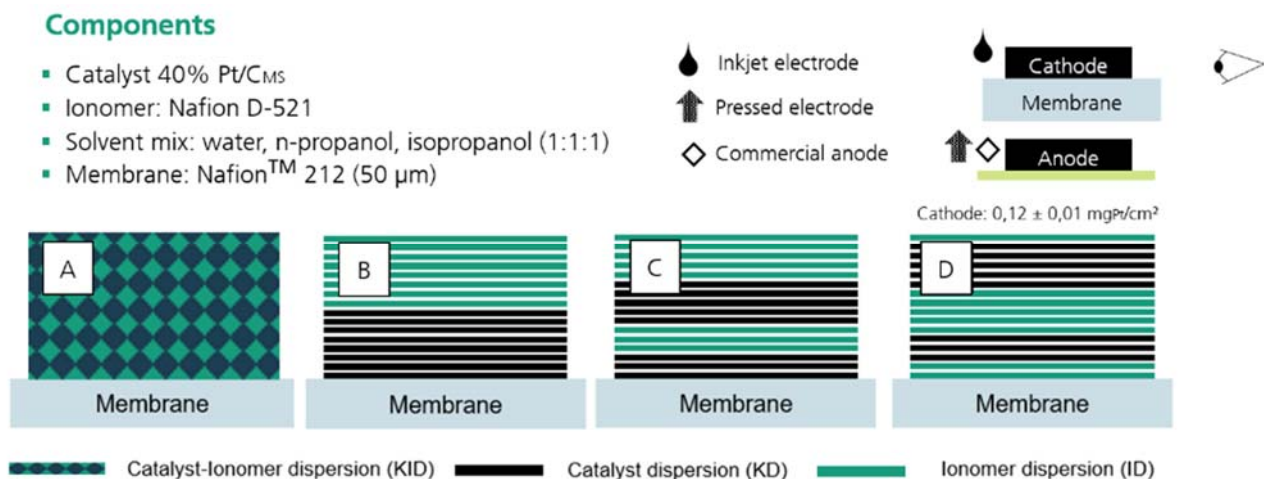


Abbildung 15: Aufbau der im Inkjet-Druckverfahren hergestellten Kathoden: A) ohne Gradient, d. h. homogene Schicht; mit Materialgradienten: B) hohe Pt-Konzentration auf der Membran, C) niedriges I/C auf der Membran, D) hohes I/C auf der Membran.

Ursprünglich als nass-in-nass-Verfahren zur Gradientenherstellung (der Druck der neuen Schicht erfolgte auf die schon aufgedruckte, darunterliegende, noch nasse Schicht) geplant, wurde es durch nass auf trocken ersetzt. Die gedruckte Schicht wurde nach jedem Dispersionswechsel getrocknet. Einerseits war dies für die Homogenität der Katalysator- und Ionomer-Verteilung notwendig. Andererseits erforderte der Herstellungsprozess mit einem Druckkopf einen Tintenwechsel (KD oder ID), was zu zusätzlichen Trocknungszeiten zwischen dem Druck der Schichten führte.

Im Gegensatz zum Druck der Referenzelektrode führte die Änderung in separate KD- und ID-Schichten zu neuen Effekten im endgültigen Erscheinungsbild der gedruckten Elektrode. Insbesondere bildet KD staubartige Membranschichten. Die ID- auf der KD-Schicht half dabei, den Katalysator zu „fixieren“. Im Gegensatz zu KD hat die ID-Schicht eine gute Affinität zur Membran. Die ID- über der KD- Schicht führte zu einer Rissverstärkung in den Katalysator-Schichten. Auch eine erhöhte Anzahl von Katalysatorschichten führte zu einer Rissverstärkung (s. Abbildung 16).

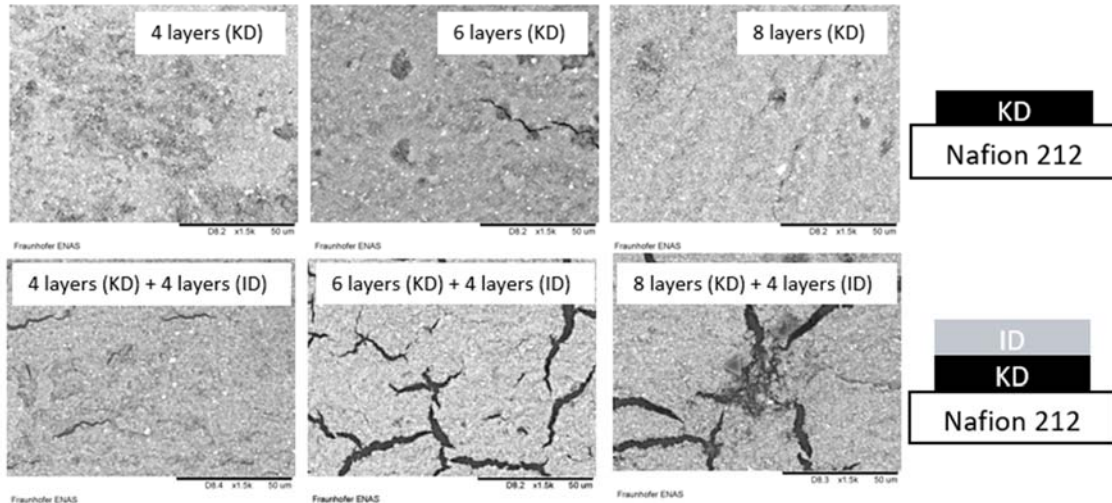


Abbildung 16: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von KD auf Membranen mit unterschiedlicher Schichtanzahl (obere Reihe) und denselben Schichten nach Inkjet Abscheidung von ID-Schichten (untere Reihe). Druckauflösung für KD 700 dpi, für ID 1.000 dpi.

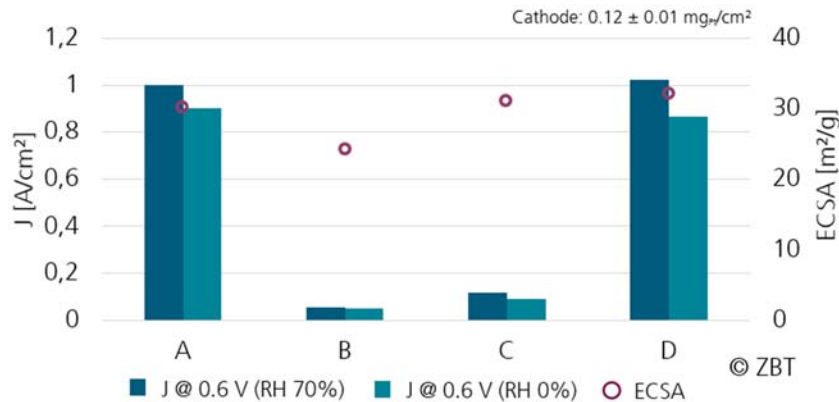


Abbildung 17: Stromdichte bei 0,6 V für (A) Referenz- und (B, C, D) Gradienten-Elektroden und bei Pol 1 (RH = 70 %) und Pol 3-Bedingungen (RH = 0 %), sowie die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) unter Pol 1 Bedingungen (rechte Achse).

Die bei 0,6 V für alle Kathodentypen unter feuchten (RH = 70 %) und trockenen (RH = 0 %) Testbedingungen erzielte Stromdichte ist in Abbildung 17 dargestellt. Eine funktionale Katalysatorschicht kann durch die Anwendung zweier separater Tintensysteme (ID, KD) erzeugt werden. Die Funktionalität der Schichten hängt von der Variation der ID/KD-Schichten ab. Katalysatorschichten, bei denen ID zuerst auf der Membran abgeschieden wird, zeigten eine bessere Leistung als solche mit KD auf der Membran. Gradienten-Elektroden zeigen eine ähnliche elektrochemische Leistung wie homogene KID Schichten.

Gradierte Schichten (KD- und ID-Dispersionen) - Umicore 50 % Pt/C_{HS}²

Um den Druck von KD-Tinten (Umicore 50 % Pt/C_{HS}) zu ermöglichen, wurde der ursprünglichen KD-Tinte eine kleine Menge Ionomer (I/C = 0,34) zugesetzt. Ohne Zusatz von Ionomer wirkte der Inkjet-Kopf als mechanischer Filter für die Katalysatorpartikel. Durch Zugabe von Ionomer verringerte sich die Partikelgeschwindigkeit bei der analytischen Zentrifugation, was auf eine Stabilisierung der Dispersion hindeutet (s. Abbildung 5). Es wurden zwei Gradiententypen realisiert: mit hoher Pt- bzw. hoher Ionomer-Konzentration auf der PEM Nafion™ 212 (Abbildung 18).

Components

- Catalyst 50% Pt/C_{HS}
- Ionomer: Nafion D521
- Solvent mix: water, n-propanol, isopropanol (1:1:1)
- Membrane: Nafion™ 212 (50 µm)

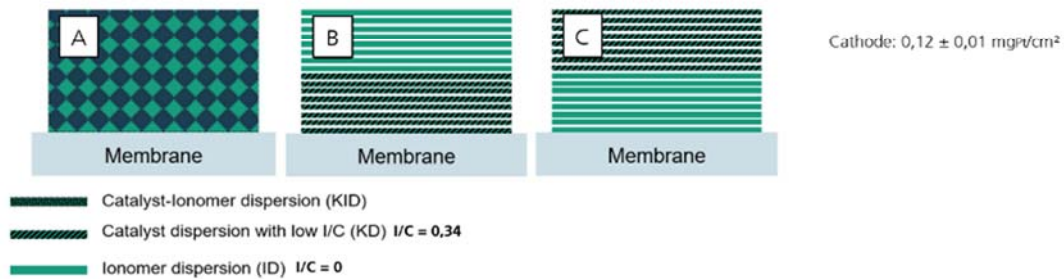


Abbildung 18: Aufbau der im Inkjet-Druckverfahren hergestellten Kathode A) ohne Gradient, also homogene Schicht (20 Schichten), und mit Materialgradienten: B) hohe Pt-Konzentration auf der Membran (20 Schichten KD + 8 Schichten ID), C) hohe Ionomer-Konzentration auf der Membran (8 Schichten ID + 20 Schichten KD). Druckauflösung 700 dpi.

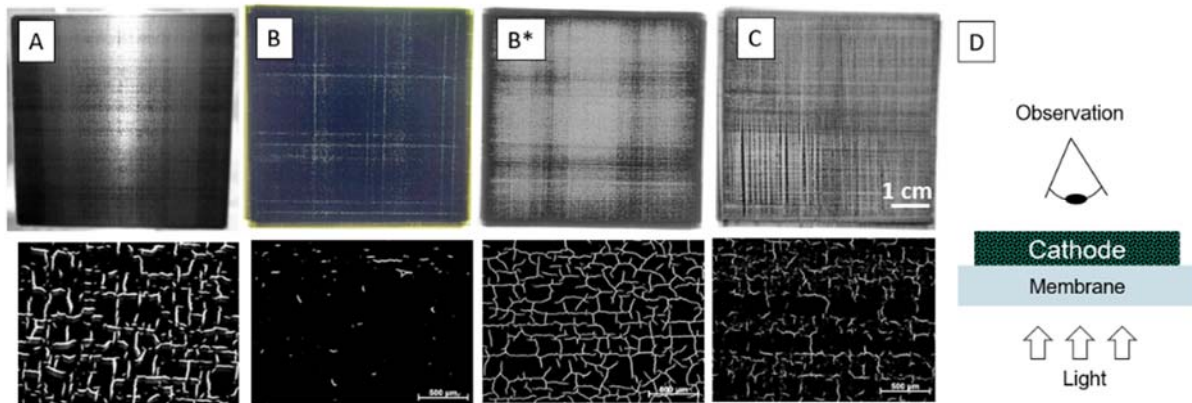


Abbildung 19: Fotos (obere Reihe) der mit Gegenlicht beleuchteten Kathodenhälften auf PEM und entsprechende Mikroskop-Aufnahmen (untere Reihe): A) ohne Gradient, also homogene Schicht, und mit Materialgradienten: B) hohe Pt-Konzentration auf der Membran, B*) hohe Pt-Konzentration auf der Membran und Risse in der Katalysatorschicht; C) hohe Ionomer-Konzentration auf der Membran, D) Schema des Durchlicht-Aufbaus.

Mikroskopische Aufnahmen und Fotos der Kathodenhälften-PEMs zeigen eine Rissbildung in allen gedruckten Schichten (s. Abbildung 19). Neben dem Aufquellen der Membran führten die niedrige Konzentration der Dispersionen und die unzureichende Beheizung des Drucktischs zu einer Umverteilung des Katalysators

² Als Konferenzbeitrag veröffentlicht: Tatiana Zubkova, Kathleen Heinrichs, Edward Nürenberg, Oliver Pasdag, Andreas Willert, Dana Mitra, Ralf Zichner „Inkjet printing of catalyst layers with material gradients for PEM fuel cell“, FC3 Fuel Cell 2024

während des Trocknungsprozesses. Darüber hinaus führte die große Menge der gedruckten Schichten zur Benetzung der darunter liegenden getrockneten Schichten. Probe B*, bei der ID oben aufgedruckt wurde, wies ein Netz aus verbundenen Rissen auf. Isolierte, nicht verbundene Risse waren vorhanden, als die KD-Dispersion zuletzt gedruckt wurde (Probe C). Probe B wurde mit einer Verzögerung zwischen den gedruckten Schichten gedruckt, damit die Tinte trocknen konnte, bevor sie sich nass auf der Membran zusammensog. Diese Probe weist von allen gedruckten Proben die geringste Rissbildung auf. Es wurde festgestellt, dass langsames Drucken, eine niedrigere Auflösung und eine verbesserte Wärmeübertragung auf die Membran die Rissbildung verringern können.

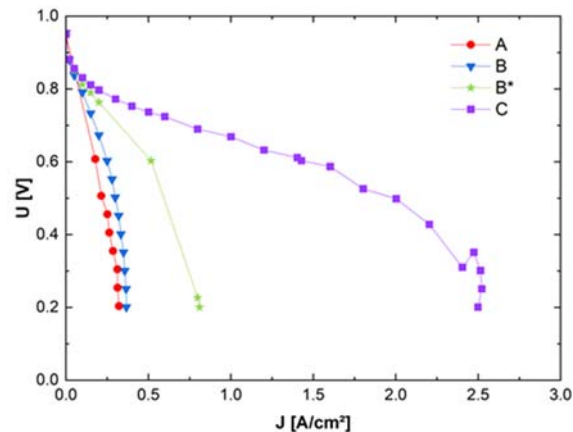


Abbildung 20: In-situ-Polarisationsleistung unter den Bedingungen Pol 1. MEAs hergestellt aus der Kathode A) ohne Gradienten, d. h. homogene Schicht, und mit Materialgradienten: B) hohe Pt-Konzentration auf der Membran, B* wie B, aber mit einer signifikanten Anzahl von Rissen in der Katalysatorschicht, C) hohe Ionomer-Konzentration an der Membran.

