

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Abschlussbericht

ZE:
SGL Carbon GmbH

Förderkennzeichen:
03EI3030C

Vorhabensbezeichnung:

Verbundvorhaben: EmboPlate - Entwicklung und Charakterisierung maßgeschneiderter Graphitwerkstoffe für die zwei Kernkomponenten von Redox-Flow-Batterie-Stacks, der Bipolarplatte (BPP) sowie der Monopolarplatte (MPP)

Teilprojekt: Weiterentwicklung von Werkstoffen aus Kohlenstoff zur Anwendung in RFB

Laufzeit des Vorhabens:

01.01.2021 bis 31.12.2024

Autoren:

Dr. T. Köck, Dr. A. Ploner, M. Wanner

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

1. Ziele

1.1 Gesamtziel des Vorhabens

Um die volatilen und nur instantan verfügbaren Energien aus Wind- und Solarkraft besser nutzbar zu machen, werden stationäre Energiespeicher benötigt. Redox-Flow-Batterien (RFB) speichern elektrische Energie in flüssigen Elektrolyten und ermöglichen Energiekapazitäten im kWh- bis MWh-Bereich. Ein Vorteil von Redox-Flow-Batterien liegt in der unabhängigen Skalierbarkeit von Leistung (MW) und Energie (MWh). Dies ermöglicht es, das Batteriesystem flexibel auf unterschiedlichste Anwendungen auszulegen. Sie eignen sich als Zwischenspeicher zur Netzstabilisierung, in Notstromaggregaten, als Pufferspeicher für Wind- und Solarstromanlagen oder zur netzfernen Stromversorgung, etwa von Mobilfunksendern oder abgelegenen Haushalten.

Die in den 1980er Jahren entwickelte Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) gilt unter den RFB-Technologien als diejenige mit dem größten Potential für die industrielle Entwicklung. Die Bedeutung der VRFB für Deutschland und Europa wird hoch eingeschätzt und die Industrie treibt die Kommerzialisierung dieser Technologie voran.

Für eine Verringerung der spezifischen Investitionskosten für Redox-Flow-Batterien werden höhere Strom- und damit Leistungsdichten beim Lade-/Entladebetrieb benötigt. Dies wird durch effizientere Wandlereinheiten (Stacks) ermöglicht, in welchen der Ladungsaustausch (Ionen- und Elektronentransfer) effizienter ablaufen kann.

Ziel dieses Projekts ist, die Neuentwicklung zweier Kernkomponenten von RFB-Stacks, der Bipolarplatte (BPP) sowie der Monopolarplatte (MPP). Die BPP fungiert als leitfähiger Separator zwischen den elektrisch in Serie geschalteten Batteriezellen, wohingegen die MPP ein Bestandteil des Stapelabschlusses ist, welcher typischerweise eine Kupferplatte als Stromsammler enthält. Die Ziele des Projektes sind es a) die BPP als Verbundplatte über einen simplen Herstellungsprozess mit einer Flusstruktur auszuführen, b) bei dem Binderpolymer auf ein Fluorpolymer zu verzichten c) den derzeitigen aus mehreren funktionalen Lagen bestehenden Stapelabschluss durch eine einzige MPP mit erhöhter Querleitfähigkeit zu ersetzen und d) diese Verbundplatten in einem wirtschaftlichen Prozess herzustellen.

Die BPP mit integrierten Flusskanälen ermöglicht eine Verringerung der Diffusions- sowie der Pumpverluste. Die MPP erlaubt eine verlustärmere Stromabnahme an den Endzellen des Stacks und trägt damit zu einer Verringerung der ohmschen Verluste im Stack bei. Widerstände aufgrund von Diffusion und ohmscher Leitfähigkeit fallen zunehmend bei höheren Stromdichten ins Gewicht. Eine Verringerung dieser Verlustfaktoren durch die beiden neuen Verbundplatten stellt also in Aussicht, den (V)RFB-Stack bei höheren Stromdichten effizienter zu betreiben und damit die spezifischen Investitionskosten zu reduzieren.

1.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens

Entwicklung neuartiger Bipolarplatten

Die Bipolarplatte bildet das serielle Verbindungselement zwischen den Zellen eines RFB-Stacks. Dieses Element besteht in der Regel aus einer Graphit-Polymer-Folie (< 1,0 mm) und leitet mit möglichst niedrigem elektrischem Widerstand den elektrischen Strom in die nächste Zelle, wobei der Kontaktwiderstand zur Elektrode zu überwinden ist. Bei der bisher häufigsten Bauform, welche das „Flow-

