

Astrid Stadlhofer

**Schädigungsanalyse von perfluorierten Brennstoffzellenmembranen im Langzeitbetrieb unter konstanter Last**

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
Diplom-Ingenieurin

der Studienrichtung Technische Chemie  
erlangt an der

Technischen Universität Graz

Betreuung: Dr. Eva Wallnöfer  
Begutachtung: Univ.-Doz. Dr. Viktor Hacker  
Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik  
Technische Universität Graz

2010

## Kurzfassung

### Schädigungsanalyse von perfluorierten Brennstoffzellenmembranen im Langzeitbetrieb unter konstanter Last

Die Masterarbeit befasst sich mit der Schädigung von Brennstoffzellenmembranen (Perfluorcarbonmembranen mit funktionellen Sulfonsäuregruppen) im Langzeitbetrieb unter konstanter Last. Handelsübliche Brennstoffzellenmembranen zeigen nach einigen hundert bis einigen tausend Betriebsstunden, abhängig von den Betriebsbedingungen, die Entstehung von Pinholes, Ausdünnungen, Polymerabbauerscheinungen und sonstigen mechanischen und chemischen Schädigungen. Dies führt zu einer hohen Wasserstoff- und Sauerstoffpermeabilität und damit zu einem Abfall des ganzen Systems.

Für die Membranschädigungsversuche wurden kommerzielle Membran-Elektronen-Einheiten verwendet. Diese wurden pro Versuchsreihe in vier in Reihe geschalteten Brennstoffzellen mit je 25 cm<sup>2</sup> aktiver Fläche unter Variation der Betriebsbedingungen Gasbefeuchtung, Gasüberdruck und Stromdichte betrieben. Die Analyse der Membranen erfolgt über die ständige Überwachung der Zellspannung, über die Aufnahme der Stromdichte-Spannungskennlinien, des Wasserstoffdiffusionsstroms, der Membranwiderstände mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie, über die Fluoridionenfreisetzung der Membranen mittels der Analyse der Elektrodenkondensate, sowie über die Abmessung der Membrandicke und das Feststellen von sonstigen Schäden an der Membran über Rasterelektronenmikroskopie. Aufbauend auf den Ergebnissen wurden Annahmen über den Schädigungsmechanismus des betrachteten Polymers gebildet und ein Zusammenhang zu den Betriebsparametern in der Brennstoffzelle hergestellt.

**Stichworte:** Perfluorcarbonmembranen mit funktionellen Sulfonsäuregruppen, Polymerelektrolytbrennstoffzelle, Membranschädigung

## **Abstract**

### **Analysis of degradation of perfluorated fuel cell membranes in long term operation under constant load**

This master thesis deals with degradation of perfluorosulfonic acid membranes in fuel cells in long term operation under constant load. Standard membranes for fuel cells suffer after several thousand hours of operation from pinholes, thinning, polymer degradation and other mechanical or chemical deterioration, strongly depending on operating conditions. This is connected with high hydrogen and oxygen permeability, resulting in a break down of the whole system.

In the experiments commercially available fuel cells were used. Four fuel cells (active area per cell: 25 cm<sup>2</sup>) were connected in series and operated with variation of the operating parameters gas humidity, gas pressure and current density. The membranes were analysed with continuous observation of the cell voltage, the membrane resistance with electrochemical impedance spectroscopy, hydrogen diffusion current measurements, potential curves, analyse of the electrode condensate and investigation of the membrane thickness and other deteriorations with scanning electron microscopy.

Based on these results assumptions on the degradation mechanisms of the used polymer were made and the influence of the operating parameters was pointed out.

**Key words:** perfluorosulfonic membranes, polymer electrolyte fuel cell, membrane degradation

Deutsche Fassung:  
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

# Inhalt

<b>1. Einleitung</b> .....	7
<b>2. Aufgaben der Membran in der Brennstoffzelle</b> .....	8
<b>3. Polymerelektrolyte für PEMFC</b> .....	9
3.1. Anionische Funktion:.....	9
3.2. Ionomere:.....	9
3.2.1. Perfluorierte Polymere .....	9
3.2.2. Polyphosphazene .....	10
3.2.3. Polysiloxane .....	11
3.2.4. Polystyrole .....	11
3.2.5. Ionomere mit aromatischer Hauptkette .....	12
3.2.6. Komposite .....	14
3.2.7. Feste Säuren.....	14
<b>4. Membranschädigung</b> .....	15
4.1. Mechanische Membranschädigung.....	15
4.2. Thermische Membranschädigung .....	15
4.3. Chemische Membranschädigung.....	16
4.3.1. Mechanismus .....	16
4.3.1.1. Bildung der membranschädigenden Spezies.....	12
4.3.1.2. Membranabbau.....	14
<b>5. Wasserhaushalt in PFSA Membranen</b> .....	20
5.1. Elektroosmotischer Drag .....	21
5.2. Rückdiffusion .....	21
5.3. Konvektion .....	22
<b>6. Charakterisierungsmethoden</b> .....	24
6.1. Stromdichte-Spannungskennlinie.....	24
6.2. Wasserstoff-Diffusionsstrommessung .....	26
6.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie .....	27
<b>7. Versuchsdurchführung</b> .....	28
7.1. Zellen.....	28
7.2. Teststand.....	28
7.3. Aktivierung:.....	29
7.4. Charakterisierung:.....	29
7.4.1. Zellspannung.....	29
7.4.2. Stromdichte-Spannungskennlinie .....	29
7.4.3. Fluoridionenselektive Analyse des Elektrodenkondensats.....	30
7.4.4. Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	30
7.4.5. Wasserstoffdiffusionsstrom-Messung .....	30
7.4.6. REM .....	30
7.5. Versuchsparameter.....	31
7.6. Ende.....	31

<b>8. Messergebnisse und Diskussion</b> .....	32
8.1. Zellspannung .....	32
8.1.1. Reihe 1: Standard.....	32
8.1.2. Reihe 2: niedrige Befeuchtung.....	32
8.1.3. Reihe 3: 45 mA, 60% rH .....	33
8.1.4. Reihe 4: hoher Druck.....	33
8.2. Wasserstoff-Diffusionsstrommessungen .....	34
8.2.1. Messwerte: .....	35
8.2.2. Diffusionsstromdichten der Referenzzellen.....	36
8.2.3. Pinholebestimmung .....	38
8.3. Offene Zellspannung und Leistung.....	41
8.3.1. Stromdichte-Spannungskennlinien .....	41
8.3.2. Leistung.....	43
8.3.3. Offene Zellspannung .....	45
8.4. Fluoridemissionsrate .....	47
8.5. Elektrische Impedanzmessung .....	50
8.6. Membrandicke und Schäden der Membran.....	55
8.6.1. Membrandicke.....	55
8.6.2. Schäden der Membran .....	57
a) Delaminierung .....	59
b) Risse und Austritt der Membran .....	60
c) ungleiche Ausdünnung .....	60
d) Platinablagerungen .....	61
e) Änderung der Struktur .....	62
f) nicht uniforme Membrandicke .....	63
8.7. Vergleich der Prognosen der Lebensdauer .....	65
8.8. Annahmen über den Schädigungsmechanismus .....	66
8.8.1. Zusammenhang Stromdichte-Befeuchtung.....	66
8.8.2. Hoher Druck .....	68
<b>9. Abkürzungsverzeichnis</b> .....	69
<b>10. Geräteliste</b> .....	71
<b>11. Literaturverzeichnis</b> .....	72

# 1. Einleitung

Um im Alltagsleben eine große Rolle spielen zu können, muss die Brennstoffzellentechnologie noch manche Hindernisse überwinden. Eine der größten Herausforderungen der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle stellt die begrenzte Lebensdauer der Membran dar. Die Mechanismen und Einflüsse auf die Membrandegradation sind noch nicht vollkommen erforscht.

Die vorliegende Masterarbeit beschäftigt sich mit den Auswirkungen der Betriebsparameter Gasbefeuchtung, Stromdichte und Gasüberdruck auf die Lebensdauer einer Brennstoffzelle mit Perfluorcarbonmembranen mit funktionellen Sulfonsäuregruppen (PFSA-Membran). In den Kapiteln 1 und 2 werden bekannte Grundlagen über Membranen in Brennstoffzellen erläutert und Alternativen zu PFSA-Membranen aufgezeigt. Anschließend wird in den Kapiteln 4 und 5 der Stand der Forschung betreffend Membrandegradation und Wasserhaushalt recherchiert, der genaue Versuchsablauf und verwendete Betriebsparameter werden in Kapitel 7 angeführt. Anschließend werden die daraus erhaltenen Messergebnisse und deren Auswertung präsentiert. Aufbauend auf den Ergebnissen werden Annahmen über den Schädigungsmechanismus des betrachteten Polymers gebildet und ein Zusammenhang zu den Betriebsparametern in der Brennstoffzelle hergestellt.

Ich möchte mich auf diesem Weg bei Dr. Eva Wallnöfer für die hervorragende Betreuung sowie bei Univ.-Doz. Dr. Hacker und dem gesamten Team des Brennstoffzellenlabors für das angenehme Arbeitsklima und die schöne Zeit bedanken.

Weiters möchte ich bei meinen Eltern für ihre Unterstützung in jeder Hinsicht während des gesamten Studiums bedanken und bei meinem Freund Markus für die Motivation und das Verständnis für Teststand-Alarme in der Nacht.

## 2. Aufgaben der Membran in der Brennstoffzelle

Die meisten Elektrolyten für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC) sind dünne, protonenleitende Polymermembranen. Die Membran erfüllt in der PEMFC mehrere verschiedene Aufgaben:

- Trennung des Anoden- und Kathodengasraumes
- Elektrolyt zur Protonenleitung
- Aufbau der Drei-Phasen-Grenze
- Elektrischer Isolator

[1]

### **Anforderungen:**

#### a) Hohe Protonenleitfähigkeit

Eine hohe Protonenleitfähigkeit ist nötig, um die Membran möglichst dünn gestalten zu können und trotzdem einen möglichst schnellen Transport der Protonen gewährleisten zu können. Eine sehr dünne Membran senkt Spannungsverluste durch Widerstand.

#### b) Mechanische Belastbarkeit

Während des Betriebs treten in der Brennstoffzelle hohe Drücke und hohe Temperaturen auf. Eine Änderung der Form der Membran wie z.B. Aufquellen oder Dehnen und Risse kann zu einer Verbindung der Gasräume führen und in Folge zu einem Absinken der Spannung.

#### c) Chemische und elektrochemische Stabilität

Das für die Membran verwendete Material darf im verwendeten Potentialfenster nicht reduzierbar oder oxidierbar sein, da sonst nicht nur die Reaktionsgase elektrochemisch reagieren, sondern auch die Membran.

#### d) Niedrige Permeation der Reaktionsgase

Eine gute Löslichkeit der Reaktionsgase in der Membran verursacht eine hohe Diffusion der Reaktanden durch die Membran. Dies senkt die Effektivität der Brennstoffzelle und erhöht des Weiteren die Degradation der Membran, da Sauerstoffdiffusion einen großen Einfluss auf den Abbaumechanismus hat (siehe Kapitel 4).

#### e) Niedrige Produktionskosten

[2]

Bis auf diesen Punkt in dieser Liste der Anforderungen an eine Membran für den Brennstoffzellenbetrieb kommt die PFSA (Perfluorocarbonmembran mit Sulfonsäureendgruppen)-Membran den Erwartungen sehr nahe. Die Kosten für eine PFSA-Membran belaufen sich auf ca. 300 €/kg [3].

Ein weiterer Nachteil der PFSA-Membran ist ihr Hochtemperaturverhalten: die Verwendung der Membranen ist auf Temperaturen unter 80°C beschränkt. [4]



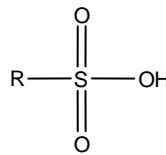
### 3. Polymerelektrolyte für PEMFC

Für den Einsatz in PEMFCs wurden verschiedene Polymere mit unterschiedlichsten Materialeigenschaften entwickelt, die die im vorigen Kapitel definierten Anforderungen zumindest bis zu einem gewissen Grad erfüllen. Dabei ist sowohl die Wahl der ionischen funktionellen Gruppe als auch des Polymergrundgerüsts wichtig.

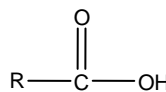
#### 3.1. Anionische Funktion:

Am häufigsten wird eine Sulfonsäuregruppe in das Polymer eingebracht, um Protonenleitfähigkeit zu erzielen. Es gibt jedoch auch Alternativen:

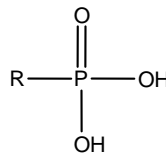
- Sulfonsäure



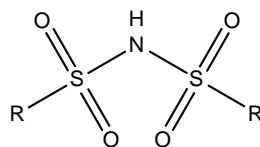
- Carbonsäure



- Phosphonsäure



- Sulfonimid



[1]

#### 3.2. Ionomere:

##### 3.2.1. Perfluorierte Polymere

Am weitesten verbreitet und die wichtigsten Polymerelektrolyten für PEMFC und DMFC sind zurzeit PFSA (Polyfluorsulfonsäure) - Membranen. Es sind verschiedene Produkte von unterschiedlichen Herstellern am Markt: Nafion (Dupont), Flemion und Aciplex (Asahi-Glass Company), Gore-Select (W.L. Gore and Associates, Inc.) und Dow.

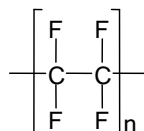
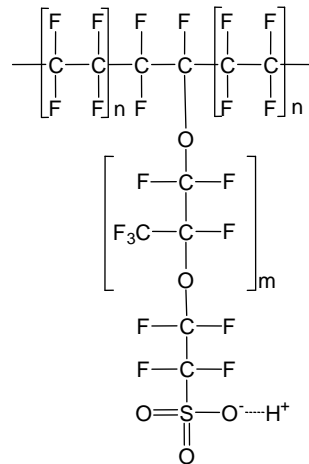


Abbildung 1: Polytetrafluorethylen (PTFE)

Diese Membranen bestehen aus einem Polytetrafluorethylen-Grundgerüst (Abbildung 1) und Seitenketten aus Perfluorovinylether mit einer Sulfonsäuregruppe am Ende. Die Membranen unterscheiden sich durch Anzahl und Länge der Seitenketten und der Anzahl der

Ethergruppen in der Seitenkette. Das PTFE-Grundgerüst verleiht dem Polymer die außerordentlich große Stabilität und Haltbarkeit, während die Sulfonsäuregruppen für den Protonentransport zuständig sind (Abbildung 2).

[6]



**Abbildung 2: Polyfluorsulfonäure (PFSA)**

- Perfluorierte Komposit-Membranen

PFSA-Membranen neigen dazu, unter feuchten Bedingungen bei hohen Temperaturen aufzuquellen. Dies führt zu einer Verringerung der mechanischen Belastbarkeit. Die mechanische Belastbarkeit ist auch ein wichtiger Punkt in Bezug auf den Trend, immer dünnere Membranen zu produzieren. Dünne Membranen haben den Vorteil des geringeren Zellwiderstands und eines einfacher kontrollierbaren Wasserhaushalts, ein Problem stellt jedoch die geringere mechanische Belastbarkeit dar. Um dieses Problem zu umgehen, wurden PTFE-verstärkte Membranen entwickelt.

- Verstärkung mit einem porösen PTFE-Netz
- Verstärkung mit PTFE-Fasern

Auf Grund der hervorragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften werden mittlerweile hauptsächlich PTFE-Netze zur Verstärkung eingesetzt. [7]

### 3.2.2. Polyphosphazene

Diese Ionomere werden durch nukleophile Modifikation von Polydichlorphosphazenen gebildet, wie das sulfonierte Polyphosphazene in Abbildung 3. Polyphosphazene haben eine unter den Elastomeren sehr niedrige Glasübergangstemperatur und einen sehr hohen Sauerstoffindex (LOI = limiting oxygen index). Beide Eigenschaften werden durch die Substituenten verändert. Das Hauptproblem von Polymeren, die auf Polyphosphazenen basieren, ist die begrenzte mechanische Stabilität. [5]

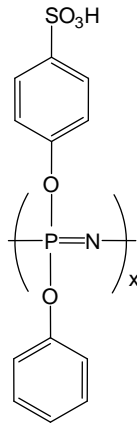


Abbildung 3: Sulfoniertes Polyphosphazene

### 3.2.3. Polysiloxane

Ebenso wie Polyphosphazene, haben auch Polysiloxane eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur. Der große Vorteil von Polysiloxanen ist ihre hohe chemische und thermische Stabilität. Die Permeabilität für Sauerstoff ist jedoch sehr groß. Mit auf Polysiloxanen basierenden Ionomeren können sehr hohe Leitfähigkeiten erzielt werden, die mechanischen Eigenschaften sind jedoch nicht zufriedenstellend.

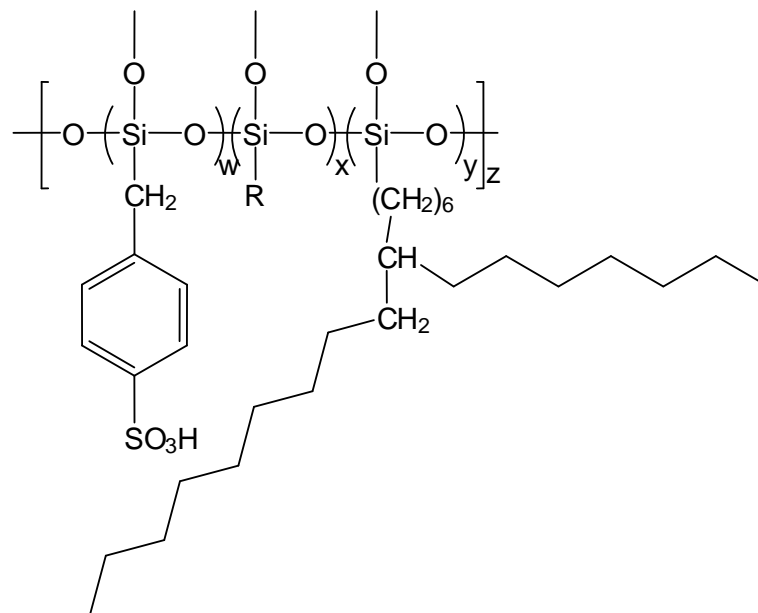


Abbildung 4: auf Polysiloxan basierendes Polymer

[5]

### 3.2.4. Polystyrole

Polystyrole werden durch Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzenen hergestellt. Nach der Sulfonierung werden sie als Kationenaustauscher-Harze verwendet. Sie wurden schon sehr früh für die PEMFC eingesetzt, setzten sich jedoch auf Grund der begrenzten chemischen Stabilität nicht durch. Wie alle Alkylbenzene wird Polystyrol sehr leicht oxidiert.

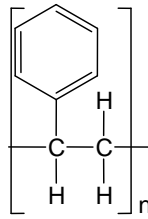


Abbildung 5: Polystyrol (PS)

- PVdF-sulfoniertes Polystyrol

Um die Lebensdauer von sulfonierten Polystyrolen zu verbessern, wird das Polymer mit PVdF (Abbildung 6: Polyvinylidenfluorid (PVdF)) vernetzt. Das gebildete Polymer vereint die guten thermo-mechanischen Eigenschaften, die geringe Oxidierbarkeit und die Hydrophobizität von PVdF mit der Leitfähigkeit von sulfoniertem Polystyrol.

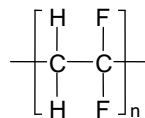


Abbildung 6: Polyvinylidenfluorid (PVdF)

- Triblock Polystyrol

Das Block-Copolymer besteht aus Polystyrol, Polyethylen und -butylen und abschließend wieder Polystyrol. Das Polystyrol wurde durch Sulfonierung modifiziert. Der mittlere Block verleiht dem Copolymerisat gute mechanische Eigenschaften und einen hydrophoben Charakter. Doch die leichte Oxidierbarkeit und Sensitivität gegenüber freien Radikalen von Polystyrol können dadurch nicht verändert werden.

- Teilweise fluoriertes Polystyrol

Um die Oxidation an der Hauptkette zu verhindern, kann als Monomer 1,2-Trifluorstyrol verwendet werden. Durch Polymerisation entsteht eine perfluorierte Hauptkette mit substituierten oder nicht substituierten aromatischen Seitenketten.

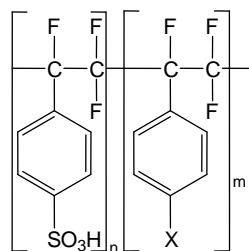


Abbildung 7: BAM 3G Membran, X = Alkyle, Halogene, Ether, Nitrat, Alkohol...

[5]

### 3.2.5. Ionomere mit aromatischer Hauptkette

Um die Stabilität der Membran bei höheren Temperaturen zu verbessern, können Aromaten in den Hauptstrang eingebaut werden. Ionomere mit einer aus Aromaten bestehenden Hauptkette besitzen große mechanische, chemische und thermische Stabilität. Polyarylene besitzen eine Glasübergangstemperatur von über 200°C. Sie sind auch sehr stabil gegenüber Reduktion und Oxidation. Die Polymere werden entweder durch Polykondensation von ionischen Monomeren hergestellt oder durch Modifikation der bereits bestehenden Polymere.

[2]

### 3.2.5.1. PBI

Mit Phosphorsäure modifiziertes Polybenzimidazol leitet Protonen nach einem Mechanismus, der kein Wasser als Transportmittel braucht, der aber erst ab 100°C effektiv ist. PBI besitzt eine sehr gute thermische Stabilität durch eine extrem hohe Glasübergangstemperatur bei über 430°C, auch die mechanische Stabilität ist sehr gut. Abgesehen von diesen Vorteilen und dem deutlich niedrigeren Preis treten jedoch einige Probleme bei der Verwendung im Brennstoffzellenbetrieb auf. Die Membran wird leicht oxidiert und der pH-Wert in der Membran bewirkt eine langsame Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion.

[6]

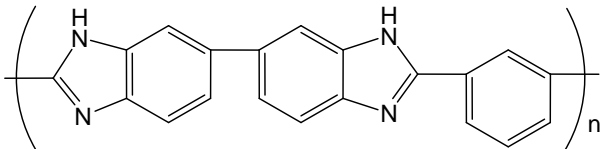


Abbildung 8: Poly-2,2-m-phenylen-5,5-benzimidazol (PBI)

### 3.2.5.2. PEEK

Eines der häufigsten aromatischen Polymere sind Polyaryletherketone. Abbildung 9 zeigt die Struktur von sPEEK, einem sulfonierten Polyetheretherketon. Derivate von Polyetherketonen werden abhängig vom Verhältnis Ether zu Keton benannt: PEEKK, PEEKKEK etc. Wie PFSA wird auch PEEK hauptsächlich durch Sulfonierung protonenleitfähig. Da dieses Ionomer kein Fluor enthält, ist der Herstellungsprozess deutlich billiger. Betreffend der Protonenleitfähigkeit schneidet PEEK im Vergleich zu PFSA Membranen deutlich schlechter ab.

[6]

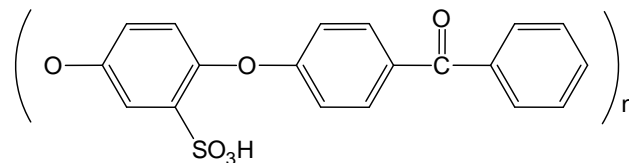


Abbildung 9: sulfoniertes Polyaryletherketon sPEEK

### 3.2.5.3. PSU, PPSU

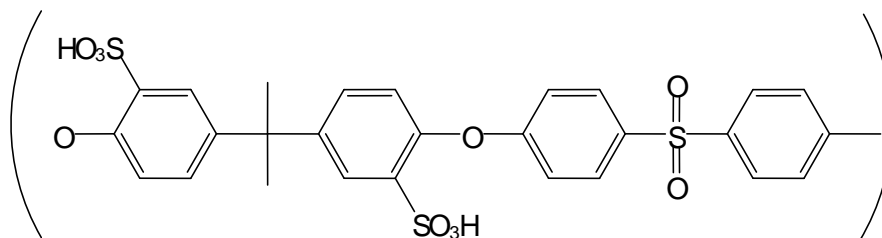


Abbildung 10: sulfoniertes Polysulfon

Aromatische Polysulfone (PSU, Abbildung 10 und Polyphenylsulfone (PPSU, Abbildung 11) werden als Membranen für Filtration, Ultrafiltration und Elektrodialyse verwendet. Bedingt durch die Diarylethergruppe sind diese Polymere sehr flexibel. Die Sulfonsäuregruppe kann sowohl durch elektrophile Substitution als auch durch nukleophile aromatische Substitution in das Polymer eingebracht werden.

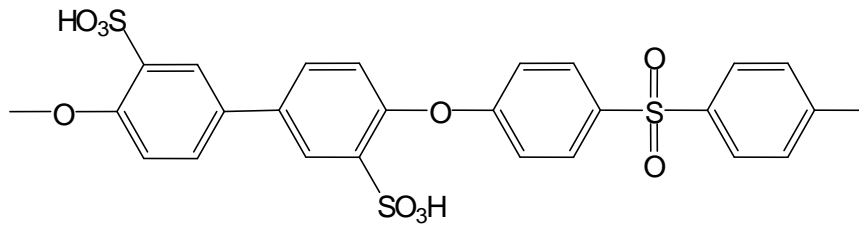


Abbildung 11: sulfoniertes Polyphenylsulfon

[5]

### 3.2.6. Komposite

Um Membranen für höhere Temperaturen ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) zu synthetisieren, wurden organische Polymere mit anorganischen Materialien wie Metalloxide oder -phosphate vermischt. Der Einschluss von hygroskopischen Oxiden (z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) steigert das Rückhaltevermögen für Wasser bei hohen Temperaturen, bei denen PFSA-Membranen auf Grund des Wassermangels nicht mehr leitend sind.

[6]

### 3.2.7. Feste Säuren

Feste Säuren sind zwar keine Polymere, können aber trotzdem als potentielle Materialien für Membranen angesehen werden. Wird ein Wasserstoffatom einer normalen Säure gegen ein anderes Kation ausgetauscht, kann das Material als Protonendonator wirken. Typische feste Säuren sind  $\text{CsHSO}_4$  und  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Sie sind fest bei Raumtemperatur und können in die Form einer Membran gebracht werden. Feste Säuren sind thermisch und elektrochemisch stabil bis  $200^{\circ}\text{C}$ , Probleme bereiten jedoch die hohe Wasserlöslichkeit und die Ausdehnung bei hohen Temperaturen.

[6]

## 4. Membranschädigung

Eine Perforation der Membran einer Brennstoffzelle kann dazu führen, dass sich die Wasserstoff- und Sauerstoffströme treffen. Dies hat zur Folge, dass sich entweder durch deren elektrochemische Reaktion ein Mischpotential ausbildet oder dass sie durch eine Knallgasreaktion am Katalysator verbrennen. Dadurch sinkt die Zellspannung und die Membran und andere MEE (Membran-Elektroden-Einheit)-Bestandteile werden angegriffen. Löcher in der Membran können durch Membrandefekte, die Herstellung oder Degradation während des Betriebs entstehen.

Die Membranschädigung wird meist in mechanische, thermische und chemische Schädigung unterteilt.

[8]

### 4.1. Mechanische Membranschädigung

Pinholes, Blasenbildung und Risse sind hauptverantwortlich für das Versagen der Membran im frühen Stadium. Beim Herstellen der MEE muss ein hoher Grad an Sauberkeit und Qualitätskontrolle gewährleistet sein, um sicherzugehen, dass keine Fremdpartikel oder Fasern die Membran durchbohren können. Schädigungen der Membran treten vor allem an den Gaseinlässen und nahe den Dichtungen an den Enden der Membran auf, generell überall, wo die mechanische Belastung sehr groß ist.

