

Erweiterte Betrachtung des Perkolationsverhaltens elektrisch leitfähiger Compounds für Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Thorsten Derieth

aus

Kleve

Referentin: Prof'in Dr. rer. nat. Angelika Heinzl

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Johannes Wortberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20.11.2013

Berichte aus der Energietechnik

Thorsten Derieth

**Erweiterte Betrachtung
des Perkulationsverhaltens elektrisch
leitfähiger Compounds für Bipolarplatten
in PEM-Brennstoffzellen**

Shaker Verlag
Aachen 2014

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Duisburg-Essen, Univ., Diss., 2013

Copyright Shaker Verlag 2014

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2517-0

ISSN 0945-0726

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik – ZBT GmbH in Duisburg.

Frau Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzl, Leiterin des Zentrums für BrennstoffzellenTechnik und Inhaberin des Lehrstuhls für Energietechnik an der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg, gilt mein ganz besonderer Dank für die wissenschaftliche Betreuung und Ihre stete Diskussionsbereitschaft, welche die Fertigstellung dieser Arbeit erst ermöglicht haben.

Herrn Prof. Dr. Ing. Johannes Wortberg danke ich sehr herzlich für die Übernahme des Korreferates und die äußerst hilfreiche fachliche und menschliche Unterstützung in den vergangenen Jahren. An dieser Stelle soll die intensive und enge Kooperation mit dem Institut für Produkt Engineering nicht unerwähnt bleiben.

Herrn Dr. rer. nat. Falko Mahlendorf danke ich für die fachliche, inhaltliche und strukturelle Betreuung. Seine Unterstützung in zahlreichen Fragen trägt einen großen Anteil an der Fertigstellung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Peter Beckhaus möchte ich für die verlässliche Unterstützung, insbesondere für meine täglichen Aufgaben im Berufsleben, danken. Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Can Kreuz erkenntlich zeigen, der mich für dieses Thema begeistern konnte.

Außerordentliche Unterstützung fand ich durch die zahlreichen ehemaligen Studenten, die in ihren jeweiligen Studien-, Projekt-, oder Diplomarbeiten einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten. In diesem Zusammenhang möchte ich mich bei Lukas Kopietz (FHG Umsicht), Christian Stieling (Polyone AG) und ganz besonders bei Mario Gillmann (ZBT GmbH) bedanken. Auch für die stetige Unterstützung durch meine Arbeitskollegen am ZBT, insbesondere durch die Herren Volker Kniep, Marco Grundler, Sebastian Brokamp, Daniel Günther und Günter Schmiedel, möchte ich mich bedanken.

In außerordentlichem Maße trugen auch die zahlreichen externen, beruflichen Kontakte zur Steigerung meiner Motivation hinsichtlich der vorliegenden Arbeit und darüber hinaus im Rahmen des alltäglichen Schaffens bei.

Namentlich möchte ich an dieser Stelle die Herren Dr. Jens Dörner (LG Electronics Inc.), Dr. Udo Dünger (Bayer Technology Services GmbH), Reinhold Moos (AMG Mining AG), Dr. Antje Albert (ehem. Timcal S.A.), Pirko Kolditz (Clariant Masterbatches (Deutschland) GmbH), Volker Horn (Horn Engineering Plastics e.K.), Dr. Michael Erdmann und Lars Rosolski (beide Extricom GmbH) sowie Matthias Wuchter und Christian Henne (beide Ensinger Compounds GmbH) nennen.

In diesem Zusammenhang möchte ich meinen ganz besonderen Dank Herrn Hans Peter Koch (Ensinger Compounds GmbH), dem Geschäftsführer der Wilhelm Eisenhuth GmbH, Dr. Thorsten Hickmann, und dem Geschäftsführer der Centroplast Engineering Plastics GmbH, Herrn Ulrich Terbrüggen, für die unkomplizierte, intensive und vor allem menschliche Zusammenarbeit aussprechen.

Insbesondere im letztgenannten Kontext gilt mein größter Dank Herrn Jörg Vogel (ehem. Extricom GmbH, zur Zeit C.A. Picard GmbH), durch den ich einen freundschaftlichen und vertrauten Umgang weit über das berufliche Miteinander hinaus erfahren durfte.

Meinen Eltern und Geschwistern möchte ich für die immerwährende Unterstützung, sowie den so wichtigen familiären Zusammenhalt danken. Meiner Lebensgefährtin Anja Tekath möchte ich meinen ganz besonderen Dank für nicht in Worte zu fassende Geduld, insbesondere in der Zeit während der Fertigstellung dieser Arbeit, aussprechen. Letztlich möchte ich auch meinen Sohn Linus Jannik Derieth erwähnen, der – ohne es zu wissen – einen großen Anteil an der Fertigstellung dieser Arbeit beiträgt.