Through“-Flussdesign verwendet, wird die etwa 4 mm dicke Elektrode innerhalb der Ebene und über ihre gesamte Länge gleichförmig von Elektrolyt durchströmt. Insbesondere bei hohem Stromfluss entstehen hierbei Effizienzverluste aufgrund von Konzentrationsgradienten sowie elektronischen Widerständen. Abhilfe dafür bietet ein in die Bipolarplatte integriertes Flussfeld. Die enthaltene Kanalstruktur verteilt den Elektrolyten homogen auf der Elektrodenfläche und ermöglicht kürzere effektive Durchströmungswege durch die Elektrode. Dies führt zu geringeren Konzentrations- und Druckverlusten. Zudem ermöglicht dieses Strömungskonzept den Einsatz dünnerer Elektroden <1 mm, welche aufgrund der kürzeren Querleitung durch das Material geringere elektronische Widerstände zeigen. Auch verringern die wesentlich kürzeren Durchströmungswege den Druckabfall über die Zelle und somit dem Stack. Dies ermöglicht den effizienteren Betrieb des Batteriesystems durch eine deutliche Verringerung der Pumpleistung. Die industrielle Umsetzbarkeit ist bisher aufgrund der notwendigen Strukturierung der Bipolarplatte eingeschränkt, welche nur durch aufwändige Fertigungsverfahren wie Fräsen, Heißprägen oder Spritzguss realisiert werden kann.

Im Projekt EmboPlate soll expandierter Graphit mit einer hochleitfähigen Graphit-Polymer-Bipolarfolie zu einer Verbundplatte verpresst und geprägt werden. Dabei wird eine effiziente elektrische und mechanische Materialverbindung zwischen Graphit-Polymer und Graphit dargestellt. Abhängig vom Prägewerkzeug kann gleichzeitig jede Form von Flussfeld oder Kanalstruktur in die Graphitschicht geprägt werden (Abb.1). Die Graphit-Polymer-Bipolarplatte in der Mitte ermöglicht es, die so gestaltete Sandwich-BPP flüssigkeitsdicht auszuführen, d. h. es kann kein Elektrolyt durch die Platte eindringen. Bei reinem expandiertem Graphit kann diese abdichtende Funktion wegen offener Poren im Material nicht gewährleistet werden. Der expandierte Graphit, in welchem die Strukturen eingebracht werden, verfügt über eine höhere spezifische Leitfähigkeit als das Compound-Material der Zwischenplatte. Die Zwischenplatte hingegen ist nicht entscheidend für die Strukturierung und kann damit dünn ausgeführt werden. Damit ist es möglich, größtenteils expandierter Graphit als günstiges Rohmaterial zu verwenden und höhere Leitfähigkeiten im Vergleich zu Voll-Compound-Platten zu erzielen. Das hier beschriebene Verfahren stellt eine kostengünstige Variante dar, eine strukturierte Bipolarplatte mit hoher elektrischer Leitfähigkeit herzustellen. Damit wird eine hochwertige Technologiekomponente für Flussbatterien geschaffen, welche im Vergleich zum Stand der Technik eine signifikant höhere Leistungsdichte bei verringerten Herstellungskosten ermöglicht.

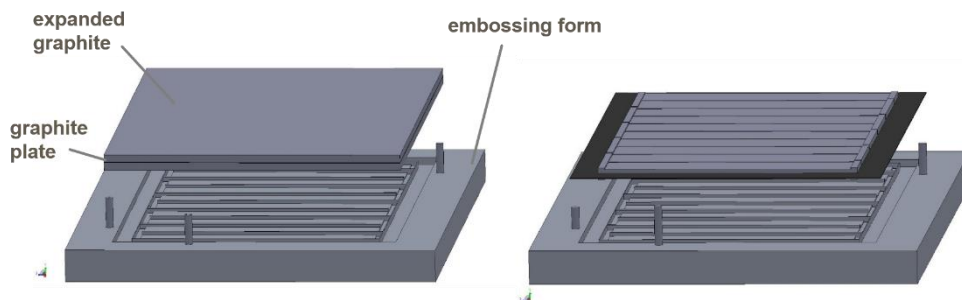


Abbildung 1: Herstellung von strukturierten Bipolarplatten über ein Prägewerkzeug.

Entwicklung neuartiger Monopolarplatten

An den jeweiligen Enden des Stacks stehen die Monopolarplatten aus demselben Graphit-Polymer-Gemisch üblicherweise in flächigem Kontakt zu Kupferstromabnehmern. In der einfachsten Variante

werden diese beiden Platten ausschließlich gegeneinandergepresst. Aufgrund der geringen Anpressdrücke auf die Kupferplatten und der damit einhergehenden hohen Kontaktwiderstände (Through-Plane-Widerstände) verringert diese Verbindung speziell bei hohen Stromdichten die Effizienz des Stacks. Ebenso wird das Ableitermaterial innerhalb des Materials (In-Plane) durch die hohe Strombelastung stark beansprucht. Die Strombelastbarkeit des Materials muss also hoch und vergleichbar mit Kupfer sein, sodass keine Aufheizung des Ableitermaterials erfolgt. Ziel für die MPP im Projekt EmboPlate ist es daher, a) die Kontaktwiderstände zwischen dem Graphit-Polymer-Gemisch und dem Stromabnehmer durch eine stoffliche Verbindung unter b) mindestens Beibehaltung der Strombelastbarkeit zu reduzieren.