Weitere Gründe für Membranschädigung sind Austrocknung und nicht uniforme Druckverteilung zwischen Membran und Elektrode. Auch von den Elektroden abgelöste und in die Membran geschwemmte Katalysatorpartikel können zu lokal erhöhten Stromdichten führen.

[9]

### 4.2. Thermische Membranschädigung

Die thermische Stabilität ist hauptsächlich durch die Sulfonsäuregruppen und den möglichen Verlust ihrer Wasseraufnahmefähigkeit begrenzt. Ein Anstieg der Temperatur bewirkt eine Senkung des Wassergehalts, der zu irreversiblen Schäden führen kann. Bei Temperaturen über 200°C beginnt ein Abbau der Membran durch Abspaltung der Sulfonsäuregruppen.[10] Trotz dieser guten thermischen Stabilität im Betrieb einer Niedertemperaturbrennstoffzelle, können durch lokale Defekte wie z.B. erhöhter Kontaktwiderstand thermische Schädigungen auftreten [9]. Thermische Schädigung kann auch durch die entstehende Reaktionswärme der direkten Wasserstoffverbrennung entstehen. Doch durch Abschätzung der Reaktionsenthalpie der Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff kann die dadurch entstehende Wärme während des Brennstoffzellenbetriebs als vernachlässigbar klein betrachtet werden

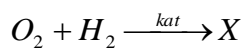
### 4.3. Chemische Membranschädigung

#### 4.3.1. Mechanismus

Membrandegradation in PEMFC verläuft nach einem komplexen, mehrstufigen Mechanismus. Zur Vereinfachung kann er in zwei Submechanismen unterteilt werden, in die Bildung der membranschädigenden Spezies und den Membranabbau.

##### 4.3.1.1. Bildung der membranschädigende Spezies

Arbeiten über Membrandegradation [13] zeigten, dass der Abbau in Abwesenheit von Wasserstoff oder Sauerstoff nicht stattfindet. Auch der Betrieb der Zelle mit beiden Reaktionsgasen aber ohne Katalysator schadet der Membran nicht. Um die Membran zu schädigen müssen also sowohl beide Reaktionsgase als auch ein Katalysator vorliegen. Das lässt darauf schließen, dass Wasserstoff und Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche reagieren und eine membranschädigende Spezies X bilden, die dann das Polymer direkt oder indirekt angreift und dadurch die Membranschädigung verursacht.



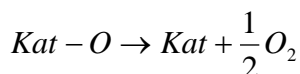
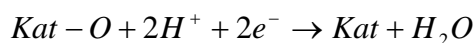
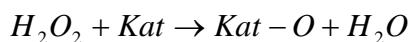
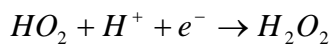
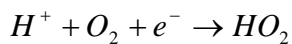
[13]

#### Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid könnte diese Spezies sein, die indirekt durch Zerfall zu sehr reaktiven Radikalen die Membran angreift. Es gibt unterschiedliche Wege, wie Wasserstoffperoxid in die Membran gelangen kann.

##### **Bildung von Wasserstoffperoxid an der Kathode:**

Wasserstoffperoxid ist ein Zwischenprodukt der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) mit nur sehr kurzer Lebensdauer. Die direkte Reduktion von Sauerstoff zu Wasser ist zu stark gehemmt, die Bindung zwischen den Sauerstoffatomen von Wasserstoffperoxid ist leichter zu spalten als jene von elementarem Sauerstoff. Die ORR läuft nach folgendem Schema ab:

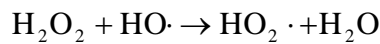
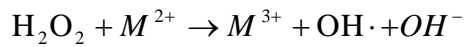
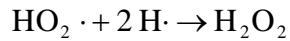
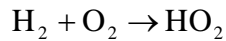
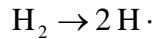


[14]

##### **Bildung von Wasserstoffperoxid an der Anode:**

Für die Bildung von Wasserstoffperoxid an der Anode ist die Anwesenheit von Sauerstoff notwendig. Dieser gelangt durch Diffusion durch die Membran zur Anode. Je höher die Stromdichte, umso niedriger ist das Potential an der Anode und umso größer ist die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden. Dadurch steigt auch die Stabilität des nach folgendem Schema gebildeten Peroxids:





[15]

Diese Bildungsmechanismen wurden mit Hilfe einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode ermittelt. Unter Brennstoffzellenbedingungen herrschen jedoch zum Teil andere kinetische und Thermodynamische Bedingungen.

### In-situ Versuche

Um zu beweisen, dass Wasserstoffperoxid im Brennstoffzellenbetrieb gebildet wird, wurden Versuche durchgeführt, bei denen der Katalysator nur einseitig auf die Membran aufgebracht wurde (Abb.12)

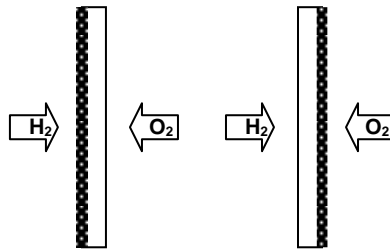


Abbildung 12: Versuchsschema

Im Betrieb mit einer Zelle mit Katalysator an beiden Seiten der Membran konnte kein Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden. Der in Abbildung 12 skizzierte Versuchsaufbau wurde gewählt, um zu verhindern, dass das an einer Seite gebildete Peroxid nicht wieder am Katalysator an der anderen zersetzt wird.

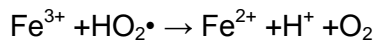
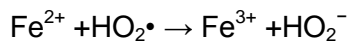
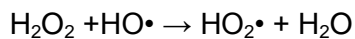
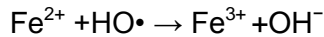
Im Versuchsmodus mit Katalysator an der Anodenseite wurde Wasserstoffperoxid im Gasausgang der Kathode detektiert. War der Katalysator an der Kathode vorhanden, wurde doppelt soviel Peroxid detektiert. Davon etwa ein Zehntel an der Kathode, der Rest an der Anode.

[14]

### Kontaminationen

Die Membran absorbiert leicht alle fremdionischen Verunreinigungen. Diese Affinität bringt einige große Probleme mit sich: die Änderung des Wasserhaushalts die schließlich zur Dehydratation führt, eine Verlangsamung der Sauerstoffreduktionskinetik und die Blockierung der funktionellen Gruppen in der Membran.

Die Membran wird nicht nur durch Austrocknung geschädigt, sondern auch durch die Bildung von Radikalen in Gegenwart von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen nach folgendem Mechanismus:



Die Quellen für eine Kontaminierung im Brennstoffzellenbetrieb sind vielfältig: durch die Luftversorgung der Anode, die Befeuchter, Korrosion an Rohrleitungen und anderen Stack-Materialien. Der Grund für die schnelle Absorption ist die größere Affinität der Sulfonsäuregruppen zu Fremdkationen als zu Protonen. Multivalente Ionen haben eine stärkere Affinität zur Sulfonsäuregruppe als monovalente und auch Kationen mit größerer Atomzahl zeigen eine stärkere Affinität.

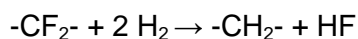
[16]

#### 4.3.1.2. Membranabbau

Die schädigenden Spezies bewirken einen Abbau der Membran. Im Produktwasser einer Brennstoffzelle mit PFSA-Membran konnten Fluoridionen, Perfluorsulfonsäure und gelöstes Kohlendioxid festgestellt werden, auch  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  und Fluorkohlenstoffe wurden gefunden. Das Äquivalentgewicht des Polymers änderte sich aber nicht. Daher wird vermutet, dass sich beim Abbau komplette Polymereinheiten zersetzen.

Nafion besitzt keine leicht radikalisch angreifbaren  $\alpha$ -Wasserstoffe, daher muss der Angriff an einer anderen Stelle stattfinden.  $-\text{CHF}_2$  Gruppen könnten diese Ausgangspunkte darstellen.  $-\text{CHF}_2$  Gruppen entstehen unbeabsichtigt während der Synthese und können durch Peroxoinserterion in Carboxylgruppen umgewandelt werden. C-H Bindungen sind anfälliger für Radikalattacken als C-F auf Grund der geringeren Bindungsstärke.

$\alpha$ -Wasserstoffe können jedoch auch durch Defluorierung der Membran entstehen:



Dieser Reaktion folgen Radikalattacken auf die entstehende  $-\text{CH}_2^-$  Gruppe. Der Mechanismus wird durch Faktoren wie Ort, Zellposition und Befeuchtungsgrad beeinflusst und durch mechanische Belastung begünstigt. Durch die Membranausdünnung sinkt der Membranwiderstand, dadurch verbessert sich die Zellperformance. Jedoch ruft der folgende Abbaumechanismus, der Abbau von Sulfonsäuregruppen, genau den umgekehrten Effekt hervor: einen Anstieg des Zellwiderstands und darauffolgend eine schlechtere Zellperformance. Somit ist der Membranwiderstand kein zuverlässiger Indikator für den Membranabbau.

[12]

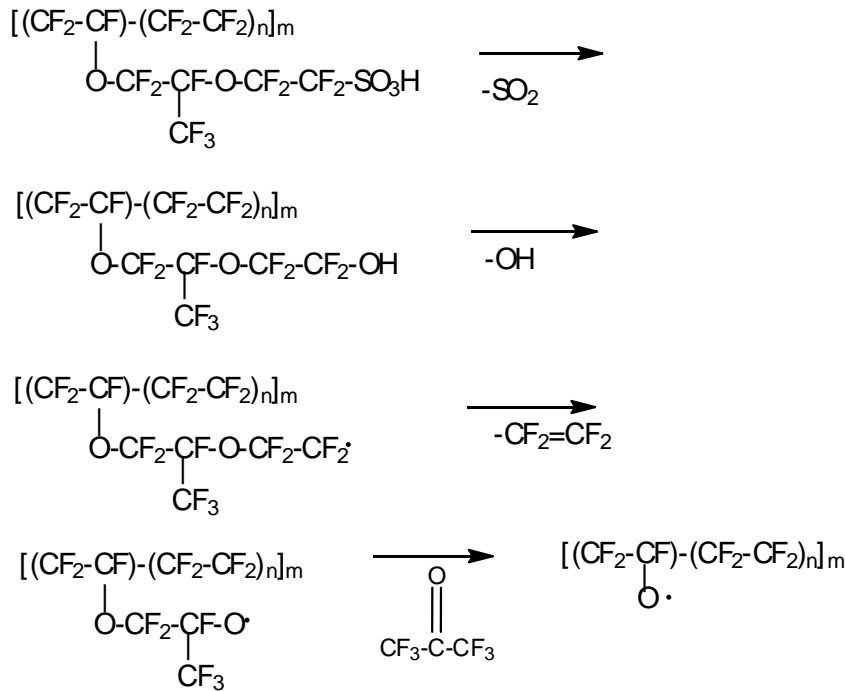
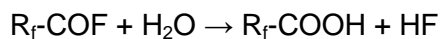
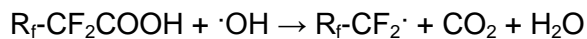


Abbildung 10: Abbau von PFSA [17]

Die Membrandegradation wird durch ein niedriges Potential an der Anode, niedrige Stromdichten und nichtreaktiven Zonen beschleunigt, da die Sauerstoffdiffusionsrate hier größer ist. Der erhöhte Sauerstoff-Crossover bewirkt mehr Peroxidbildung an der Anode.

Einen weiteren Angriffspunkt für einen Radikalangriff bilden die Carbonsäuregruppen. Sie sind in PFSA-Membranen nur in sehr kleinen Mengen vorhanden, sind aber durch den Polymerherstellungsprozess unvermeidlich. Die Carbonsäure wird abgebaut und es entstehen Kohlendioxid und HF.



Da am Ende des Prozesses wieder eine Carbonsäuregruppe entsteht, kann sich dieser Mechanismus bis zum vollständigen Abbau der Hauptkette fortsetzen.

## 5. Wasserhaushalt in PFSA Membranen

Der Wasserhaushalt der Membranelektrodeneinheit ist für den optimalen Betrieb einer Brennstoffzelle sehr wichtig: Trocknet die Membran aus, kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des Ohm'schen Widerstands in der Membran. Ist in der Zelle durch die Gasbefeuchtung zuviel Wasser vorhanden, kommt zur Kondensation des Dampfes und damit zur Flutung der Elektroden und damit zur Behinderung des Zustroms der Reaktionsgase zur Elektrode. Die Betriebsbedingungen müssen also so aufeinander abgestimmt sein, um sowohl Austrocknung als auch Flutung zu vermeiden.[20]

Protonentransport findet in PFSA Membranen nur in Anwesenheit von Wasser statt. Die Restleitfähigkeit einer trockenen Membran ist vernachlässigbar klein. Bei Anwesenheit von Wasser dissoziieren die polaren Sulfonsäuregruppen und setzen dabei Protonen frei. Die Protonen werden hydratisiert und werden dadurch beweglich.[22] Daher wird, um die Befeuchtung der Membran auf beiden Seiten zu gewährleisten, befeuchtete Reaktionsgase zugeführt.

Der Wassergehalt  $\lambda$  der Membran bestimmt die Leitfähigkeit der Membran und daher hängt auch die Ohm'sche Überspannung von der Wassermenge die durch die Membran transportiert wurde ab. [21] Der Wassergehalt ist definiert als die Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe und reicht von 0 für eine trockene Membran bis zu 22 für eine bei 70°C mit flüssigem Wasser befeuchtete Membran. Für eine Membran, die sich im Gleichgewicht mit Dampf befindet, beträgt  $\lambda$  14.  $\lambda$  sinkt für eine mit gesättigtem Wasserdampf befeuchtete Nafionmembran mit steigender Temperatur.[19]

Das Wasser in Nafionmembranen kann bis zu 40 % des Gesamtvolumens ausmachen und stellt eine unabhängige Phase im Polymer dar. Die hydrophilen Poren in PFSA Membranen treten erst durch Kontakt mit Wasser auf, dessen Moleküle zu den ionogenen Gruppen vordringen. Diese Poren schrumpfen, wenn das Wasser durch Trocknen wieder entfernt wird. Es gibt auf einen kleinen Anteil von sowohl hydrophoben als auch hydrophilen Ultramikroporen. Daher wäre zu vermuten, dass zusätzlich zu dem Netzwerk von mit Wasser gefüllten Poren auch ein Netzwerk von Gasporen gibt.

Dies folgt aus einer kleinen Diffusion und Permeabilität von Gasen ( $H_2$ ,  $O_2$ ...) durch die Membran auch im trockenen Zustand und auch daher, dass die Wasserstofflöslichkeit in mit Wasserdampf gesättigten Membranen größer ist als in Wasser. Da der Gastransport in diesem Netzwerk sehr langsam ist, kann die exotherme Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff nicht in Geschwindigkeiten ablaufen, die in Folge zu einer Explosion im Elektrodenraum führen können.

Die hydrophilen Regionen sind von einer hydrophoben Region, die aus den Hauptsträngen der Polymerkette bestehen, umgeben. Diese bilden eine schwammähnliche Struktur [22]. Der Transport von Wasser findet auf 3 verschiedene Arten statt [19]:

- Elektroosmose
- Rückdiffusion
- Konvektion

## 5.1. Elektroosmotischer Drag

Bei Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle bewegen sich Protonen von der Anode zur Kathode, wo sie mit dem dort reduzierten Sauerstoff zu Wasser umgesetzt werden. Diese Protonen werden in der Membran hydratisiert. Es findet daher zusätzlich zum Protonenfluss auch ein Transport von Wasser von der Anode zur Kathode in Form einer Solvathülle statt. Der elektroosmotische Wassertransport durch die Membran kann durch den Protonenfluss durch die Membran und dem Faraday'sche Gesetz berechnet werden.

$$J_{H_2O}^{eo} = \frac{j \cdot t_{H_2O}^{eo}}{F}$$

Die elektroosmotische Wassertransportzahl  $t_{H_2O}^{eo}$  ist definiert als die Anzahl der Wassermoleküle pro Proton.

$$t_{H_2O}^{eo} = \frac{J_{H_2O}}{J_{H^+}}$$

Für  $t_{H_2O}^{eo}$  wurden Werte von  $2,5 \pm 0,2$  für eine vollkommen hydrierte Membran ( $\lambda=22$ ) gemessen. Beträgt  $\lambda=11$ , wurden für die Transportzahl Werte um 0,9 gemessen. Es wird angenommen, dass sich  $t_{H_2O}^{eo}$  linear mit dem Wassergehalt ändert.

$$t_{H_2O}^{eo} = t_{H_2O}^{eo,SAT} \frac{\lambda}{22} \quad \text{für } 0 \leq \lambda \leq 22$$

wobei  $t_{H_2O}^{eo,SAT}$  die Transportzahl für die vollkommen hydrierte Membran bedeutet, also ungefähr 2,5. [6] Der  $t_{H_2O}^{eo}$  wird bestimmt durch ein Gleichgewicht der Molekularkräfte zwischen den geladenen Polymerseitenkettenenden, den Wassermolekülen und den Protonen. Dieses Gleichgewicht kann durch die Änderungen in der Mikrostruktur des Polymers verschoben werden, wie z.B. durch eine thermische Vorbehandlung der Membran [23].

Werte für  $t_{H_2O}^{eo}$  sinken mit der Stromdichte und bleiben ab einem Wert von  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  konstant. Der Grund dafür ist, dass bei niedrigen Stromdichten die Anzahl der Protonen, die sich von der Anode zur Kathode bewegen, verglichen mit der Menge des Wassers geringer ist. Deshalb ist es leichter für die Protonen, ein Wassermolekül zu transportieren. Mit steigender Stromdichte steigt die Anzahl der Protonen linear an und die Protonen konkurrieren untereinander um den Transport von Wassermolekülen.[24]

## 5.2. Rückdiffusion

Während der elektroosmotische Drag für einen Wassertransport von Anode zu Kathode sorgt, bewirkt die Rückdiffusion das Gegenteil. Neben den befeuchteten Reaktionsgasen trägt auch die Wasserproduktion an der Kathode durch die Sauerstoffreduktion zur Befeuchtung der Membran bei. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient, der eine Diffusion des Wassers von der Kathode Richtung Anode bewirkt und sich folgendermaßen darstellen lässt:

$$J_{H_2O}^{diff} = \frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz}$$

wobei  $\rho_{\text{dry}}$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ] die Trockendichte von Nafion,  $M_m$  [ $\text{g mol}^{-1}$ ] das Äquivalentgewicht von Nafion und  $z$  die Richtung durch die Membran ist.  $D_\lambda$  ist die Diffusivität von Wasser in der Nafionmembran, wobei es sich um eine Funktion des Wassergehalts handelt. Diese Abhängigkeit wurde experimentell mittels Magnetresonanz gemessen und folgender Zusammenhang zur Temperatur und dem Wassergehalt hergestellt:

$$D_\lambda = \exp\left[2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \times (2,563 - 0,33\lambda + 0,0264\lambda^2 - 0,000671\lambda^3) \times 10^{-6}$$

gültig für  $\lambda > 4$ .

Der exponentielle Term beschreibt die Temperaturabhängigkeit, während der polynomische Teil die Abhängigkeit des Wassergehalts von der Referenztemperatur 303 K angibt [6].

### 5.3. Konvektion

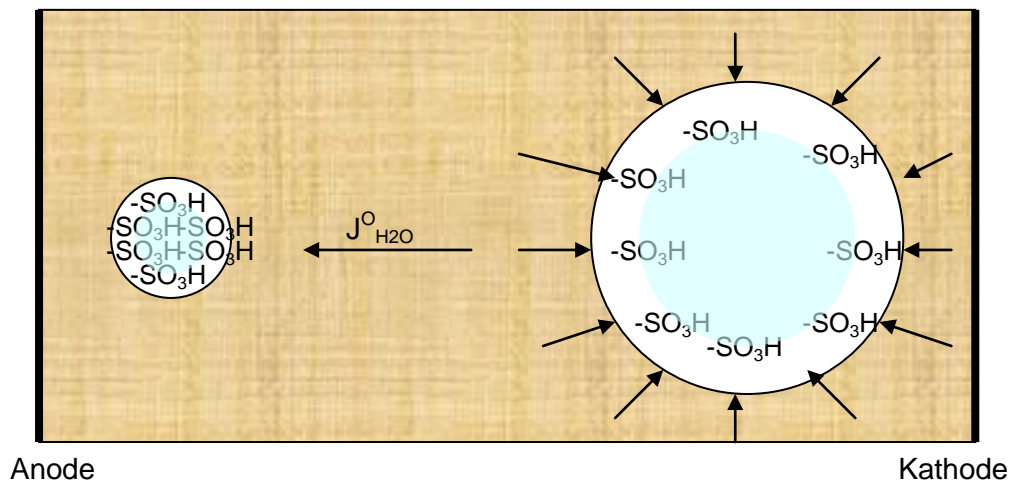
Dieser Effekt ist hauptsächlich auf die Mikrostruktur der Nafionmembran zurückzuführen. Durch die unterschiedliche Verteilung des Wassers in der Membran kommt es zur unterschiedlichen Größe der hydrophilen Domänen in der Membran.

Die Membran an der Kathodenseite ist im Betrieb voll durch die Wasserproduktion und durch die Richtung des elektroosmotischen Wassertransports gesättigt. Daher ist dort das Verhältnis Wasser und Sulfonsäuregruppen größer als an der Anodenseite.

Diese hydrophilen Domänen sind von den hydrophoben Domänen umgeben. Je mehr Wasser sich in den Kanälen befindet, umso größer werden die hydrophilen Domänen. Diese üben immer mehr Druck aus. Dadurch entsteht ein Druckgradient, der durch Kapillarkräfte ausgeglichen wird und somit zu einem Wassertransport führt (siehe Abbildung 14). Dieser Wassertransport erfolgt nach dem d'Arcy Gesetz für den osmotischen Wasserfluss:

$$J_{H_2O}^o = \frac{k_p c_{H_2O}}{\eta} \frac{d\Pi}{dz}$$

$k_p$  [ $\text{m}^2$ ] stellt die hydraulische Permeabilität dar,  $c_{H_2O}$  [ $\text{mol L}^{-1}$ ] ist die Wasserkonzentration in der Membran,  $\eta$  [ $\text{kg m s}^{-1}$ ] die Viskosität des Wassers und  $z$  ist die Richtung der Membrandicke. Die Wasserkonzentration ist abhängig vom Wassergehalt  $\lambda$  und die Viskosität von der Temperatur. Somit kann der osmotische Wasserfluss ebenso wie die Rückdiffusion als Funktion von Temperatur und Wassergehalt betrachtet werden [25].



**Abbildung 14: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Porengrößen an der Anoden- und Kathodenseite und dem daraus resultierenden Druck des Ionomerhautstrans**

Bei niedrigen Stromdichten wird die Membran neben dem Wassereintrag durch die befeuchteten Reaktionsgase hauptsächlich durch Absorption an der Kathode mit Wasser versorgt. Mit steigender Stromdichte wird der Beitrag der Anode zur Membranbefeuchtung immer größer, während der von der Kathode sinkt. Der Grund dafür ist dass der Wassertransport durch Elektroosmose mit steigender Stromdichte bis zu einem Grenzwert von ca. 200 mA steigt.[24]

Der Wassertransport innerhalb der Membran wird somit von sehr unterschiedlichen Effekten beherrscht. Die Antriebskräfte für die Rückdiffusion und die Konvektion sind Gradienten in der Konzentrations- und der Druckverteilung, während der Wassertransport durch Elektroosmose durch die Bewegung der Protonen im elektrischen Feld verursacht wird. Der Transport von Wasser basiert auf verschiedenen Mechanismen, die sich je nach Betriebsbedingungen überlagern. Um den Gesamtfluss von Wasser in der Membran in Richtung Anode zu Kathode zu berechnen, werden alle Terme unter Berücksichtigung der Flussrichtung aufsummiert.

$$J_{H_2O}^{gesamt} = J^{eo} - (J^{diff} + J^o) = \frac{t_{H_2O}^{eo} j}{F} - \frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} - \frac{k_p c_{H_2O}}{\eta} \frac{d\Pi}{dz}$$

## 6. Charakterisierungsmethoden

### 6.1. Stromdichte-Spannungskennlinie

Um die Performance von Brennstoffzellen vergleichen zu können, werden Strom-Spannungskennlinien jeder Zelle aufgenommen. Um die Ergebnisse noch besser vergleichbar zu machen, wird auf die Fläche der Zelle normalisiert. Das heißt, es handelt sich eigentlich um Stromdichte-Spannungsmessungen. Diese Kennlinie zeigt die resultierende Spannung für eine bestimmte Stromdichte im Gleichgewicht (Abbildung 15).

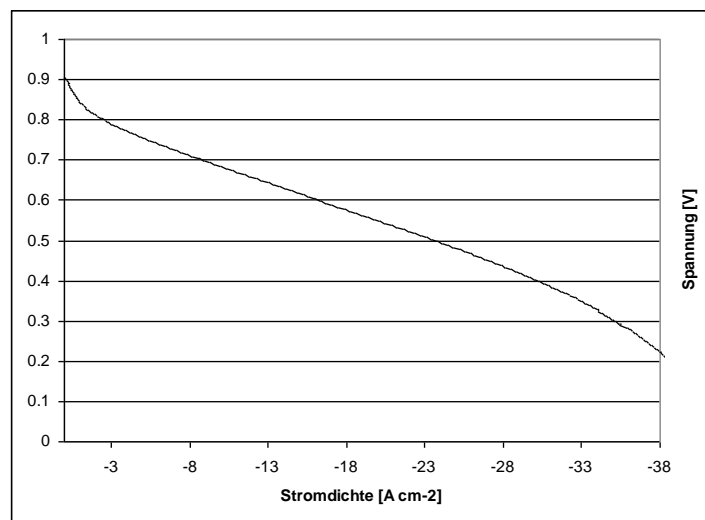


Abbildung 15: Stromdichte-Spannungskennlinie

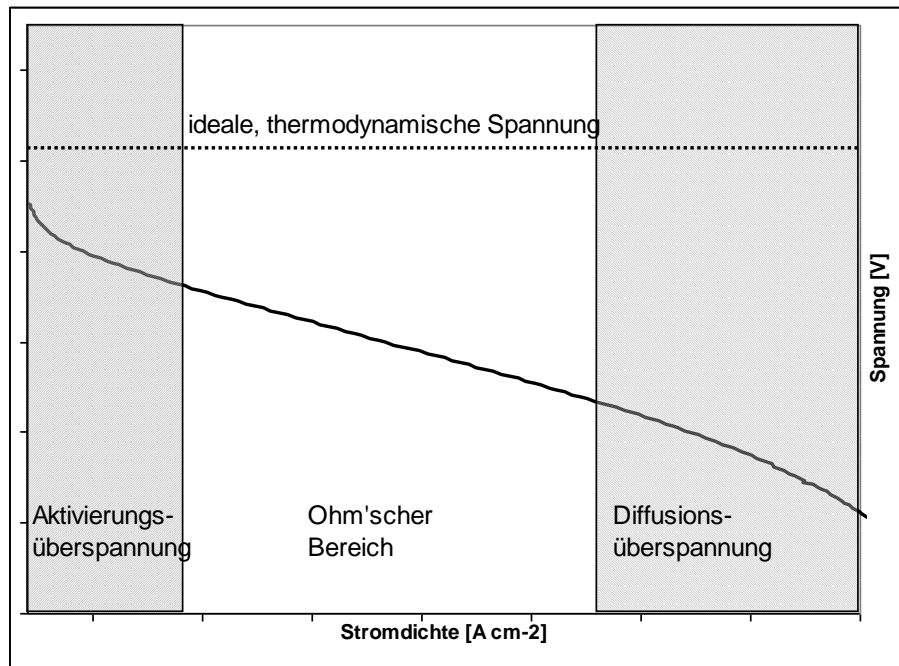
Eine ideale Brennstoffzelle würde jede beliebige Menge an Strom liefern, solange genug Treibstoff vorhanden ist. Doch die Spannung einer realen Brennstoffzelle ist stets niedriger als der thermodynamisch berechnete Wert. Je mehr Strom von einer realen Brennstoffzelle produziert wird, umso niedriger ist die Spannung dieser Zelle. Damit ist die Leistung, die eine Zelle erbringen kann, begrenzt. Die Leistung wird aus dem Produkt von Strom und Spannung berechnet:

$$P=U \cdot I$$

Es gibt drei Hauptgründe, die dafür verantwortlich sind, dass die Spannungsverluste mit steigendem Strom größer werden:

- Aktivierungsüberspannung (verursacht durch die Kinetik der Elektroden)
- Ohm'sche Überspannung (verursacht durch ionische und elektronische Leitung)
- Diffusionsüberspannung (verursacht durch Massentransport)





**Abbildung 16: Spannungsverluste**

Diese drei Hauptverlustarten tragen zur charakteristischen Form der UI-Linie bei.