Die elektrochemische Leistung wird anhand der Stromdichte bei einer Zellspannung von 0,6 V beurteilt; die jeweiligen Polarisationskurven sind in Abbildung 20 dargestellt. Die hergestellten, mehrschichtigen Elektroden wurden mit einer homogenen Kathodenschicht verglichen. Die Probe B* war hinsichtlich der Zusammensetzung und Verarbeitung identisch zu Probe B, wies jedoch Risse in den Katalysatorschichten auf. Bei hoher Luftfeuchtigkeit und stöchiometrischen Bedingungen zeigt die Leistung der homogenen Schicht die niedrigste Leistungsdichte (0,17 A/cm² bei 0,6 V), gefolgt von den Schichten B und B* mit (0,25 A/cm² bzw. 0,52 A/cm² bei 0,6 V). Die Katalysatorschicht C zeigt deutlich höhere Leistungswerte von 1,43 A/cm² bei 0,6 V. Interessanterweise zeigt die elektrochemische Oberfläche (ECSA) aller Proben keine signifikanten Schwankungen, alle Werte bleiben im Bereich von 29-35 m²/g_{Pt}. Die erheblichen Leistungsschwankungen sind daher nicht auf den Katalysator zurückzuführen, sondern auf kinetische Prozesse während der chemischen Reaktion wie den Transport von Protonen und Reaktanten in der Katalysatorschicht. Man kann den Schluss ziehen, dass der Transport von Protonen von der Membran zu den aktiven Spezies in der Kathodenkatalysatorschicht in diesem MEA-System entscheidend ist, da die hohe Ionomer-Konzentration in der Nähe der Membran die Gesamtleistung deutlich verbessert, während die homogene Schicht und die Schicht mit niedrigem Ionomergehalt in der Nähe der Membran eine geringe Leistung aufweisen. Interessanterweise verbessern Risse in der Katalysatorschicht die Leistung, was möglicherweise auf eine bessere Zugänglichkeit der Reaktantengase zum aktiven Katalysatormaterial zurückzuführen ist.

Skalierung

Um die Flexibilität des Druckprozesses zu demonstrieren, wurden zwei Designs in Betracht gezogen: a) mehrere gleichzeitig gedruckte Elektroden (s. Abbildung 21, A) und b) eine große Elektrodenfläche von 20 cm x 20 cm (s. Abbildung 21, B). Für das erste Experiment wurde die KID18-Katalysator-Tinte auf eine FC-810-RFS-

Membran gedruckt (diese Materialkombination zeigte die höchste elektrochemische Leistung). Da für die große Elektrode von 20 cm x 20 cm kein elektrochemischer Test geplant war, wurde auf die FS-960-RF-Membran gedruckt.

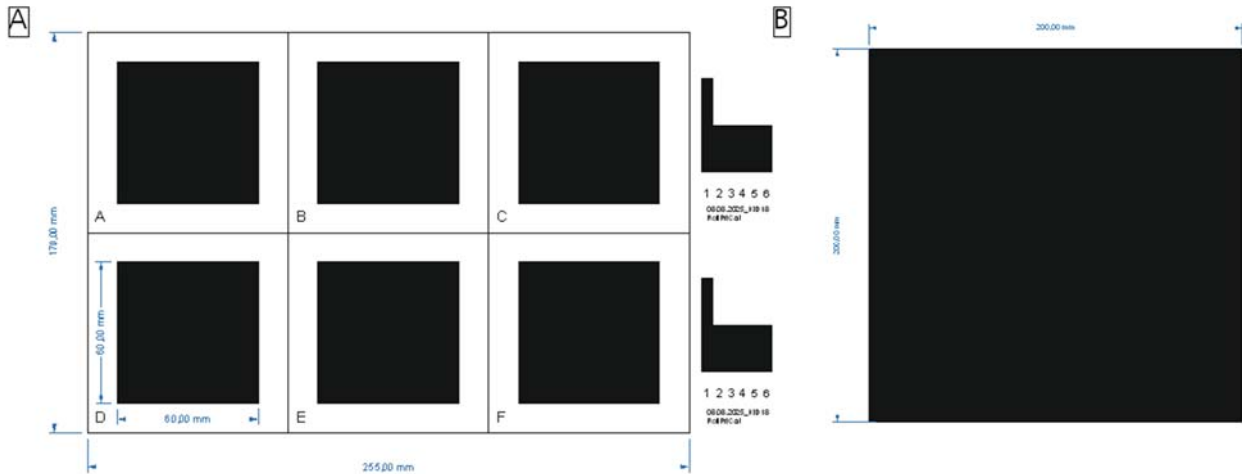


Abbildung 21: Digitale Dateien zum Drucken. A) mehrere Elektroden (60 mm x 60 mm, 6 Stück); B) große Katalysatorfläche 200 mm x 200 mm.

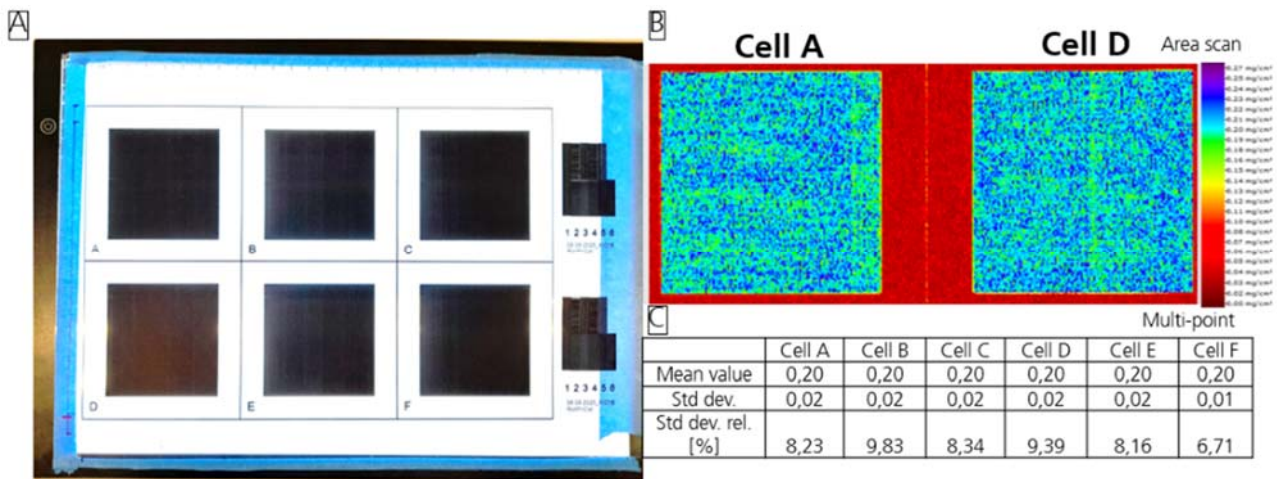


Abbildung 22: A) Sechs gedruckte Elektroden 60 mm x 60 mm auf FC-810-RFS-Membran (700 dpi x 5 Schichten) in Transmissionslicht, B) µXRF Pt-Verteilungen (Auflösung des µXRF-Scans 250 µm, Binning 2), C) Mehrpunkt-Messung der Pt-Beladung in mg/cm² (100 Punkte für jede Zelle), erhalten durch µXRF. Tinte KID18. CCMs N85 A-F.

Sechs gedruckte Zellen mit den Abmessungen 60 mm x 60 mm (s. Abbildung 22, A) wurden mittels µXRF in zwei Modi gescannt: Flächenscan (s. Abbildung 22, B) und Mehrpunkt („multi-point“) (s. Abbildung 22, C). Der Flächenscan vermittelt einen Eindruck von der Pt-Verteilung und der Positionierung der maximalen Pt-Werte. Die obere Skala der Pt-Flächenverteilung zeigt die für jeden Bereich ermittelten Maximalwerte. Insbesondere die Zellen A und D mit einer durchschnittlichen Pt-Beladung von 0,20 mg_{Pt}/cm² weisen einen Peak von 0,27 mg_{Pt}/cm² auf (s. Abbildung 22, B), der auf die detektierten Pt-Bereiche mit den höchsten Werten, vermutlich Agglomerate, zurückzuführen ist. Laut der Mehrpunkt-Messmethode (basierend auf 100 Punkten pro Zelle) stimmt die Pt-Beladung aller Zellen gut überein und beträgt 0,20 mg_{Pt}/cm². Die relative Abweichung innerhalb der einzelnen Zellen beträgt weniger als 10 % (Abbildung 22, C). Die Schwankungen der elektrochemischen Leistung der einzelnen Zellen untereinander sind gering, was für eine gute Reproduzierbarkeit des Druckprozesses spricht.

Wie in Abbildung 23 dargestellt, zeichnen sich die Elektroden durch eine beachtliche elektrochemische Leistungsfähigkeit aus, und erreichen bei einer Zellspannung von 0,6 V Stromdichten von ca. 2,8 A/cm² unter den Messbedingungen Pol 1 (RH = 70 %) und 2,4 A/cm² bei Pol 3 (RH = 0 %). Die Leistungsdaten der hergestellten CCMs liegen damit in der Größenordnung von Industriestandards, wie z. B. der kommerziellen CCM von Gore Inc.

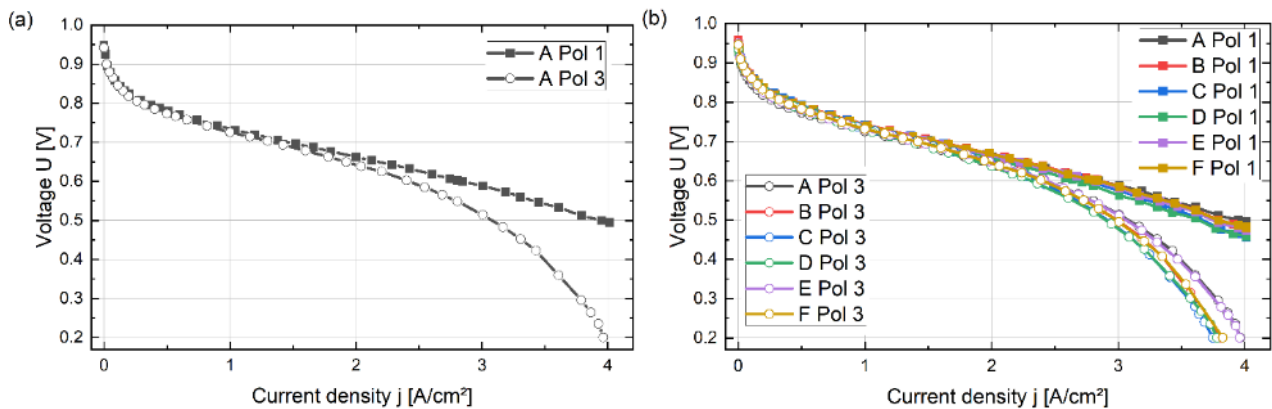


Abbildung 23: Polarisationskennlinien der im skalierten Druckprozess hergestellten sechs CCMs (s. Abbildung 22) (Pol 1: RH = 70 %, Pol 3: RH = 0 %). Kathode Pt Beladung 0,2 mg/cm². (a) Probe N85 A, (b) Proben N85 A bis F

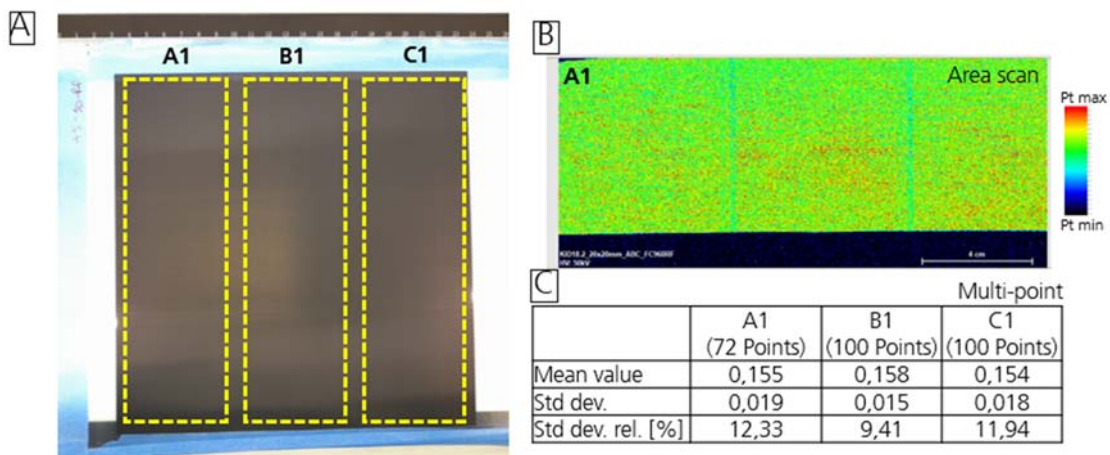


Abbildung 24: A) Inkjet-gedruckter Katalysator-Bereich 20 cm x 20 cm auf FS-960-RF-Membran, B) µXRF Pt-Flächenverteilungen, erhalten durch Flächenmessung (nicht quantifiziert), C) Multi-point Messungen der Pt-Beladung in mg/cm² für drei Bereiche. Tinte KID18.

Die gedruckte Katalysatorfläche (20 cm x 20 cm) wurde in drei Abschnitte unterteilt: A1, B1 und C1 (s. Abbildung 24, A), passend zur möglichen Probengröße im µXRF-Messgerät. Ein Beispiel für die Pt-Verteilung für Abschnitt A1 ist in Abbildung 24, B dargestellt. Mehrpunktmessungen jedes Abschnitts bestätigen eine gute Konstanz der Pt-Beladung, wobei die relative Abweichung innerhalb eines Abschnitts geringer als 12,5 % ausfällt.

AP 2.4 R2R-Bahnlauf

Um die CCM-Fertigung im R2R-Verfahren zu demonstrieren, wurde am ENAS eine entsprechende Anlage in Betrieb genommen (s. Abbildung 25). Das Inkjet-Modul Nr. 3 (Abbildung 25, Mitte) ist mit 16 Sapphire QS 80-Druckköpfen ausgestattet. Derselbe Druckkopf wurde auch im S2S-Prozess verwendet. Die Druckköpfe werden von zwei Tintentanks versorgt, die gleichzeitig vom Haupttank (ca. 1 l) gespeist werden. Aus Kostengrün-

den kann nur ein Tank befüllt werden, was ca. 200 ml Tinte erfordert (+ zusätzliches Volumen für die Schläuche zwischen Tintentank und Druckköpfen und die Initialisierung der Druckköpfe mit Tinte). Bis Ende 2024 war die R2R-Maschine mit grafischer Tinte und PET-Substrat betrieben worden. Im S2S-Prozess wurden Membranen zusammen mit einer originalen Stützfolie (PET für Nafion™ 212-Membran) zur Quellminimierung verwendet.



Abbildung 25: Modulares R2R-System am Fraunhofer ENAS, gespeist mit Rollenpapier.