Duisburg, Dezember 2013

Thorsten Derieth

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG

ABSTRACT

1. EINLEITUNG	1
1.1. MOTIVATION	1
1.2. AUFBAU DER ARBEIT	2
2. DIE PEM-BRENNSTOFFZELLE	5
3. COMPOUNDBASIERTE BIPOLARPLATTEN FÜR PEM-BRENNSTOFFZELLEN	7
3.1. FÜLLSTOFFE FÜR COMPOUNDBASIERTE BIPOLARPLATTEN	9
3.1.1. <i>Grafit als Hauptfüllstoff</i>	9
3.1.2. <i>Ruß als weiteres Leitfähigkeitsadditiv</i>	13
3.1.3. <i>Weitere kohlenstoffbasierte Füllstoffe</i>	14
3.2. THERMOPLASTISCHE KUNSTSTOFFE FÜR COMPOUNDBASIERTE BIPOLARPLATTEN	15
3.2.1. <i>Beständigkeit von Kunststoffen im Brennstoffzellen-Betrieb</i>	15
3.2.2. <i>Einfluss der polymeren Matrix auf die Verarbeitung</i>	16
3.2.3. <i>Prozesshilfsmittel in der Verarbeitung und Additive in der Anwendung</i>	16
3.2.4. <i>Polypropylen als thermoplastische Matrix für compoundbasierte Bipolarplatten</i>	16
3.3. HERSTELLUNG THERMOPLASTISCHER COMPOUNDS IN SCHNECKENMASCHINEN	17
3.3.1. <i>Doppelschneckenextruder</i>	18
3.3.2. <i>Mehrwellenextruder</i>	19
3.3.3. <i>Die Feststoff-Compoundierung</i>	19
3.4. WEITERVERARBEITUNG THERMOPLASTISCHER COMPOUNDS ZU BIPOLARPLATTEN	21
3.5. PERKOLATION: AUSBILDUNG ELEKTRISCHER LEITFÄHIGKEIT IN ISOLIERENDEN POLYMEREN	23
3.5.1. <i>Bimodale Füllstoff/Matrix-Verbünde</i>	25
3.5.2. <i>Multimodale Füllstoff/Matrix-Verbünde</i>	26
3.5.3. <i>Hochgefüllte Füllstoff/Matrix-Verbünde</i>	27
3.6. STAND DER TECHNIK BEI COMPOUNDBASIERTEN BIPOLARPLATTEN	27
3.6.1. <i>Compound-Bipolarplatten mit intrinsisch leitenden Kunststoffen</i>	28
3.6.2. <i>Compound-Bipolarplatten mit metallischen Füllstoffen</i>	28
3.6.3. <i>Compound-Bipolarplatten mit kohlenstoffbasierten Füllstoffen</i>	28
4. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	33
4.1. COMPOUNDIEREN HOCHGEFÜLLTER GRAFITCOMPOUNDS AM DOPPELSCHNECKENEXTRUDER	33
4.2. COMPOUNDIEREN HOCHGEFÜLLTER GRAFITCOMPOUNDS AM RINGEXTRUDER	36
4.3. SPRITZGIEßTECHNISCHE WEITERVERARBEITUNG DER COMPOUNDS ZU PLATTEN-ROHLINGEN	39
4.4. SPRITZGIEßTECHNISCHE WEITERVERARBEITUNG DER COMPOUNDS ZU PRÜFKÖRPERN	41
4.5. ANGEWANDTE CHARAKTERISIERUNGEN	42
4.5.1. <i>Bestimmung der elektrischen Widerstände</i>	42
4.5.2. <i>REM-Aufnahmen am Compound bzw. am Prüfkörper</i>	45
4.5.3. <i>Dichtemessungen der Compoundformulierungen</i>	46
4.5.4. <i>Scherviskositätskurven</i>	47
5. ERGEBNISSE	49
5.1. ENTWICKLUNG SPRITZGIEßGEEIGNETER COMPOUNDFORMULIERUNGEN	49

5.2.	BETRIEBSVERHALTEN DES DOPPELSCHNECKENEXTRUDERS BEI DER HERSTELLUNG HOCHGEFÜLLTER GRAFITCOMPOUNDS	58
5.2.1.	<i>Schmelzetemperatur-Entwicklung bei konstantem spezifischen Energieeintrag</i>	<i>63</i>
5.2.2.	<i>Schmelzetemperatur-Entwicklung bei konstantem Massedurchsatz.....</i>	<i>64</i>
5.3.	BETRIEBSVERHALTEN DES RINGEXTRUDERS BEI DER HERSTELLUNG HOCHGEFÜLLTER GRAFITCOMPOUNDS	66
5.3.1.	<i>Schmelzetemperatur-Entwicklung bei konstantem spezifischen Energieeintrag</i>	<i>66</i>
5.3.2.	<i>Schmelzetemperatur-Entwicklung bei konstantem Massedurchsatz.....</i>	<i>67</i>
5.3.3.	<i>Elektrische Eigenschaften der Compounds vom Ringextruder.....</i>	<i>68</i>
5.4.	PERKOLATIONSSTUDIE AN HÖCHSTGEFÜLLTEN BIMODALEN GRAFIT/PP-COMPOUNDS	71
5.4.1.	<i>Einfluss der Grafit-Partikelgröße.....</i>	<i>76</i>
5.4.2.	<i>Einfluss der Grafit-Morphologie.....</i>	<i>101</i>
5.4.3.	<i>Einfluss der polymeren Matrix</i>	<i>106</i>
5.4.4.	<i>Zusammenfassung des Perkolationsverhaltens</i>	<i>108</i>
6.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111

ANHANG

LITERATURVERZEICHNIS

FORMELVERZEICHNIS

TABELLENVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

DATENAUSWERTUNG COMPOUNDIEREN & ELEKTRISCHE WIDERSTÄNDE