Um reproduzierbare und vergleichbare Messungen zu erhalten, müssen die Messbedingungen bekannt, konstant, reproduzierbar und gegebenenfalls zwischen einzelnen Messreihen direkt vergleichbar sein, da diese einen sehr großen Einfluss auf das Ergebnis haben. Die Messung kann auf unterschiedliche Arten durchgeführt werden:

- galvanostatisch oder potentiostatisch
- steady state oder dynamisch

Bei einer galvanostatischen, steady state UI-Messung wird der Strom vorgegeben, und die daraus resultierende Spannung gemessen. Der Strom wird so lange nicht verändert, bis der Wert der Spannung gleich bleibt, also ein Gleichgewicht (steady state) erreicht ist. Dies kann mehrere Minuten dauern, erst dann wird der nächste Messpunkt eingestellt.

Bei der dynamischen, potentiostatischen UI-Messung wird die Spannung in bestimmten Zeitabständen (meist wenige Sekunden) verändert und der Strom gemessen. [6]

## 6.2. Wasserstoff-Diffusionsstrommessung

Um den Wasserstoff-Diffusionsstrom in einer Brennstoffzelle zu messen, wird die Kathode mit Stickstoff gespült, bis die Zellspannung Null ist. Wird eine Spannung angelegt, kann man einen Strom messen. Dies ist der Wasserstoff-Diffusionsstrom. Dieser Strom entsteht dadurch, dass Wasserstoffmoleküle von der jetzt positiven Elektrode (im Brennstoffzellenbetrieb ist dieselbe Seite die Anode) durch die Membran zur negativen Elektrode wandern. Hier wird der Wasserstoff oxidiert und verursacht einen Stromfluss. Dieser Stromfluss wird mit höherer angelegter Spannung höher, ist jedoch limitiert durch den Transport der Wasserstoffmoleküle durch die Membran (siehe Abbildung 17)

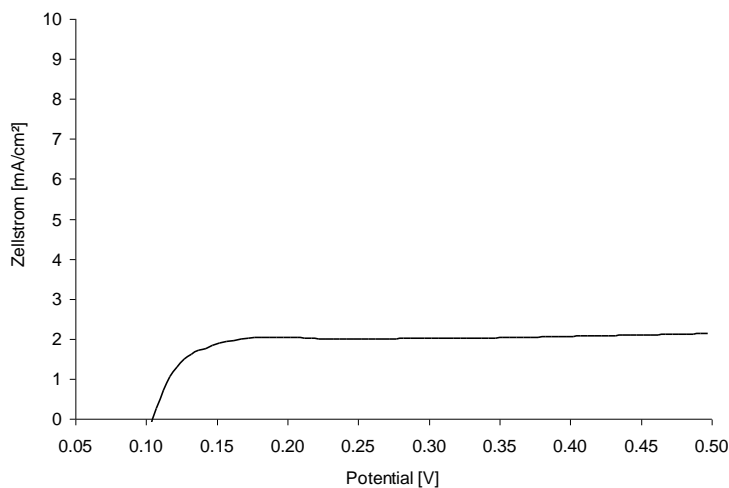


Abbildung 17: Wasserstoff-Diffusionsstrommessung ohne Pinhole

Bei einer defekten Membran ist dieser Stromfluss nicht mehr durch den Transport der Wasserstoffmoleküle begrenzt und der Strom steigt nahezu linear zur Spannung an.

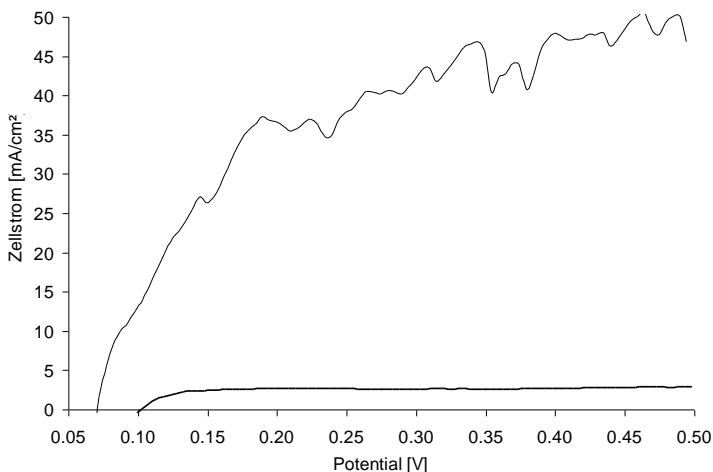


Abbildung 18: Wasserstoff-Diffusionsstrommessung einer Membran mit Pinhole

### 6.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Während UI-Kennlinien nur anzeigen können, dass die Leistung einer Brennstoffzelle abgenommen hat, ist es mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie möglich, die verschiedenen Einflüsse auf den Verlust zu unterscheiden wodurch Transportprozesse von Gas, Elektronen und Ionen berücksichtigt werden können.

Ähnlich wie der Widerstand ist die Impedanz ein Maß für die Fähigkeit eines Systems den Stromfluss zu behindern. Doch anders als der Widerstand, ist die Impedanz zeitabhängig. Sie wird als Verhältnis zwischen der Spannung als Funktion der Zeit und dem zeitabhängigen Strom dargestellt:

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)}$$

Bei Impedanzmessungen wird eine sinusförmige Spannungsstörung  $V(t)$  auf das System aufgeprägt und dessen Reaktion im Stromfluss  $i(t)$  gemessen. Diese Reaktion ist phasenversetzt:

$$Z = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)}$$

wobei  $\omega$  für die Winkelgeschwindigkeit steht und  $\Phi$  die Phasenverschiebung. Dieser Term kann in einen Real- und Imaginärteil aufgeteilt werden:

$$Z = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{(j\omega t - j\phi)}} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi)$$

wobei  $j$  in diesen Termen für die imaginäre Zahl ( $j = \sqrt{-1}$ ) steht.

Graphisch kann die Impedanz durch ein Nyquistdiagramm dargestellt werden, wobei der Imaginärteil ( $Z''$ ) gegen der Realteil ( $Z'$ ) der Impedanz aufgetragen wird (Abbildung 19) [6].

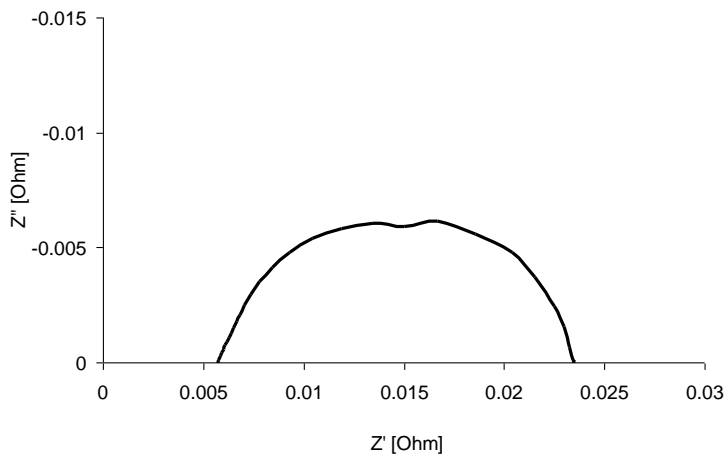


Abbildung 19: Nyquistdiagramm

In der Praxis kann der für diese Masterarbeit wichtige Elektrolytwiderstand  $R_E$  aus dem Nyquistdiagramm im hochfrequenten Bereich bei Imaginärteil=0 abgelesen werden. Der Elektrolytwiderstand entspricht dem Innenwiderstand, dem die Ionen im Elektrolyten ausgesetzt sind. Bei hohen Frequenzen ist der Durchtrittswiderstand stark verringert und erzeugt einen Kurzschluss, wodurch der Elektrolytwiderstand aus einem vereinfachten Ersatzschaltbild errechnet werden kann [26].

## 7. Versuchsdurchführung

### 7.1. Zellen

Alle 4 Messreihen wurden mit jeweils vier Zellen mit einer aktiven Fläche von  $25 \text{ cm}^2$  durchgeführt. Die Zellen waren mit einer kommerziell erhältlichen Membran-Elektrodeneinheit bestückt. Es handelte sich dabei um Perfluorcarbonmembranen mit funktionellen Sulfonsäuregruppen, PTFE-verstärkt und einer Membrandicke von  $35 \mu\text{m}$ . Die Katalysatorladungen an den Elektroden betragen an der Anode  $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$  und an der Kathode  $0,6 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ . Als Katalysatorträger wurde graphitisierter Russ verwendet.

### 7.2. Teststand

Die zusammengebauten Zellen wurden in Serie geschaltet in einen nach folgendem Schema (Abbildung 20) konstruierten Teststand eingebaut und anschließend aktiviert.

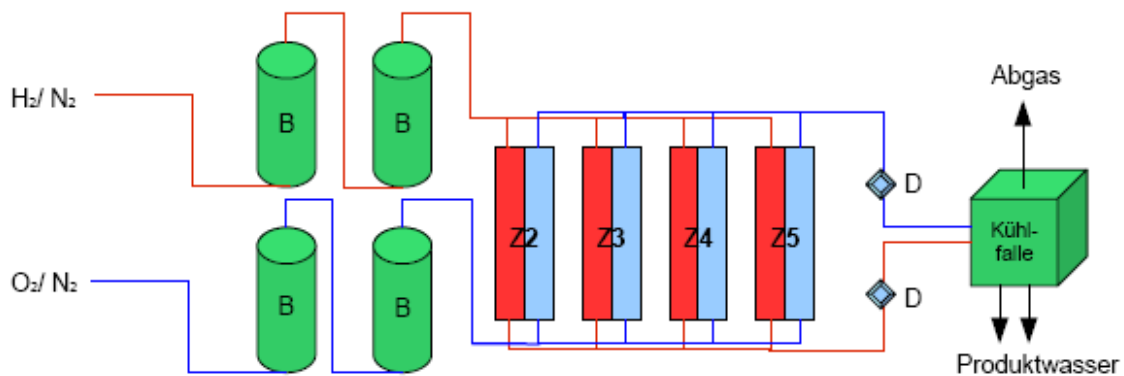


Abbildung 20: Schematischer Aufbau des verwendeten Teststandes

B...Befeuchter  
 D...Druckregler  
 Z...Zelle

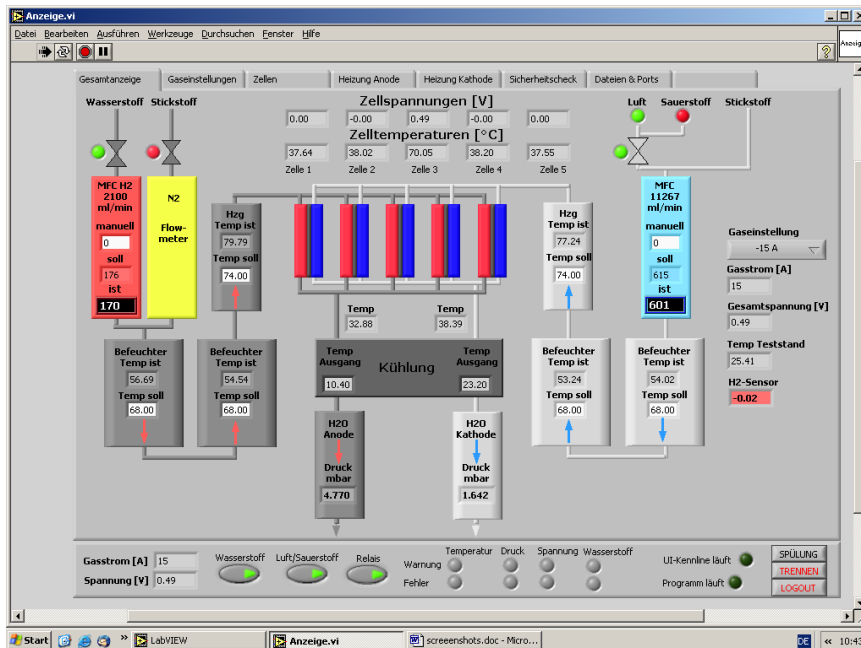


Abbildung 21: Screenshot vom User-Interface des LabVIEW Programms

### 7.3. Aktivierung:

Die Aktivierung erfolgte durch sechs Zyklen mit gegebener Abfolge:

- 30 min. 10 A Zellstrom
- 30 min. 30 A Zellstrom
- 1 min OCV

### 7.4. Charakterisierung:

Zusätzlich zu den kontinuierlichen Charakterisierungsmethoden wurde im Abstand von sieben Tagen der laufende Membranschädigungsversuch unterbrochen, um die Zellen im Teststand zu charakterisieren. Dabei wurden stets das gleiche Messschema und die gleichen Messbedingungen eingehalten.

#### 7.4.1. Zellspannung

Die Zellspannung wurde während des gesamten Versuchs mittels der mit LabVIEW programmierten Teststand-Software überwacht (Abbildung 21) und sekundlich aufgezeichnet. Daraus wurden Mittelwerte pro Stunde und Mittelwerte pro Tag berechnet.

#### 7.4.2. Stromdichte-Spannungskennlinie

Alle 7 Tage wurden UI-Kennlinien der Zellen aufgenommen. Dabei wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet:

- in Reihe geschaltet  
Galvanostatisch, steady state  
Messpunkte: 0 A, 1 A, 5 A, 10 A, 15 A, 20 A, 25 A, 30 A

Falls nach längerem Betrieb keine hohen Zellströme mehr erreicht werden konnten, wurden die betroffenen Messpunkte weggelassen.

- Jede Zelle einzeln  
Potentiostatisch, dynamisch  
Start bei OCV  
Ende bei 200 mV oder wenn 40 A überschritten werden  
Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s<sup>-1</sup>

### 7.4.3. Fluoridionenselektive Analyse des Elektrodenkondensats

Im Abstand von 24 Stunden zur selben Zeit wurde der laufende Versuch unterbrochen, um das angefallene Produktwasser zu entnehmen. Das Anoden- und Kathodenkondensat wurde getrennt gesammelt.

Die Messung erfolgte mit einer Fluoridionenselektiven Elektrode (Modell Orion 96-09). Zur Kalibration der Elektrode wurden Standardlösungen (**10 ppm, 2 ppm, 1 ppm**) beziehungsweise deren Verdünnungen (**5 ppm** und **0.5 ppm**) verwendet. Die möglicherweise vorhandenen Eisen- und Aluminium-Ionen wurden mit einem Komplexbildner (TISAB II with CDTA, Orion) gebunden, um ihren störenden Einfluss auf die Fluorid-Ionen-Messung zu unterbinden.

### 7.4.4. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Impedanzspektren jeder Zelle wurden wöchentlich aufgenommen. Die anderen Zellen blieben während der Messung im Teststand in der Zwischenzeit mit 4.5 A betrieben. Die Impedanzspektren wurden mit einem zusätzlichen Potentiostaten aufgenommen, wobei die zu vermessende Zelle im Teststand blieb und nur umgesteckt wurde.

Jede Zelle einzeln  
Zellstrom: 5 A  
Amplitude: 10 mV  
Frequenzbereich: 50 mHz bis 3 kHz

### 7.4.5. Wasserstoffdiffusionsstrom-Messung

Alle 7 Tage wurde eine Wasserstoffdiffusionsstrom-Messung an jeder einzelnen Zelle durchgeführt. Dabei

Anodengas: Wasserstoff  
Kathodengas: Stickstoff  
Vorschubgeschwindigkeit: 500  $\mu\text{V s}^{-1}$   
Dynamic scan

### 7.4.6. REM

Alle 14 bis 21 Tage wurde eine Zelle aus dem Teststand genommen und die Dicke der Membran mittels Rasterelektronenmikroskop vermessen. Zur Probenvorbereitung wurden die Membranen bei -18° C tiefgefroren und anschließend in ca. 1 cm lange und 5 mm breite Streifen geschnitten. Sie wurden senkrecht am Probenträger aufgebracht und im Back Scattered Electrons-Modus vermessen.

## 7.5. Versuchsparmeter

Tabelle 1: Versuchsparmeter

	Versuchsreihe	Befeuchtung [% rH]	Temperatur [°C]	Gasüberdruck [bar]	Stromdichte [mA cm <sup>-2</sup> ]
R1	Standard	90	90	0.1	90
R2	niedrige Befeuchtung	30	90	0.1	90
R3	45 mA, 60% rH	60	90	0.1	45
R4	hoher Druck	90	90	0.5	90

Die übrigen Einstellungen wurden während des gesamten Versuchs nicht verändert:

Tabelle 2: konstante Einstellungen

Anodengas	Wasserstoff
Kathodengas	synthetische Luft
Zelltemperatur	70 °C
Gaseintrittstemperatur	74 °C
$\lambda_{\text{H}_2}$	1.5
$\lambda_{\text{Luft}}$	2.2

## 7.6. Ende

Die Versuchsreihe wurde beendet wenn

1. alle Zellen einen Diffusionsstromdichte höher als 10 mA cm<sup>-2</sup> aufwiesen
2. der für den Versuch erforderliche Strom von 5 A nicht mehr erbracht werden konnte
3. eine Versuchsdauer von 1300 h überschritten wurde

## 8. Messergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden immer die Abkürzungen Z2, Z3, Z4 und Z5 für die im Versuch betriebenen Brennstoffzellen an Position 2-5 im Teststand verwendet (siehe Versuchsaufbau Kapitel 7).

### 8.1. Zellspannung

#### 8.1.1. Reihe 1: Standard

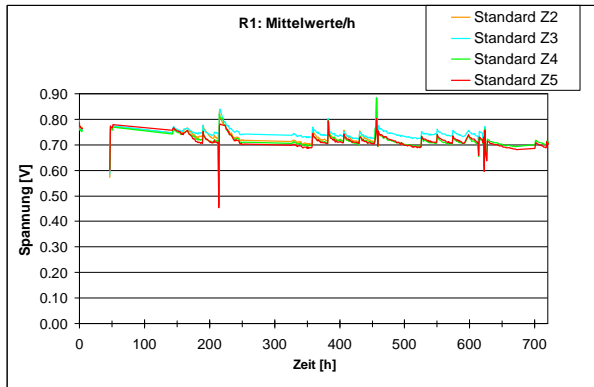


Abbildung 22: Aufzeichnung der stündlich gebildeten Mittelwerte der Zellspannungen von R1: Standard

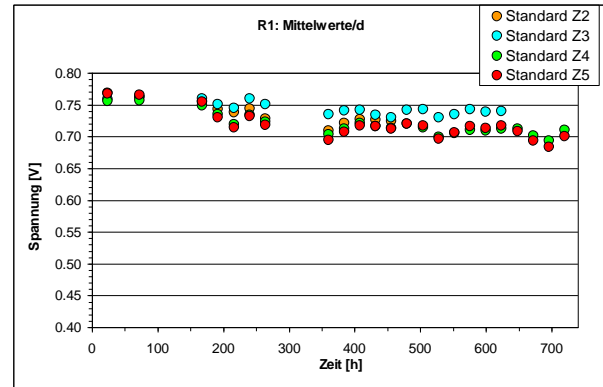


Abbildung 23: Aufzeichnung der täglich gebildeten Mittelwerte der Zellspannungen von R1: Standard

Die mittlere Zellspannung der Messreihe unter Standardbedingungen sank zu Beginn etwa 5 mV ab, blieb dann aber konstant. Bei den stündlich gemittelten Werten kann man Spitzen der Zellspannung alle 24 Stunden erkennen. Diese sind durch die tägliche Abschaltung zur Produktwasserentnahme und Auffüllen der Befeuchter zu erklären. Während der Abschaltung wurde kein Strom gezogen und keine Werte aufgezeichnet. Nach dieser Unterbrechung war die Zellspannung um einige mV höher, sank aber im Laufe des Tages wieder ab.

#### 8.1.2. Reihe 2: niedrige Befeuchtung

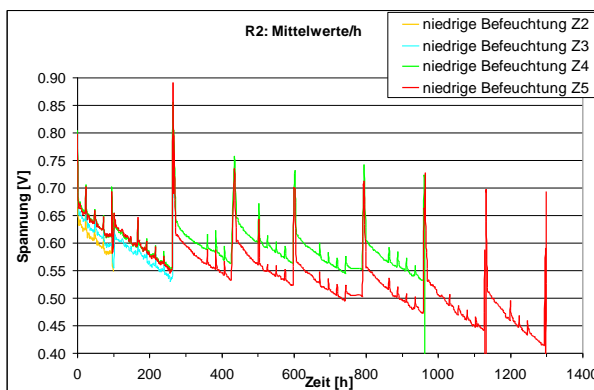


Abbildung 24: Aufzeichnung der täglich gebildeten Mittelwerte der Zellspannungen von R2: niedrige Befeuchtung

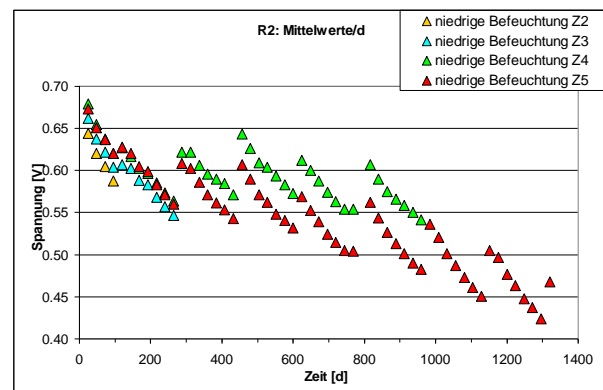


Abbildung 25: Aufzeichnung der stündlich gebildeten Mittelwerte der Zellspannungen von R2: niedrige Befeuchtung



Diese Messreihe wurde unter niedriger Befeuchtung durchgeführt. Die Zellspannung fiel rasch ab, sprang jedoch nach einer Woche wieder auf einen höheren Wert und sank anschließend wieder ab. Dies ist auf die wöchentliche Charakterisierung unter Standardbedingungen zurückzuführen. Während der Charakterisierung betrug die relative Befeuchtung 90%. Dadurch stieg der Wassergehalt der Membran kurzfristig wieder und die Zellspannung stieg durch den geringeren Elektrolytwiderstand.

### 8.1.3. Reihe 3: 45 mA, 60% rH

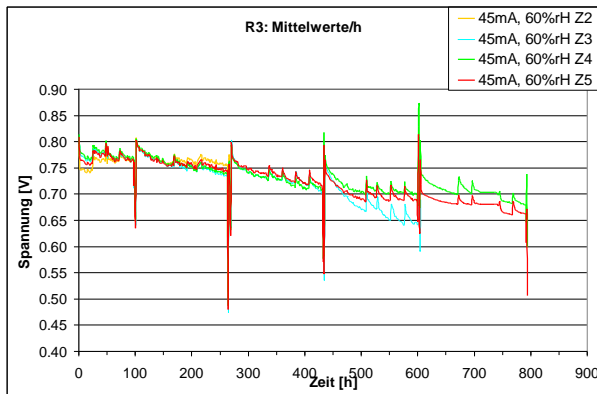


Abbildung 26: Aufzeichnung der täglich gebildeten Mittelwerte der Zellspannungen von R3: 45mA, 60%rH

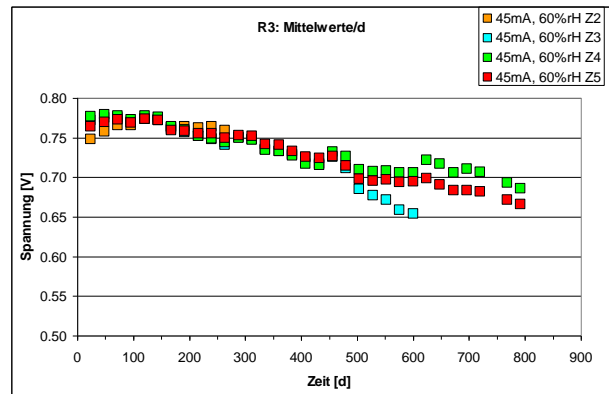


Abbildung 27: Aufzeichnung der stündlich gebildeten Mittelwerte der Zellspannungen von R3: 45mA, 60%rH

Die Zellspannungen der Messreihe mit mittlerem Strom und mittlerer Befeuchtung stiegen in der ersten Woche leicht an, sanken danach aber stetig ab. Die Zellspannung von Zelle 3 sank ab der Stunde 500 rapide. Zu diesem Zeitpunkt dürfte hier ein Pinhole entstanden sein. Der Spannungsabfall ist durch erhöhten Gas-Crossover bedingt und somit zur Ausbildung eines Mischpotentials.

### 8.1.4. Reihe 4: hoher Druck

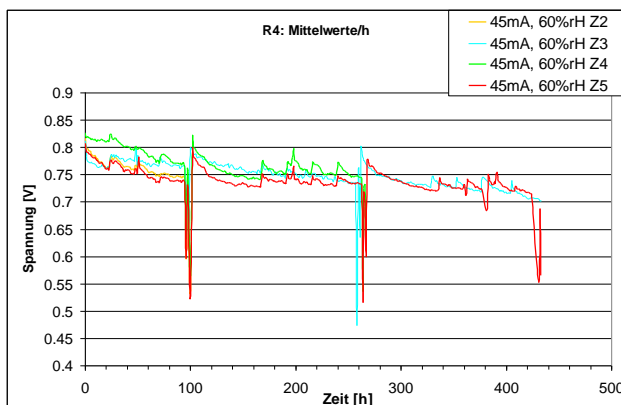


Abbildung 28: Aufzeichnung der täglich gebildeten Mittelwerte der Zellspannungen von R4: hoher Druck

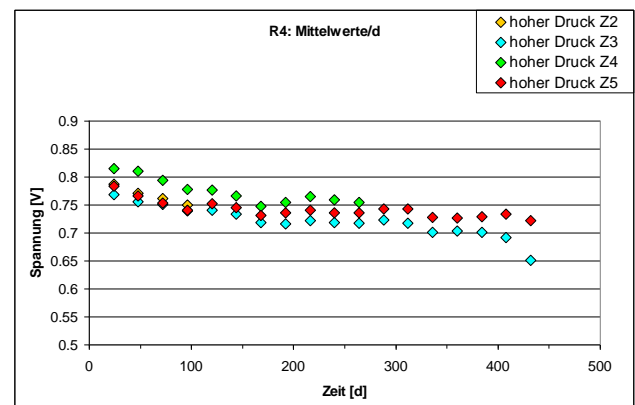


Abbildung 29: Aufzeichnung der stündlich gebildeten Mittelwerte der Zellspannungen von R4: hoher Druck

Bei der Messreihe mit hohem Druck fielen die unterschiedlichen Zellspannungen auf. Dies könnte auf eine ungleiche Druckverteilung im System bedingt durch die Teststandkonstruktion zurückzuführen sein. Die zwei äußeren Zellen (Z2 und Z5) wiesen fast dieselbe Zellspannung auf, während die Zellspannung von Zelle 4 um etwa 5 mV höher war.