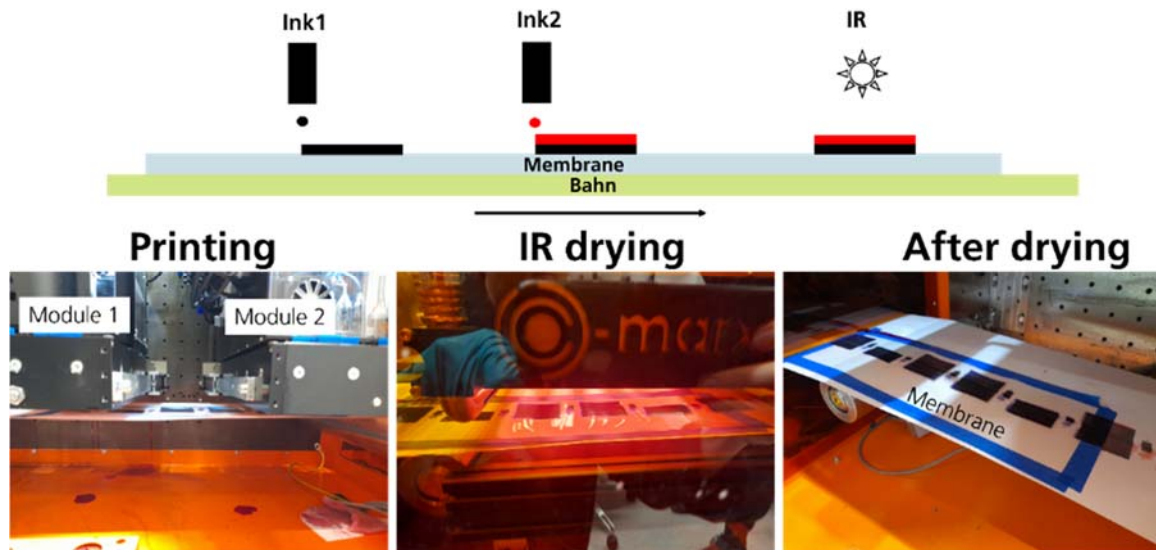


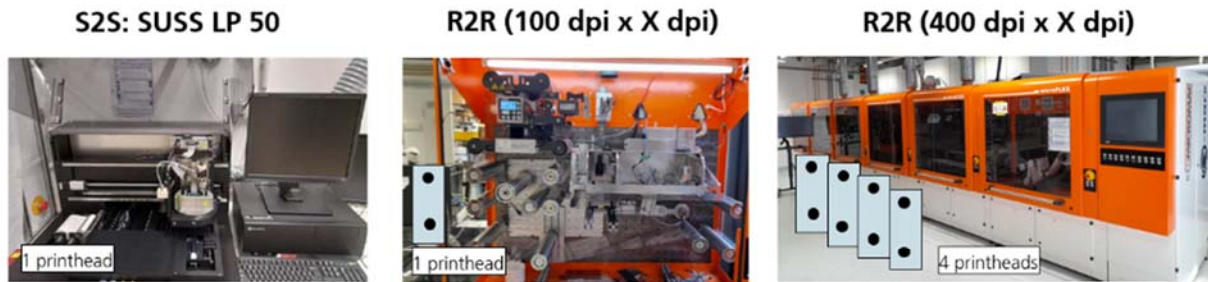
Abbildung 26: Modulares R2R-System am Fraunhofer ENAS. Inkjet-Druck auf FS-960-RF Membran, Nass-in-Nass, mit zwei verschiedenen Tinten.

Aufgrund von Komplikationen mit dem Inkjet-Modul Nr. 3 (Sapphire QS 80-Druckkopf) wurden die Arbeiten mit dem 1. und 2. Modul fortgesetzt, die mit Seiko-Druckköpfen (360 dpi native Auflösung) ausgestattet waren. Die Implementierung des Seiko-Druckkopfs erfordert zusätzliche Kompatibilitätstests mit Komponenten der im Projekt entwickelten Tinten (KD, ID, KID) und möglicherweise eine Neugestaltung der Tintenformulierungen. Insbesondere n-Propanol muss als nicht mit dem Druckkopf kompatibel angenommen werden. Aus Zeitgründen wurde das Prinzip des Nass-in-Nass-Druckens zweier Tinten zunächst mit Kohlenstoff-Ionomer und grafischer Tinte demonstriert. Die Tinten wurden nacheinander direkt auf die Membran aufgetragen und mit Infrarotlicht getrocknet (s. Abbildung 26).

Die weiteren Experimente wurden mit einer vereinfachten Version der R2R-Maschine fortgesetzt, die mit einer beweglichen Substratbahn und einem Sapphire QS 80 ausgestattet war. Zusätzlich wurde der Übergang von S2S zu R2R im PiXDRO LP50 demonstriert, das im „1-path“-Modus unter ähnlichen Bedingungen wie R2R betrieben wurde.

AP 2.5 Inkjet-Druckprozess R2R

Bei Fraunhofer ENAS wurden zwei Maschinen verwendet: eine wurde für Forschungszwecke gebaute und mit einem Sapphire QS-80 Druckkopf ausgestattet und die zweite Maschine ist für den realen industriellen Druck geeignet (Modul 3 hat eine maximale Druckbreite von 4 x 64,77 mm, eine Auflösung von 400 dpi quer zur Druckrichtung). Die Hauptunterschiede zwischen dem zuvor gezeigten und optimierten Mehrschicht-S2S-Prozess und dem R2R-Prozess sind in Abbildung 27 gezeigt. Tabelle 2 fasst die Eigenschaften der im R2R-Druck verwendeten Katalysator-Tinten zusammen.



Optimierte Bedingungen für den Druck auf Membranen

- Mehrschichtabscheidung (350-700 dpi, 5 – 15 Schichten, typische Frequenz < 1 kHz)
- Aufheizen des Drucktisches (bis 60 °C)
- Guter Kontakt der Membran mit dem Drucktisch (Vacuum)

Druckbedingungen auf R2R

- „1-path“ druck (Bahn bewegte sich in eine Richtung)
- Das Substrat wird nicht erhitzt und es wird kein Vacuum verwendet
- Druck Auflösung begrenzt in quer zu Druck Richtung (100 dpi für 1 Druckköpf und 400 dpi für 4 Druckköpfe)
- Druckfrequenz bis 20 kHz (Druckkopfgrenze), um eine Hochgeschwindigkeitsproduktion zu gewährleisten

Abbildung 27: Übergang vom S2S- zum R2R-Prozess.

Tabelle 2: Katalysator-Tinten im „1-Path“

Tinte	KID09	KID17	KID18
Katalysator	Heraeus HS, 40% Pt/C _{HS}		
Ionomer	Nafion D-521, 5 Gew.% in Wasser/N-Propanol (50:50)		
I/C	0,93 (grav)		
Lösemittel	Wasser : n-Propanol		
Additive (EG)	5 %	15 %	15 %
Feststoffgehalt (Katalysator + Ionomer)	2 Gew.%	2 Gew.%	4 Gew.%
Kinematische Viskosität	6,678 mm ² /s	6,763 mm ² /s	18,11 mm ² /s
Dichte	0,898 g/cm ³	0,912 g/cm ³	0,920 g/cm ³
Statische Oberflächenspannung*	24,2 mN/m (23,1 °C)	24,9 mN/m (23,2 °C)	26,3 mN/m (23,5 °C)
Dynamische Oberflächenspannung*	28,7 mN/m (22,8 °C)	28,7 mN/m (23,2 °C)	35,1 mN/m (23,1 °C)
Leitfähigkeit*	134,2 μS/cm ²	114,8 μS/cm ²	339 μS/cm ²
pH-Wert*	2,33	2,54	2,08

* - getestet von Octopus Fluids GmbH & Co.KG

Die Proben wurden im LumiSizer vermessen, um das Sedimentationsverhalten und die qualitative Partikelgrößenverteilung zu ermitteln. Nachstehend sind die Ergebnisse dargestellt (s. Abbildung 28 und Abbildung 29).

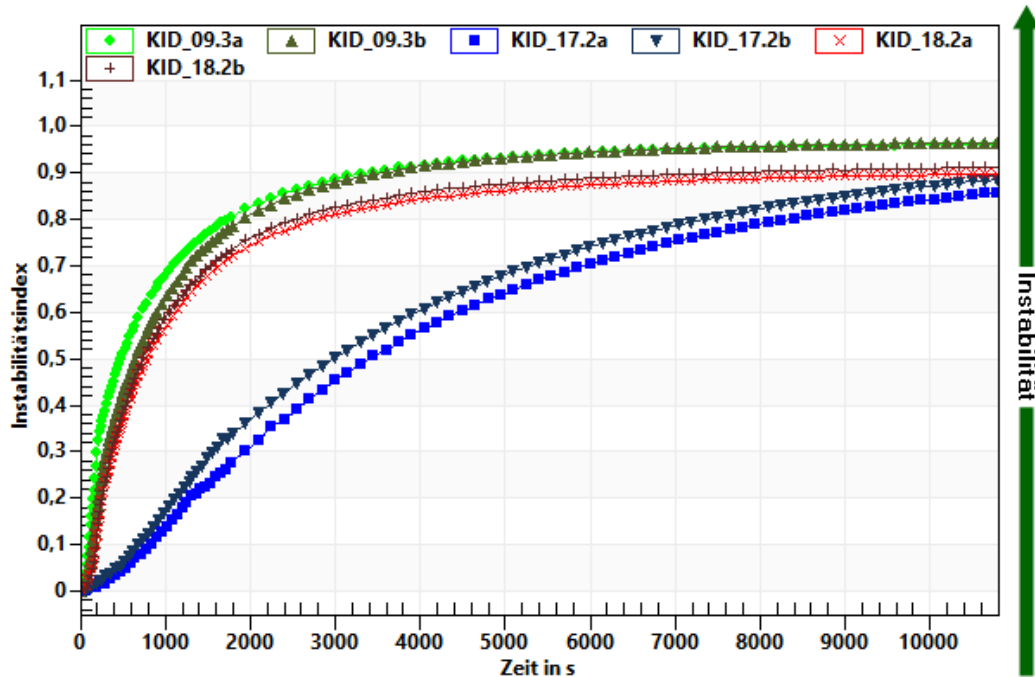


Abbildung 28. Instabilitätsindices der Proben KID09, KID17 und KID18 in Abhängigkeit der Messzeit. Je höher der Anstieg am Beginn der Messung, desto instabiler ist die Tinte.

Der Instabilitätsindex gibt die Sinkgeschwindigkeit der Partikel in Abhängigkeit der Messzeit an. Je höher der Instabilitätsindex, desto schneller sinken die Partikel während der Zentrifugation zum Küvettenboden. Aus Abbildung 28 ist zu entnehmen, dass die Probe 17.2 mit 15 % EG den niedrigsten Anstieg des Instabilitätsindex aufweist und damit über einen längeren Zeitraum stabil ist. Probe 18.2 mit dem höchsten Feststoffgehalt sowie die Probe 09.3 haben ein vergleichbares Sedimentationsverhalten. Die Partikel-Sinkgeschwindigkeit ist hier im Vergleich zur Probe 17.2 deutlich größer. Das heißt, die Proben haben eine deutlich geringere Tintenstabilität. Bei Probe 18.2 ist dabei der höhere Feststoffgehalt ausschlaggebend, bei Probe 09.3 der deutlich geringere Anteil an hochsiedendem Lösemittel (EG 5 %).

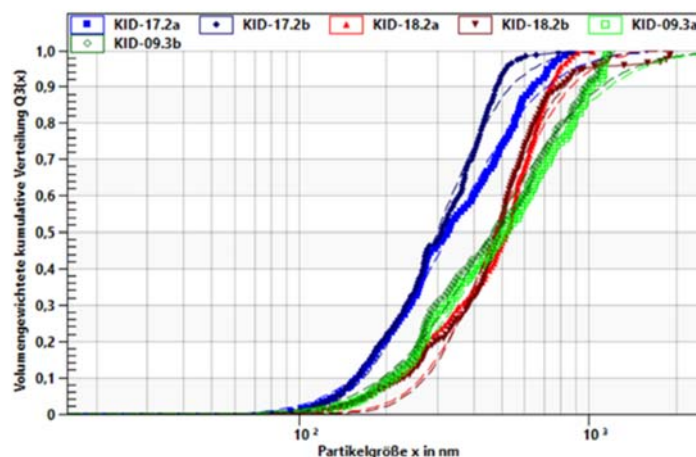


Abbildung 29. Qualitative Partikelgrößenverteilung der Proben KID09, KID17 und KID18. Die Tinte KID 17 hat demnach die kleineren Partikel im Vergleich zu den Tinten KID09 und KID18.

Mit Hilfe der LumiSizer-Messungen konnte zusätzlich die Partikelgrößenverteilung in der Tinte qualitativ ermittelt werden. Im Ergebnis entsteht eine Summenkurve in Abhängigkeit der Partikelgröße. Je kleiner die Partikel, desto weiter ist die Summenkurve nach links verschoben. Demnach weist die Tinte 17.2 mit 15 % EG die kleinsten Partikel auf, was auf eine gute Dispergierung der Katalysatorpartikel durch das hochsiedende Lösemittel hinweist. Das repräsentiert auch der geringere Anstieg des Instabilitätsindex (siehe Abbildung 28). Probe 09.3 hat sowohl kleinere Partikel, aber auch einen höheren Anteil an größeren Partikeln als Probe 18.2. Zusammengefasst geben die LumiSizer-Messungen einen guten Aufschluss auf die Partikeldispergierung in den Tinten in Abhängigkeit der Lösemittelzusammensetzung und der Feststoffkonzentration.

R2R (100 dpi x X dpi)

Die Druckmaschine besteht aus einem statischen Druckkopf und einer sich in einer geschlossenen, bewegten PET-Bahn (s. Abbildung 30). Auf der Bahn war eine Nafion™ 212 Membran befestigt. Da die native Auflösung des Druckkopfs (100 dpi) fest ist, wurde die übertragene Tintenmenge durch die Auflösung des Drucks parallel zur Druckrichtung bestimmt: $X = 1.600 - 12.800$ dpi. Die Fläche der gedruckten Katalysator-Schicht betrug 60 mm (quer zur Materialbahnbewegung) x 30 mm (parallel zur Materialbahnbewegung). Das Substrat wurde nicht erhitzt. Die gedruckten Schichten wurden bei Raumtemperatur belassen, um die Umverteilung der Tinte zu verhindern, und anschließend in einem Ofen bei 90 °C getrocknet. Entsprechende Fotos, μ XRF-Flächen- und Mikroskop-Aufnahmen sind in Abbildung 31 für die Tinte KID17 und Abbildung 33 für die Tinte KID18 dargestellt.

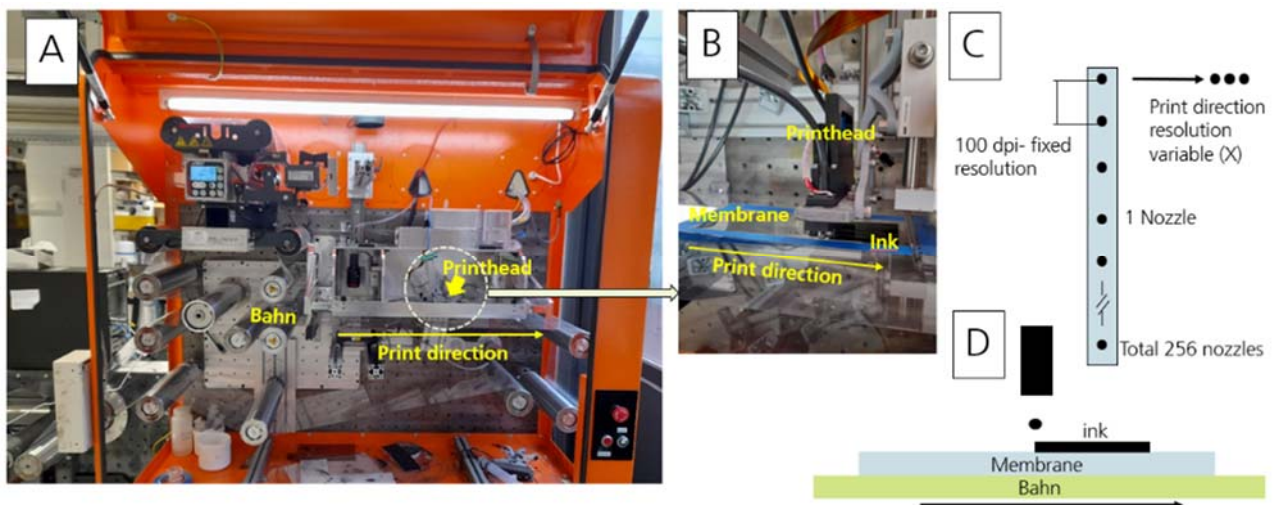


Abbildung 30: A) R2R-Modul mit einem Inkjet-Druckkopf, B) Inkjet-Druckkopf („Printhead“), C) Schema der Düsenplatte des Druckkopfs, D) Schema des Druckvorgangs.