Hierfür werden gerichtete oder ungerichtete Kupferstrukturen in das Graphit-Polymer-Gemisch der Monopolarplatte eingebracht und optional mit der Kupferplatte (Abb. 2) verlötet. Dieses Prinzip soll mit anderen Kombinationen aus metallischen Stromabnehmern (z. B. Aluminium) und Elementen zur Kontaktierung des Graphit-Polymer-Gemisches (z. B. Metallvliese) verglichen werden, um die Funktionalität der stofflichen Verbindung von Metallstrukturen und Graphit-Polymer-Gemisch zu demonstrieren. Ebenso werden zur Kontrolle der Strombelastbarkeit die In-Plane-(IP)-Widerstände sowie die Temperatur des Stapelabschlusses als Funktion der Stromdichte ermittelt.

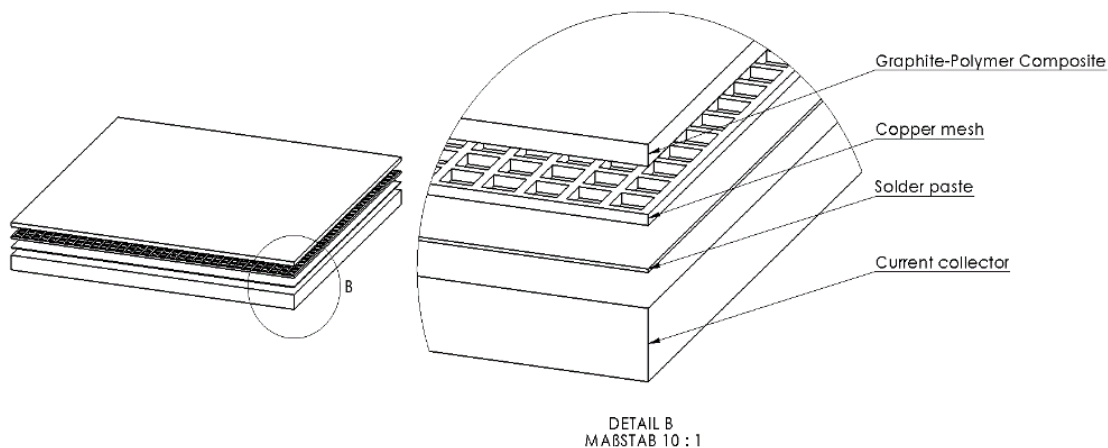


Abb. 2: Kontaktierung der Monopolarplatten zum Stromabnehmer durch Verlotung mit in die Platte eingebrachter Kupferstruktur.

1.3 Teilziele SGL Carbon

Die SGL Carbon GmbH strebt mit dem Projekt EmboPlate mehrere Ziele an: Zum einen ist die Intensivierung des Redox-Flow-Bipolarplatten Know-hows, sowohl hinsichtlich Werkstoffe, neuer Designs als auch der dazugehörigen Prozesstechnologie ein großer Entwicklungsposten mit dem Ziel, deutlich bessere Platten herstellen zu können. Dazu werden unterschiedliche Graphitwerkstoffe systematisch ausgewählt, charakterisiert und bewertet.

Aufgrund des neuartigen Bipolarplattenansatzes ist die Neuentwicklung eines Korrosionsschutzes essenziell und einer der Hauptschwerpunkte des Entwicklungsprojektes. Dieser Korrosionsschutz wird bei den aktuellen Bipolarplattendesigns nicht benötigt.

Zum anderen ist ein Hauptziel die Prozessentwicklung zur Einbringung eines Flussfeldes in die Bipolarplatte. Dies beinhaltet nicht nur die Entwicklung eines Laborprozesses, sondern auch die eines Technikum- bzw. Vorserienprozesses.

Die Entwicklungsziele beziehen sich dabei auf beide Projektansätze, d.h. sowohl auf die Bipolarplatte als auch auf die Monopolarplatte.

Im Allgemeinen wird erwartet, dass neben dem Werkstoffwissen vor allem das Wissen über die Prozessentwicklung deutlich erweitert wird. Gerade die Optimierung und Neugestaltung des Produktionsprozesses kann neben der erwarteten erhöhten Leistungsfähigkeit der Bipolarplatte zusätzlich die Herstellkosten senken. Dies würde die SGL Carbon GmbH in dem noch immer schwierigen Redox-Flow Batterie Umfeld in eine bessere Kostenposition bringen und somit mittel- bis langfristig Arbeitsplätze sichern und bei entsprechendem Auftragseingang auch zu einer Schaffung von Arbeitsplätzen führen.