## **8.2. Wasserstoff-Diffusionsstrommessungen**

Durch die Wasserstoffdiffusionsstromdichtemessungen können Undichtheiten der Membran detektiert werden. Die Undichtheiten können sowohl durch unsachgemäße Handhabung beim Zellenbau sowie durch Pinholebildung auf Grund von Membrandegradation verursacht werden. Da jedoch bei keiner Zelle von Anfang an erhöhte Diffusionsströme gemessen wurde, kann ersteres ausgeschlossen werden. Um den Zeitpunkt der Entstehung des Pinholes festzustellen, wurden die aufgenommenen Messpunkte der Wasserstoffdiffusion interpoliert und abgelesen, wann die Stromgrenzen zwischen  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  überschritten wurden. Zwischen diesen Grenzen entsteht mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Pinhole. Diese Werte wurden von den Mittelwerten aller Zellen im Teststand und von der Referenzzelle (die Zelle mit der längsten Versuchsdauer) ermittelt.

## 8.2.1. Messwerte:

Tabelle 3: Ergebnisse der Wasserstoffdiffusionsstrommessungen

		R1: Standard				
Stunde	Tag	Zelle [mA cm <sup>-2</sup> ]				Mittelwert
		5	4	3	2	
0	0	2.01	2.10	3.06	2.31	2.37
120	5	1.99	1.98	2.20	2.10	2.07
288	12	2.15	1.96	2.19	2.17	2.12
432	18	2.44	2.19	11.53		5.39
604.8	25.2	7.55	2.59			5.07
652.8	27.2		3.36			3.36
		R2: niedrige Befeuchtung				
Stunde	Tag	Zelle [mA cm <sup>-2</sup> ]				Mittelwert
		5	4	3	2	
0	0	1.92	1.97	1.97	2.18	2.01
120	5	1.75	1.83	1.79	2.03	1.85
288	12	1.71	1.87	1.80		1.79
456	19	1.60	2.29			1.95
624	26	1.91	3.11			2.51
792	33	1.88	2.75			2.31
960	40	1.91	3.01			2.46
1128	47	1.96				1.96
1296	54	1.48				1.48
		R3: 45 mA, 60% rH				
Stunde	Tag	Zelle [mA cm <sup>-2</sup> ]				Mittelwert
		5	4	3	2	
0	0	2.04	2.69	2.24	2.61	2.39
120	5	1.78	2.22	1.71	1.99	1.92
288	12	1.94	2.25	1.82	2.04	2.01
456	19	11.67	3.58	23.34		12.86
624	26	37.21	9.05	178.11		74.79
792	33	46.97	43.51			45.24
		R4: hoher Druck				
Stunde	Tag	Zelle [mA cm <sup>-2</sup> ]				Mittelwert
		5	4	3	2	
0	0	2.36	2.39	2.14	2.57	2.37
120	5	2.37	2.30	2.09	2.39	2.29
288	12	3.13	12.58	4.21		6.64
456	19	101.84		452.26		277.05

Legende:

kein Pinhole

Pinhole

Ausreißer

Referenzzelle

### 8.2.2. Diffusionsstromdichten der Referenzzellen

Als Referenzzelle wurde die Zelle gewählt, die am längsten im Teststand belassen wurde.

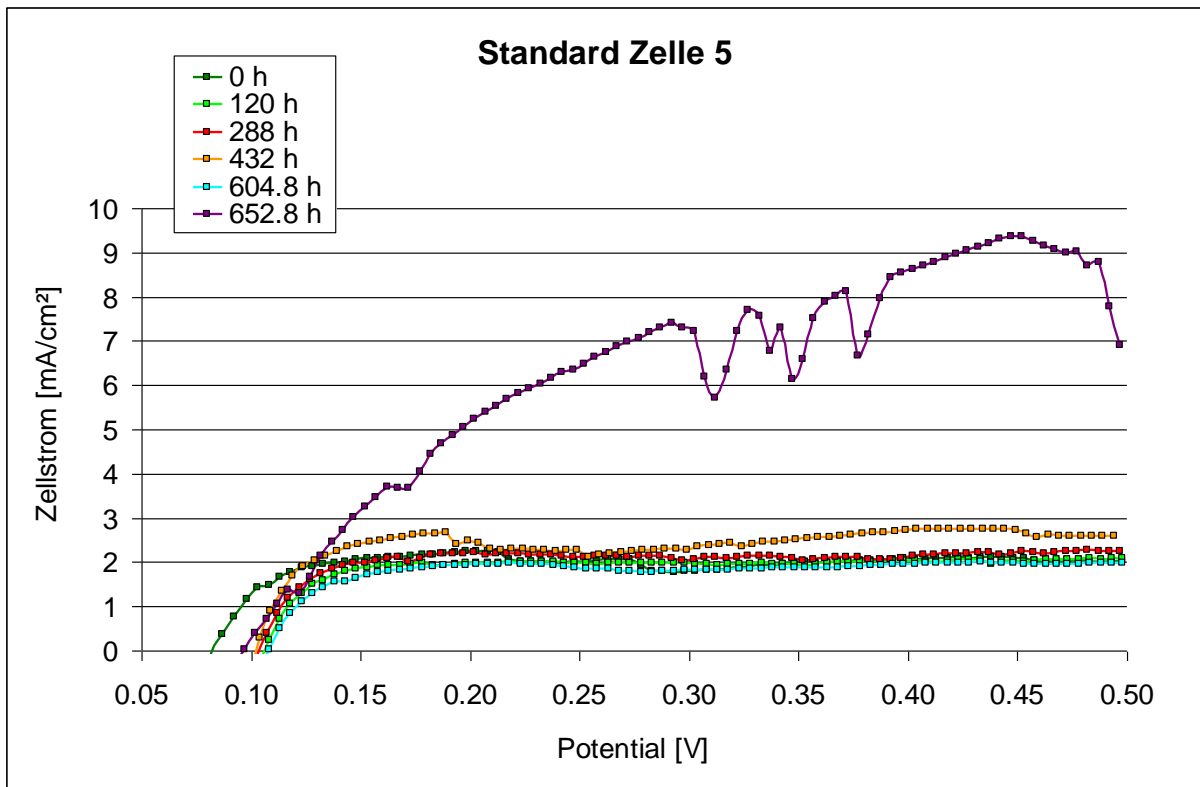


Abbildung 30: Wöchentliche Diffusionsstrommessungen der Referenzzelle aus Reihe Standard

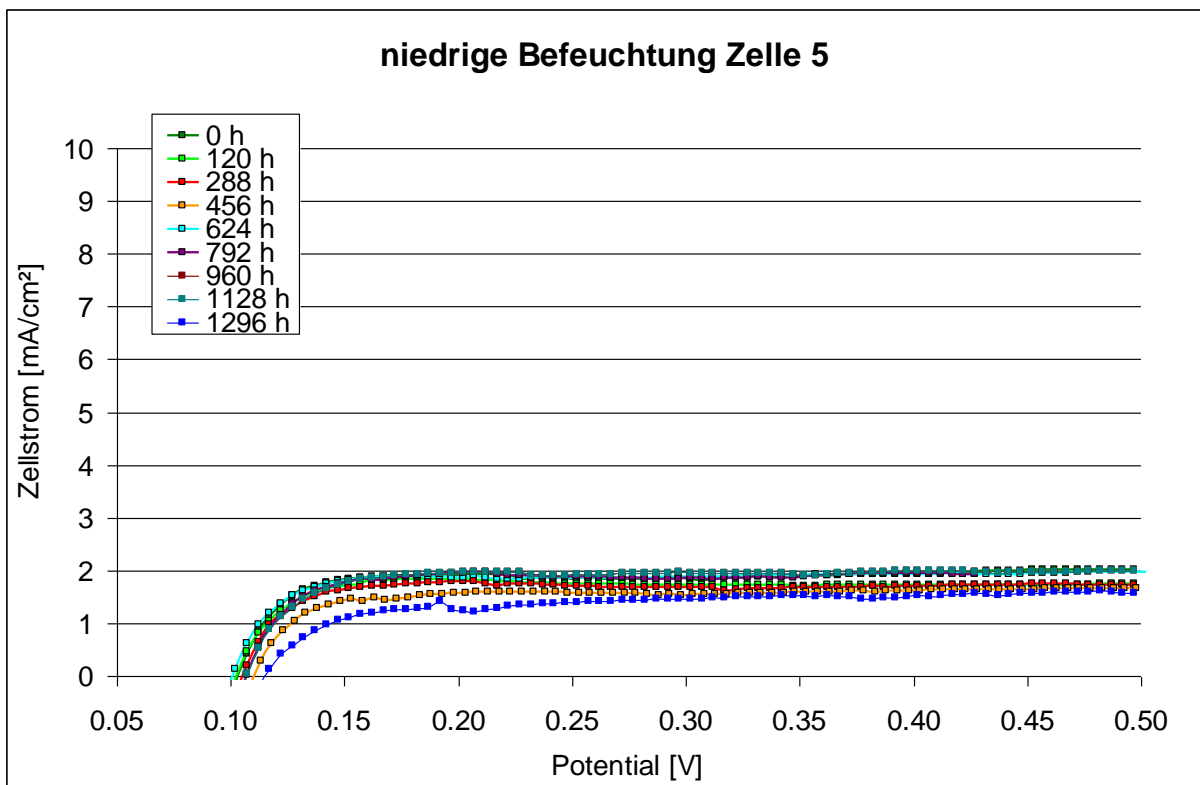


Abbildung 31: Wöchentliche Diffusionsstrommessungen der Referenzzelle der Reihe Standard

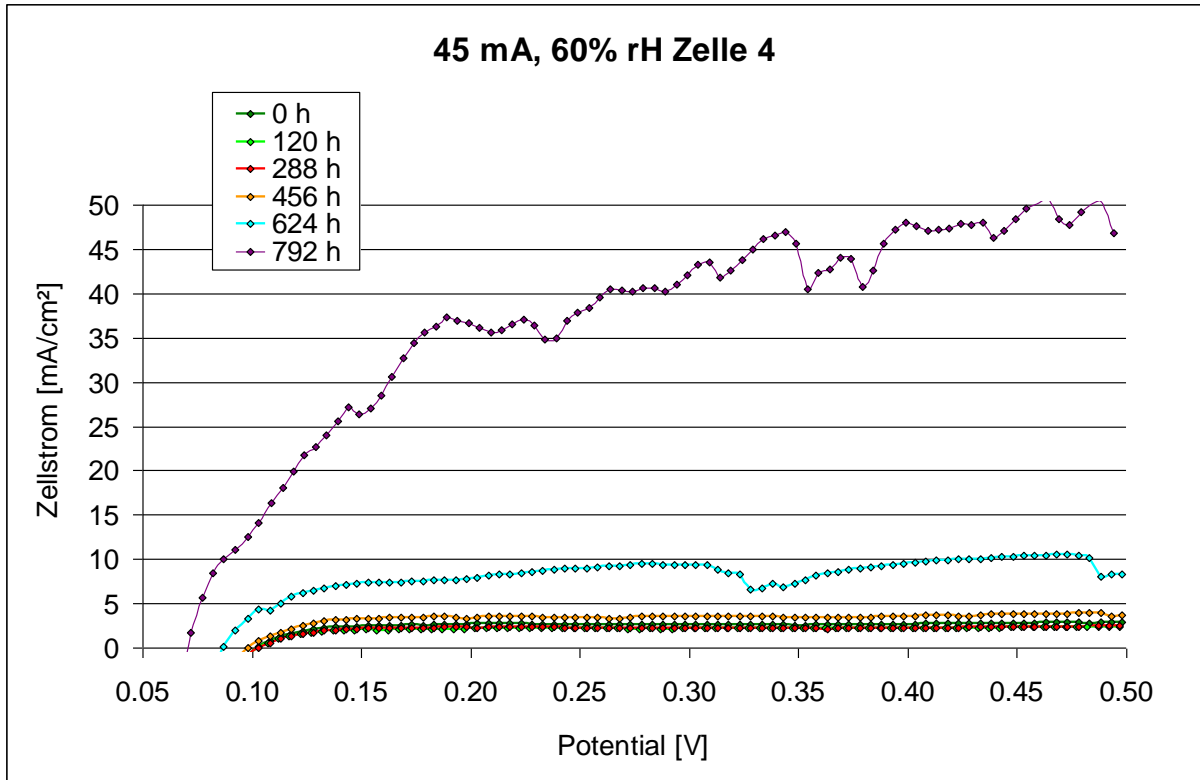


Abbildung 32: Wöchentliche Diffusionsstrommessungen der Referenzzelle aus Reihe 45 mA, 60% rH

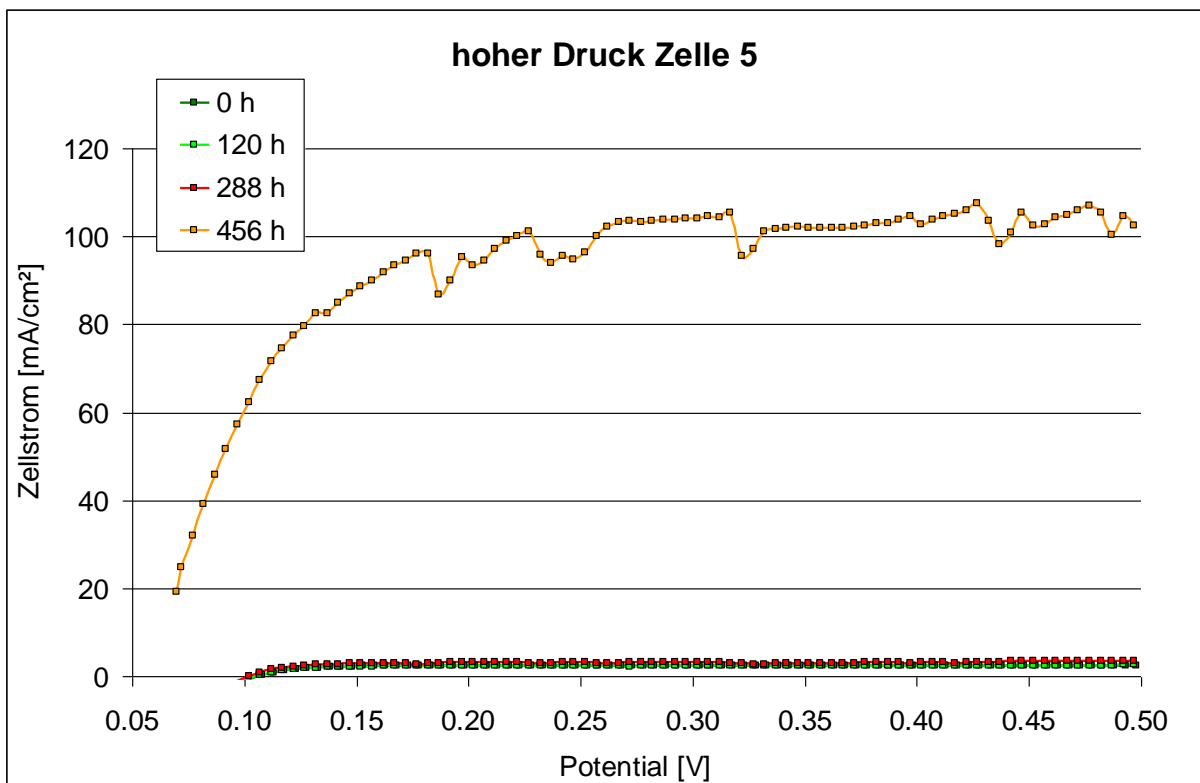


Abbildung 33: Wöchentliche Diffusionsstrommessungen der Referenzzelle aus Reihe hoher Druck

Bei allen Messreihen außer der Reihe mit niedriger Befeuchtung wurde nach einigen Wochen Betrieb erhöhter Diffusionsstrom gemessen. Es traten also nach einiger Zeit Pinholes in der Membran auf.

Bei den Reihen Standard und 45 mA, 60% rH stieg der Diffusionsstrom zuerst leicht an und überschritt dann in der nächsten Messung den festgelegten Grenzwert von  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Bei der Reihe hoher Druck konnte schon nach 288 Stunden Versuchsdauer bei allen Zellen ein erhöhter Diffusionsstrom festgestellt werden. Bei der nächsten Charakterisierung wurden sehr hohe Diffusionsströme über  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  gemessen.

Die Diffusionsstromdichte der Membran der Referenzzelle aus der Reihe niedrige Befeuchtung änderte sich in den 8 Wochen nahezu gar nicht. Bei den letzten Messungen konnte sogar ein leichtes Absinken des Diffusionsstroms beobachtet werden, was jedoch innerhalb der Schwankungsbreite der Messergebnisse lag.

### 8.2.3. Pinholebestimmung

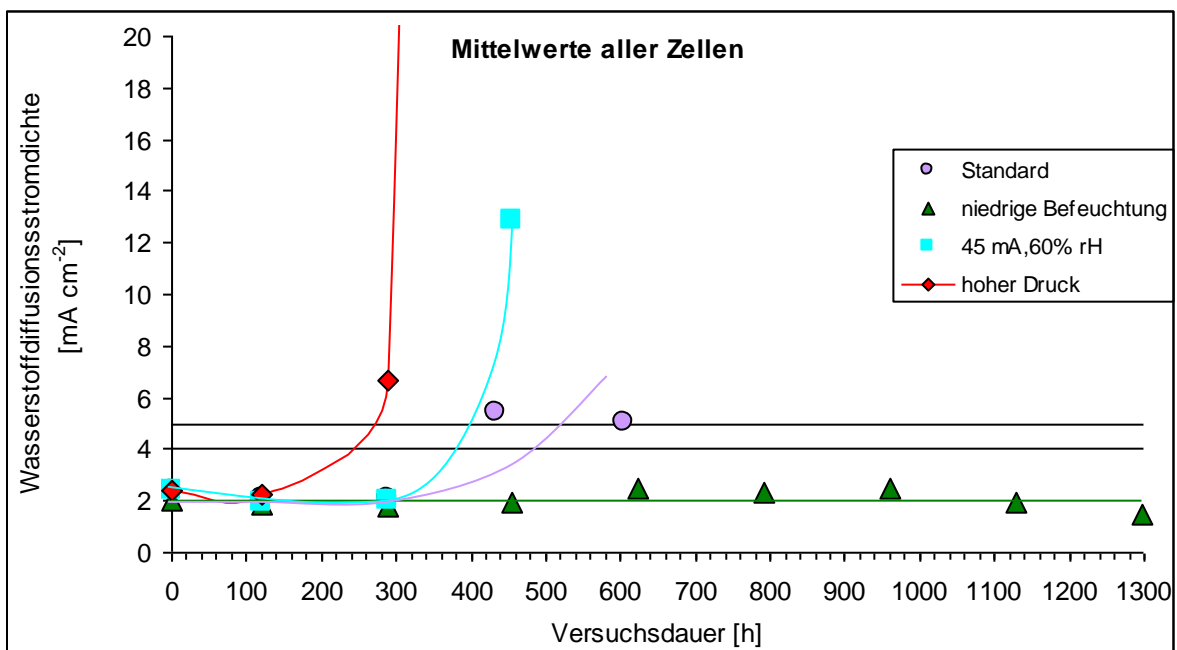


Abbildung 34: Vergleich der Mittelwerte der Diffusionsstromdichten aller Zellen. Die schwarzen Linien geben die untere bzw. obere Grenze an, in der die Entstehung mit hoher Wahrscheinlichkeit stattfindet ( $4$  und  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

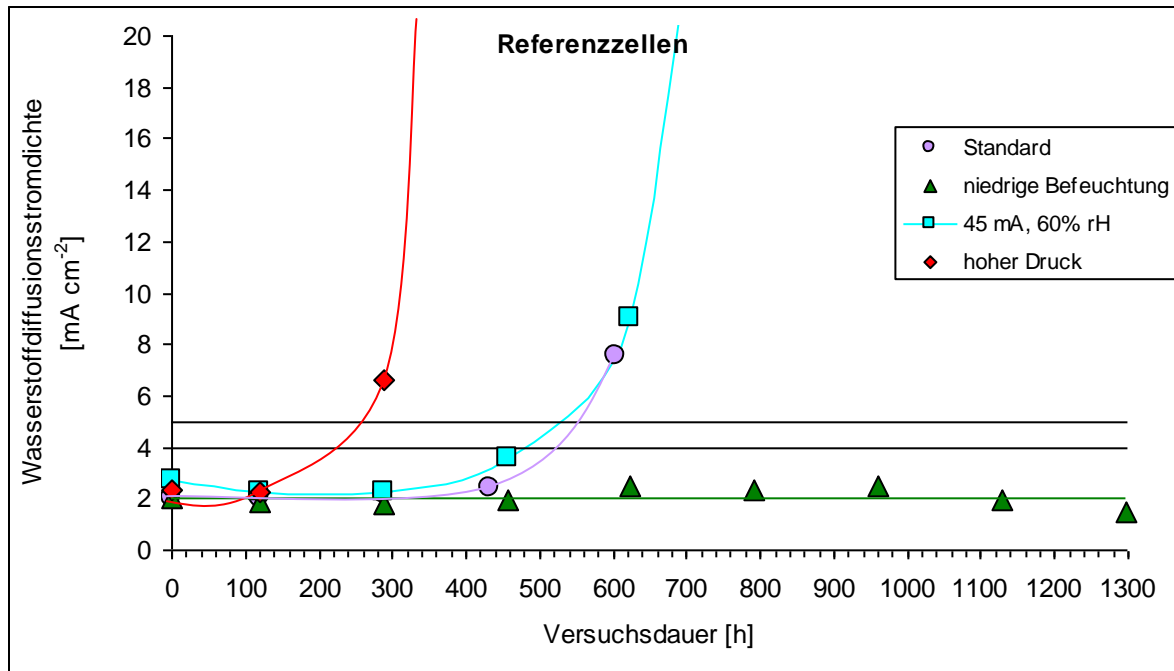
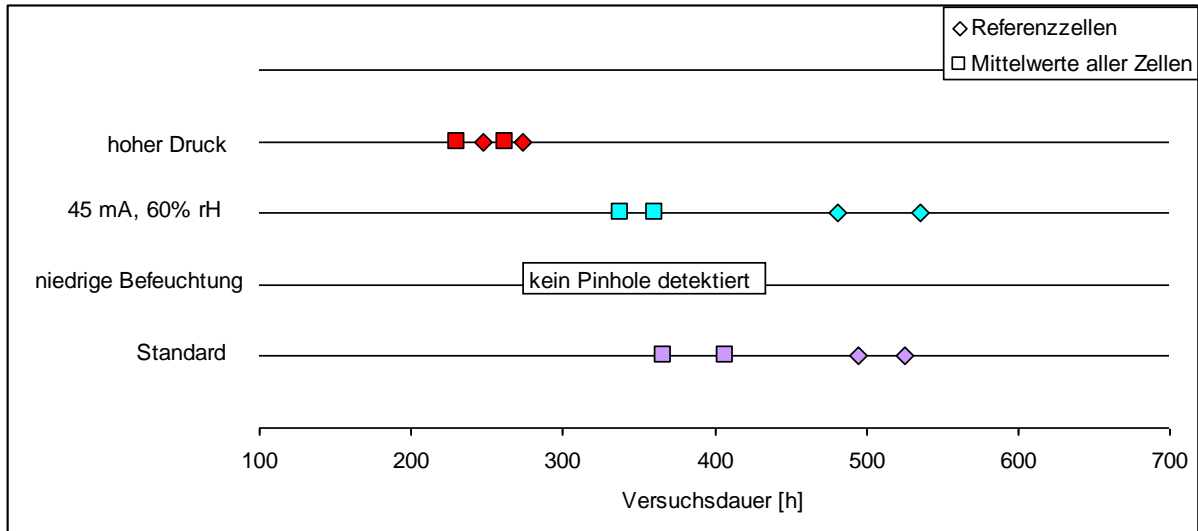


Abbildung 35: Vergleich der Wasserstoffdiffusionsstromdichten der Referenzzellen aller Versuchsreihen (siehe auch Abbildung 34)

Tabelle 4: Zeitpunkte der Überschreitung der festgelegten Diffusionsstromgrenzen

	Pinhole nach x h			
	Referenzzelle		Mittelwert aller Zellen	
	bei 4 mA	Bei 5 mA	bei 4 mA	Bei 5 mA
R1	495	525	365	405
R2	-	-	-	-
R3	480	535	340	360
R4	245	275	230	260

Unter hohem Druck (Reihe 4) konnten am frühesten Pinholes festgestellt. Unter  $45 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $60 \% \text{ rH}$  wurde etwas früher ein Pinhole detektiert als unter Standardbedingungen ( $90 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $90 \% \text{ rH}$ ). Bei der Versuchsreihe mit niedriger Befeuchtung konnte kein Pinhole festgestellt werden.



**Abbildung 36: Darstellung der Lebensdauerintervalle der Membranen aller Versuchsreihen**

Die berechneten Intervalle der Lebensdauer aus den Werten der Referenzzellen und den Mittelwerten aller Zellen sind zum Teil sehr unterschiedlich (siehe Abbildung 37). Dies ist auf Grund der Tatsache, dass als Referenzzelle jene Zelle gewählt wurde, die am längsten im Stapel verblieben ist zu begründen.



### 8.3. Offene Zellspannung und Leistung

#### 8.3.1. Stromdichte-Spannungskennlinien

Jeweils zu Beginn und am Ende der Charakterisierung wurde eine Stromdichte-Spannungskennlinie der in Reihe geschalteten Zellen aufgenommen. Diese Messungen erfolgten im steady-state Modus und galvanostatisch. Zwischen den Messungen am Anfang und Ende gab es nur geringe Unterschiede, die Werte der zweiten Messung waren meistens um wenige mV höher. Die Spannung wurde auf je  $25 \text{ cm}^2$  zurückgerechnet. Die Leistungen des Stapels wurden berechnet und der jeweils größte Wert als Maximum angenommen. Von jeder einzelnen Zelle wurde zusätzlich eine Kennlinie potentiostatisch mit dynamic scan Modus aufgenommen.