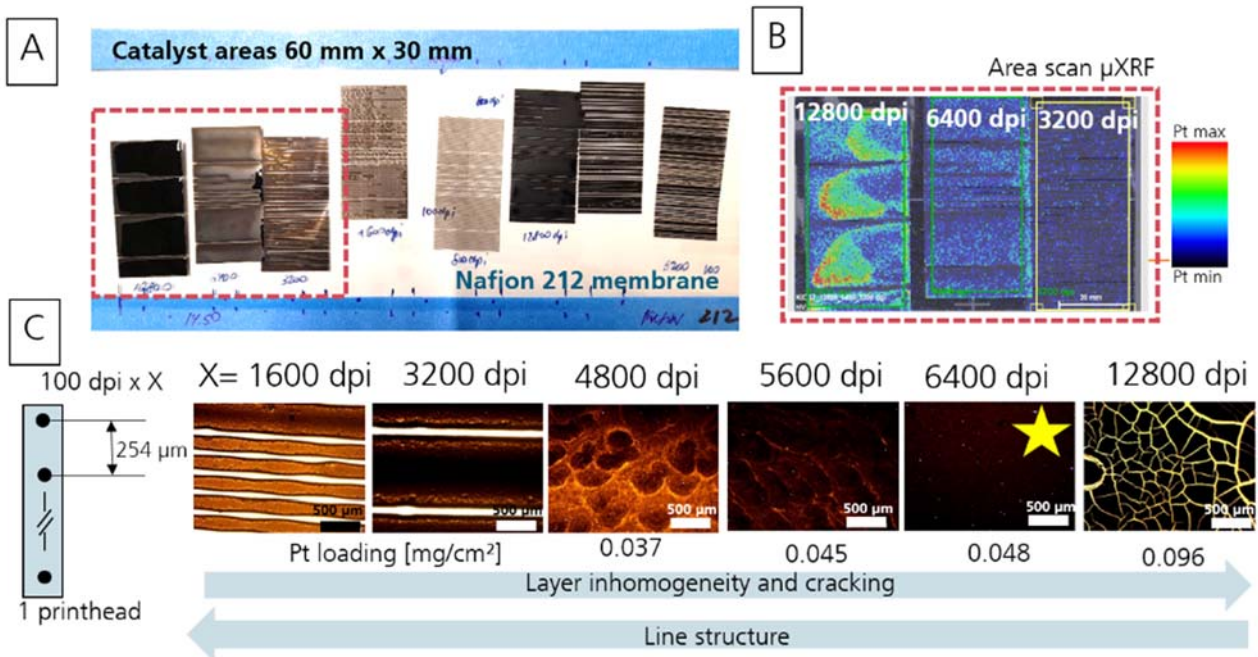


Abbildung 31: Katalysator-Tinte KID17. A) Katalysatorschichten 60 mm x 30 mm, gedruckt auf Nafion™ 212 Membran (100 dpi x X dpi) und μ XRF Pt-Verteilung ausgewählter Katalysatorschichten, B) dazugehörige mikroskopische Aufnahmen. C) Druckauflösung quer zur Druckrichtung 100 dpi. Druckgeschwindigkeit 20,3 mm/s.

Bei der Tinte KID17 und einer Druckauflösung von $X < 4.800$ dpi sind die Katalysatorschichten nicht geschlossen (s. Abbildung 31, C). Die Pt-Beladung der Schichten ist gering ($< 0,037 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$). Eine Erhöhung der Auflösung auf 5.600 dpi führte zu einer Verbesserung der Membranbedeckung. Eine weitere Erhöhung der Auflösung auf 12.800 dpi führte zu einer Erhöhung der Pt-Beladung auf $0,096 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ und auch zum Verlaufen der Tinte auf der Membran. Dies ist auf der μ XRF Pt-Flächenverteilung für 12.800 dpi (s. Abbildung 31, B) gut zu sehen. Ebenfalls tritt in den Katalysatorschichten nach dem Trocknen Rissbildung auf (s. Abbildung 31, C). Mit 6.400 dpi gedruckte Katalysator-Schichten scheinen ein Optimum zwischen Linienstruktur und Schicht-homogenität darzustellen.

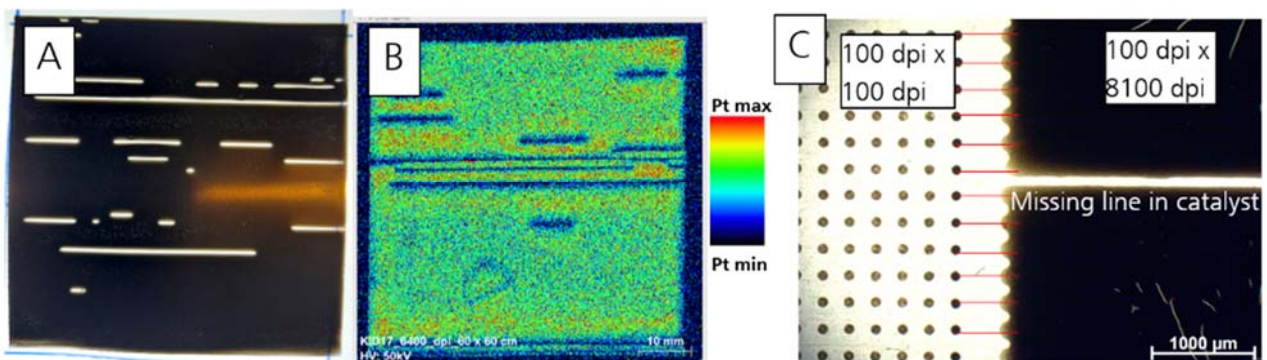


Abbildung 32: Katalysator-Tinte KID17. A) Katalysatorschichten 60 mm x 60 mm, gedruckt auf Nafion 212 Membran 100 dpi x 6400 dpi (CCM N84A-B), B) entsprechende Pt-Flächenverteilung, C) fehlende Linien in der Katalysator-Schicht (Grenze zwischen 100 dpi und 8100 dpi Druck). Druckgeschwindigkeit 20,3 mm/s.

Für den elektrochemischen Test wurden zwei Elektroden (60 mm x 60 mm) mit einer Pt-Beladung von $\sim 0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ gedruckt (s. Abbildung 32 und Abbildung 33). Es erwies sich als schwierig, Fehlbereiche in Druckrichtung vollständig zu vermeiden. Der Vergleich der beiden nahegelegenen bedruckten Bereiche mit

niedriger und hoher Auflösung (s. Abbildung 32, C) zeigt, dass die Linien nicht unbedingt von den fehlenden Düsen herrühren, sondern höchstwahrscheinlich durch die Wechselwirkung der nassen Tintenspuren untereinander und zwischen Tinte und Membran entstehen. In Abbildung 34 sind die Polarisationskurven der mittels 1-path R2R Druck hergestellten CCMs abgebildet.

Die zweite Tinte, KID18, mit dem doppelten Feststoffgehalt wurde getestet, um die Pt-Beladung im „1-Path“-Druck zu erhöhen, und um die auf die Membran übertragene Menge von Lösemittel zu reduzieren. Als Ergebnis erreichte die Pt-Beladung der Katalysatorschichten bei 6.400 dpi bereits $0,09 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Die Anzahl nicht gedruckter Linien nahm jedoch zu und trat auch bei 6.400 dpi auf. Die Risse können auf die begrenzte Ausbreitungsfähigkeit der Tinte KID18 im Vergleich zur niedriger konzentrierten Tinte KID17 zurückzuführen sein. Hoch beladene Katalysatorschichten (9.600 dpi) waren geschlossen, neigten jedoch zur Rissbildung. Es konnte kein Optimum zwischen Linienstruktur und Rissbildung gefunden werden. Bei der höchsten getesteten Auflösung (12.800 dpi) zeigen μXRF Pt Flächenscans einen positiven Effekt der konzentrierteren KID18-Tinte auf die Pt-Verteilung im Vergleich zu KID17 (s. Abbildung 33, A ggü. Abbildung 31, B).

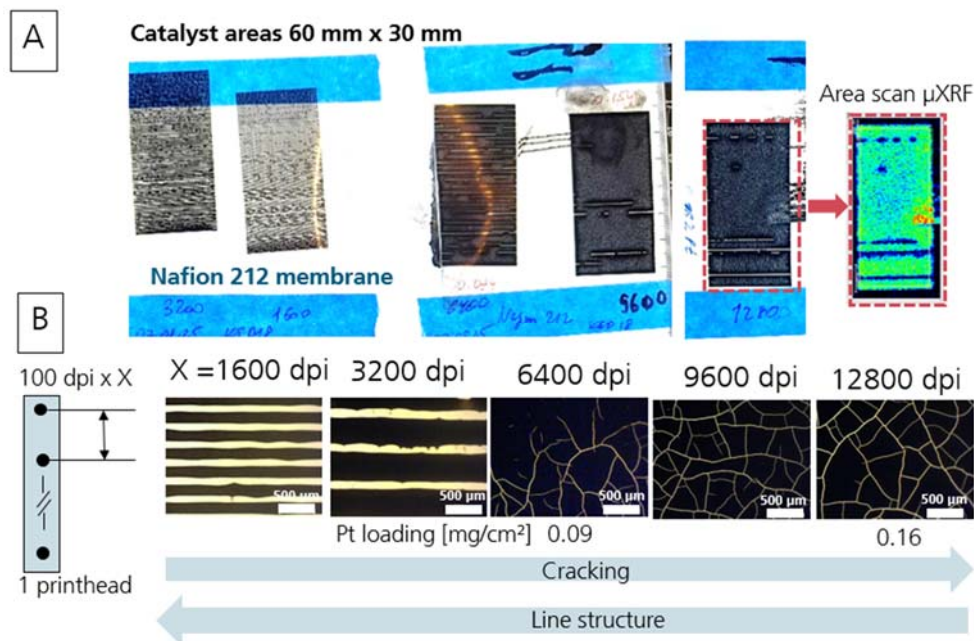


Abbildung 33: Katalysator-Tinte KID18. A) Katalysatorschichten 60 mm x 30 mm, gedruckt auf Nafion™ 212 Membran und μXRF Pt-Flächenverteilung der Katalysatorschicht, B) dazugehörige mikroskopische Aufnahmen von Katalysatorschichten. Druckauflösung quer zur Druckrichtung: 100 dpi. Druckgeschwindigkeit 20,3 mm/s.

In Abbildung 34 sind die Polarisationskurven der mittels 1-path R2R Druck hergestellten CCMs abgebildet.

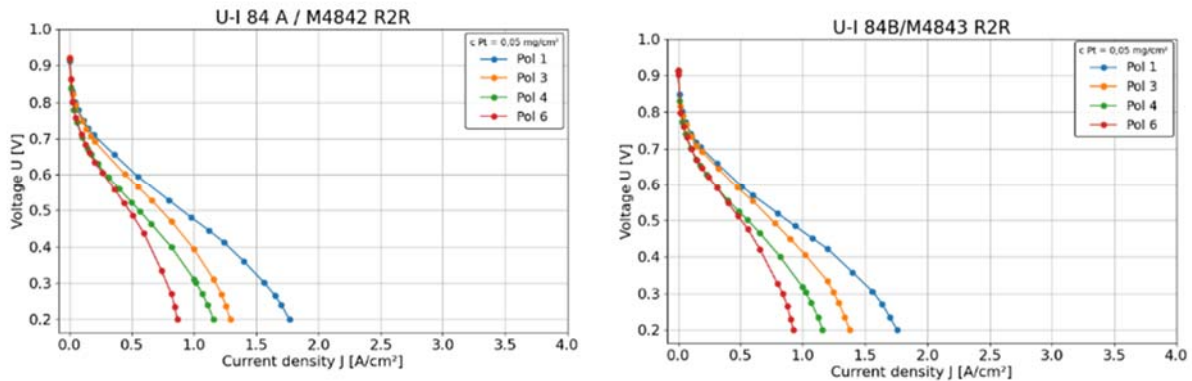


Abbildung 34: Polarisationskurven unter den Bedingungen von Pol 1 bis Pol 6 der Proben 84A und 84 B einschließlich AST. Kathode Pt Beladung 0,05 mg_{Pt}/cm².

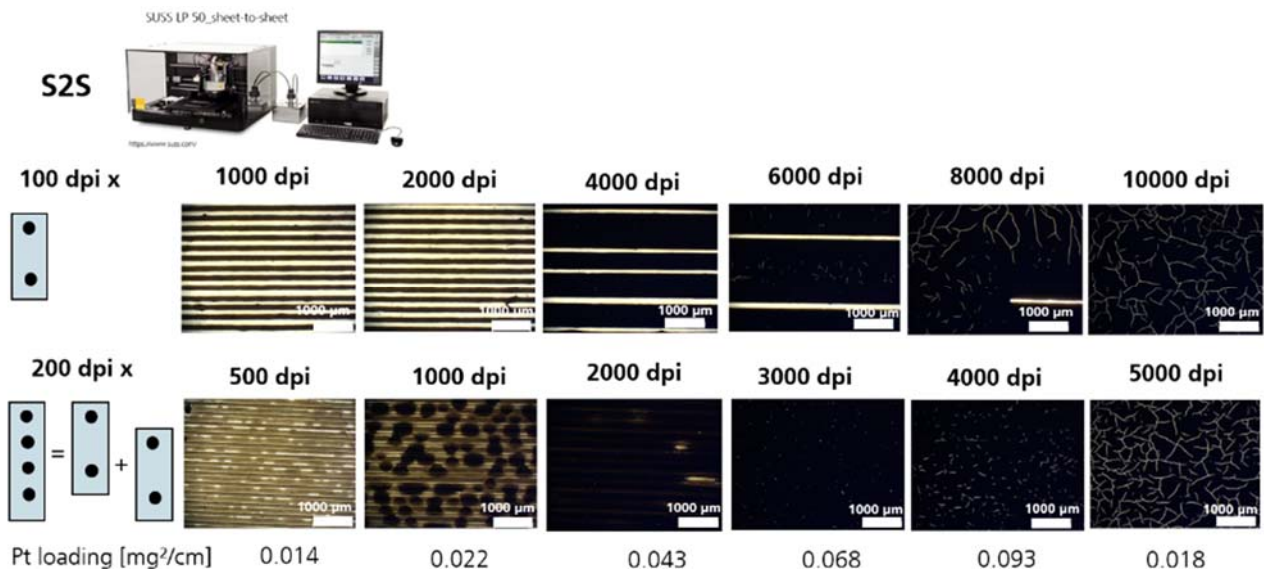


Abbildung 35: Katalysatorschichten 30 mm x 30 mm im S2S-Modus mit 100 dpi (1 Druckkopf) und 200 dpi auf FS-960-RF-Membran gedruckt. Auflösungen in Druckrichtung variieren. Tinte: KID18. Druckgeschwindigkeit 20,3 mm/s.