2. Stand von Wissenschaft und Technik; bisherige Arbeiten

2.1 Stand der Wissenschaft und Technik

Die elektrischen Widerstände an den Stromabnehmern und Monopolarplatten entstehen größtenteils aufgrund einer unzureichenden Kontaktierung zwischen metallischem Stromabnehmer und Polymer-Monopolarplatte. Während die spezifische elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Materialien (Metall, Graphit-Polymerkomposit) ausreichend hoch ist, entstehen die Kontaktwiderstände durch die Kontaktflächen von diesen Materialien bzw. deren unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit. Diesem Umstand kann mit einem gewissen Anpressdruck begegnet werden, dieser kann aber aus mechanischen Gründen nicht beliebig hoch sein. Die üblicherweise eingesetzten Graphitfaserelektroden müssen komprimiert werden, um einen geringen Kontaktwiderstand darzustellen, aber gleichzeitig eine ausreichend hohe Permeabilität für den Elektrolyten beibehalten. Diese weichen Elektrodenfilze dürfen somit lediglich mit einem moderaten Anpressdruck verbaut werden. Dies ist ein grundlegender Unterschied zu den Kohlenstoffpapierelektroden, welche in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen und mit bis zu 20-fach höheren Kompressionsdrücken verbaut sind. Die durch die weichen Elektroden entstehenden geringen Anpressdrücke in Redox-Flow-Batterien führen zu vergleichsweise hohen Kontaktwiderständen, nicht nur zwischen Bipolarplatte und Elektrodenfilz, sondern auch zwischen Stromabnehmer und Monopolarplatten .

Eine Integration von Flusskanälen in die Elektroden oder Bipolarplatten ist in der Literatur hinreichend bekannt und der Einfluss auf die Verringerung der Diffusionsverluste wurde gezeigt. Als Hindernis für den Einsatz stellt sich bei diesen Varianten allerdings die kostenintensive Strukturierung der Flusskanäle heraus. Dabei entstehen zusätzliche Kosten bei Herstellungsverfahren wie Fräsen oder Heißprägen oder / und durch einen erhöhten Einsatz hochwertiger Materialien wie Graphit-Polymerkomposit, welches für Spritzgussverfahren zum Einsatz kommt.

Der Stapelabschluss ist eine kostenintensive Baugruppe bei der (V)RFB-Stack-Produktion, da dieser neben einer Kupferplatte weitere Platten und Dichtungen zum Schutz der Kupferplatte vor dem Elektrolyten enthält. Würde der Kupferableiter mit dem schwefelsauren Vanadiumelektrolyten in Kontakt kommen, würde dieser unter Bildung von SO_2 und einer passivierenden Schutzschicht („Patina“) mit dem Kupfer reagieren. Von der Entstehung toxikologisch relevanter Gase abgesehen, ist ein passivierter Ableiter kein Stromsammler mehr, da die Passivierung den elektrischen Strom nicht leitet. Je nach Konstruktion kann ein sinnvoll ausgelegter Stapelabschluss, der den Stromsammler komplett von der letzten bzw. ersten Batteriezelle abschirmt, mehrere Lagen separierender Materialien erfordern. Je mehr Lagen verbaut werden desto größer werden die Beiträge der Kontaktwiderstände zum Gesamtwiderstand des Stacks.

Neben dem charakteristischen Widerstand (Strom aus den Zellen herausführen: TP-Widerstand) trägt der Stromsammler die sehr wichtige Eigenschaft der Strombelastbarkeit (Strom über die Fläche abführen: IP-Widerstand). Ist die Strombelastbarkeit nicht ausreichend, heizt sich der Stromsammler auf und es kann zu Fehlerbildern in den Stapelendzellen kommen. Diese Fehler können durch den gesamten Stack propagieren. Ziel ist es daher, den Stromsammler inklusive Stapelabschluss derart auszuführen, dass ein technisch tolerierbarer TP-Widerstand unter Beibehaltung der Strombelastbarkeit ausgehend von Kupfer realisiert wird. Dies bedeutet a) die Reduzierung der Anzahl separierender Lagen, b) die Reduzierung der Dicken separierender Lagen und des Stromsammlers sowie c) die Reduzierung der spezifischen Kosten durch den Einsatz eines kostengünstigeren (monopolaren) Stromsammlers (MPP) für den Stapelabschluss. Die Entwicklung einer solchen MPP erfordert Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der MPP hinsichtlich der Widerstände (IP, TP) sowie der Strombelastbarkeit (Aufheizen des Stromsammlers) als Funktion der Stromdichte. Mit Hilfe dieser experimentellen Methoden kombiniert mit Simulationen lassen sich Kriterien zur Auslegung eines neuen Stapelabschlusses ableiten (kritische Plattendicken, bestimmte Aufbauten, max. zulässige Temperaturerhöhung etc.).