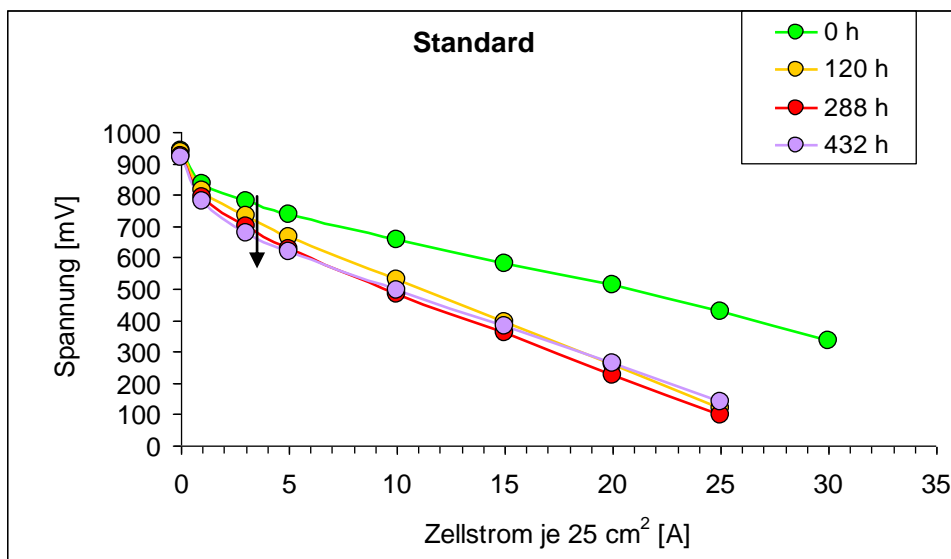


Abbildung 37: Stromdichte-Spannungskennlinie der Reihe Standard

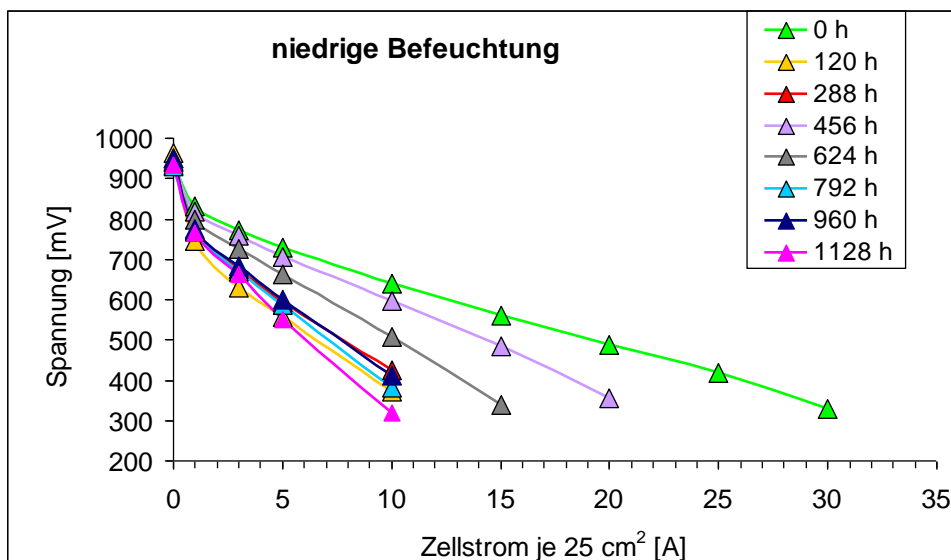


Abbildung 38: Stromdichte-Spannungskennlinie der Reihe niedrige Befeuchtung

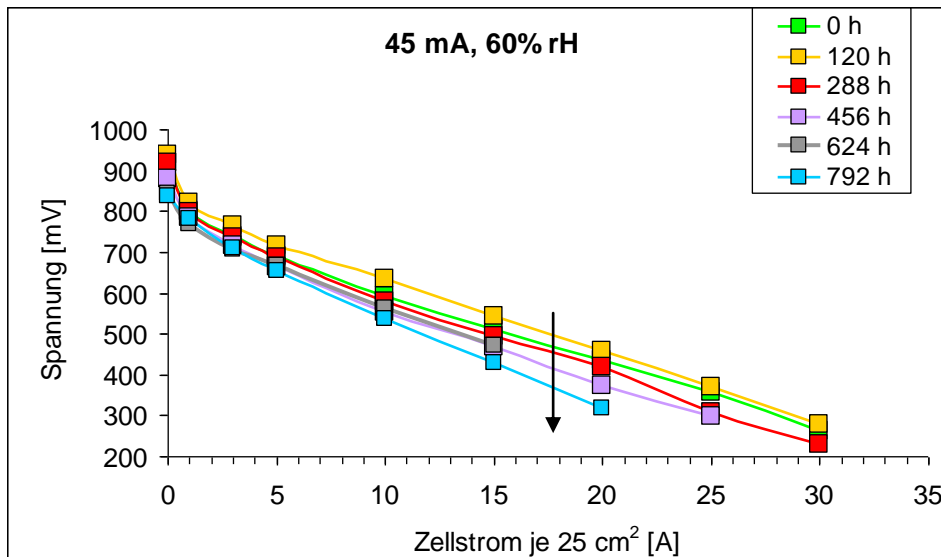


Abbildung 39: Stromdichte-Spannungskennlinie der Reihe 45 mA, 60%rH

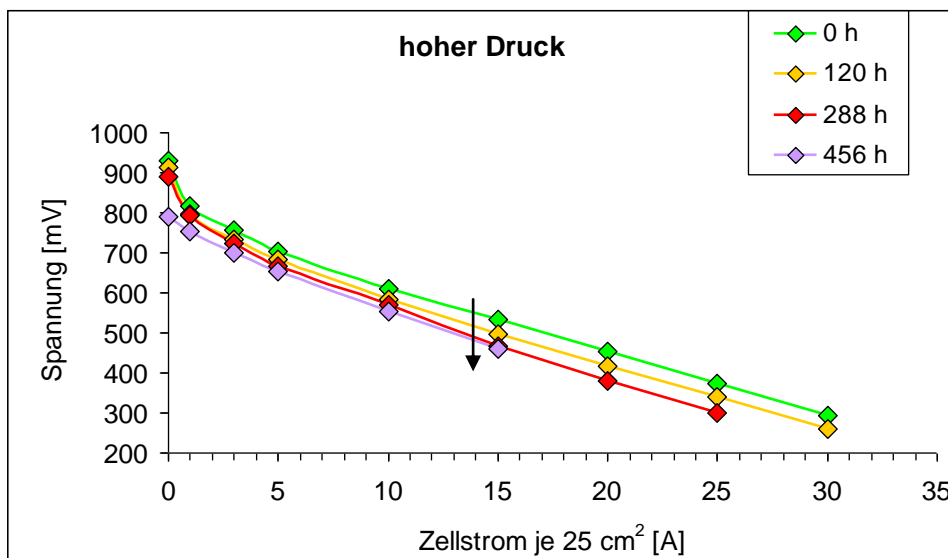


Abbildung 40: Stromdichte-Spannungskennlinie der Reihe hoher Druck

Die Ergebnisse der UI-Kennlinien entsprechen im Großen und Ganzen denen der Zellspannung. Bei Messreihe Standard war zwischen der Messung vor dem Start und nach 120 Stunden ein deutlicher Spannungsabfall zu sehen, danach blieben die Spannungen annähernd gleich.

Die Leistungen der Messreihe niedrige Befeuchtung fielen kontinuierlich bis auf sehr ein sehr niedriges Niveau ab. Die Leistungen in der Reihe 45 mA, 60% rH änderten sich zunächst gar nicht, sanken dann aber ab.

Bei Messreihe 4 ist auffallend, dass die OCV zuerst nur leicht, aber bei der letzten Messung sehr stark absank.

Ähnliche Ergebnisse lieferten auch die Dynamic Scan-Messungen wie am Beispiel der Zelle 5 der Messreihe 45 mA, 60% rH ersichtlich ist.

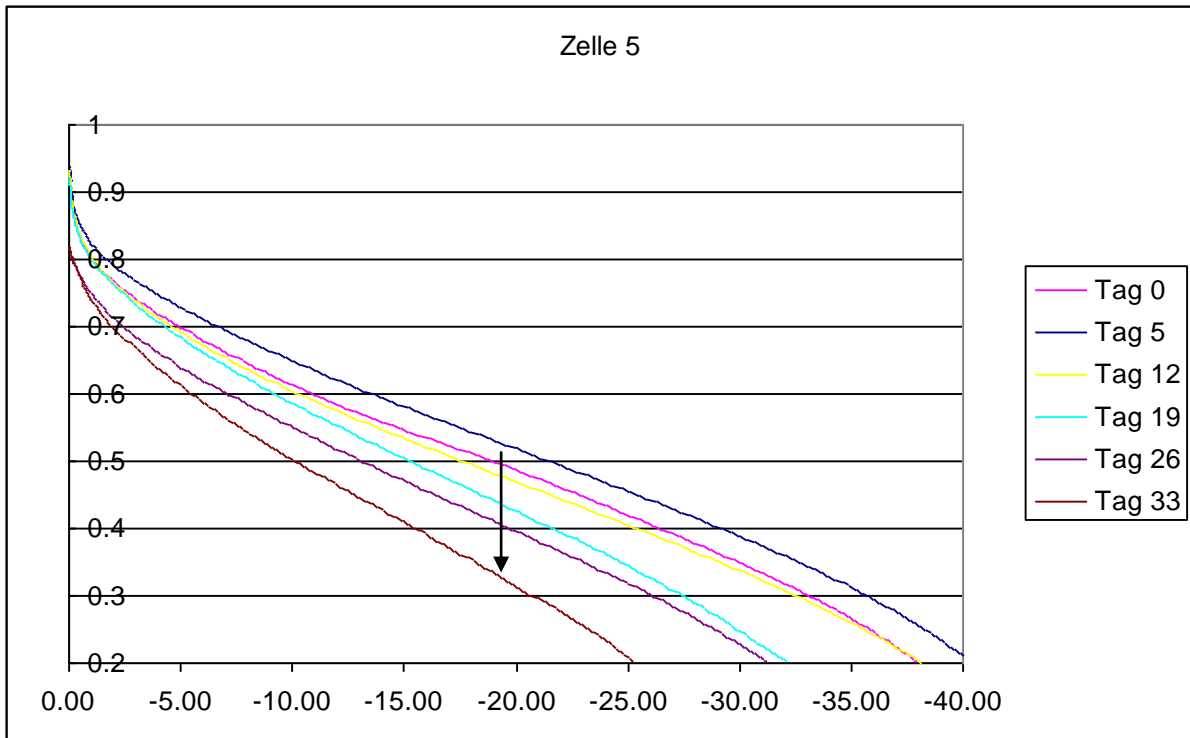


Abbildung 41: dynamic scan Stromdichte-Spannungslinie von Zelle 5 aus Reihe 45mA, 60%rH

### 8.3.2. Leistung

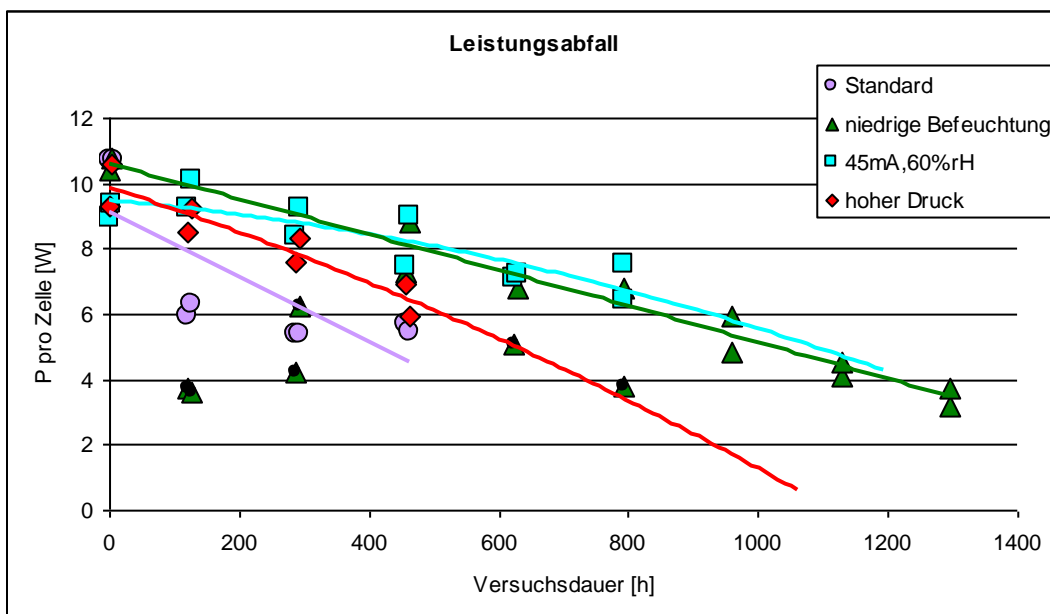
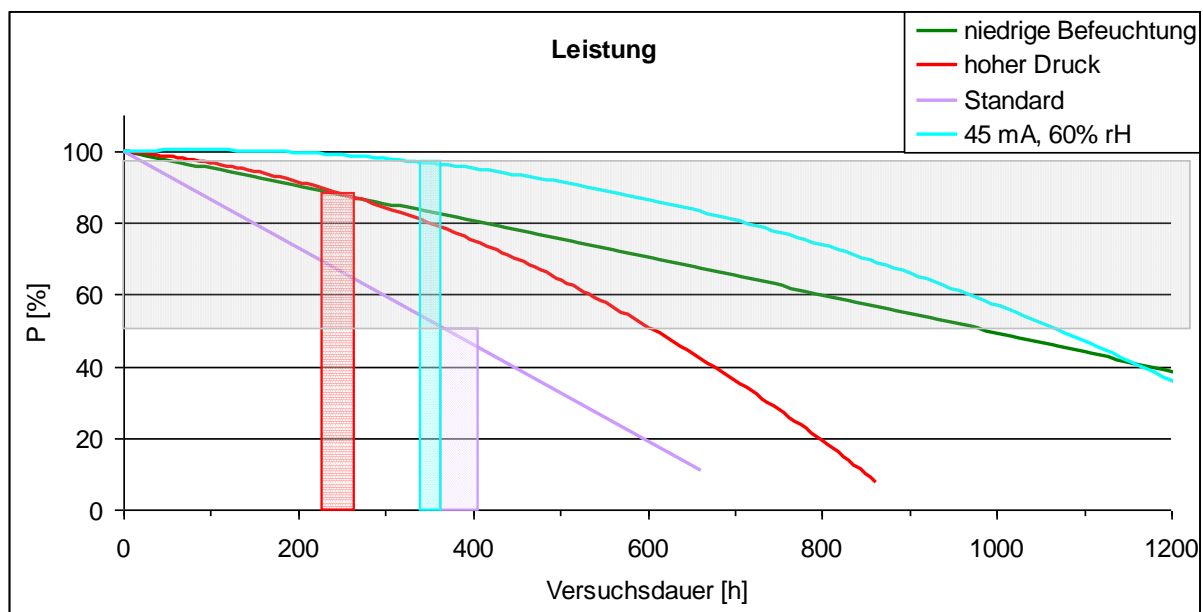


Abbildung 42: Darstellung des Leistungsabfalls aller Zellen gegen die Zeit. Die nicht in der Regression berücksichtigten Werte wurden mit einem schwarzen Punkt gekennzeichnet.

Mit zunehmender Schädigungsdauer sank die Leistung bei allen Versuchsreihen stark ab. Es konnte bei den Versuchsreihen niedrige Befeuchtung, 45 mA, 65% rH und hoher Druck ein quadratischer Abfall beobachtet werden. Die nicht in der Regression berücksichtigten Werte wurden mit einem schwarzen Punkt gekennzeichnet.

**Tabelle 5: Ermittlung des prozentuellen Leistungsabfalls zum Zeitpunkt der Pinholeentstehung, %P gibt den Abfall der Leistung in Bezug auf die höchste erreichte Leistung an.**

Reihe	Gleichung	Grenze 4 mA [h]	Grenze 5 mA [h]	Lösung 4 mA [% P]	Lösung 5 mA [%P]
Standard	$y = -0.1349x + 100$	367	407	50	45
Niedrige Be- feuchtung	$y = -3.150E-06x^2 - 4.746E-02x + 1.000E+02$				
45 mA, 60%rH	$y = -5.179E-05x^2 + 8.819E-03x + 1.000E+02$	338	361	97	97
Hoher Druck	$y = -9.784E-05x^2 - 2.265E-02x + 1.000E+02$	230	262	89	87



**Abbildung 43: Leistungsabfälle zum Zeitpunkt der Pinholeentstehung**

Um den Zeitpunkt für die Entstehung eines Pinholes voraussagen zu können, werden Parameter gesucht, die für die Indikation eines Pinholes verwendet werden können. Um die Entstehung eines Pinholes in Reihe niedrige Befeuchtung zu prognostizieren, wurden die oberste und unterste der durch die anderen Versuchsreihen berechneten Grenzen der Leistung (45% und 97%) in die Regressionsgerade eingesetzt, die den Zusammenhang zwischen der Zeit und der Leistungsabnahme der Reihe niedrige Befeuchtung darstellt.

**Tabelle 6: Prognose des Zeitintervalls der Pinholeentstehung in der Reihe niedrige Befeuchtung durch den Leistungsabfall, %P gibt den Abfall der Leistung in Bezug auf die höchste erreichte Leistung an.**

y [% P]	Prognostizierte Lebensdauer [h]
97	57
45	1082

Anhand der Darstellung (Abbildung 43) ist erkennbar, dass dies aufgrund eines gewissen Leistungsabfalls nicht möglich ist. Es ist nicht davon auszugehen, dass die Entstehung eines Pinholes mit der Leistung zusammenhängt. Der prognostizierte Zeitraum liegt noch innerhalb

der Versuchsdauer der Reihe niedrige Befeuchtung, in der kein Pinhole aufgetreten ist. Der Leistungsabfall wird zu größten Teil durch den Zustand der Elektroden bestimmt als durch den Zustand der Membran.

### 8.3.3. Offene Zellspannung

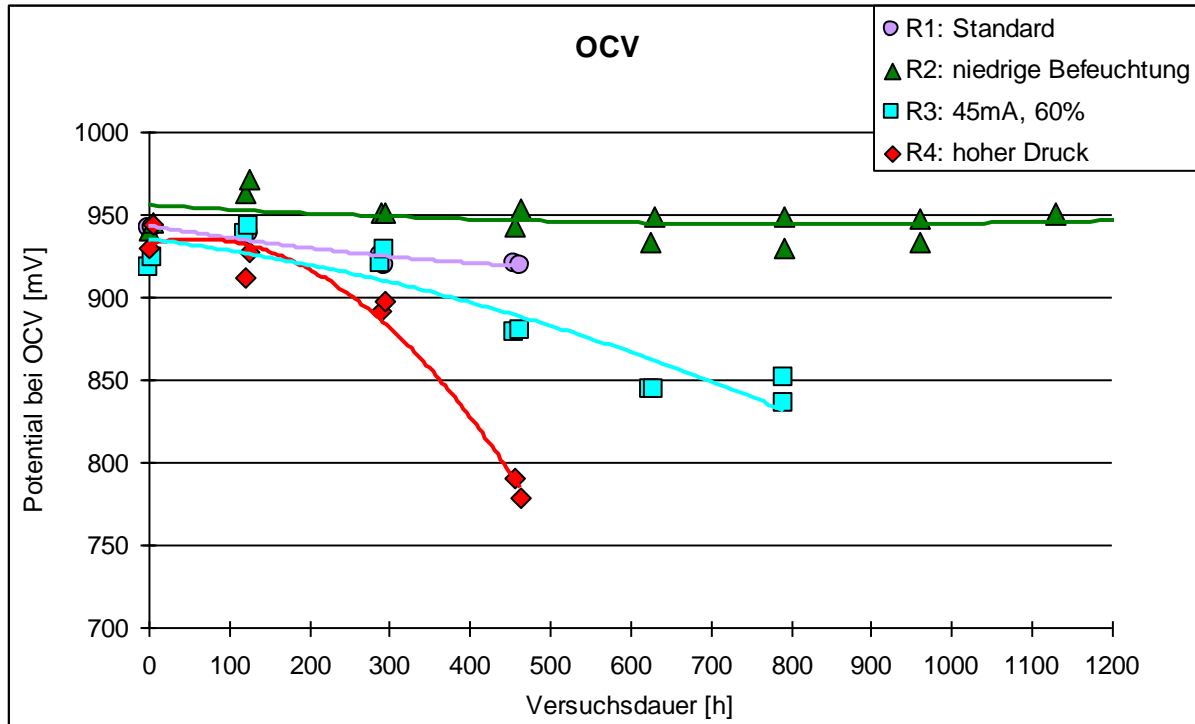
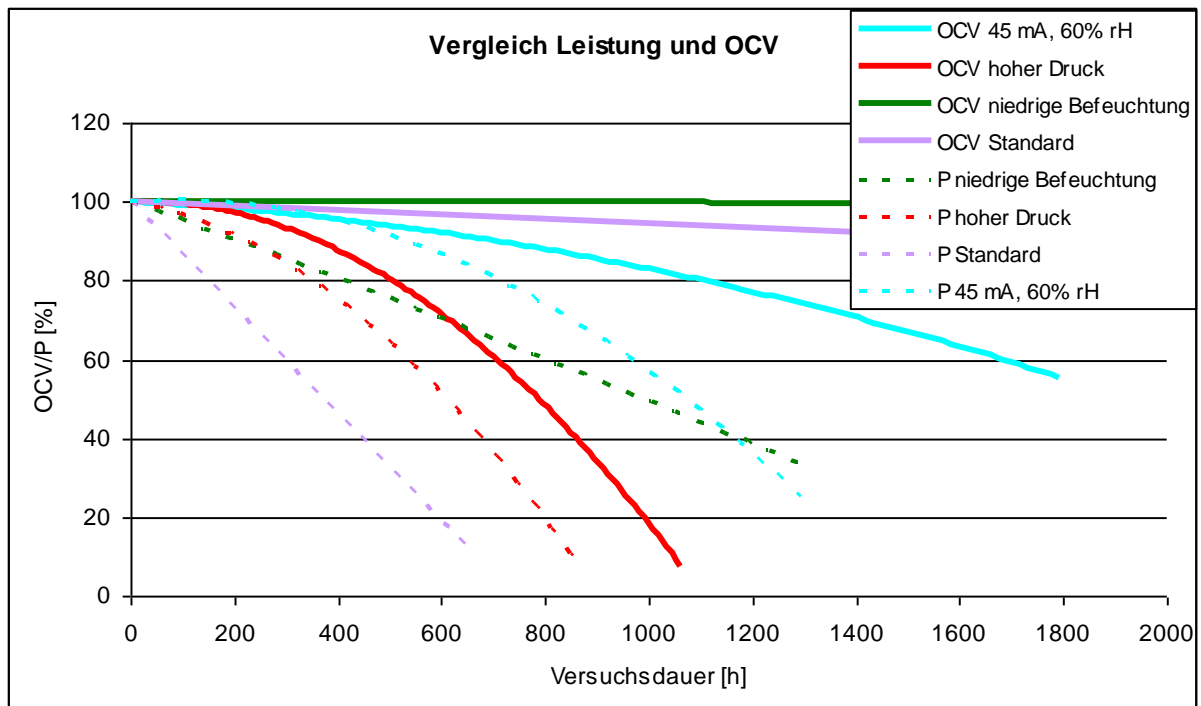


Abbildung 44: Verlauf der offenen Zellspannung aller Versuchsreihen

Da die OCV zu Beginn der Messungen nicht immer exakt gleich war, wurde der Abfall in Prozent umgerechnet und daraus die Zusammenhänge zwischen Versuchsdauer und OCV bestimmt. Für Versuchsreihe Standard wurde eine lineare und für die restlichen Versuchsreihen wurden quadratische Funktionen gewählt.



**Abbildung 45: Vergleich der Abnahme der offenen Zellspannung und der Leistung**

Wie aus der Abbildung ersichtlich, fiel die Leistung viel stärker ab als die OCV. Doch auch die Reihenfolge des Abfalls ändert sich. Während die offene Zellspannung bei den Reihen niedrige Befeuchtung und Standard am wenigsten sank, sank die Leistung im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen sehr stark ab.

Setzt man die unter 8.2.3. Pinholebestimmung erhaltenen Zeitpunkte für die Entstehung eines Pinholes in die durch Abbildung 44 erhaltenen Funktionen (Tabelle 7) ein, erhält man die offene Zellspannung zum Zeitpunkt der Entstehung des Pinholes.

**Tabelle 7: Ermittlung des prozentuellen Abfalls der OCV zum Zeitpunkt der Pinholeentstehung**

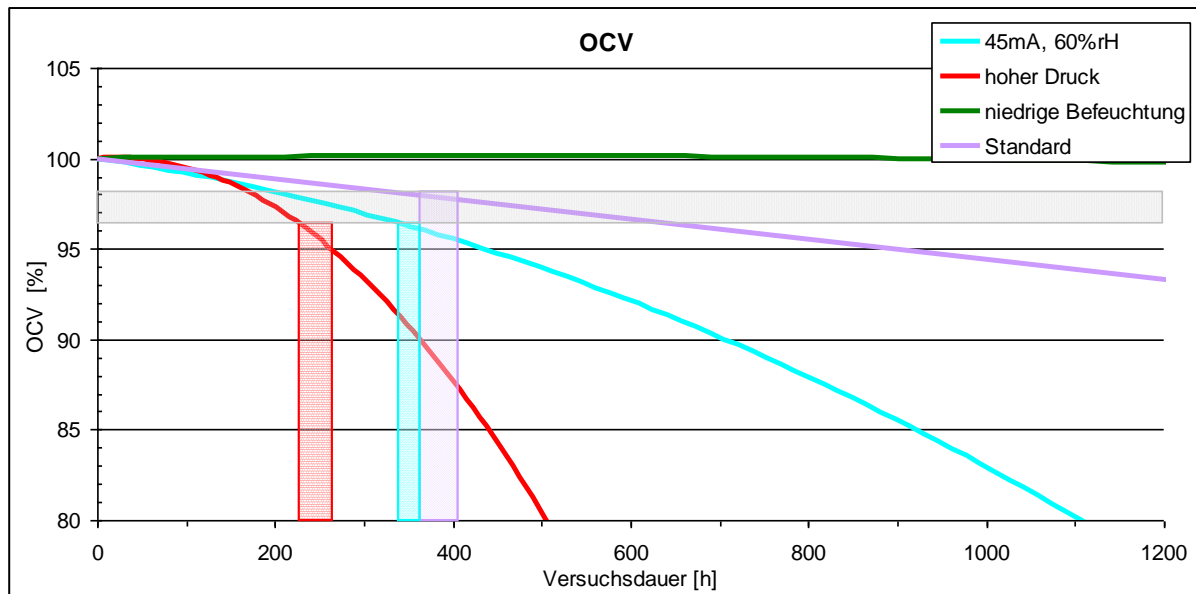
Versuchsreihe	Abnahme der OCV in %	Zeitpunkt des 1. Pinholes	OCV %	OCV
Standard	$y = -0.0056x + 100$	367	97.9	923
Niedrige Bef.	$y = -7E-07x^2 + 0.0006x + 100$	-	-	-
45 mA, 60%rH	$y = -1E-05x^2 - 0.0072x + 100$	338	96.4	891
Hoher Druck	$y = -9E-05x^2 + 0.0035x + 100$	230	96.0	908

Das erste Pinhole entsteht also, sobald die offene Zellspannung um 2.1 % bis 4.0 % abgesunken ist. Bei der Versuchsreihe mit niedriger Befeuchtung konnte kein Pinhole festgestellt werden, da der Versuch auf Grund der langen Dauer vorher abgebrochen wurde. Setzt man nun die vorher berechneten Werte für die OCV ein, kann man den Zeitpunkt für die Entstehung eines Pinholes für die Reihe niedrige Befeuchtung vorhersagen.