Linienstrukturen in den Katalysator-Schichten können durch eine Erhöhung der Druckauflösung senkrecht zur Druckrichtung von 100 dpi auf 200 dpi durch Montage eines zweiten Inkjet-Druckkopfs im R2R-Modul gemildert werden. Der Effekt der erhöhten Auflösung wurde im PiXDRO LP 50 getestet. Die Katalysator-Schichten wurden mit einer Auflösung von 100 dpi bzw. 200 dpi senkrecht zur Druckrichtung getestet (s. Abbildung 35). Beispielsweise zeigen Katalysatorschichten, die mit 200 dpi x 3.000 dpi (0,068 mg_{Pt}/cm²) oder 200 dpi x 4.000 dpi (0,093 mg_{Pt}/cm²) gedruckt wurden, eine geschlossene Katalysator-Schicht ohne massive Risse auf, verglichen mit 100 dpi x 6.000 dpi oder 100 dpi x 8.000 dpi und ähnlicher Pt-Beladung.

Übertragung auf R2R 400 dpi x X dpi (Test im S2S-Modus)

Die Umstellung von einem optimierten S2S-Prozess auf einen R2R-Prozess erfordert bei dieser Änderung auch den Druckprozess zu modifizieren: anstatt die Elektrode durch zahlreiche Einzeldrucke herzustellen sollte die gesamte Materialmenge in einem Durchgang („Ein-Druck“ / „1-path“) aufgetragen werden. Diese

Veränderung führte zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Platins und zur Bildung von Rissen in der Katalysatorschicht. Darüber hinaus kann es bei der Ein-Druck-Technik aufgrund des geringen Feststoffgehalts der katalytischen Tinte in Kombination mit einer begrenzten Druckfrequenz und Auflösung zu einer unzureichenden Platinbeladung kommen. Ausgehend von der in AP 2.1 optimierten Tinte auf Basis von Heraeus 40 % Pt/C_{HS} und Nafion™ D-521 (KID09) wurden die Parameter 1,2-EG Anteil und Feststoffgehalt variiert (s. Tabelle 2).

Die erhaltenen KID-Tinten mit 5–15 % EG, 2 Gew.-% und 4 Gew.-% Feststoffanteil (Katalysator + Ionomer) wurden im „1-path“ (S2S) getestet. Die Druckauflösung quer zur Druckrichtung war auf 400 dpi begrenzt (dies entspricht vier installierten und zueinander versetzten Druckköpfen mit einer nativen Auflösung von je 100 dpi). Die Auflösung parallel zur Druckrichtung variierte zwischen 2.300 und 4.600 dpi. Die Inkjet-Tropfen-ausstoß-Frequenz variierte zwischen 1 kHz und 20 kHz.

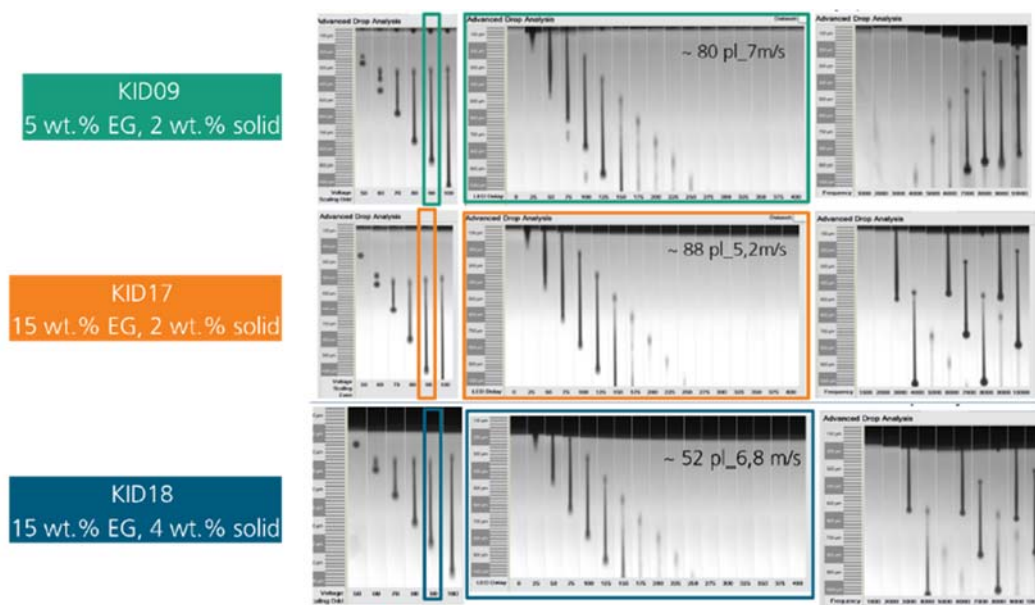


Abbildung 36: KID17, KID18 in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (60 – 100 V) und Frequenz (1 – 10 kHz). Das mittlere Bild zeigt die Tropfenentwicklung bei 1-Puls-Waveform und 90 V Spannung.

Abbildung 36 zeigt die Tropfenbildung der getesteten Katalysator-Tinten. Das Tropfenvolumen war erwartungsgemäß stark von der angelegten Spannung abhängig (dargestellt sind 60-100 V). Entsprechend variierte auch die Pt-Beladung der gedruckten Proben (s. Abbildung 41). Die Katalysator-Tinten KID09 und KID17 (beide mit gleichem Feststoffgehalt) erzeugten Tropfen mit ähnlichem Tropfenvolumen: 80 pL und 88 pL (1-Puls-Waveform, 90 V). Die Katalysator-Tinte KID18 mit doppeltem Feststoffgehalt hatte ein geringeres Tropfenvolumen von 52 pL unter den gleichen Bedingungen. Alle drei Katalysator-Tinten waren für das Ausstoßen bei hohen Druckgeschwindigkeiten geeignet (Abbildung 36 zeigt bis zu 10 kHz, zum Drucken wurden bis zu 20 kHz verwendet).

Katalysatorschichten von 20 mm x 20 mm wurden auf Nafion™ 212 Membran mit unterschiedlicher Druckkopfgeschwindigkeit/Frequenz im „1-path“-Modus (400 dpi x 4.600 dpi) und auf einem auf 60 °C vorgeheizten Drucktisch sowie ohne Heizung bei Raumtemperatur gedruckt. Nach dem Drucken verblieben die Membranen auf dem Drucktisch bis sich der Tintenfluss stabilisiert hatte. Sie wurden anschließend zur endgültigen Trocknung in einen 80 °C heißen Ofen gegeben. Fotos der gedruckten Schichten sind in Abbildung 37 dargestellt. Mikroskopische Aufnahmen ausgewählter Katalysatorschichten sind in Abbildung 38 dargestellt.

In allen Fällen bildeten sich unter den oben genannten Bedingungen Risse in den Katalysatorschichten. Das Erwärmen der Membran (60 °C Drucktisch) während des S2S „1-path“ Drucks führte zu einer Rissverstärkung (s. Abbildung 37). Insbesondere bei KID09 mit niedrigem EG-Gehalt bildeten sich beim Vorheizen des Drucktisches breite Risse, die später zur Ausdünnung der Membran und deren Bruch führten. Katalysator-Schichten mit KID09 wiesen zudem die schlechteste Pt-Verteilung auf (höhere Konzentration in der Mitte und niedrige am Rand der Katalysator-Fläche).

Die Erhöhung der EG-Menge von 5 % auf 15 % führte zu einer verbesserten Homogenität der Pt-Verteilung, konnte die Rissbildung aber nicht verhindern. Ein zusätzlicher EG-Anteil (KID18 + 10 %) führte zu einer minimalen Verbesserung in niedrig beladenen Katalysator-Schichten, jedoch nicht zu einer signifikanten Verbesserung in höher beladenen Bereichen (s. Abbildung 39). Darüber hinaus werden die geringen Vorteile der Rissminimierung bei zusätzlichen 10 % EG durch die viel längere Trocknungszeit vernachlässigt.

Es wurden Unterschiede in der Pt-Beladung in Abhängigkeit von der Druckgeschwindigkeit (bzw. der Inkjet-Frequenz) und der Temperatur des Drucktisches festgestellt (s. Abbildung 40). Die Erwärmung des Drucktisches führte in den meisten Fällen zu einer leichten Erhöhung der Pt-Beladung. Eine Erhöhung der Druckgeschwindigkeit/Frequenz führte zunächst zu einer Erhöhung der Pt-Beladung, dann zu einer Verringerung. Dies sollte durch eine Änderung der Druckgeschwindigkeit in der realen Produktion berücksichtigt werden.

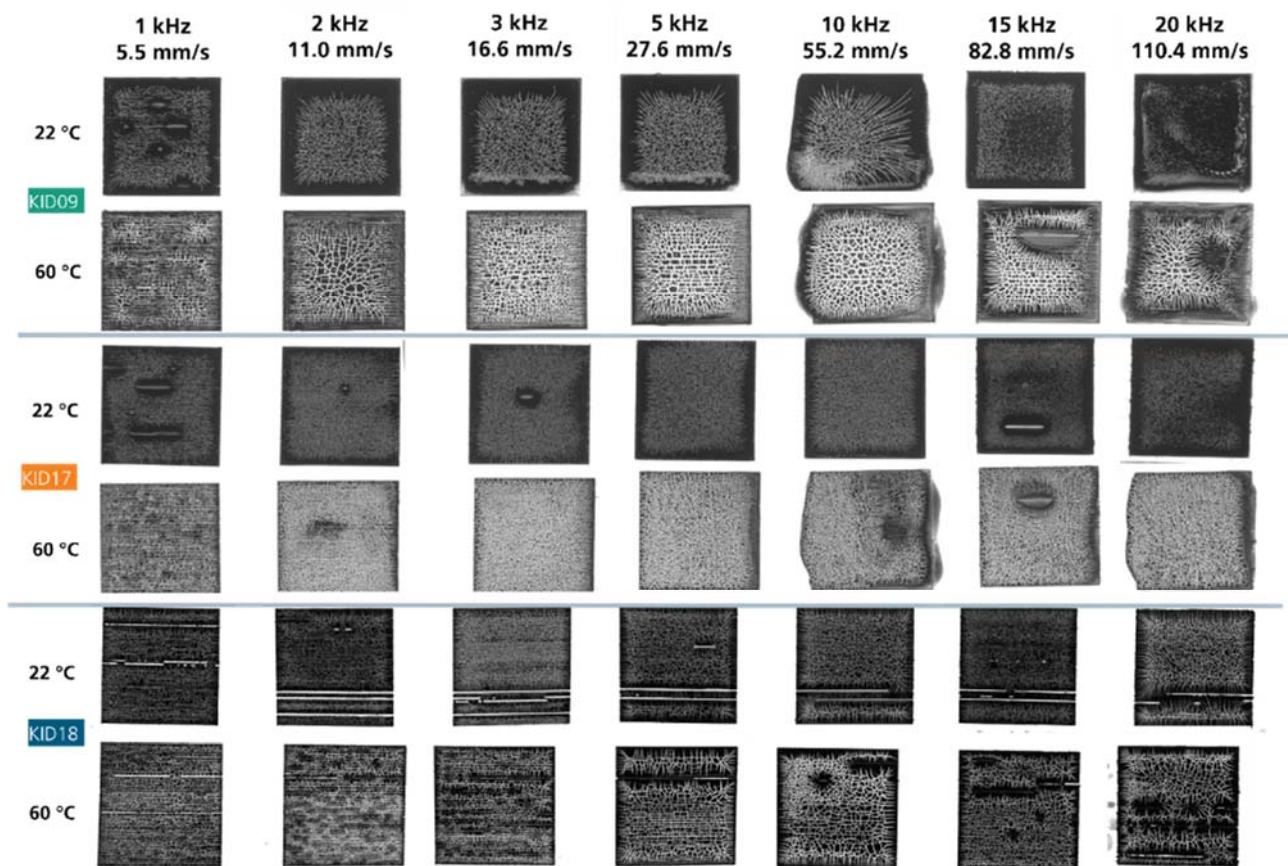


Abbildung 37: Abbildungen der Katalysatorschicht, gedruckt auf einer Nafion™ 212-Membran im „1-path“ (S2S), in Abhängigkeit von Frequenz, Tinte und Temperaturbedingungen. Die Inline-Bilder zeigen Fotos des Katalysators im Format 20 mm x 20 mm mit Transmissions-Beleuchtung. Auflösung quer zur Druckrichtung 400 dpi x 4.600 dpi.

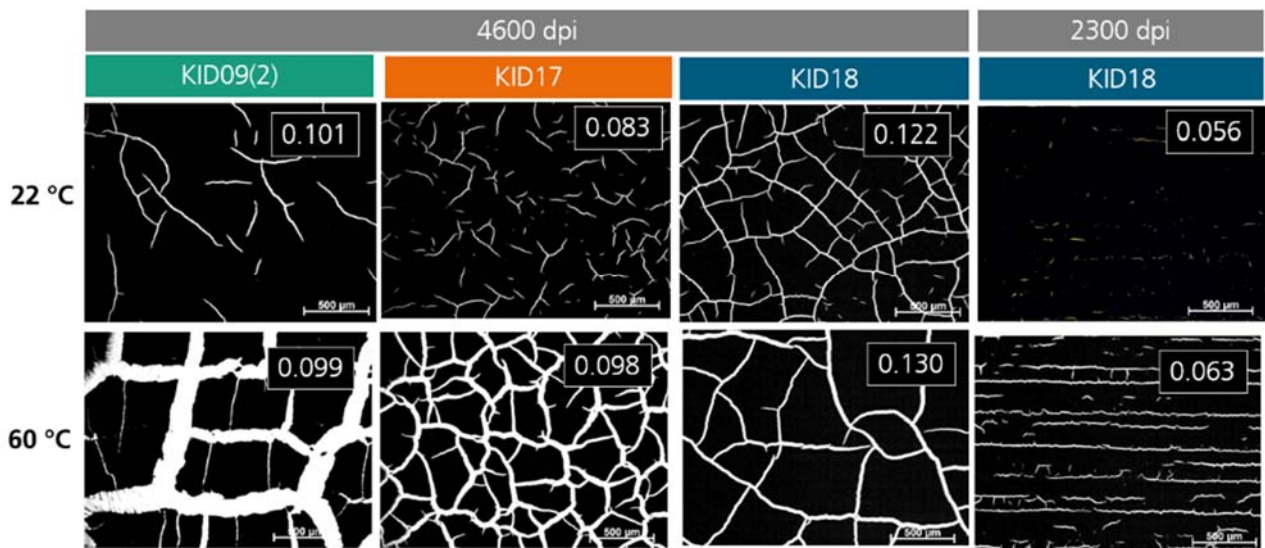


Abbildung 38: Mikroskop-Aufnahmen der Katalysator-Schicht, gedruckt auf einer Nafion™212-Membran im „1-path“ (S2S), in Abhängigkeit von Druckauflösung, Feststoffgehalt der Tinte, 1,2-EG-Menge und Temperaturbedingungen. Die Zahl gibt die jeweilige Pt-Beladung in $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ an. Inkjet-Frequenz = 15 kHz, 1-Puls-Waveform, Auflösung quer zur Druckrichtung 400 dpi. Temperatur des Drucktisches 22 °C oder 60 °C

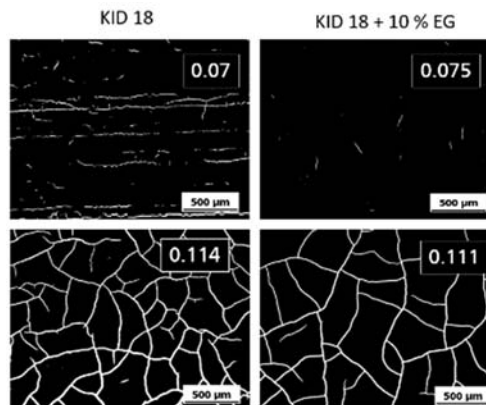


Abbildung 39: Bilder von Katalysatorschichten, gedruckt im „1-path“ (S2S) mit 15 % EG in der Tinte (KID18, links) und zusätzlichen 10 % EG in der Tinte (rechts). Die Inlay-Nummern geben die Pt-Beladung in mg/cm^2 . Membran: Nafion™ 212.