¹ Ulaganathan, M.; Aravindan, V.; Yan, Q.; Madhavi, S.; Skyllas-Kazacos, M.; & Lim, T. M. (2016). Recent advancements in all-vanadium redox flow batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 3(1), 1500309

² Bhattarai, A.; Wai, N.; Schweiss, R.; Whitehead, A.; Lim, T. M.; & Hng, H. H. (2017). Advanced porous electrodes with flow channels for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 341, 83-90

³ Bhattarai, A.; Wai, N.; Schweiss, R.; Whitehead, A.; Scherer, G. G.; Ghimire, P. C.; & Hng, H. H. (2019). Vanadium redox flow battery with slotted porous electrodes and automatic rebalancing demonstrated on a 1 kW system level. *Applied Energy*, 236, 437-443

⁴ Darling, R. M.; & Perry, M. L. (2014). The influence of electrode and channel configurations on flow battery performance. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(9), A1381-A1387 DOI: 10.1149/2.0941409jes

3. Eingehende Darstellung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

Es folgt eine arbeitspaketspezifische Ergebnisdarstellung.

3.1 AP1 - Herstellung der Bipolarplatte (BPP)

Zu Beginn der Entwicklungstätigkeiten wurde das Referenzmaterial ausgewählt sowie grundlegende Werkstoffkennwerte definiert, die der zu entwickelnde Bipolarplattenwerkstoff erfüllen soll.

Einer der Hauptmerkmale, die der neue Werkstoff erfüllen muss, ist der Verzicht auf eine Fluorverbindung im verwendeten Polymer. Dies ist eine Besonderheit, da die beiden aktuellen SGL Werkstoffe für den Bereich Redox Flow als Binder Fluorpolymere verwenden.

Als Referenzwerkstoff wurde PV15 gewählt, ein kommerziell erhältlicher Redox-Flow-Werkstoff der SGL GmbH. Die Werkstoffkennwerte sind im Anhang beigefügt.

Das Anforderungsprofil des neu zu entwickelnden Werkstoffes basiert auf dem Referenzmaterial PV15 (Anhang). Die Eigenschaftswerte, wie z.B. Festigkeit oder elektrische Leitfähigkeit, des neuen Materials müssen auf dem Niveau des Referenzwerkstoffes liegen.

Vielversprechende Werkstoffe sind beispielsweise chemisch beständige Polymere.

Als Verarbeitungsmethode wurde möglich nahe an dem bekannten Verfahren gearbeitet. Im Labor-massstab konnten mit entsprechendem Aufwand Muster mit unterschiedlichen Kandidaten hergestellt werden. Diese wurden sowohl intern als auch extern (Schmalz, ZAE) analysiert und bewertet.

Der Gesamtanteil der Binderpolymere lag bei den Proben im Bereich von 5 - 40 wt% - dies wurde aus Erfahrungswerten so gewählt. Eine Anpassung der Rezeptur erfolgte dann anhand der Materialkennwerte und war für jeden Werkstoff und Prozess unterschiedlich.

Das Ergebnis dieser ersten Charakterisierung war, dass die Werkstoffeigenschaften dieser Muster deutlich unter dem Anforderungsprofil liegen.

Auch der Verarbeitungsprozess war nicht optimal, vor allem durch die große Anzahl der Agglomerate, die bei einigen Alternativpolymeren vorlag.

Die Mustergröße der Proben lag bei einem Durchmesser von 90 mm. Abbildung 4 zeigt beispielhaft eine Messprobe, bei der auch eines der Probleme der inhomogenen Verteilung des Binderpolymers zu erkennen ist: Blasenbildung.

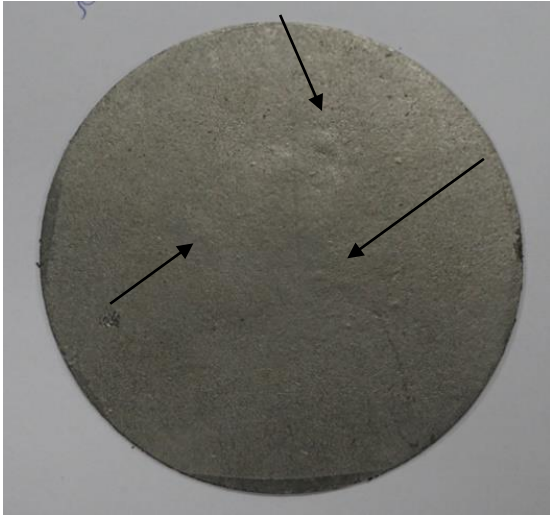


Abb. 4: Muster eines fluorfreien Bipolarplattenmaterials; die eingefügten Pfeile zeigen auf Blasen des Werkstoffes, die durch Binderpolymeransammlungen verursacht werden.

Die hergestellten Muster wurden des Weiteren im EG-Labor auf chemische Beständigkeit geprüft. Diese Überprüfung umfasst sowohl ex-situ Analysen zur schnellen Beurteilung, aber auch in-situ Analysen zur intensiven und besseren Beurteilung. In Abbildung 5 ist eine ex-situ Beständigkeitsanalyse zu erkennen.

Werkstoff a



Werkstoff b



Abb. 5: Ex-situ Analyse von zwei unterschiedlichen Werkstoffproben ausgelagert in V⁵⁺ Elektrolyt

Abschließend wurden an allen hergestellten Proben Permeabilitätsuntersuchungen mit Helium (2 bar Differenzdruck), Messungen der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit sowie mechanische Kennwerte wie die Zugfestigkeit durchgeführt.