**Tabelle 8: Prognose des Zeitintervalls der Pinholeentstehung durch den prozentuellen Abfall der OCV**

R2: $y = -7E-07x^2 + 0.0006x + 100$	
y [% OCV]	Prognostizierte Lebensdauer [h]
Grenze 1 (OCV 97.9%)	1710
Grenze 2 (OCV 96.0%)	2380
Mittel (OCV 97.0%)	2070

Bei Versuchsreihe 2 wäre nach ca. 2072 Stunden ein Pinhole aufgetreten.



**Abbildung 46: Prozentuelle Abnahme der offenen Zellspannung bei der Entstehung von Pinholes**

#### 8.4. Fluoridemissionsrate

Die FER hat als Indikator der Membrandegradation gegenüber Leistung und offene Zellspannung den Vorteil, dass die Korrosion der Elektroden keinen Einfluss ausübt. Vor allem bei der Versuchsreihe Standard sind vermutlich die Elektroden hauptverantwortlich für den Leistungsabfall, da es in der 4. Versuchswoche für kurze Zeit zu einer Umpolung der Zellen kam. Jeden Tag wurde der laufende Versuch unterbrochen, um das angefallene Produktwasser zu entnehmen. Das Anoden- und Kathodenkondensat wurde getrennt gesammelt und vermessen. Die gemessene Fluoridionenkonzentration in ppm wurde zur Fluoridemissionsrate in  $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  umgerechnet (Abbildung 47). Anschließend wurden diese Daten kumuliert, um die gesamte bereits aus der Membran entfernte Menge an Fluorid zu bestimmen (Abbildung 48).

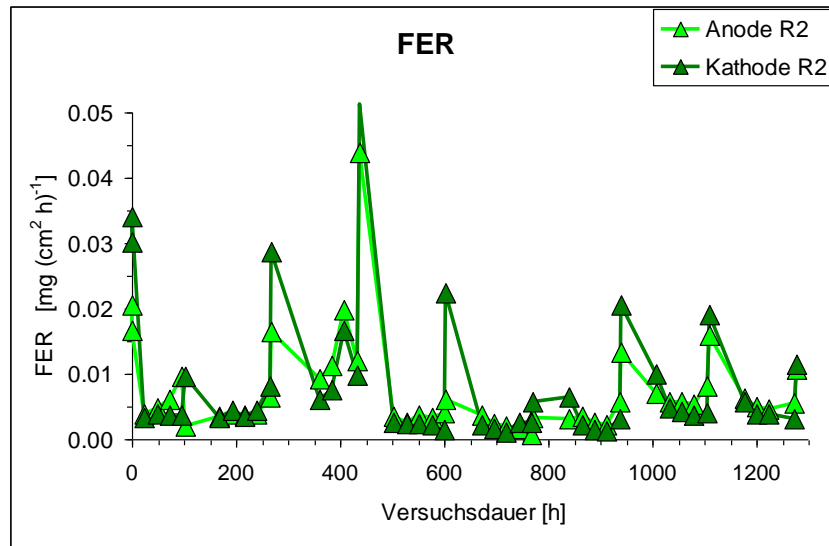


Abbildung 47: berechnete FER pro Stunde der Reihe niedrige Befeuchtung

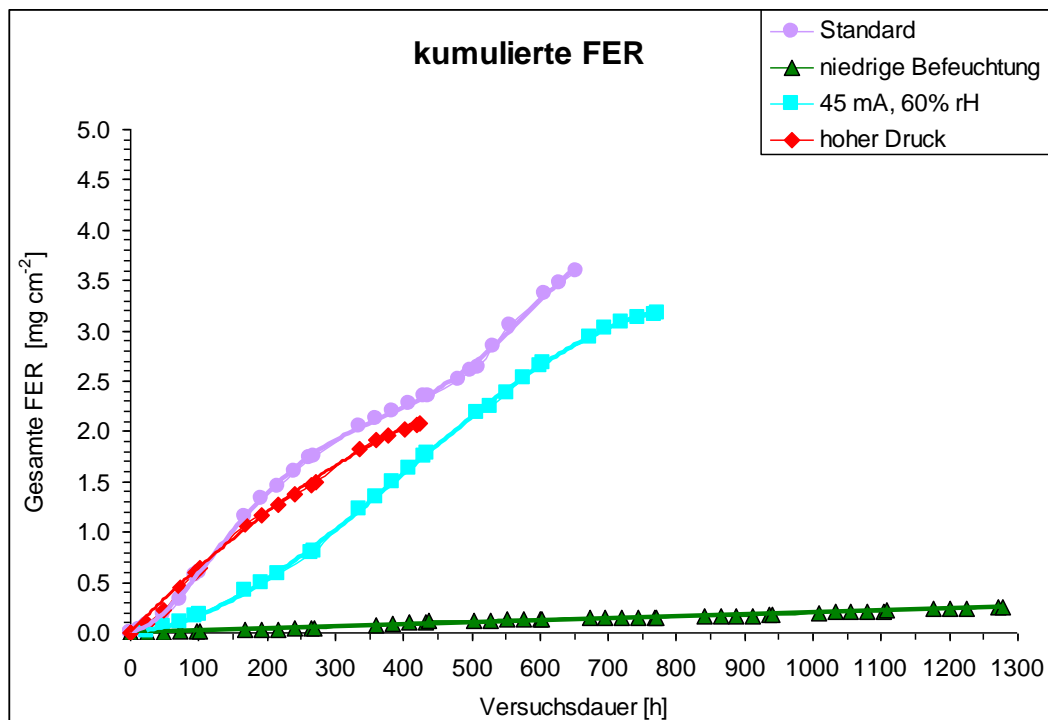


Abbildung 48: Vergleich der kumulierten FERs aller Versuchsreihen

Auffallend ist auch hier die sehr niedrige FER der Versuchsreihe niedrige Befeuchtung. Die Versuchsreihe unter Standardbedingungen weist die höchste FER auf, die Versuchsreihe hoher Druck liegt nur knapp darunter.



Tabelle 9: Ermittlung der FER zum Zeitpunkt der Pinholeentstehung

Reihe	Gleichung	Grenze 4 mA [h]	Grenze 5 mA [h]	Lösung 4 mA [mg cm <sup>-2</sup> ]	Lösung 5 mA [mg cm <sup>-2</sup> ]
Standard	$y = 6.52E-11x^4 - 7.29E-08x^3 + 2.14E-05x^2 + 4.68E-03x$	367	407	2.23	2.43
Niedrige Bef.	$y = 2.00E-04x$	-	-	-	-
45 mA, 60% rH	$y = -1.07E-08x^3 + 1.31E-05x^2 + 4.20E-04x$	338	361	0.89	0.98
Hoher Druck	$y = -4.38E-06x^2 + 6.82E-03x$	230	262	1.35	1.51

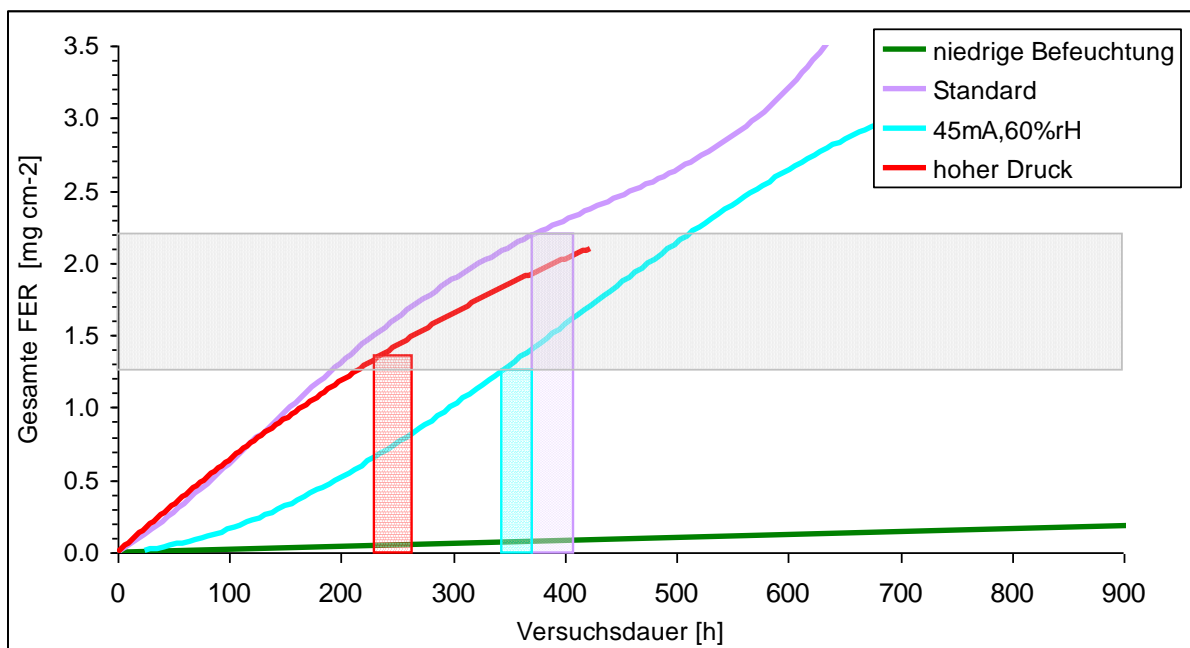


Abbildung 49: FER zum Zeitpunkt der Pinhole-Entstehung

Der Bereich der FER in dem Zeitraum, in dem ein Pinhole entsteht, ist deutlich breiter als in Abbildung 49 der Bereich der OCV. Er liegt zwischen 0,89 mg cm<sup>-2</sup> und 2,43 mg cm<sup>-2</sup>. Die Abschätzung des Zeitpunktes der Entstehung eines Pinholes für Versuchsreihe 2 wird also ungenauer als die Abschätzung über den OCV-Abfall.

Tabelle 10: Prognose des Zeitintervalls der Pinholeentstehung durch die FER

FER [mg cm <sup>-2</sup> ]	Prognostizierte Lebensdauer [h]
0.89	4450
2.43	12200

Der berechnete Zeitraum für das Auftreten eines Pinholes liegt zwischen 4450 und 12150 Stunden. Der Zeitraum ist sehr groß und deswegen auch nicht sehr aussagekräftig.

### 8.5. Elektrische Impedanzmessung

Der Membranwiderstand wurde mittels EIS analysiert. Die Ableseung folgte aus den Nyquistdiagrammen beim Wert des Realteil der Impedanz, am Beginn des ersten Halbkreis bei hohen Frequenzen (Imaginärteil=0)

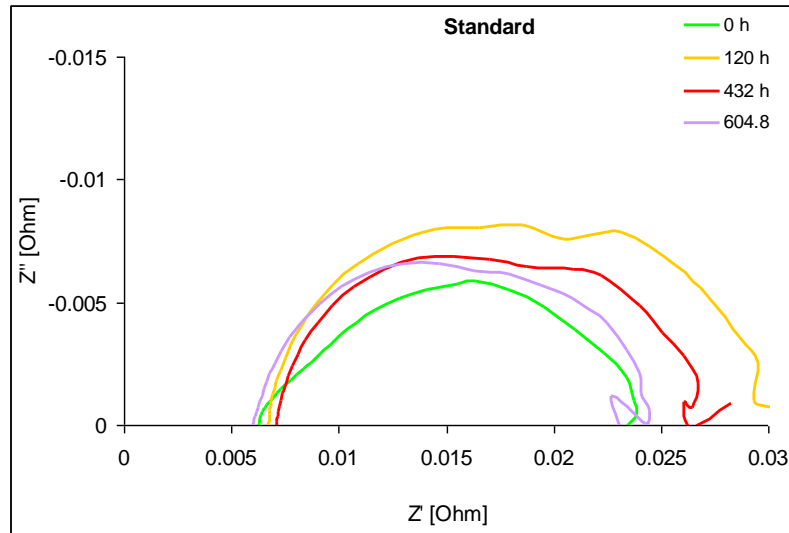


Abbildung 50: Nyquistdiagramm der Impedanzmessung der Referenzzelle aus der Reihe Standard

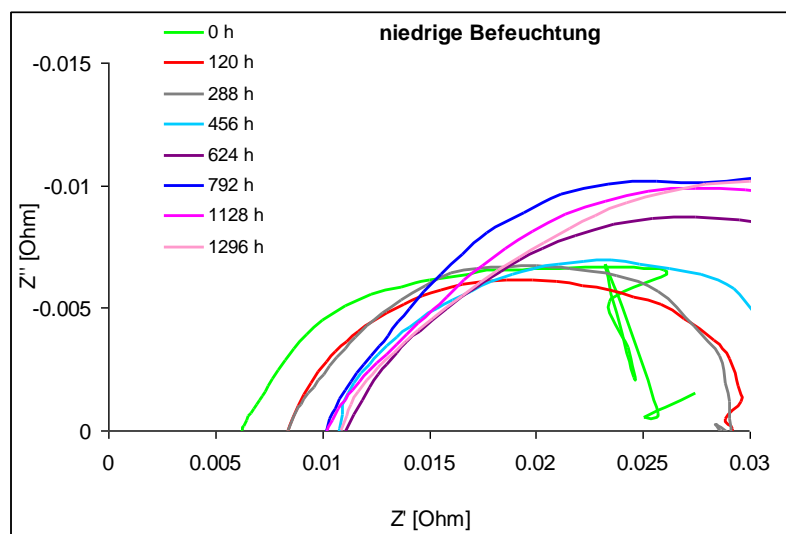


Abbildung 51: Nyquistdiagramm der Impedanzmessung der Referenzzelle aus der Reihe niedrige Befeuchtung

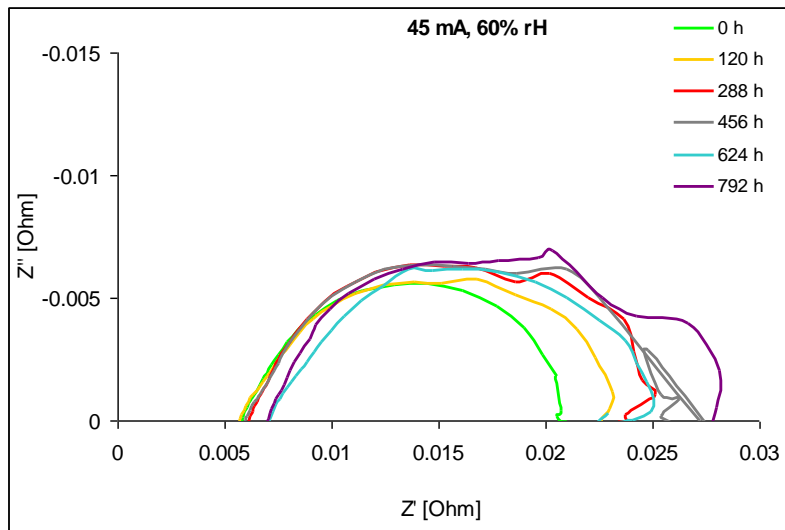


Abbildung 52: Nyquistdiagramm der Impedanzmessung der Referenzzelle aus der Reihe 45 mA, 60% rH

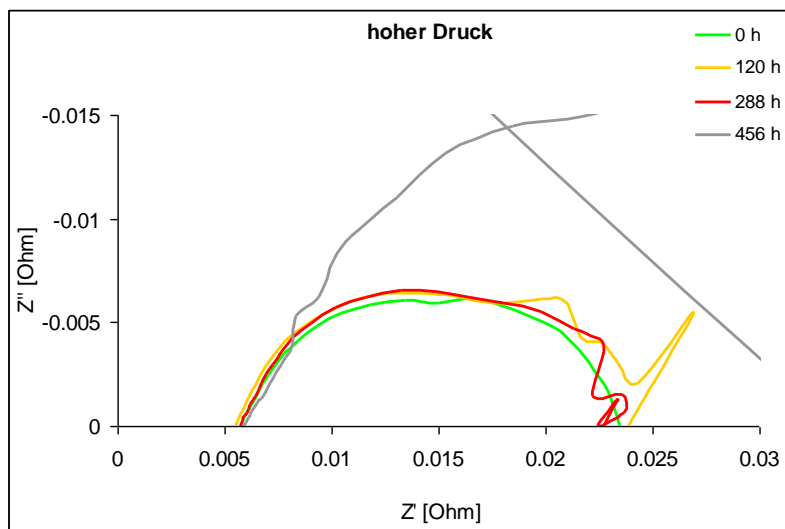
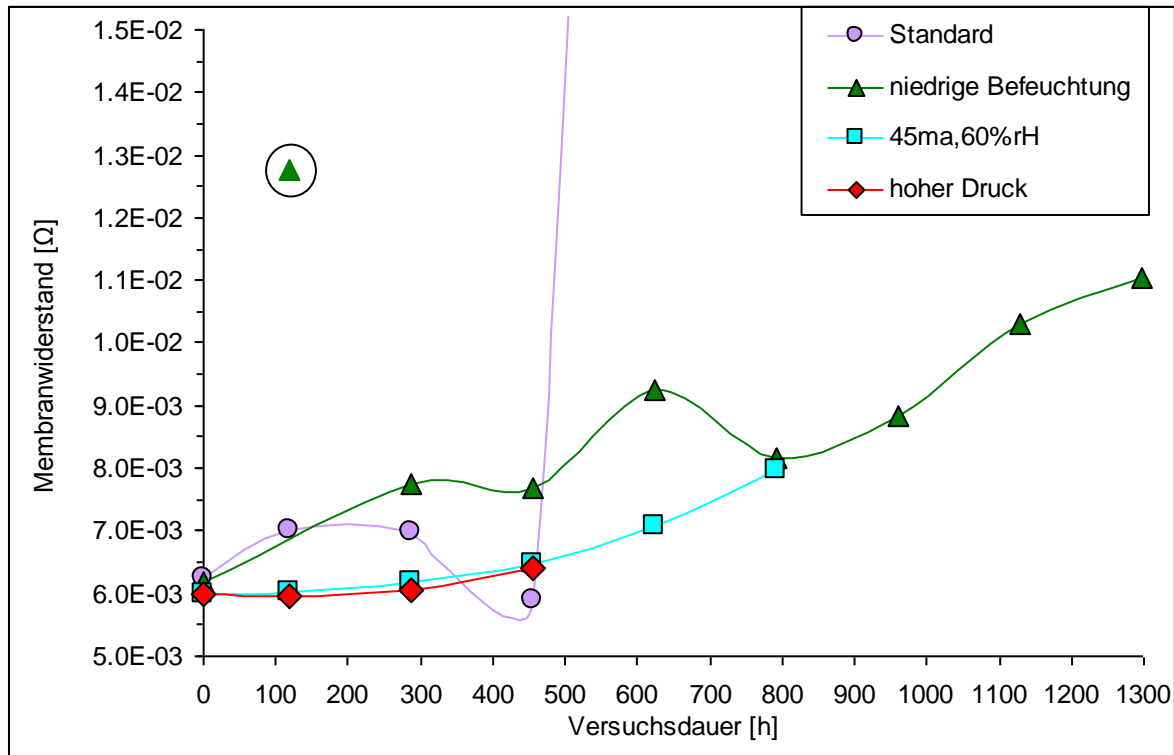


Abbildung 53: Nyquistdiagramm der Impedanzmessung der Referenzzelle aus der Reihe hoher Druck

Tabelle 11: Ergebnisse der Impedanzmessungen

	Stunden	Tag	Membranwiderstand [Ohm]				
			Zelle 2	Zelle 3	Zelle 4	Zelle 5	Mittelwert
Standard	0	0	0.0067	0.0061	0.0060	0.0063	0.0063
	120	5	0.0081	0.0069	0.0064	0.0068	0.0070
	288	12	0.0081	0.0057	0.0070	0.0071	0.0070
	456	19		0.0056	0.0061	0.0060	0.0059
	624	26			0.0488		0.0488
Niedrige Befeuchtung	0	0	0.0062	0.0062	0.0059	0.0063	0.0062
	120	5	0.0144	0.0144	0.0123	0.0100	0.0128
	288	12		0.0073	0.0075	0.0085	0.0078
	456	19			0.0070	0.0084	0.0077
	624	26			0.0078	0.0108	0.0093
	792	33			0.0082	0.0082	0.0082
	960	40			0.0076	0.0101	0.0088
	1128	47				0.0103	0.0103
1296	54				0.0110	0.0110	
45 mA, 60% rH	0	0	0.0059	0.0060	0.0058	0.0062	0.0060
	120	5	0.0058	0.0062	0.0059	0.0062	0.0060
	288	12	0.0060	0.0061	0.0062	0.0064	0.0062
	456	19		0.0062	0.0065	0.0068	0.0065
	624	26		0.0066	0.0070	0.0076	0.0071
	792	33			0.0070	0.0089	0.0080
Hoher Druck	0	0	0.0059	0.0068	0.0056	0.0057	0.0060
	120	5	0.0059	0.0066	0.0056	0.0056	0.0059
	288	12		0.0069	0.0055	0.0058	0.0061
	456	19		0.0069		0.0059	0.0064



**Abbildung 54: Vergleich der Membranwiderstände aller Versuchsreihen gegen die Zeit. Beim eingekreisten Wert handelt es sich um einen Ausreißer.**

In der Versuchsreihe mit mittlerer Stromdichte und der Versuchsreihe bei hohem Druck stieg der Membranwiderstand zuerst nur sehr schwach und dann stärker an. Dies kann auf den kontinuierlichen Verlust der Säuregruppen durch Membrandegradation zurückzuführen sein. Die Ergebnisse der Messungen der Reihe Standard sind schwer zu interpretieren. Das Absinken des Widerstands nach ca. 400 h kann durch Überlagerung des Effekts des Verlusts der ionenleitenden Gruppen mit dem Effekt der Membranausdünnung erklärt werden. Durch Membranausdünnung sinkt der Innenwiderstand der Membran.

Der hohe Wert der Reihe niedrige Befeuchtung bei 120 Stunden (durch einen Kreis in Abbildung 54 markiert) ist auf einen Fehler bei der Messung zurückzuführen.

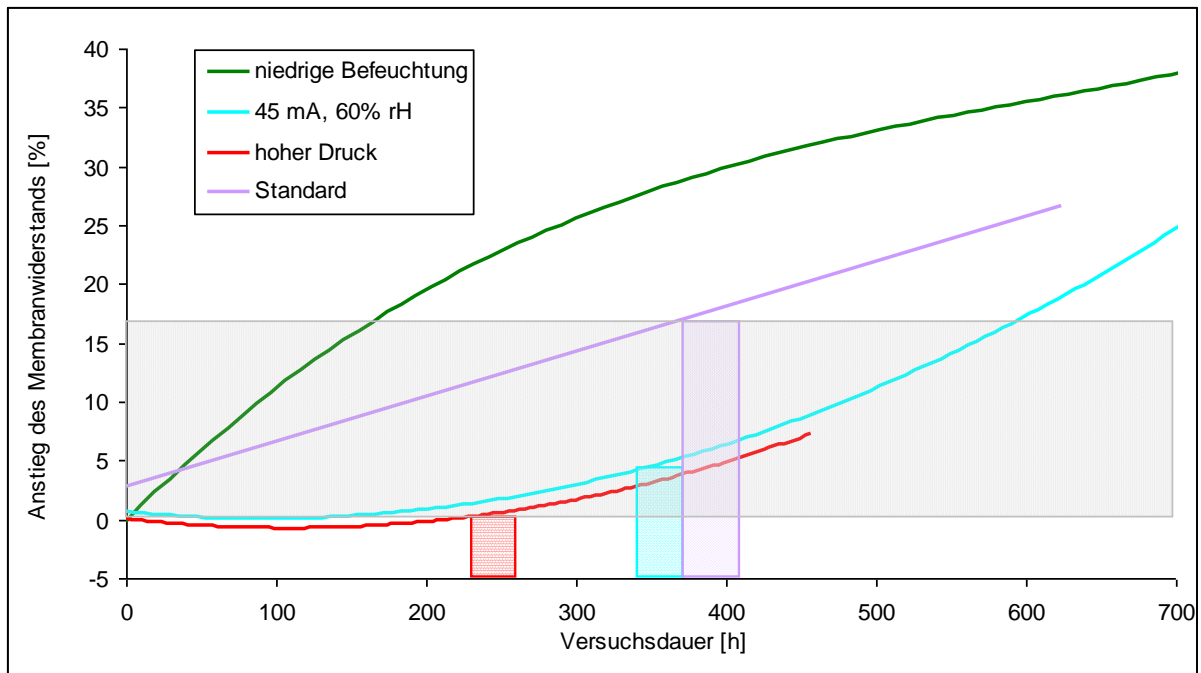


Abbildung 55: Vergleich des Anstiegs der Membranwiderstände aller Versuchsreihen

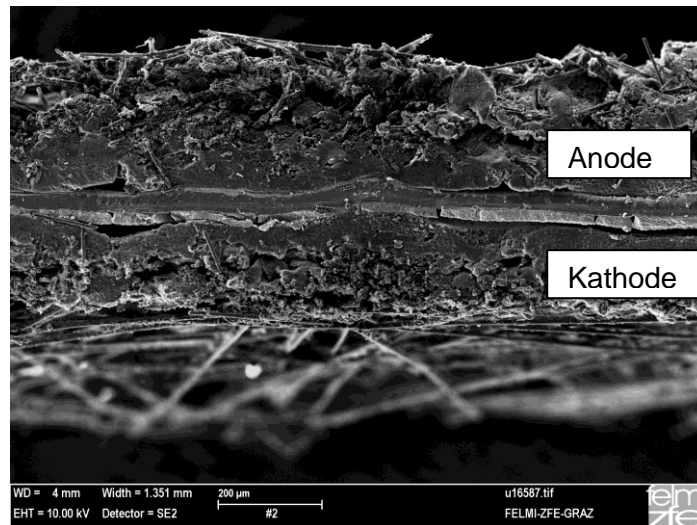
Tabelle 12: Ermittlung der Membranwiderstände zum Zeitpunkt der Pinholeentstehung

Reihe	Gleichung	Grenze 4 mA [h]	Grenze 5 mA [h]	Lösung 4 mA [Ω]	Lösung 5 mA [Ω]
R1	$y = 2.38E-06x + 0.00641$ $y = 6E-12x^3 - 1.05E-08x^2 + 8.35E-06x + 0.00622$	367	407	0.00713	0.00721
R2		-	-	-	-
R3	$y = 4.E-09x^2 - 7.14E-07x + 0.00600$	338	361	0.00642	0.00647
R4	$y = 4E-09x^2 - 9.25E-07x + 0.00619$	230	262	0.00620	0.00624

Eine Abschätzung des Zeitpunkts der Pinholeentstehung von Reihe 2 ist nicht möglich. Die durch die Regression erhaltenen Daten von Reihe 1 wurden nicht verwendet, da der Bestimmtheitsgrad sehr niedrig ist und aus den Daten kein eindeutiger Trend festzustellen war. Die Lösungen aus Reihe hoher Druck und 45 mA, 60% rH liegen zwar sehr knapp zusammen und auch der Bestimmtheitsgrad ist sehr hoch, dennoch können die Daten für den berechneten Widerstand nicht dazu verwendet werden, die Entstehung eines Pinholes in Reihe 2 zu prognostizieren. Die berechnete untere Grenze würde bei 0,0062 liegen. Diesen Wert nimmt Reihe 2 schon am Anfang ein, das heißt der prognostizierte Wert wäre 0.