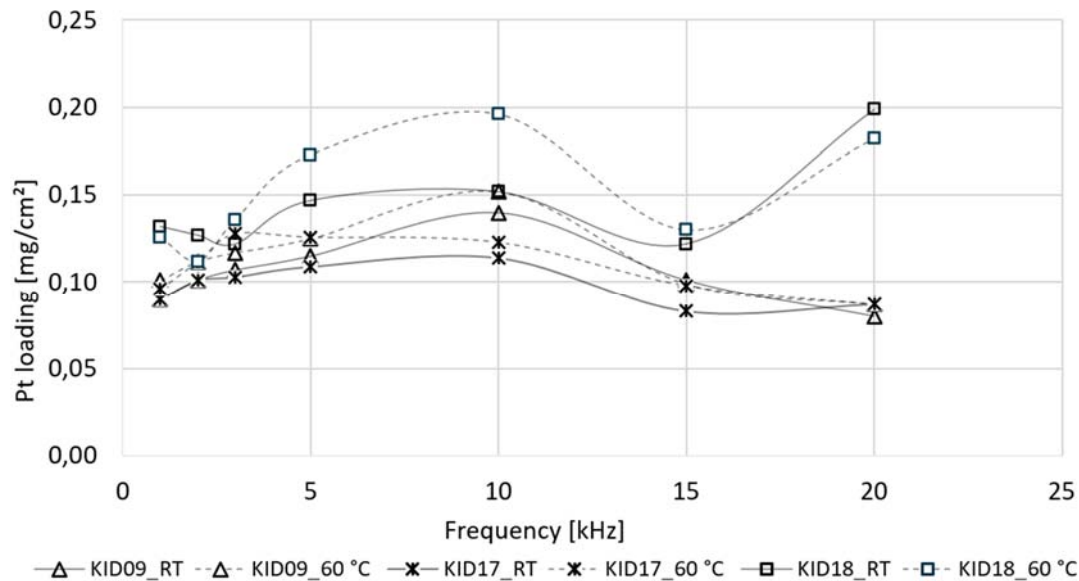


Abbildung 40: Pt-Beladung der im „1-path“ (S2S) gedruckten Katalysatorschichten, in Abhängigkeit von der Frequenz (1-20 kHz, Geschwindigkeit 5,5 – 110,4 mm/s). 1-Puls-Waveform, Druckauflösung 400 dpi x 4.600 dpi. Bedruckte Flächen 2 cm x 2 cm. Nafion™ 212 PEM.

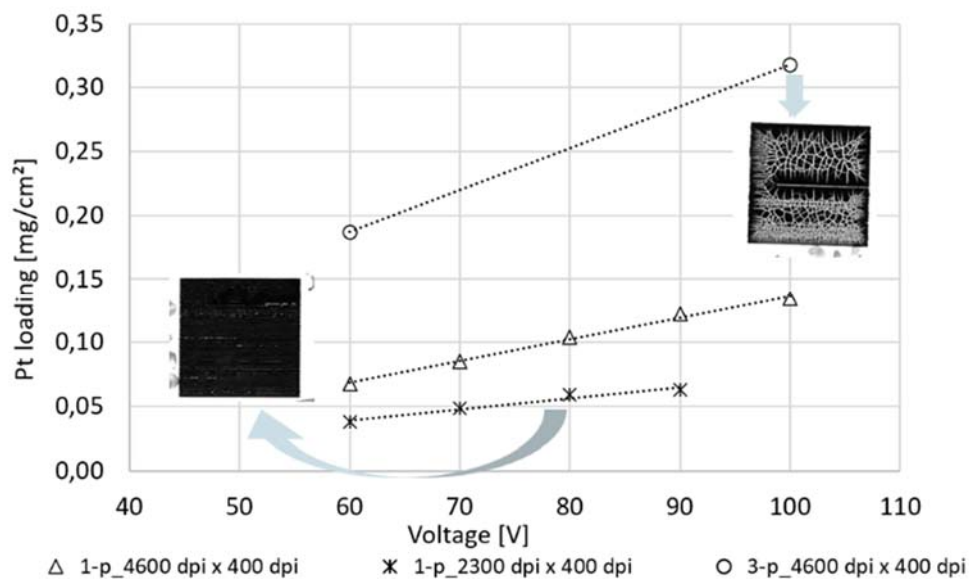


Abbildung 41: Pt-Beladung der im „1-path“ (S2S) gedruckten Katalysatorschichten in Abhängigkeit von der Wellenform (1-Puls und 3-Puls-Waveform), der Druckauflösung (4.600 dpi und 2.300 dpi) und der angelegten Inkjet-Druckkopfspannung von 60 V bis 100 V. Bedruckte Flächen 2 cm x 2 cm. Katalysator-Tinte KID18 (4 Gew.-%, 15 % EG). Inkjet-Frequenz 15 kHz. Membran: Nafion™ 212.

Die Pt-Beladung aller getesteten Proben von Abbildung 37 lag ungefähr im Bereich von 0,1–0,2 mg_{Pt}/cm² (s. Abbildung 40). Die Pt-Beladung im „1-path“-Druck sollte durch Änderung der 1-Puls- auf 3-Puls-Waveform und Erhöhung der Spannung steigen (s. Abbildung 41). Dies führte jedoch zu einer erheblicher Rissbildung schon bei 0,1 mg_{Pt}/cm². Eine signifikante Reduzierung der Risse im „1-path“ war nur bei geringer Menge an Pt-Katalysator (< 0,1 mg_{Pt}/cm²) möglich.

Im nächsten Kapitel wird die elektrochemische Leistung der Katalysatorproben 60 mm x 60 mm im „1-Path“-Druck im Vergleich zur Mehrschicht-Produktion erörtert.

Zusammenführung der Erkenntnisse und Optimierung

Es wurden eine Reihe von CCMs im 1-path und dem etablierten Mehrschicht-Verfahren aus der bis jetzt optimierten KID 09 hergestellt (s. Abbildung 42), die elektrochemischen Leistungsdaten und die Pt-Beladung sind in Abbildung 43 dargestellt.

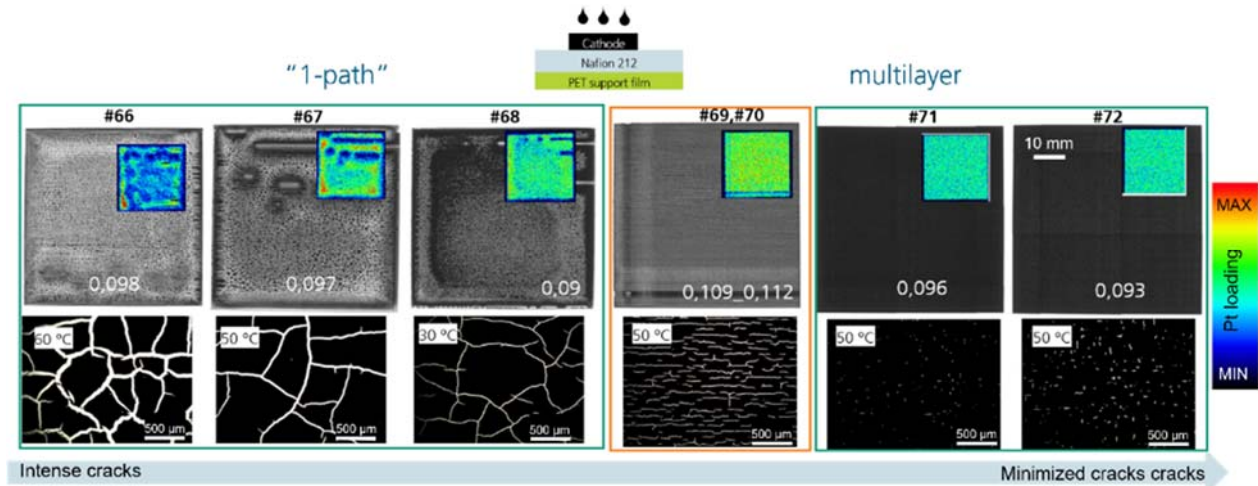


Abbildung 42: Katalysatorschichten 60 mm x 60 mm, gedruckt im „1-path“ 400 dpi x 4.600 dpi x 1 Schicht (links) und im Mehrschichtverfahren (rechts). CCM – Parameter: Tinte KID09, Membran Nafion™ 212. Temperatur des Drucktisches ist in mikroskopischen Bildern angegeben. Die Inlay-Nummer ist die jeweilige Pt-Beladung in $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$.

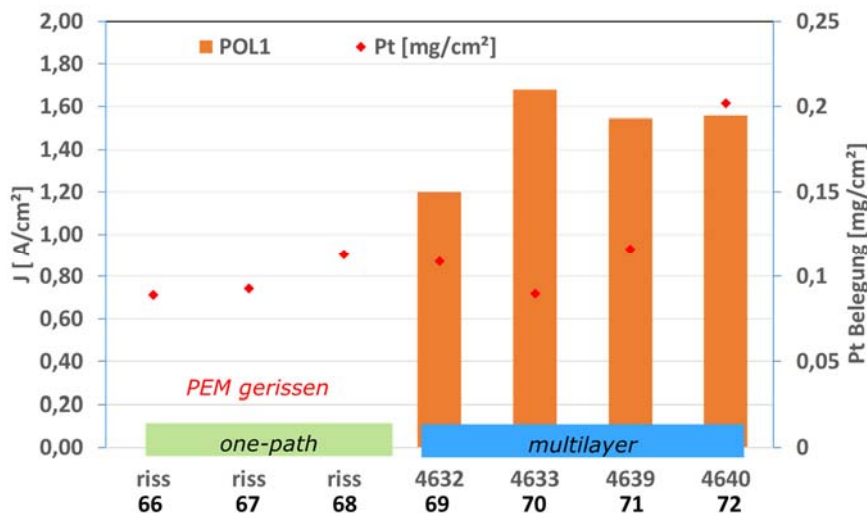


Abbildung 43: Stromdichten bei $U = 0,6 \text{ V}$ unter Pol 1 Bedingungen (linke Achse). Pt Belegung mittels μXRF -Analyse (rechte Achse). CCM-Parameter: Tinte KID09, Membran: Nafion™ 212. Die Nummern der Experimente beziehen sich auf das System vom ZBT (vierstellig) und ENAS (zweistellig).

Die Assemblierung von CCMs, die nach dem Mehrschicht-Verfahren hergestellten worden sind, verlief problemlos (N69-72) Bei den "1-path" CCMs kam es zu Komplikationen bei der Membranhandhabung. CCMs mit KID09 (5 % EG, Drucktisch 30–60 °C) auf Nafion 212 rissen beim Ablösen der Trägerfolie vor der Anodenlaminiierung (N66 – 68). Es wird angenommen, dass die unverstärkte Nafion™ 212-Membran durch Lösungsmittel an- bzw. aufgelöst wurde und wahrscheinlich an der tragenden PET-Folie haftete.

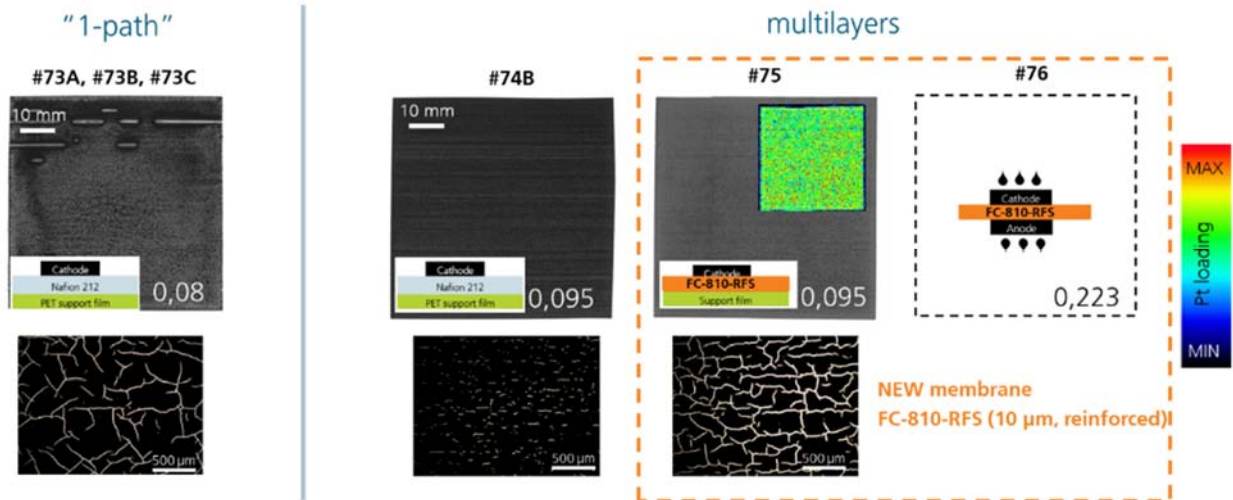


Abbildung 44: Katalysatorschichten 60 mm x 60 mm, gedruckt im „1-path“ 400 dpi x 4.600 dpi x 1 Schicht (N73A, BC) und im Mehrschichtverfahren (N74B, N75, N76). CCM – Parameter: Tinte KID17, Membran Nafion™ 212 (N73A, B, C; N74B) und FC-810-RFS (N75, N76). Temperatur des Drucktisches: RT = 22 °C für „1-path“ und 60 °C für Mehrschichtverfahren. Die Inlay-Nummer ist die jeweilige Pt-Beladung in mg_{Pt}/cm².

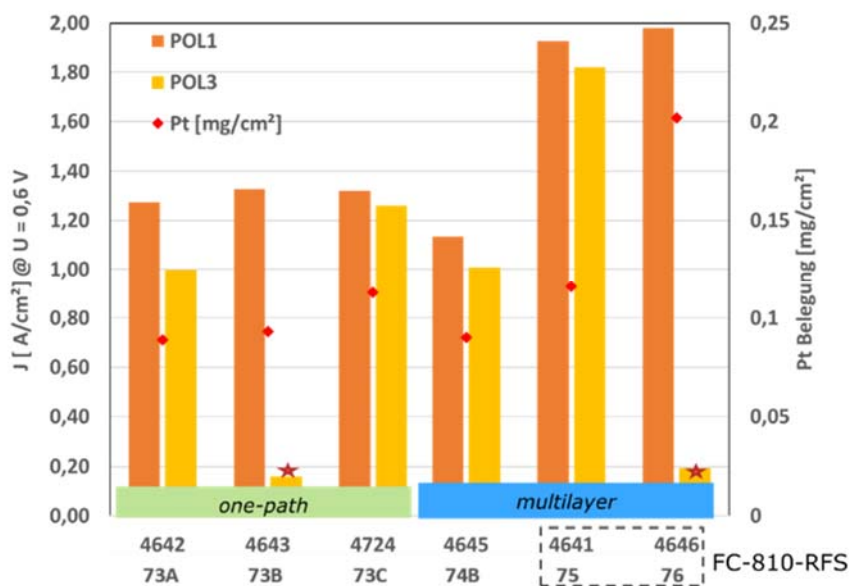


Abbildung 45: Stromdichten bei U = 0,6 V unter Pol 1 Bedingungen (linke Achse). Pt-Beladung mittels µXRF-Analyse (rechte Achse). CCM-Parameter: Tinte KID17, Membranen: Nafion™ 212 (N73A, N73B, N73C) oder FC-810-RFS (N75, N76). Die Sterne bei den Werten für Pol 3 in Versuch N73B und N76 weisen auf einen Messfehler.