Die Versuche zeigten, dass es im Prinzip möglich ist, die Alternativwerkstoffe zu verwenden und somit einen Bipolarplattenwerkstoff herzustellen, allerdings konnten bei einigen Polymeren folgende Ergebnisse beobachtet werden:

- a) Separation des Polymers
- b) Inhomogenität des Polymers innerhalb der Graphitfolie
- c) Blasenbildung bei weiterer Verdichtung

Die Fehlerbilder können nur durch eine bessere Einbringung eliminiert werden.

Daher wurden mehrere Ansätze verfolgt die Homogenität des Polymerwerkstoffes in der Graphitfolie zu verbessern.

Durch Anpassungen der Prozessführung, z.B. höhere Temperaturen, lässt sich die Verteilung deutlich verbessern. Aber nicht nur durch die Anpassung von Prozessparametern lassen sich die Eigenschaften der Muster deutlich ändern, sondern auch mit der Auswahl des Polymers. Hier ist die Wechselwirkung des Graphits mit dem Binder entscheidend.

Um die Proben auch bei den Projektpartnern vermessen und beurteilen zu können, wurden neue Werkzeuge nach den Vorgaben der Partner konstruiert und gefertigt.

Mit angepassten Prozessparametern und einem vielversprechenden Polymer wurden Muster für interne Messungen und externe Messungen bei Schmalz und dem ZAE hergestellt. Bei SGL wurden die Proben wieder hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit (längs und quer), der Zug- und Biegefestigkeit sowie der chemischen Beständigkeit charakterisiert.

Für die Beständigkeitstests wurden die unterschiedlichen Muster in einer Vanadium Elektrolytlösung für 500 Zyklen getestet (100 mA/cm^2). Einige Polymere zeigten deutliche der hergestellten Bipolarplatten. Ein Beispiel der entstandenen Schäden ist in Abbildung 6 abgebildet.

Werkstoff a

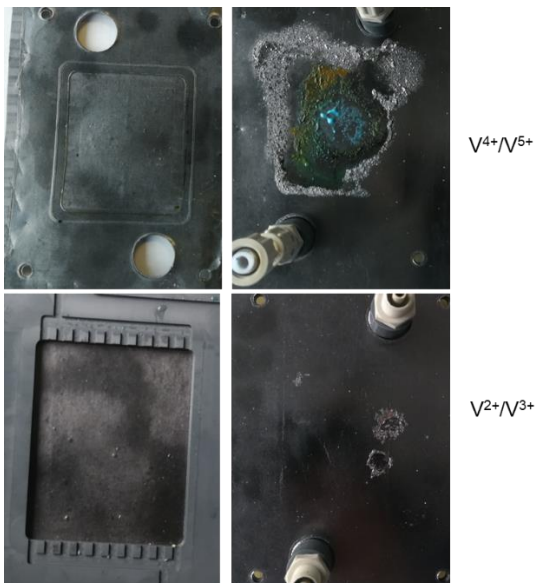


Abbildung 6: Bilder einer Bipolarplatte mit Alternativpolymer nach 500 Zyklen bei 100 mA/cm^2 in einer $0,8 \text{ M V}$ -Elektrolytlösung

Auf Grund dieser Korrosionsproblematik und den Festigkeitswerten wurde, im Rahmen dieses Projektes, ein Alternativpolymer ausgewählt.

		Alternativpolymer	Referenz
Flächenwiderstand, durch das Material	Ohm cm ²	0,83	0,83
Elektrischer Widerstand parallel	Ohm µm	10	7
Wärmeleitfähigkeit, senkrecht	W/m/K	5	5
Wärmeleitfähigkeit, parallel	W/m/K	250	300
Zugfestigkeit	MPa	20	28
Bruchdehnung	%	0,8	1,3
Permeabilität	mbar l/s	< 1 x 10 ⁻⁵	< 1 x 10 ⁻⁵

Abbildung 7: Übersicht über thermische, elektrische und mechanische Grundwerte des gewählten Alternativwerkstoffes im Vergleich zur Referenz

Die Zugfestigkeitswerte für das Alternativmaterial liegen mit 20 MPa und damit etwa 25% unter den Werten des PV15-Referenzmaterials aber noch auf einem akzeptablen Niveau.

Die elektrischen Eigenschaften liegen auf gleichem Niveau. Auch die thermischen Eigenschaften liegen in dem Rahmen, der von dem PV15 Werkstoff bekannt ist.

In Abbildung 7 sind die Werte zur besseren Übersicht tabellarisch zusammengestellt. Zu beachten ist hier, dass sich die Werte auf Labormuster beziehen.

Entscheidend für die Auswahl war aber die exzellente Korrosionsbeständigkeit (Abbildung 8) des neuen Werkstoffes in Verbindung mit der akzeptablen Festigkeit.