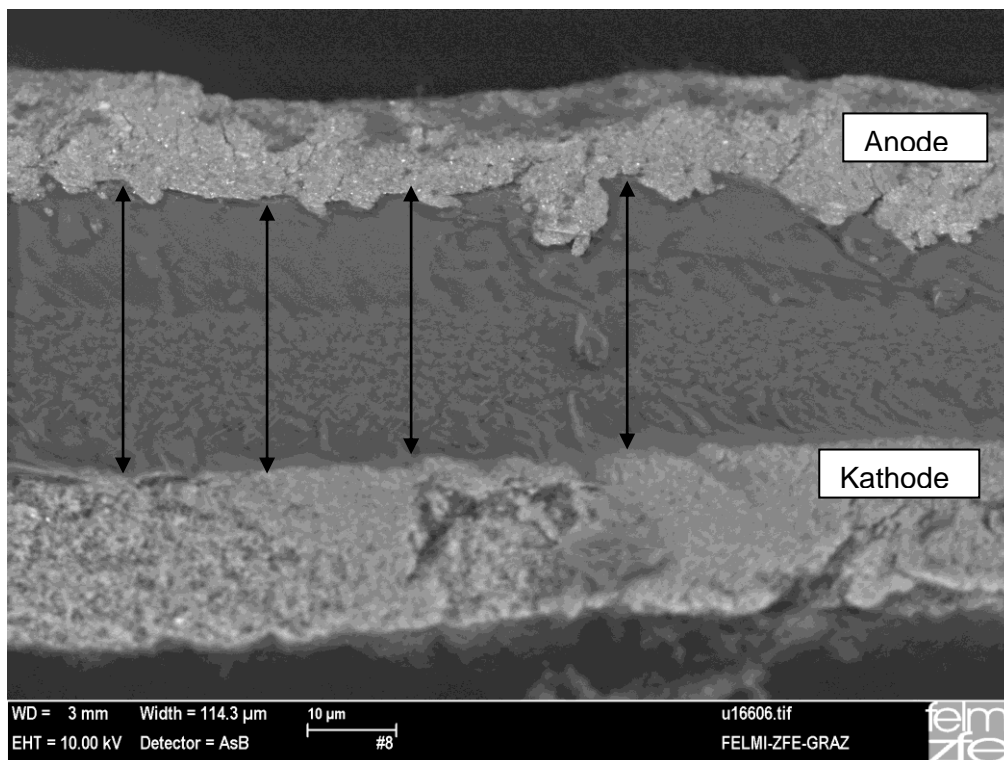
## 8.6. Membrandicke und Schäden der Membran

### 8.6.1. Membrandicke

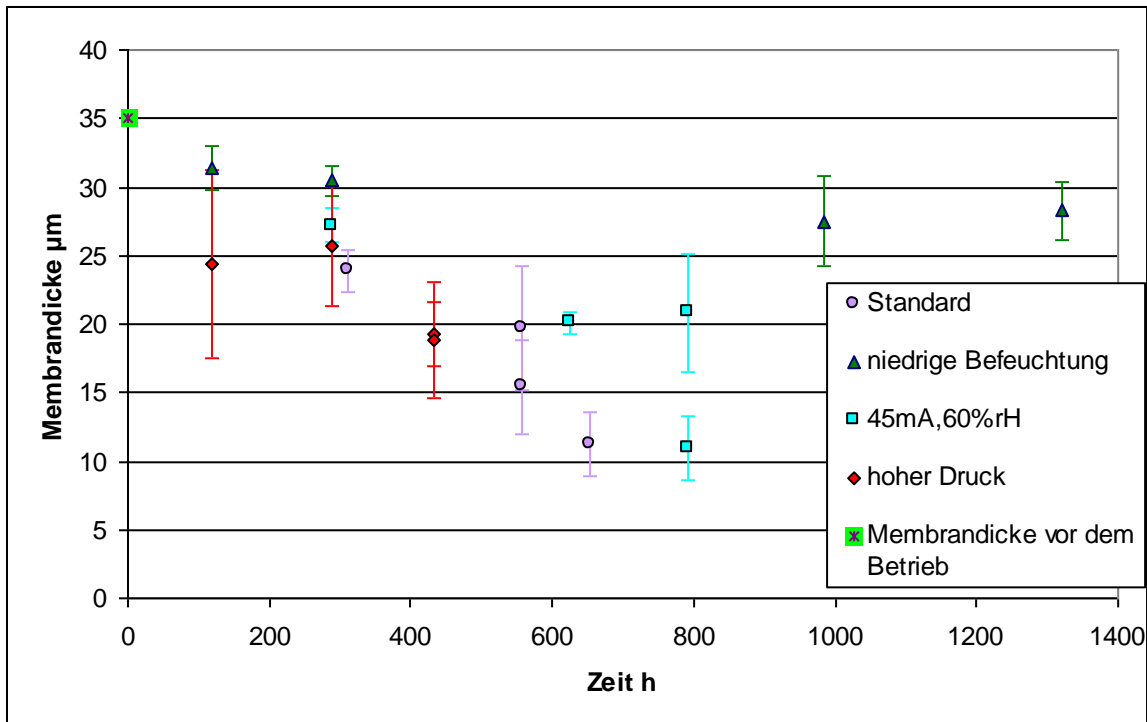


**Abbildung 56: REM-Aufnahme der Zelle 2 der Reihe Standard (Überblick)**

Von jeder Membran wurden mehrere Bilder mit dem REM aufgenommen. Zuerst wurde ein größerer Ausschnitt gewählt, um einen Überblick über den Zustand der Membran zu bekommen (Abbildung 56 und Abbildung 61). Anschließend wurden mindestens 3 Abschnitte vergrößert aufgenommen und an jeweils 4 Punkten die Dicke der Membran bestimmt (Abbildung 57).



**Abbildung 57: Detailaufnahme der Membran von Zelle 4 der Reihe niedrige Befeuchtung und Beispiel der Vorgehensweise zur Messung der Membrandicke**



**Abbildung 58: Messwerte und deren Standardabweichung der Membrandicke. Der grüne Messwert zur Stunde 0 stellt die vom Hersteller angegebene Membrandicke dar.**

Für die Darstellung der Membranausdünnung wurde eine lineare Funktion gewählt. Die Messwerte streuen sehr stark und sind durch die willkürliche Auswahl der Messpunkte mit großen Fehlern behaftet (siehe Abbildung 58), daher ist von einer großen Ungenauigkeit auszugehen. Trotzdem wurde auch mit Hilfe dieses Parameters versucht, das Ende der Lebensdauer der Reihe niedrige Befeuchtung zu prognostizieren.

**Tabelle 13: Ermittlung der Membrandicke zum Zeitpunkt der Pinholeentstehung**

Reihe	Gleichung	Grenze 4 mA [h]	Grenze 5 mA [h]	Lösung 4 mA [µm]	Lösung 5 mA [µm]
Standard	$y = -0.0336x + 35$	367	407	23	21
Niedrige Befeuchtung	$y = -0.0064x + 35$	-	-	-	-
45 mA, 60% rH	$y = -0.0242x + 35$	338	361	27	26
Hoher Druck	$y = -0.0378x + 35$	230	262	26	25.10

**Tabelle 14: Prognose des Zeitintervalls der Entstehung eines Pinholes in Versuchsreihe 2: niedrige Befeuchtung**

Membrandicke [µm]	Prognostizierte Lebensdauer [h]
26	1278
21	2137

Die Berechnung des Zeitpunkts des ersten Pinholes durch dieses Modell ergibt einen Zeitraum zwischen 1278 und 2137 Stunden. Dieser Zeitraum ist sehr groß, also nicht sehr aussagekräftig.



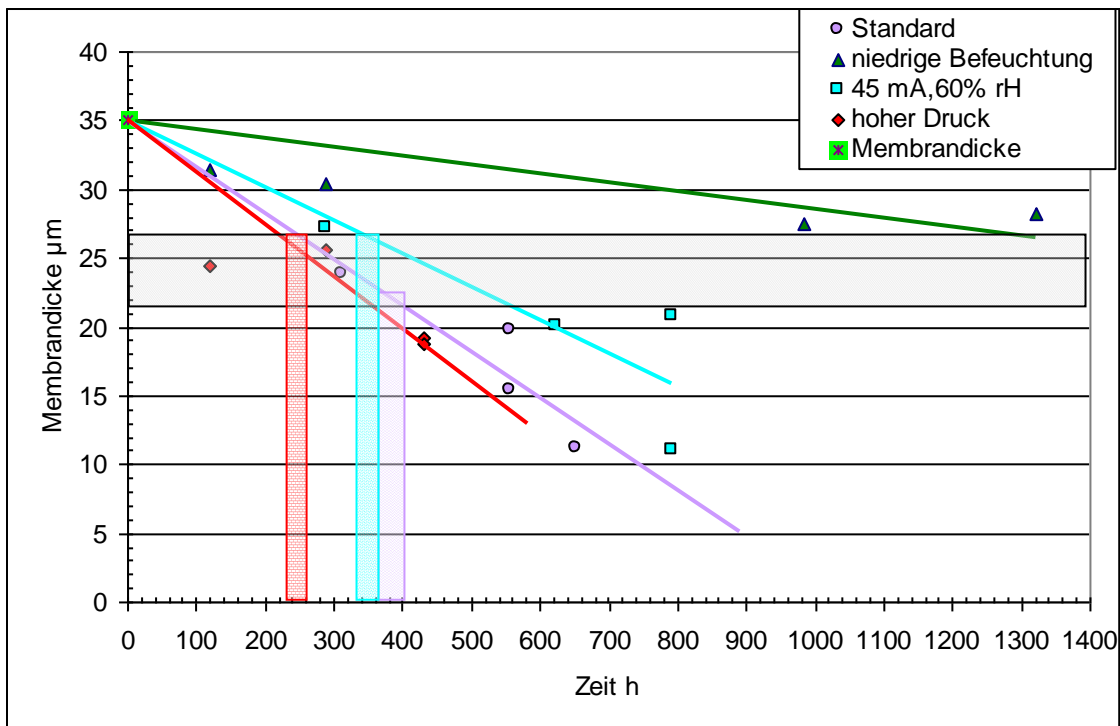


Abbildung 59: Membrandicke zum Zeitpunkt der Pinhole-Entstehung

### 8.6.2. Schäden der Membran

Durch die Untersuchung der Membran-Elektroden-Einheit mit dem Rasterelektronenmikroskop konnten einige Schäden der Membran erfasst werden. Darunter sind:

- Delaminierung: die verschiedenen Schichten der Membran lösen sich voneinander ab.
- Risse und Austritt der Membran in Risse der Elektroden: die Membran füllt in den Elektroden entstandene Risse aus.
- Platinablagerungen: von den Elektroden eingetragene Platinpartikel lagern sich in der Membran ab.
- Änderung der Struktur: die Kristallinität des Polymers ändert sich.
- Nicht uniforme Membrandicke: Stellen mit extremer Ausdünnung oder Verdickungen treten auf.

**Tabelle 15: Beobachtete Schäden der Membranen**

		Risse	Platinab- lager- ungen	Delamin ierung	ungleiche Aus- dünnung	nicht uniforme Dicke	Änderung der Struktur
Standard	Z2	++				++	
	Z3	++					
	Z4			++	++		
	Z5	++	++	++	++		
Niedrige Befeuchtung	Z2	++					
	Z3	++					
	Z4						
	Z5						
45 mA, 60% rH	Z2	++					
	Z3	++		+			
	Z4						+
	Z5	++					
Hoher Druck	Z2					++	
	Z3	++		+		++	
	Z4					+	
	Z5	++		+			

Alle Membranen sind aus der gleichen Charge und dem gleichen Bogen geschnitten worden. Die Untersuchung der Membranen erfolgte stichprobenartig. Auch wenn ein bestimmter Schaden in der obigen Tabelle nicht vermerkt ist, kann er trotzdem aufgetreten, aber im gewählten Ausschnitt nicht sichtbar sein.

Die Membran besteht aus zwei Schichten PFSA. Dazwischen befindet sich eine dünne Lage eines PTFE-Netzes zur Verstärkung. In Abbildung 60 ist die unterschiedliche Strukturierung der Polymere zu erkennen.

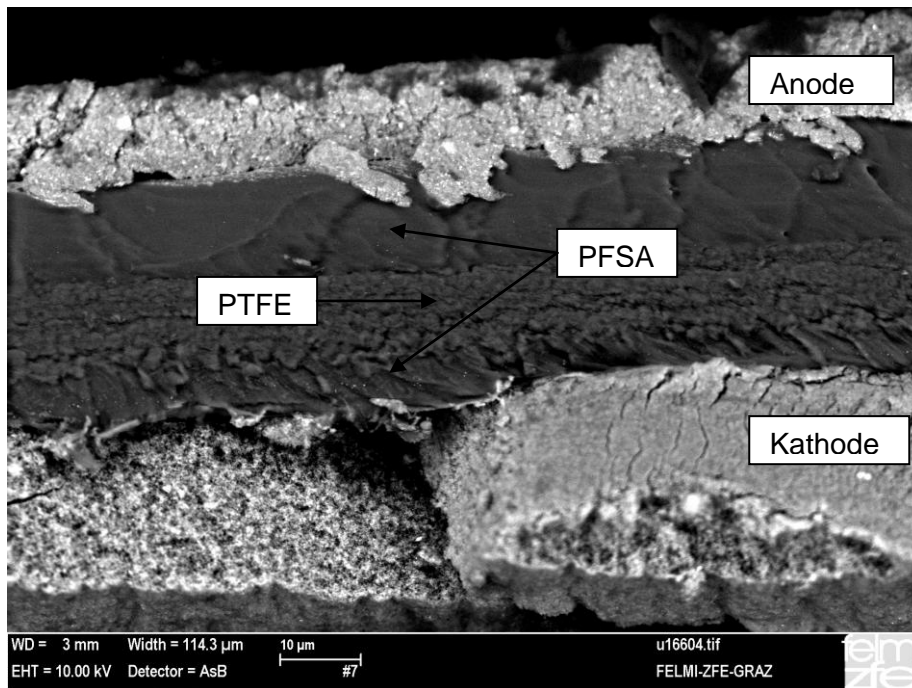


Abbildung 60: Schichten in der Membran am Beispiel der Zelle 5 Versuchsreihe niedrige Be-  
feuchtung

### a) Delaminierung

In einigen Fällen lösten die unterschiedlichen Schichten der Membran voneinander ab (Abbildung 61, Abbildung 63). Vor allem bei Versuchsreihe Standard unter Standardbedingungen ist eine sehr starke Delaminierung zu beobachten. Auch bei den Versuchsreihen 45 mA, 60% rH und hoher Druck war zu beobachten, dass sich die beiden Schichten der Membran leicht von einander lösen, jedoch nicht so stark wie unter Standardbedingungen. Das Verhalten der PTFE-Schicht ist bei diesen Aufnahmen leider nicht ersichtlich.

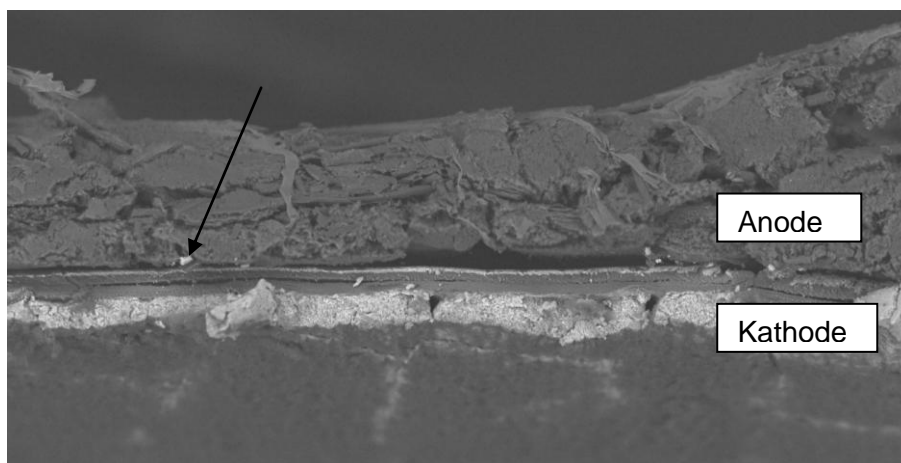
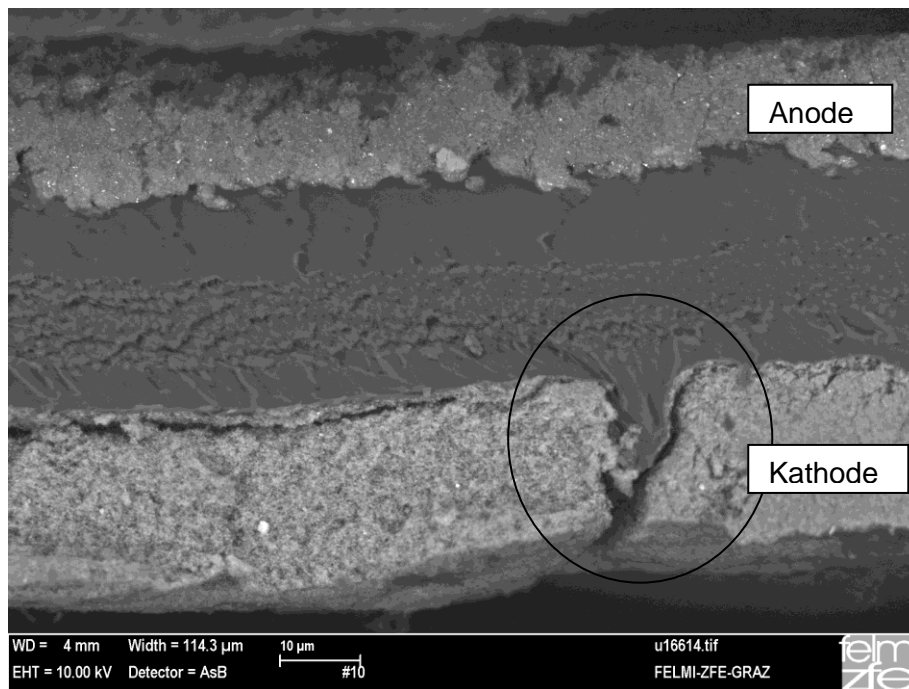


Abbildung 61: Delaminierung am Beispiel der Zelle 4 Reihe Standard

## b) Risse und Austritt der Membran

Bei fast allen Zellen der Versuchsreihen sind Risse der Elektroden und das Austreten der Membran in den Riss sichtbar. Viele Risse in den Elektroden sind erst durch die Probenvorbereitung zur Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop entstanden. Doch jene Risse, in denen eine Ausbreitung der Membran sichtbar ist, entstanden vermutlich schon während des Versuchs oder waren bereits bei den nicht geschädigten MEEs vorhanden.



**Abbildung 62: Riss in der Elektrode und Austritt der Membran von Zelle 2 Versuchsreihe 45 mA, 60%rH**

## c) ungleiche Ausdünnung

Wie erwartet, dünnten die Membranen während den Versuchen aus. Bei Versuchsreihe Standard wurde jedoch beobachtet, dass die Anoden- und Kathodenseite der Membran unterschiedlich stark ausdünnten. Eine unterschiedliche Ausdünnung war nur bei jenen Membranen feststellbar, bei denen sich die laminierten Schichten voneinander gelöst hatten. Bei den anderen Aufnahmen der Membranen war es nicht möglich, diesen Aspekt zu beachten, da die Grenze zwischen den Schichten nicht immer deutlich zu erkennen war.

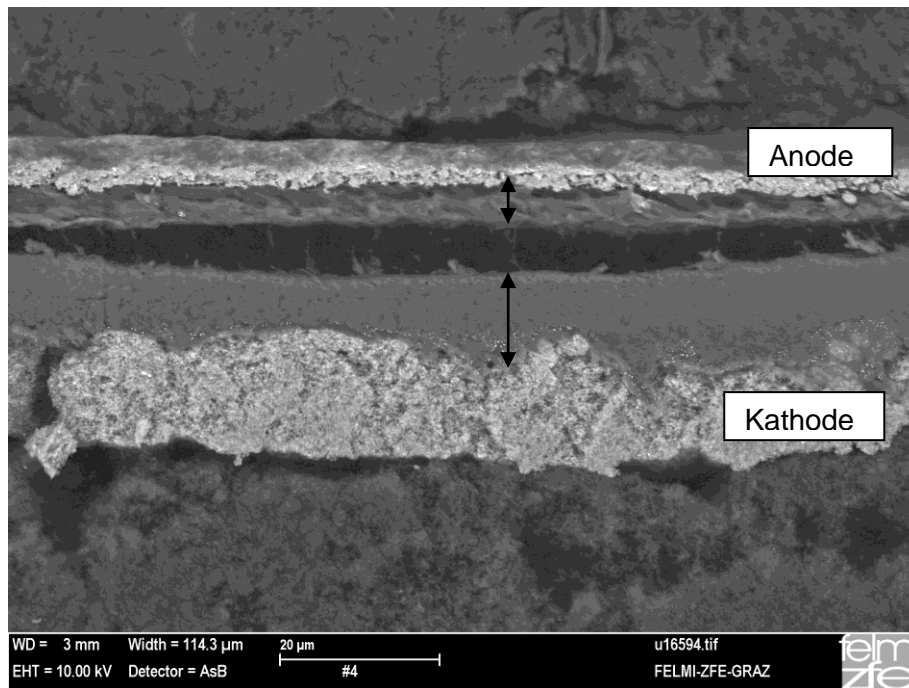


Abbildung 63: unterschiedliche Ausdünnung der delaminierten Schichten der Membran von Zelle 5 Versuchsreihe Standard

#### d) Platinablagerungen

In Abbildung 63 und Abbildung 64 sind in der Membran Platinablagerungen sichtbar. Das Platinband an der Kathodenseite ist nur an den Zellen 4 und 5 der Versuchsreihe Standard sichtbar.

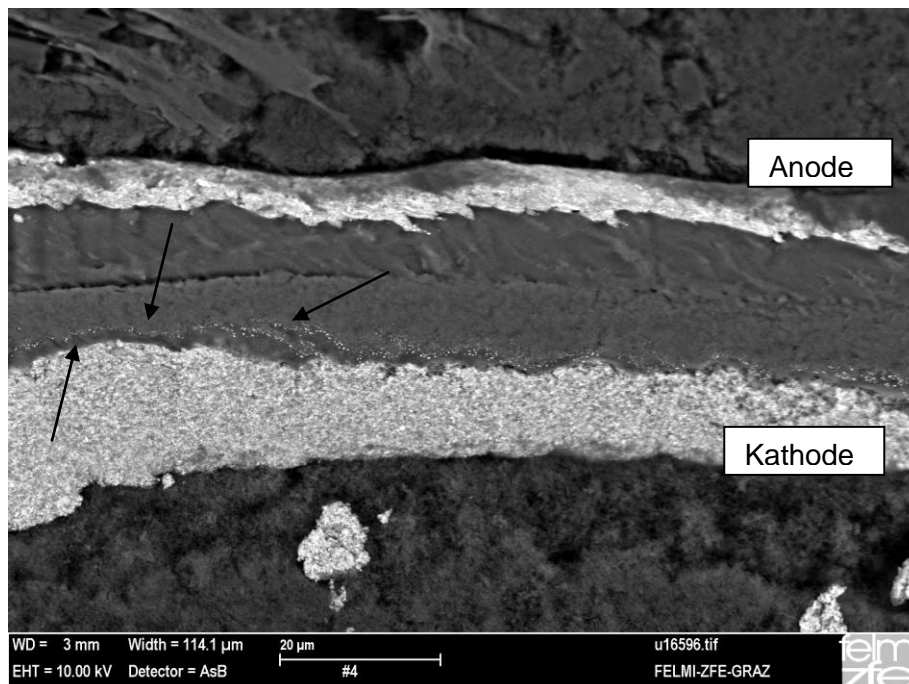


Abbildung 64: Platinablagerung in der Membran von Zelle 5 Reihe Standard

### e) Änderung der Struktur

Bei der Aufnahme der Membran in Zelle 4 aus Versuchreihe 3 fällt eine Änderung der Struktur auf (Abbildung 65). Während bei allen anderen Membranen, auch aus derselben Versuchreihe ein deutlicher Unterschied in der Strukturierung der beiden Membranschichten erkennbar ist, erscheint die Schnittfläche dieser Membran ohne Teilung. Der glatte Teil der Membran ist nicht sichtbar, stattdessen erscheint die gesamte Membran schwammartig strukturiert. Dies kann nur bei Zelle 4 der Versuchreihe beobachtet werden, obwohl Zelle 5 gleich lang betrieben wurde. Auffallend ist auch der Unterschied in der Membrandicke zwischen den beiden Zellen (siehe Abbildung 59). Zelle 4 ist mit  $11\ \mu\text{m}$  fast um die Hälfte dünner als Zelle 5 mit  $21\ \mu\text{m}$  und Zelle 3 mit  $20\ \mu\text{m}$  (Versuchreihe 3: Zellen 4 und 5 waren 5 Wochen im Teststand, Zelle 3 4 Wochen).

Dafür kommen folgende Erklärungen in Frage:

- Elektrochemische Korrosion der Membranschichten
- Änderung der Kristallinität des Membranpolymers durch thermische Degradation
- Durch die Probenvorbereitung zur REM-Aufnahme wurde die Membran beschädigt

Dass die zweite Schicht der Membran durch die Probenvorbereitung am Rand weggebrochen und deshalb auf der Aufnahme nicht sichtbar ist, ist zwar möglich, aber unwahrscheinlich. Es wurden mehrere Aufnahmen der Membran erstellt, darunter auch eine Überblicksaufnahme, auf der ein größerer Ausschnitt zu sehen ist, und nirgends waren Reste der 2. Schicht oder Bruchstücke davon zu erkennen. Auch die sehr viel brüchigeren Elektroden sind noch fast vollständig an der Schnittfläche erhalten.

Die veränderte Struktur der Membran sieht sehr uniform aus, es sind keine unterschiedlichen Schichten wie z.B. die PTFE-Verstärkung erkennbar. Daher wäre es möglich, dass die hier sichtbare schwammartige Struktur die PTFE-Folie ist und die PFSA-Schichten sehr ausgedünnt sind.