Um der Zerstörung der PEM entgegenzuwirken und eine Tintenauftragung in einem Schritt zu realisieren, wurde der Anteil des Additivs 1,2-Ethylenglycol auf 15 % erhöht (KID 17). Außerdem wurde eine weitere PEM getestet, die verstärkte FC-810-RFS. Die Ergebnisse sind Abbildung 45 dargestellt. Die Leistungsfähigkeit der 1-path CCM ist mit der Multischicht-CCM vergleichbar (s. N73A-73C ggü. N74B). Bei den CCMs 73 A, 73 B und 73 C handelte es sich um Reproduktionsexperimente, um die vorher erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut. Der Einsatz der optimierten KID mit einem höheren Anteil des Additivs 1,2-EG (KID 17) wirkt sich positiv auf die Assemblierung von „1-path“-CCMs aus (N73A, N73B, N73C). Die

Schichten werden gut übertragen und die Membran bleibt intakt. Entgegen der Erwartungen wurde festgestellt, dass die im Vergleich zu Nafion™ 212 (50 µm) vergleichsweise dünne FC-810-RFS (10 µm) stabil und gut in der Handhabung gewesen ist (N75, N76). Das widerspricht den vorherigen Erfahrungen, insbesondere mit den PEMs GORE-SELECT® M765.08 und M775.15 (8 µm bzw. 15 µm). Der Einsatz der neuen PEM führte zu einer signifikanten Verbesserung der elektrochemischen Leistung auf bis zu 2 A/cm² bei U = 0,6 V unter Pol 1 und 1,8 A/cm² bei U = 0,6 V bei Pol 3 Bedingungen für 0,1 mg_{Pt}/cm² (s. N75 und N76 in Abbildung 45). Die Alterungsbeständigkeit der Probe 75, gemessen an der Differenz der Leistung von Pol 1 ggü. Pol 4 bzw. Pol 3 ggü. Pol 6, ist sehr hoch (s. Abbildung 46).

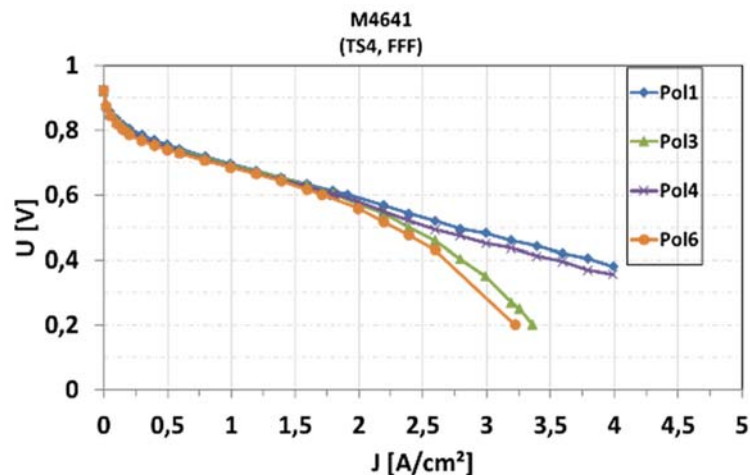


Abbildung 46: Polarisationskurven der optimierten CCM N75 bzw. 4641. CCM-Parameter: KID17, FC-810-RFS. Mehrlagen-Beschichtungsprozess, Pt-Beladung 0,1 mg_{Pt}/cm².

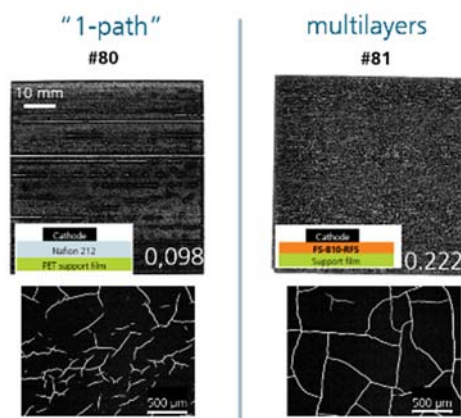


Abbildung 47: Katalysatorschichten 60 mm x 60 mm, gedruckt im „1-path“ 400 dpi x 4.600 dpi x 1 Schicht auf Nafion™212 (N80) und im Mehrschichtverfahren auf FC-810-RFS (N81), Tinte: KID18. Temperatur des Drucktisches: RT = 22 °C für „1-path“ und 60 °C für Mehrschichtverfahren. Inlay-Nummer ist ein Pt-Beladung in mg_{Pt}/cm².

Weitere Optimierungs-Schritte umfassten die Erhöhung der Feststoffkonzentration in der KID, um die Herstellung der „1-path“ CCMs zu erleichtern (s. Abbildung 47). Die elektrochemische Leistungsfähigkeit von „1-path“ CCM (N80) ist mit der von zuvor hergestellten mit KID17 „1-path“ CCMs vergleichbar (s. Abbildung 48 (N80) ggü. Abbildung 45 (N73)).

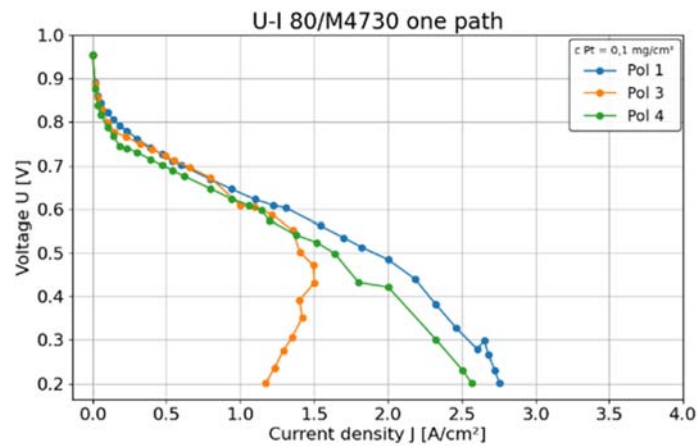


Abbildung 48: Polarisationskurven der „1-path“ CCM N80. CCM-Parameter: KID18, Nafion™212. Pt-Beladung $0,1 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$.

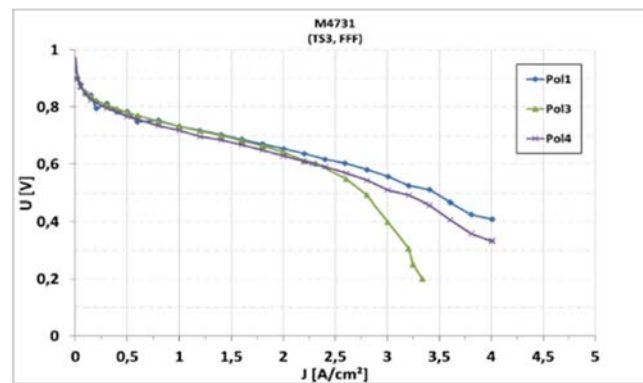


Abbildung 49: Polarisationskurven der optimierten in Mehrlagen-Beschichtungsprozess CCM N81 bzw. 4731. CCM-Parameter: KID18, FC-810-RFS. Pt-Beladung $0,2 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$.

In Mehrlagen-Beschichtungsprozess konnte durch eine Erhöhung Pt-Flächenbeladung von bisher $0,1 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ auf $0,2 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ auf PEM FC-810-RFS eine sehr gute Leistungsfähigkeit von $2,6 \text{ A}/\text{cm}^2$ bei $U = 0,6 \text{ V}$ unter Pol 1 und $2,3 \text{ A}/\text{cm}^2$ bei $U = 0,6 \text{ V}$ bei Pol 3 Bedingungen erreicht werden (s. Abbildung 49).

1.3 Arbeitspaket 3: Charakterisierung und Assemblierung

In diesem Arbeitspaket sind die Probencharakterisierungen schwerpunktmäßig zusammengefasst. Im Projekt RollPriCat wurden in der Größenordnung 100 Proben hergestellt, welche alle auch charakterisiert worden sind, und dies überwiegend funktional (s. Abbildung 49).

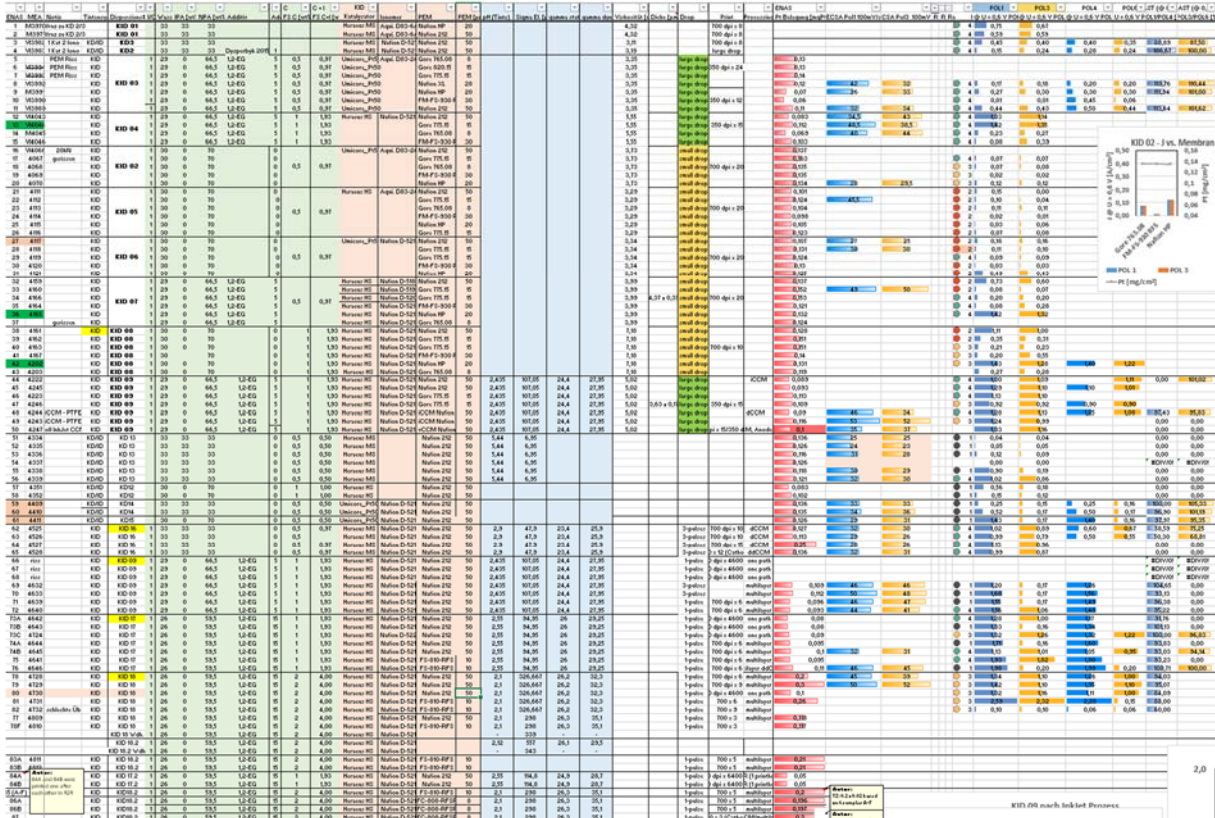


Abbildung 49: Screenshot der Probenübersicht mit Informationen und Auswertungen. [Die Abbildung soll die Komplexität und Vielzahl der Messproben und -daten visuell andeuten. Die detaillierte Lesbarkeit ist nicht beabsichtigt.]

Im Nachfolgenden werden die Arbeiten gemäß Arbeitspaketen exemplarisch dargestellt.

AP 3.1 Statische (ex situ) Charakterisierung

Die ex situ Charakterisierung umfasste sowohl die Inkjet-Dispersionstinten als auch die auf die Membran aufgetragenen katalytischen Schichten.

Die folgenden Eigenschaften der entwickelten Tinten- und Katalysator-Dispersionen wurden untersucht:

- Pyknometer-Messungen ermöglichten die Bestimmung der Dichte.
- Durch Ostwald-Viskosimetrie wurde die kinematische Viskosität bestimmt.
- Das Sedimentationsverhalten und die Partikelgrößenverteilungen wurden optisch mit Hilfe der Zentrifugaltechnologie (LUMiSizer, LUM GmbH) bestimmt.
- Es wurde die Benetzbarkeit auf Glas- und Membranmaterialien bestimmt.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt der ex situ Charakterisierung ist die Bestimmung der Pt-Belegung und ihrer Verteilung auf der Membran mittels Mikro-Röntgenfluoreszenz-Analyse (µXRF). Die mit den Katalysator-Dispersionen bedruckten Membranen wurden mit Hilfe von µXRF-Messungen (Bruker M4 Tornado), Licht-

mikroskopie (Axio Imager.M2, Zeiss), Elektronenmikroskopie (TM-1000, Hitachi) und Oberflächen-Profilometrie (Dektak 150, Veeco) zur Bestimmung der Schichtdicke untersucht. Ein Mikro-XRF-Spektrometer M4 Tornado (Bruker Nano GmbH, Deutschland) wurde zur Erfassung der Fluoreszenzspektren der Katalysatorschichten verwendet. Die erhaltenen Spektren wurden zur Quantifizierung der Gesamt-Pt-Beladung jeder Probe unter Verwendung der XMethod-Routine innerhalb der M4-Software ausgewertet. Alternativ wurde die Pt-Beladung im Mehrpunktmodus gemessen.

Die Flächenbelegung des Katalysatormetalls Pt wurde mittels μ XRF an beiden Forschungseinrichtungen bestimmt, um die Methode zu validieren: zwischen den Forschungsstellen wurden bei der Untersuchung von insgesamt fünf Proben (N45, N47, N48, N49, N50) Abweichungen von max. 12 % festgestellt.

AP 3.2 Elektrochemische (in situ) Charakterisierung

Für die Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten CCMs erfolgte eine Assemblierung zur MEA mittels Heißverpressung. Abweichend von den im Antrag geplanten mittels Ultraschallbeschichtung (USB) hergestellten Anoden wurden hierfür als vAW bereitgestellte, standardisierte, semi-kommerzielle Anoden-Katalysatorschichten von Laufenberg GmbH verwendet. Da die Anode keine leistungsbegrenzende Komponente der Brennstoffzellen-MEA darstellt, wurde diese Entscheidung aus Gründen der Wirtschaftlichkeit getroffen. Die Bedingungen der Heißverpressung waren: 160 °C, 5 kN (entspricht 135 N/cm²) für 12 min.

Die Assemblierung erfolgte größtenteils erfolgreich. Ein Problem stellte die Handhabung besonders dünner PEM dar, insbesondere bei den PEMs GORE-SELECT® M765.08, M775.15 und 820.15 (Dicke der PEM: 8 μ m bzw. 15 μ m) von Gore kommt es beim mechanischen Ablösen der Schutzfolie nach dem Verpressen zum Reißen der Membran. Durch eine langsame Einwirkung der Zugkraft an zwei Ecken der quadratischen Probe (anstatt einem Ziehen an einer Ecke) konnte die Anzahl der gerissenen Proben minimiert werden. Diese Vorgehensweise ist allerdings unpraktisch, weil der Ablösevorgang von zwei Personen durchgeführt werden muss.