Alternativwerkstoff

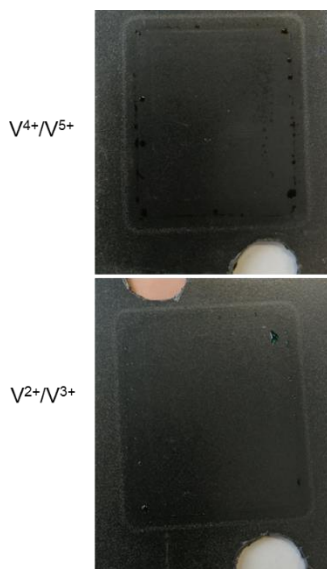


Abbildung 8: Oberfläche des neuentwickelten Alternativwerkstoffes nach dem Ausbau aus dem Redox Flow Teststandes

Neben den Schwerpunkten der Werkstoff- und Prozessentwicklung lag ein weiterer Schwerpunkt auf dem Einbringen von Flussfeldern in die Bipolarplatte. Nachdem im Zuge dieses Projektes bereits „einfache“ und „doppelte“ Strukturen, jeweils mit exakt 10000 mm² aktiver Fläche, hergestellt wurden, wurden im Verlauf des Projektes immer aufwändigere Flussstrukturen modelliert, gezeichnet und gefertigt.

Schwerpunkte bei der Entwicklung waren vor allem die Prozessparameterbestimmung zur optimalen Ausprägung des Flussfeldes und Rückmeldungen für das Design der Kanten und Radien. Die Versuche zeigten, dass senkrechte Kanten als auch scharfe Ecken für eine Ausformung aus dem Werkzeug sehr schlecht sind. Als Ergebnis wurden für zukünftige Designs eine Entformungsschräge von mindestens 3° und eine Kante mit einem Radius von mindestens 0,15 mm festgelegt.



*Abbildung 9: Detailaufnahme einer Kante; um die Ausformung des Werkstücks zu erleichtern wird für zukünftige Designs eine Entformungsschräge von mindestens 3° und Radien von mindestens 0,15 mm empfohlen
Aluminiumwerkzeuge*

Um die Werkzeugfertigung, die extern bei Werkzeugherstellern durchgeführt wurde, zu beschleunigen, wurde auf Aluminium als Werkzeugmaterial gesetzt. Allerdings kann es bei Aluminium zu einem schlechteren Entformen der Werkstücke kommen und die Werkzeuge sind empfindlicher und nicht so haltbar. Für die Vielzahl an unterschiedlichen Designs und die geringe Teilezahl, die im Rahmen des Projektes benötigt wurde, sind diese Nachteile allerdings akzeptabel.

Bei der Herstellung der Flussfelder werden die Vormaterialien wie bei der planen Platte in die Presse eingelegt. Abbildung 10 zeigt ein Beispiel einer Flussfeldstruktur.



Abbildung 10: Aluminiumpressform (links); verpresstes Flussfeld (rechts)

3.2 AP3.2 - Herstellung von Verbund-Funktionsmustern im Anwendungsformat

Das Arbeitspaket „Herstellung von Verbund-Funktionsmustern im Anwendungsformat“ ist durch die Anpassungen innerhalb des Projektes obsolet geworden. Ziel dieses Arbeitspaketes war einen Verbund aus einem ebenen Teil und aus einem geprägten Teil herzustellen. Die Teilung war in der Antragskizze notwendig, da eine Prägung des Gesamtmaterials zu dem damaligen Zeitpunkt nicht möglich war.

3.3 AP4 - Herstellung der Monopolarendplatte (MPP)

Zunächst wurden mögliche metallische Strukturen gesucht, die mit einer Graphitfolie zu einer Monopolarendplatte verpresst werden können. Dieser Verbundwerkstoff sollte anschließend auf das Potential getestet werden, das Referenzmaterial Kupfer zu ersetzen.

Im Antrag wurden allgemein metallische Strukturen beschrieben. Bei der Recherche wurde der Schwerpunkt auf Kupfer gelegt, da die elektrischen Eigenschaften exzellent sind. Dies wurde u.a. unter der Annahme gemacht, dass ein Graphit/Metall-Verbundwerkstoff der reines Vollkupfer ersetzen soll, nur durch einen Graphit/Kupfer-Verbundwerkstoff ersetzt werden kann, da ansonsten die Leistungsverluste zu groß würden.

Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Kupferstrukturen angefragt und in Mustergröße und -menge bezogen. Ganz allgemein kommen hier unter anderem Lochbleche, Streckbleche, Folien, Gewebe, Drähte oder auch Fasern in Betracht. Mögliche Varianten und Strukturen wurden im Anschluss mit den Projektpartnern besprochen und zu Proben weiterverarbeitet.

Abbildung 11 zeigt stellvertretend ein Kupferstreckblech mit einem sogenannten MicroGrid der Firma Dexmet.