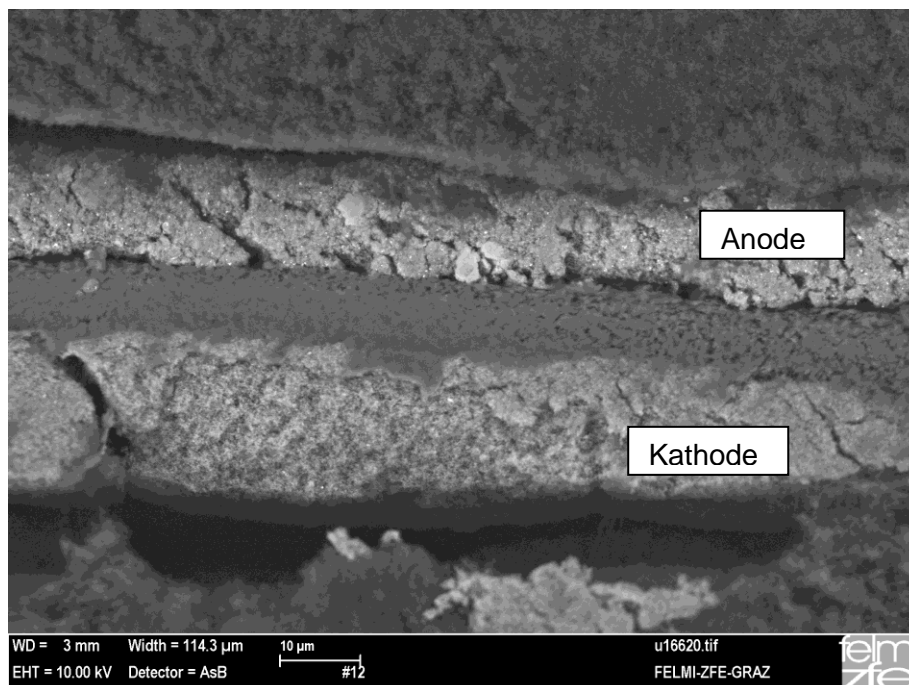


Abbildung 65: veränderte Struktur der Membran von Zelle 4 Reihe 45 mA, 60% rH

### f) nicht uniforme Membrandicke

Vor allem bei Versuchsreihe hoher Druck, doch auch bei anderen Versuchsreihen wurden immer wieder Unterschiede der Membrandicke festgestellt. Dazu zählen sowohl lokale Verdickungen der Membran (Abbildung 66) als auch weitläufigere Stellen mit Ausdünnung (Abbildung 67).

Diese lokalen Verdickungen sind vermutlich auf den Herstellungsprozess der Membran zurückzuführen, durch Unregelmäßigkeiten des Polymers.

Die Ausdünnungen der Membran könnten auf eine nicht gleichmäßig verteilte Belastung der Membran zurückzuführen sein, wie zum Beispiel eine ungleiche Druckverteilung.

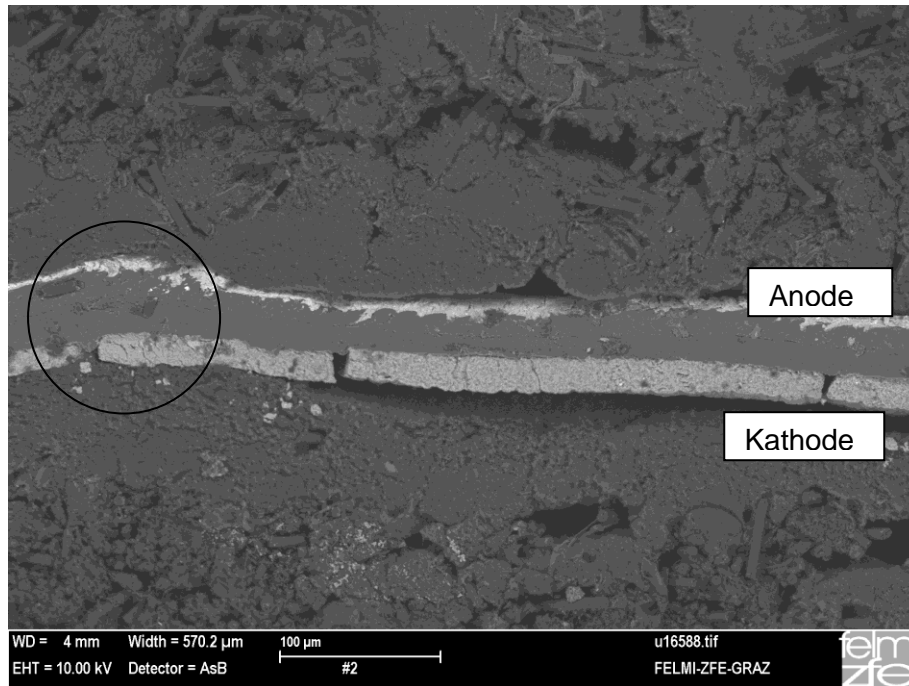


Abbildung 66: lokale Verdickung in der Membran von Zelle 2 Reihe Standard

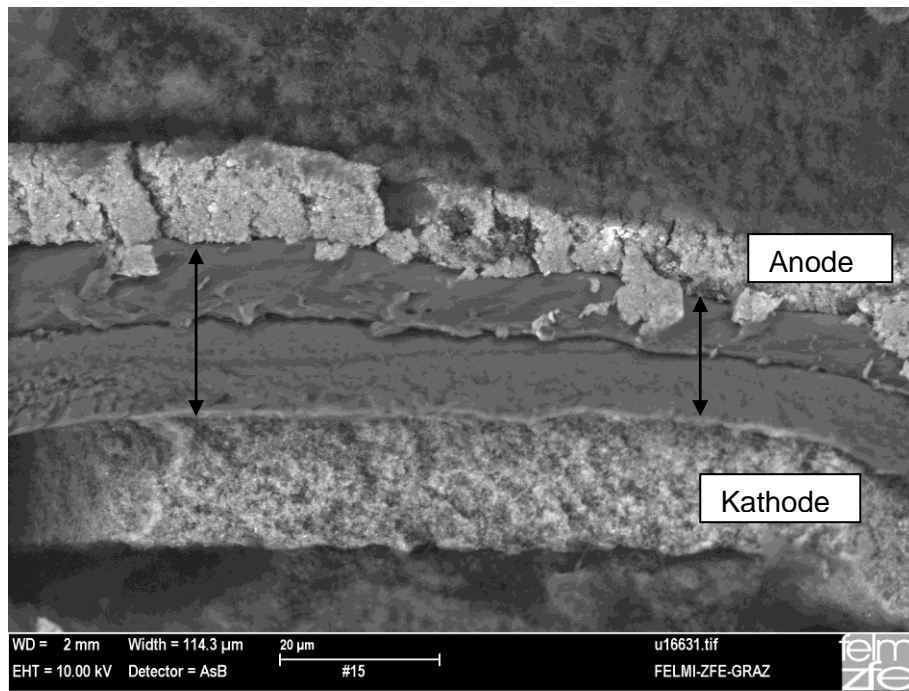


Abbildung 67: unterschiedliche Dicke der Membran von Zelle 3 Reihe hoher Druck



### 8.7. Vergleich der Prognosen der Lebensdauer

Tabelle 16: Vergleich der ermittelten Zeitintervalle der Entstehung eines Pinholes in Versuchsreihe 2

	untere Grenze	obere Grenze	Zeitintervall
P	57	1080	1020
OCV	1710	2380	663.80
FER	4450	12150	7700
Membrandicke	1280	2140	860

Der Vergleich der Parameter zur Prognostizierung eines Pinholes in Versuchsreihe 2 macht deutlich, dass es über Messung des Membranwiderstands oder der Leistung auf keinen Fall möglich ist, ein Pinhole vorauszusagen. Die Prognose über die Leistung ergibt, dass ein Pinhole noch vor 1024 Stunden entsteht. Die Versuchsreihe dauerte jedoch 1300 h und in diesem Zeitraum wurde kein Pinhole festgestellt. Auch die Vorhersage durch Messung des Membranwiderstands ist vernachlässigbar, da sie schon zu Beginn ein Pinhole prognostizierte.

Die Aussagekraft der Prognose durch die FER ist gering, da das Zeitintervall sehr groß ist. Die beste Möglichkeit, ein Pinhole zu prognostizieren stellt die OCV dar. Das Zeitintervall ist relativ gering und die Grenzen erscheinen plausibel.

Generell ist jedoch zu sagen, dass die Prognosen sehr fehlerbehaftet sind, da sie nur aus 3 Messreihen entstanden und auf Regressionen basieren, die zum Teil nur aus 4 Punkten berechnet wurde.

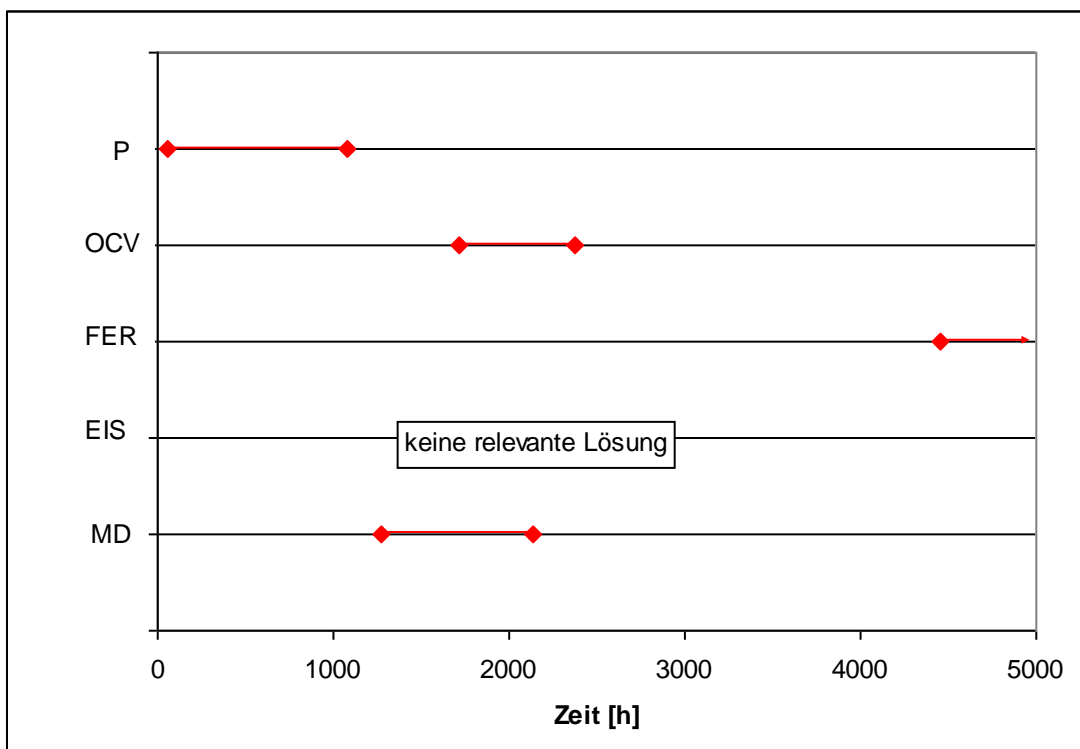


Abbildung 68: Prognosen der Entstehung eines Pinholes in Versuchsreihe 2 mit verschiedenen Methoden

## **8.8. Annahmen über den Schädigungsmechanismus**

### **8.8.1. Zusammenhang Stromdichte-Befeuchtung**

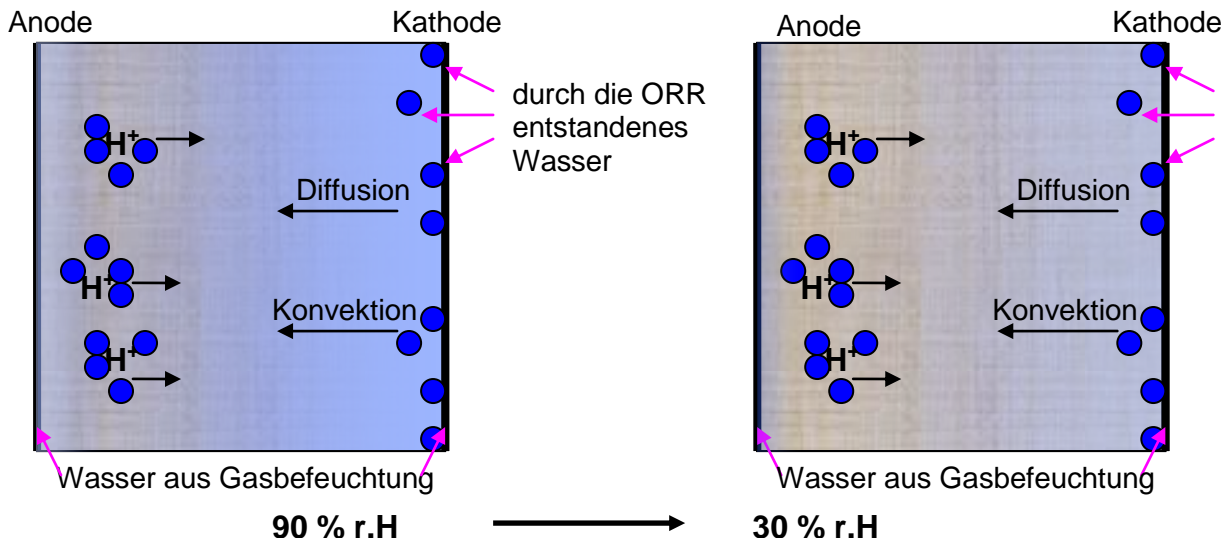
Wie aus dem Vergleich der Versuchsreihe Standard mit vorangegangenen Versuchen hervorgeht, steigt die Lebensdauer der Membran mit der Stromdichte, mit der sie betrieben wurde [27]. Dies gilt natürlich nur bis zu bestimmten Grenzen. Versuche unter offener Zellspannung ergaben, dass die Lebensdauer mit geringer Befeuchtung wesentlich kürzer ist.

Für Versuchsreihe 1 mit  $90 \text{ mA cm}^{-2}$  Stromdichte unter Standardbedingungen wurde daher eine etwas längere Lebensdauer erwartet als bei einer vorangegangenen Versuchsreihe mit offener Zellspannung und Standardbedingungen.

Auch für Versuchsreihe 2 mit  $90 \text{ mA cm}^{-2}$  unter geringer Befeuchtung wurde eine längere Lebensdauer als bei einer vorangegangenen Versuchsreihe mit offener Zellspannung unter geringer Befeuchtung erwartet, jedoch eine deutlich kürzere Lebensdauer als bei Versuchsreihe 1 mit 90% r.H.

Diese Vermutungen trafen für Versuchsreihe 1 zu, jedoch nicht für die Versuchsreihe mit geringer Befeuchtung. Die Lebensdauer war zwar tatsächlich länger als bei einer Versuchsreihe unter offener Zellspannung und geringer Befeuchtung, doch sie war auch bei weitem größer als die Lebensdauer unter Standardbedingungen [27]. Die Gründe für dieses Paradoxon sind im Zusammenspiel zwischen Wasserhaushalt der Membran und der Stromdichte zu suchen.

Wie in vorangegangenen Kapiteln beschrieben, hat der Gas-Crossover einen großen Einfluss auf die Schädigung der Membran. Der durch die Membran diffundierte Sauerstoff ist mitverantwortlich für die Entstehung von Radikalen die zum Abbau der Membran führen. Der Wassergehalt der Membran ist ausschlaggebend dafür, welche Menge an Reaktionsgasen durch die Membran diffundieren kann. Eine trockene Membran bewirkt eine kleinere Diffusion der Gase durch die Membran (siehe Kapitel 5). Daher ist der Sauerstoff-Crossover bei der Versuchsreihe mit geringer Befeuchtung deutlich geringer als unter Standardbedingungen und daher auch die Konzentration schädlicher Radikale.



**Abbildung 69: Schema des Befeuchtungszustandes der Membran. Der Gradient der blauen Farbe im Hintergrund stellt die Verteilung des Wassers durch die Gasbefeuchtung dar.**

Dasselbe müsste jedoch auch für die beiden früheren Versuchsreihen gelten, die unter offener Zellspannung, aber sonst unter gleichen Bedingungen betrieben wurden.

Auch dafür wird die Antwort im Wasserhaushalt der Membran vermutet. Die Betriebsbedingungen sind in diesen Versuchsreihen zwar bis auf die Stromdichte identisch, es gibt jedoch Unterschiede in der Verteilung der Wasserkonzentration. Durch die offene Zellspannung ist eine Transportkomponente in der Membran deutlich geringer. Die Wassermenge, die durch den elektroosmotischen Drag von Anode zu Kathode transportiert wird, ist abhängig von der Anzahl der Protonen, die durch die Membran wandern. Diese Anzahl der Protonen unter OCV geringer. Die Anodenseite der Membran müsste also besser befeuchtet sein, da der Wassertransport von der Anode weg kleiner ist, während die beiden anderen Transportbewegungen gleich bleiben.

Ein zusätzlicher Faktor, der den Membranabbau beschleunigt, könnte wiederum mit Gas-Crossover zusammenhängen. Durch die geänderten Transportmechanismen kann es zu einem vermehrten Sauerstoff-Crossover kommen. Sauerstoff kann nicht nur durch das Mikroporensystem der Membran diffundieren, die Sauerstoffdiffusion hängt auch sehr stark mit Wassertransport zusammen. Nicht am Katalysator reagierter Sauerstoff löst sich in Wasser und wird von den beiden in Richtung Anode wirkenden Transportmechanismen Rückdiffusion und Konvektion mitgeführt. Dadurch kommt es zu einer bestimmten Sauerstoffkonzentration an der Anode. Durch die entgegenwirkende Kraft, dem elektroosmotischen Drag, kann dieser Sauerstoff bis zu einem gewissen Grad wieder in Wasser gelöst rücktransportiert werden. Unter OCV ist diese Transportbewegung jedoch deutlich geringer und damit die Sauerstoffkonzentration an der Anode deutlich höher (siehe Abbildung 70).

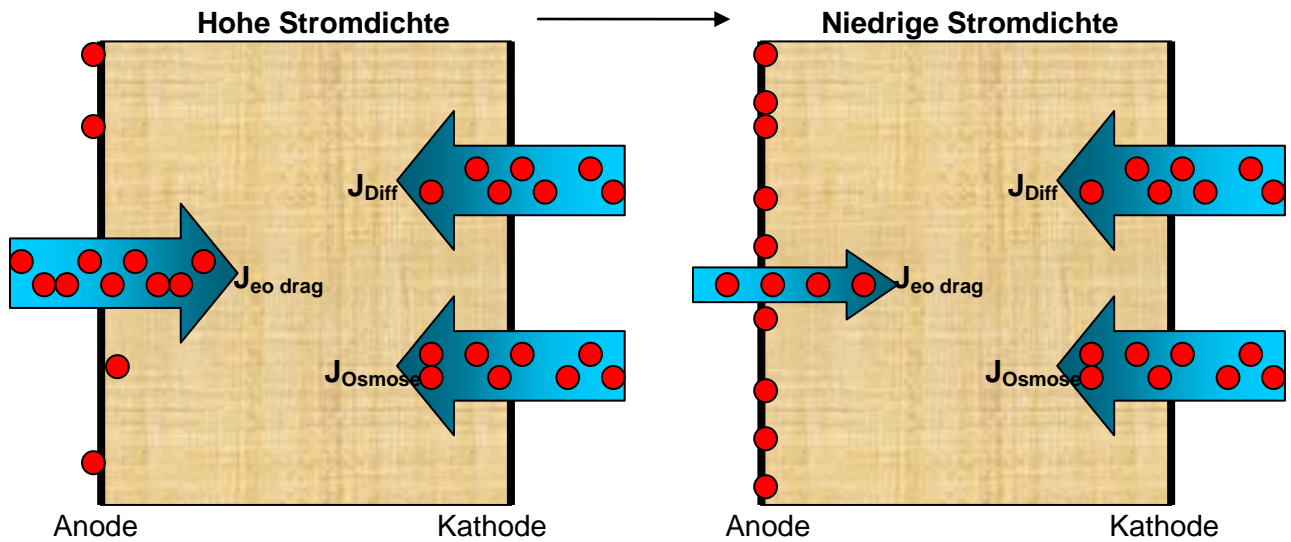


Abbildung 70: Schema des Sauerstofftransports in der Membran. Die blauen Pfeile stellen die Flüsse des Wassertransports dar, die roten Punkte Sauerstoffmoleküle.

### 7.8.2. Hoher Druck

Auch die schnellere Schädigung der Membran durch höheren Druck könnte durch die erhöhte Sauerstoffkonzentration an der Anode erklären sein. Durch den höheren Partialdruck im Kathodenflowfield wäre es möglich, dass mehr Sauerstoff unreakiert durch die Membran diffundiert und Radikale an der Anode bildet.

## 9. Abkürzungsverzeichnis

PEMFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen
PFSA	Polyfluorsulfonsäure
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle
PTFE	Polytetrafluorethylen
LOI	Sauerstoffindex- limiting oxygen index
PVdF	Polyvinylidenfluorid
PBI	Polybenzimidazol
PEEK	Polyaryletherketone
PSU	Polysulfon
PPSU	Polyphenylsulfon
MEE	Membran-Elektroden-Einheit
Z	Impedanz
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit
$\Phi$	Phasenverschiebung
R	Reihe
Z	Zelle
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
$\lambda$	Wassergehalt
j	Stromdichte
$t_{H_2O}^{eo}$	elektroosmotische Wassertransportzahl (electro-osmotic drag coefficient)
F	Faradaykonstante
$J_{H_2O}^{eo}$	Wassertransport durch elektroosmotische Mitführung
$t_{H_2O}^{eo,SAT}$	elektroosmotische Wassertransportzahl für die vollkommen hydrierte Membran
$J_{H_2O}$	Fluss von Wasser
$J_{H^+}$	Fluss von Protonen
$J_{H_2O}^{diff}$	Fluss von Wasser durch Diffusion
$J_{H_2O}^O$	Fluss von Wasser durch Osmose
$\rho_{dry}$	Trockendichte
$M_m$	Äquivalentgewicht
z	Richtung durch die Membran
$D_\lambda$	Diffusität von Wasser
$k_p$	hydraulische Permeabilität

---

$c_{\text{H}_2\text{O}}$	Wasserkonzentration in der Membran
$\eta$	Viskosität des Wassers
A	Ampere
OCV	offene Zellspannung
rH	relative Humidity
$\lambda$	Stöchiometriefaktor

## 10. Geräteliste

### Analysegeräte

Raster-Elektronenmikroskop: ZEISS DSM 982 Gemini  
Standort: FELMI-ZFE-Graz, Steyrergasse 17, 8010 Graz  
Fluoridionenselektiven Elektrode: Orion 96-09

### Teststand Membranschädigung

Anlagenkomponenten Durchflussmesser M+W D-5111 2  
Durchflussmesser Bronkhorst Hi-Tec EI-flow 1  
Manueller Durchflussregler Platon 1  
Magnetventil EA - MEAG  
Druckregler Veriflo ABP3ST  
Temperaturfühler RS IEC K  
Druckmessumformer WIKA - ECO-1 2  
Wasserstoffsensoren Winter Messwertgeber TBGW 1  
Thermostat Julabo  
Kühlschrank Daewoo FR-063R  
Elektrische Heizung Horst HB

### Steuerung und Regelung

Echtzeitmodul FP-2010  
Analogeingänge FP-AI-100  
Analogausgänge FP-AO-200  
Temperaturmessung FP-TC-120  
Pulsweitenmodulation FP-PWM-520  
FI-Schutzschalter Kopp  
Leitungsschutzschalter Kopp MCB B16  
Schütz Fanal HSLa 21-01  
Schmelzsicherungen Ferraz-Shawmut CCR.8  
Festkörperrelais DC/AC Celduc XKA 20420  
Festkörperrelais DC/DC Celduc XKD 10306  
Festkörperrelais DC/DC Crydom CX 240D5  
Transformator AC/DC 20V  
Spannungswandler Phoenix Contact - Quint Power  
Installationsschutz ABB ESB 20-20  
Not-Aus Siemens 3SB3400

### Messgeräte

Elektrochemische Arbeitsstation: Zahner, IM6ex  
Power Potentiostat: Zahner PP240  
Power Potentiostat: Wenking HC 400

## 11. Literaturverzeichnis

- [1] A. Glösen, D. Stolten, Membranen für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, *Chemie Ingenieur Technik* 2003, 75, No.11
- [2] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Solid Polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review, *Journal of Membrane Science* 259 (2005) 10-26
- [3] B. Ruffmann, B. Rohland, Membranen für Brennstoffzellen, *Chemie Ingenieur Technik* 2005, 77, No. 5
- [4] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, j. Shen, S. Wu, W. Merida, A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *Journal of Power Sources* 184 (2008) 104-119
- [5] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N.E. Kissi, J. Guindet, J.-Y. Sanchez, From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 198-209
- [6] R.P. O'Hayre, S.-W. Cha, W.G. Colella, F.B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 2nd edition, New York: John Wiley and Sons, 2009
- [7] M. Nakao, M. Yoshitake, Composite perfluorinate membranes, In: W. Vielstich, A. Lamm, H.Gasteiger (Hrsg), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Vol.3, Part 1, Chichester, England: John Wiley and Sons, 2003
- [8] A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. Mc.Donald, Mechanisms of membrane degradation, In: W. Vielstich, A. Lamm, H.Gasteiger (Hrsg), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Vol.3, Part 1, Chichester, England: John Wiley and Sons, 2003
- [9] S. Kundu, M.W. Fowler, L.C. Simon, S. Grot, Morphological Features (Defects) in Fuel Cell Membrane Electrode Assemblies, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 650-656.
- [10] A. Collier, H. Wang, X.Z. Yuan, J.Zhang, D. Wilkinson, Degradation of Polymer electrolyte membranes, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1838-1854
- [11] M.Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas Crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 5746-5753
- [12] D.P. Wilkinson, J. St-Pierre, Durability, In: W. Vielstich, A. Lamm, H.Gasteiger (Hrsg), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Vol.3, Part 1, Chichester, England: John Wiley and Sons, 2003
- [13] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Effect of Catalyst Properties on Membrane Degradation Rate and the Underlying Degradation Mechanism in PEMFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (9) A1755-A1759 (2006)
- [14] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Is H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Involved in the Membrane Degradation Mechanism in PEMFC? *Electrochemical and Solid State Letters*, 9 (6) A299-A302 (2006)
- [15] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (7) A209-A211 (2004)
- [16] T. Okada, Effect of ionic contaminants, In: W. Vielstich, A. Lamm, H.Gasteiger (Hrsg), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Vol.3, Part 1, Chichester, England: John Wiley and Sons, 2003
- [17] S.R. Samms, S.Wasmus, R.F. Savinell, Thermal Stability of Nafion® in Simulated Fuel Cell Environments, *J. Electrochem. Soc.*, Vol 143, No. 5, May 1996
- [18] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, M.E. Tisack, *Advanced Materials for improved PEMFC performance and life*
- [19] Shanhai Ge, Xuguang Li, Baolian Yi, I-Ming Hsing; Absorption, Desorption, and Transport of Water in Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 152, 2005



- [20] G.J.M. Janssen; A Phenomenological Model of Water Transport in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 2001
- [21] S. Motupally, A. J.Becker, J. W. Weidner, Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes, *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 2000
- [22] M. Eikerling, Y.I. Kharkats, A.A. Kornyshev, Y. M. Volfkovich; Phenomenological Theory of Electro-osmotic Effect and Water Management in Polymer Electrolyte Proton-Conducting Membranes, *Journal of The Electrochemical Society*, 145, 1998
- [23] T. A. Zawodinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, The Water Content Dependence of Electro-Osmotic Drag in Proton.conducting Polymer Electrolytes, *Electrochimica Acta*, 40, 1995
- [24] K.-H. Choi, D.-H. Peck, C. S. Kim, D.-R. Shin, T.-H. Lee, Water transport in polymer membranes for PEMFC, *Journal of Power Sources*, 86, 2000
- [25] F. Meier, G. Eigenberger, Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells, *Electrochimica acta*, 49, 2004
- [26] E. Wallnöfer, Herstellung von Kohlenstoff-Nanofaser-Elektroden für Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit flüssigen und festen Elektrolyten, Dissertation, Technische Universität Graz, 2008
- [27] E. Wallnöfer, V.Hacker, Schädigung von perfluorierten Membranen mit funktionellen Sulfonsäuregruppen in der Brennstoffzelle, Interner Bericht, 2008