Die PEMs aus Nafion™ gedruckt im Mehrschichtverfahren haben sich, bei gleichwertiger elektrochemischer Leistungsfähigkeit beim Heißverpressen, besser handhaben lassen. Es ist in keinem Fall zur Zerstörung der PEM beim Ablösen der Schutzfolie gekommen. Es ist davon auszugehen, dass die Stabilität der PEM direkt mit ihrer Dicke zusammenhängt, welche bei den PEMs 212, HP und XL aus Nafion™ jeweils 50 μ m, 20 μ m bzw. 28 μ m beträgt. Bei „1-path“ Druck neigte die nicht verstärkte Nafion™ 212 zum Brechen, insbesondere wenn der EG-Gehalt in der Tinte niedrig war und die Membran erhitzt wurde. Der Einsatz einer optimierten KID mit einem höheren Anteil des Additivs 1,2-EG (KID 17) wirkte sich positiv auf die Assemblierung von 1-path-CCMs aus (N73A, N73B, N73C). Die Schichten wurden gut übertragen und die Membran blieb intakt.

Es wurde auch eine neue PEM getestet, die FC-810-RFS. Diese wurde aufgrund von Erfahrungen aus anderen Studien als vielversprechend eingeschätzt. Unerwartet wurde festgestellt, dass die im Vergleich zu Nafion™ 212 (50 μ m) vergleichsweise dünne FC-810-RFS (10 μ m) stabil und gut in der Handhabung war (N75, N76). Das widersprach den vorherigen Erfahrungen, insbesondere mit den PEMs 765.08 und 820.15 von Gore (8 μ m bzw. 15 μ m).

Die so hergestellte voll-CCM wurde beidseitig mit Gasdiffusionsschichten (GDLs) ergänzt (C23H8, Freudenberg Performance Materials GmbH & Co. KG). In situ-Charakterisierungs-Experimente wurden im Brennstoffzellen-Teststand (Typ 0801-030, MS2 Engineering und Anlagenbau GmbH, Kirchheim, Deutschland) mit einer

25 cm² großen Einzelzellen-Hardware (balticFuelCells GmbH) und mit einem optimierten Fine-Flow-Field (FFF)-Design von ZBT durchgeführt. Es wurden mehrere Teststände gleicher Bauart verwendet. Vor den PEMFC-Messungen erfolgte eine Konditionierungsprozedur, bei der die MEAs bei einer Zellspannung von 0,4 V aktiviert wurden, bis der maximale Strom unter den oben genannten Testbedingungen erreicht war.

Die Polarisationskurven stellen das wichtigste Bewertungskriterium für die Leistungsfähigkeit der CCMs dar. Die Messbedingungen sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Messbedingungen der Polarisationstests. Stöchiometrie der Gase H₂ und Luft, rH K: relative Feuchte des Gases kathodenseitig, P: Druck, T: Temperatur, rH A: relative Feuchte des Gases anodenseitig.

Polkurve	Stöchiometrie	rH K [%]	P [bar]	T [°C]	rH A [%]
1	5	70	1,5	80	70
3	2	00	1,5	80	70
Beschleunigte Alterungsprozedur, AST					
4	5	70	1,5	80	70
6	2	00	1,5	80	70

Der beschleunigte Alterungstest, AST, der Kathodenseite erfolgte durch Anlegen hoher Potentiale im in situ CV-Modus (H₂/N₂-Modus, 11 l/h, 80 °C, R_h= 60 %, 0,40 - 1,40 V vs. RHE, 1,0 V/s, 30.000 Zyklen). Der Kennwert für den Vergleich der elektrischen Leistungsfähigkeit ist die Stromdichte J [A/cm²] in dem Betriebspunkt $U = 0,6$ V (s. Abbildung 50 A).

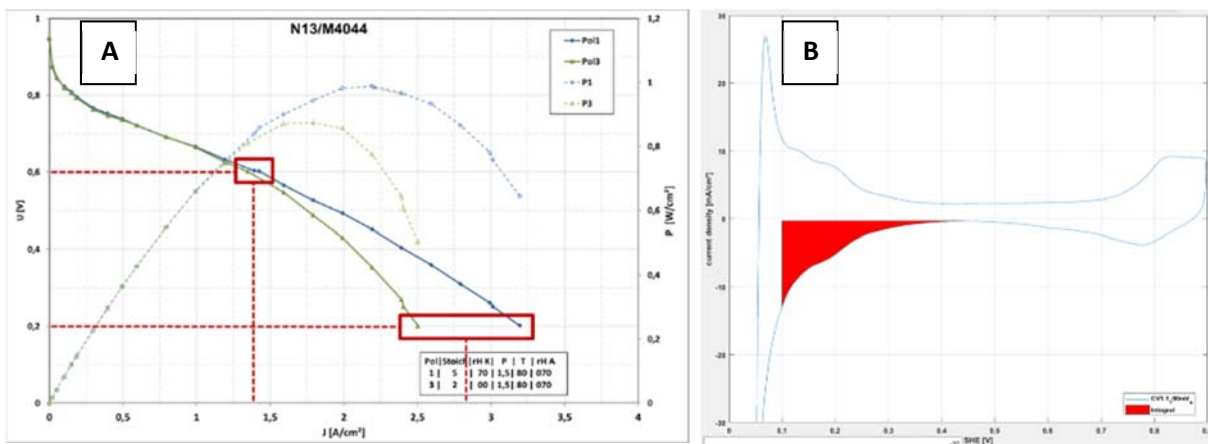


Abbildung 50: A) Polarisationsskizze mit zentralen Kenngrößen: der Stromdichte bei $U = 0,6$ V und B) Cyclo-Voltammogramm mit markiertem H₂-Adsorptionsbereich.

Zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Katalysatoroberfläche (ECSA) wurde die Cyclovoltammetrie durchgeführt. Während der CV-Messungen wurde die Anode mit 11 l/h H₂ versorgt und als reversible Wasserstoff-Elektrode (RHE) verwendet, während die Kathode mit N₂ gespült wurde. Die ECSA wurde durch die Integration der HADS-Peaks in den CVs mit einer auf einem polykristallinen Pt adsorbierten Wasserstoff-Monolage (210 mC/cm²) berechnet. Abbildung 50 B zeigt ein typisches Cyclovoltammogramm mit dem für die ECSA-Berechnung integrierten H₂-Adsorptionsbereich, markiert in Rot.

1.4 Arbeitspaket 4: Projektmanagement, Berichterstattung

Es wurden für die Durchführung des RollPriCat-Projektes regelmäßig Abstimmungs- und Arbeitstreffen zwischen den Forschungseinrichtungen durchgeführt. Zusätzlich gab es regelmäßige Status-Treffen mit dem projektbegleitenden Ausschuss als Hybridveranstaltung (Präsenz und Online-Zuschaltung). Die Sitzungen sind in Kapitel 5 dieses Berichtes aufgeführt.

2 Verwendung der Zuwendung

Beide Forschungseinrichtungen haben bei der Durchführung wissenschaftlich-technisches Personal nach Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans eingesetzt. Beide Forschungseinrichtungen haben weder Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) noch Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) beantragt.

Forschungseinrichtung 1

wissenschaftlich-technisches Personal

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
 - HPA-A 23,49 Personenmonate
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans): nicht beantragt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): nicht beantragt

Forschungseinrichtung 2

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
 - 15,2 PM HPA-A und 2,4 PM HPA-B. Somit insgesamt 17,6 PM.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans): nicht beantragt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): nicht beantragt

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeitspakete lassen sich dem Arbeitsplan im Antrag zuordnen. Der zeitliche Umfang der geleisteten Arbeit entspricht weitgehend dem im Antrag dargestellten Umfang. Die geleistete Arbeit war für den Projekterfolg angemessen und notwendig. Die Kooperation der zwei beteiligten Forschungseinrichtungen verlief wie geplant. Das Projekt wurde um 6 Monate kostenneutral verlängert.

Forschungseinrichtung 1:

Die Herstellung der Tintenmischungen, das Verdrucken der Tinten sowie die Charakterisierung der Tinten und hergestellten CCMs waren notwendig. Mit dem S2S Inkjet-Druckprozess konnten damit CCMs mit sich abwechselnden Ionomer- und Katalysatorschichten realisiert werden, welche elektrochemisch funktionale Eigenschaften aufweisen. Zudem war die Herstellung einer Referenztinte erfolgreich, mit der die segmentweise aufgetragenen Schichtstapel verglichen werden können. Die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten flossen direkt in die Arbeitspakete 2.4. und 2.5. ein.

Die inhaltliche Schwerpunktsetzung auf die Vorbereitung eines R2R-Druckprozesses durch die Optimierung von KID-Tinteneigenschaften und der vorbereitenden Auftragsoptimierung im S2S-Versuchaufbau war für das Projekt zielführend und stellt die wesentliche Kenntnis für die Etablierung in R2R-Drucktechnik dar.

Forschungseinrichtung 2:

Entsprechend des Projektplans wurde die Herstellung von Katalysator-Dispersionen, Ionomer-Dispersionen sowie Katalysator-Ionomer-Dispersionen in Abhängigkeit der Parameter Katalysator, Ionomer, Dispersionsmittelsystem, Feststoffkonzentration und Additivzugabe untersucht. Die vom Projektpartner hergestellten Kathoden-CCMs auf einer Reihe von PEMs wurden mittels Heißverpressen zu MEAs assembliert und elektrochemisch charakterisiert.

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

Das RollPriCat-Projekt hat zwei wesentliche Ergebnisse gebracht.

Das erste Ergebnis, der Nachweis eines intermittierenden Auftrags von Ionomer- und Katalysator-Dispersionen direkt auf Membran-Materialien, zeigt, dass diese Form des Auftrags möglich ist und zu Ergebnissen führt, welche mit dem Auftrag einer Katalysator-Ionomer-Dispersionstinte vergleichbar ist. Wenn sich produktionstechnisch herausstellt, dass der in z-Richtung gradierte KD/ID-Aufbau als sehr vorteilhaft erweist, kann auf den Ergebnissen dieses Projektes aufbauend eine entsprechende Auftragstechnik realisiert werden. Durch die kompakte Basis basierend auf Inkjet-Technologie ist dies vorteilhaft durch KMU umsetzbar mit den Vorteilen einer individuellen, auch kleinen Auflagenhöhe. Eine Herausforderung hat die Durchführung des Forschungsprojektes jedoch aufgedeckt: Der Ansatz mit zwei unterschiedlichen Dispersions-Tinten erfordert zwingend in einer produktiven Umgebung auch ein zumindest Zwei-Kanal-Drucksystem, um beide Dispersionen auftragen zu können. Der S2S-Ansatz der Laborumgebung ist für einzelne Test-CCM hilfreich und zielführend. Auf dieser Basis lässt sich aber keine kontinuierliche, hochvolumige Produktion aufbauen. Die Umsetzung von mehreren Druck- und Trockenstationen mag für einen Großbetrieb wirtschaftlich realisierbar sein – für ein übliches KMU jedoch nicht.

Daher ist als zweites Ergebnis dieses Projektes die Optimierung des Schichtauftrages durch eine kombinierte Katalysator-Ionomer-Tintendispersion deutlich aussichtsreicher. Bei diesem KID-Ansatz wurde die Auftragsmenge und der Auftragsablauf so gestaltet, dass die anschließende Überführung in eine R2R-Umgebung für KMU attraktiv sein sollte. Der apparative Aufwand wird durch einen KID-Tintenansatz überschaubar. Die erreichten elektrochemischen Leistungsdaten sind mit denen aktueller kommerzieller Produkte vergleichbar, bei einer vergleichsweise niedrigen Platinbeladung. Sobald die wirtschaftlichen Anforderungen zur Herstellung von PEMFC-CCMs für die Wasserstoffwirtschaft einen planbaren Rahmen bilden, kann aufgrund dieser Vorarbeiten eine Etablierung dieser Herstelltechnologie erfolgen.

Die verschiedenen Dispersions-Tintenansätze erlauben es Herstellern zielgerichtet KID-Tinten herzustellen und kommerziell zu vertreiben. Die damit erzielten Leistungsdaten sind erfolgsversprechend auch für eine wirtschaftliche Kommerzialisierung.

5 Durchgeführte Transfermaßnahmen in die Wirtschaft

Die Projektergebnisse wurden im Rahmen von vier Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses kommuniziert und auf der FC³ – Fuel Cell Conference Chemnitz 2024 in Form einer Präsentation vorgestellt.

Tabelle 4: Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort Rahmen	Datum Zeitraum
1. Sitzung des PA	Vorstellung der Ergebnisse	ENAS, Chemnitz	27.04.2023
2. Sitzung des PA	Vorstellung der Ergebnisse	ZBT, Duisburg	05.09.2023
3. Sitzung des PA	Vorstellung der Ergebnisse	online	09.04.2024
4. Abschließende Diskussion der Ergebnisse im PA	Information der Mitglieder des PA über die Projektergebnisse, Erreichen des 3. MS	QuoData, Dresden	06.05.2025
Einzelgespräche mit Unternehmen des PA	Information des PA über die Projektergebnisse, Beratung zum weiteren Vorgehen	Octopus Fluids, QuoData, Laempe Sinto Moessner, Laufenberg	2024 – 2025
Präsentation von Projektergebnissen	Ergebnistransfer, Einbindung von KMU durch Fachgespräche auf Tagungen	Fuel Cell Conference, Chemnitz	13.11.2024
Veröffentlichung von Projektergebnissen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und Wissenschaft	Conference-Paper, Fuel Cell Conference	13.11.2024
Veröffentlichung in Newslettern des ENAS und ZBT	Information zu den Projektergebnissen, Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	LinkedIn-Beiträge ENAS/ZBT	September 2025
Präsentation von Projektergebnissen	Information zu den Projektergebnissen, Transfer der Ergebnisse in die Wissenschaft	Researchschool, ZBT	18.04.2024
Erstellung eines Handzettels mit wichtigen Ergebnissen	Information der Unternehmen über die Projektergebnisse, gezielte Ansprache von Unternehmen; Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Hannover-Messe, LOPEC-Messe	2024

6 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Tabelle 5: Geplante, spezifische Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort Rahmen	Datum Zeitraum
Weitergabe des ausführlichen Forschungsberichtes an die Mitglieder des PA sowie an interessierte Unternehmen außerhalb des PA	Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	Direkte Information per eMail	5 Monate nach Projektende/nach Abschluss des Schlussberichtes
Veröffentlichung auf den Homepages des ENAS und ZBT	Information zu den Projektergebnissen, Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	Homepage ENAS/ZBT	im 6. Monat nach Projektende
Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften	Ergebnistransfer mit Multiplikatorwirkung	Fachzeitschriften: Journal Hydrogen Energy o. ä.	eine Publikation befindet sich in Vorbereitung
Vorstellung der Projektergebnisse in Form eines Fachvortrages oder einer Posterpräsentation	Ergebnistransfer, Einbindung von KMU durch Fachgespräche auf Tagungen	Messen	kontinuierlich nach Projektende
Erstellung eines Handzettels für Messen mit wichtigen Ergebnissen	Einbindung potentiell interessierender Unternehmen außerhalb des PA durch Fachgespräche auf Messen	Messen	kontinuierlich nach Projektende

Die Realisierbarkeit der Transfermaßnahmen nach Projektende wird, gemäß bisheriger Erfahrungen der beteiligten Forschungseinrichtungen in diesem und vielen weiteren Vorhaben als hoch eingeschätzt.