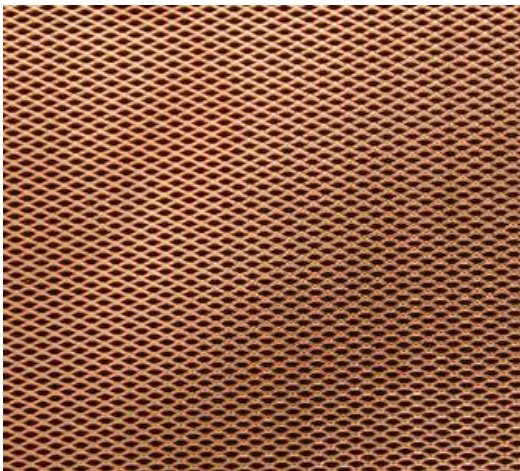


Abbildung 11: Kupferstreckblech mit einem MicroGrid der Firma Dexmet

Im Arbeitspaket AP4 wurden die Anforderungen an die MPP definiert. Das Ziel dieses Arbeitspaketes war es, verschiedene Materialkombinationen herzustellen und zu testen

Zu diesem Zweck wurden Standardgraphitwerkstoffe, Standardverbundwerkstoffe und im weiteren Verlauf des Projektes neuentwickelte Werkstoffe in einer Gegenüberstellung analysiert und bewertet. Die Analysen wurden dabei durch Schmalz durchgeführt.

Im Einzelnen wurden folgende Werkstoffe getestet:

- a) Feinkorngraphit
- b) PV15 Graphitcompound
- c) PV15 Graphitcompound mit Kupferfolie
- d) PV15 Graphitcompound mit Kupfergitter
- e) Graphitplatte mit Alternativpolymer aus AP1

Die Probenvarianten a und b konnten relativ schnell hergestellt werden und wurden Schmalz für Analysezwecke zur Verfügung gestellt. Die Kombinationen zwischen Graphit und Kupfer sind möglich, allerdings ist der Herstellungsaufwand deutlich größer im Vergleich zu den reinen Graphitwerkstoffen. Im Laufe des Projektes wurden nur die Graphitwerkstoffe weiterverfolgt und bei den Projektpartnern getestet. Bei der Herstellung der Monopolarplatte e) wurde unter anderem auch auf die Werkstoffentwicklung aus AP1 zurückgegriffen.

Vorteil einer graphitischen Endplatte wäre die signifikante Vereinfachung des Stapelabschlusses. Zwischen den Projektpartnern wurde nach mehreren Iterationsschleifen festgelegt, dass die Dicke der Endplatte im Bereich von 6 mm liegen soll.

Nach Anpassung einiger Pressparameter konnten dickere Platten aus dem Referenzmaterial und dem neu entwickelten Alternativwerkstoff hergestellt. Den Partnern wurden dazu Platten mit einer Dicke von 4-6 mm für Analysen zur Verfügung gestellt. Der Herstellungsprozess ist aktuell auf einen Labormassstab ausgelegt, könnte aber auch skaliert werden. Abbildung 12 zeigt eine 6 mm starke Monopolarplatte und Stromabnehmer für die Testung bei dem Projektpartner ZAE.



Abbildung 12: 6 mm Monopolarplatte inklusive Stempel und Stromabnehmer

Die Entwicklung eines fluorfreien BPP- und MPP-Plattenwerkstoffes konnte somit erfolgreich abgeschlossen werden. Die Prozessparameter für eine Laborfertigung im Rahmen des Projektes sind festgelegt.

3.4 AP6 – Die MPP im anwendungsnahen Format

Durch das gewählte Herstellungsverfahren und die abgestimmten und im Labormaßstab ermittelten Prozessparametern, können Monopolarendplatten mit einer Dicke von 6 mm bis zu einer Größe von 400 x 400 mm hergestellt werden.

Dies bezieht sich sowohl auf den Referenzwerkstoff PV15 als auch auf den neuentwickelten Werkstoff.

Anhang

Typical properties	Units	PV15
Polymer type		Fluoropolymer
Polymer content	%	15
Density	g/cm ³ (lb/ft ³)	1.85 [115]
Thickness	mm (in)	0.6 [0.024]
Tensile strength (ASTM F152D)	MPa (psi)	25 [3600]
Compressive strength (ASTM F1574)	MPa (psi)	150 [22000]
Electrical resistivity parallel to surface	Ωμm	7
Electrical resistivity perpendicular to surface at 1 MPa compression load ¹⁾	Ωμm	3000
Thermal conductivity parallel to surface	W/(Km)	300
Permeability of helium at 1 barg (14.5 psig)	mg/(s × m ²)	< 1 × 10 ⁻³
Permeability of helium at 1 barg (14.5 psig)	mbar × l/s	< 1 × 10 ⁻⁵
Total impurities	ppm	< 150

¹⁾ The electrical resistivity perpendicular to surface at 1 MPa compression load is calculated from the through-plane area specific electrical resistance at 1 MPa compression load, determined according internal SGL Carbon standard based on DIN 51911. For through-plane area specific electrical resistance as a function of compression load please see graph.