

Immanuel Mayrhuber, BSc

Stresstests von PEM-Brennstoffzellen bei Wasserstoffunterversorgung

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Roland Würschum

Institut für Materialphysik

in Kooperation mit:

Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Labor für Brennstoffzellensysteme

Graz, August 2011

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE 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 9.08.2011

Immanuel Mayhuber
(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.

9.08.2011
date

Immanuel Mayhuber
(signature)

Kurzfassung

Titel: Stresstests von PEM-Brennstoffzellen bei Wasserstoffunterversorgung

Stichwörter: Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle, Wasserstoffunterversorgung, Zellenumpolung

Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen wandeln chemisch im Brenngas gespeicherte Energie direkt in elektrische Energie um. Dies geschieht mit hoher Effizienz, was einen wesentlichen Vorteil gegenüber Verbrennungskraftmaschinen darstellt. Ein Nachteil der Brennstoffzelle ist die relativ kurze Lebensdauer, welche von den Betriebsbedingungen abhängt.

In dieser Masterarbeit wurde der Einfluss der Betriebsparameter Zelltemperatur, Gasbefeuchtung und Stromdichte auf die Degradation der Membran-Elektroden-Einheit infolge von Wasserstoffunterversorgung mit Hilfe von Stress Tests untersucht. Dies geschah durch Variation der Betriebsparameter und Charakterisierung der Zelle durch U-I-Kennlinien, Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Diffusionsstrommessung und Zyklische Voltammetrie sowie Untersuchung der CO- und CO₂-Entwicklung im Anodenabgas. Die Verwendung einer segmentierten Zellenhardware ermöglichte die orts aufgelöste Messung der Stromdichte.

Der Betrieb einer Brennstoffzelle mit niedriger Befeuchtung führt zu steigendem Diffusionsstrom, was auf Pinhole-Bildung hindeutet. Es kommt dabei zu mäßiger CO₂-Entwicklung. Bei hoher Befeuchtung bleibt der Diffusionsstrom konstant niedrig; der Leistungsverlust der Brennstoffzelle ist auf die Abnahme der aktiven Platin-Oberfläche zurückzuführen. Es kommt dabei zu einer hohen CO₂-Entwicklung, zusätzlich ist auch CO-Entwicklung nachweisbar. Eine hohe Zelltemperatur beschleunigt das Absinken der Zellenspannung und somit die Degradation. Ein Einfluss der Stromdichte auf die Degradation ist nicht ersichtlich.

Bei Wasserstoffunterversorgung wird die Zelle vor allem in der Nähe des Wasserstoffauslasses stark geschädigt, da dieser Bereich nicht mehr ausreichend mit

Wasserstoff versorgt wird. In diesem Zellenbereich fällt die Stromdichte im Normalbetrieb der Brennstoffzelle stark ab.

Abstract

Title: Fuel Starvation Accelerated Stress Tests on PEMFC

Keywords: polymer electrolyte membrane fuel cell, fuel starvation, cell reversal

Polymer electrolyte membrane fuel cells directly convert chemically stored energy into electrical energy. This is done with high efficiency, which is an essential advantage compared to combustion engines. A drawback of the fuel cell is the relatively short lifetime, which depends on the operating conditions.

In this master thesis, the influence of operating parameters such as cell temperature, cell humidity, and current density on the degradation of the membrane electrode assembly during fuel starvation accelerated stress tests was investigated. This was done by varying the operating parameters and characterising the cell by the use of current-voltage characteristics, electrochemical impedance spectroscopy, diffusion current measurements, and cyclic voltammetry, as well as by monitoring the evolution of CO and CO₂ in the anode exhaust gas. Furthermore, segmented cell hardware facilitated measurements of the current density with spatial resolution.

The operation of a fuel cell with low humidification leads to an increase of the diffusion current, which indicates pinhole formation. Furthermore, a moderate evolution of CO₂ can be observed. At high humidification levels the diffusion current remains consistently low, the power loss of the fuel cell in this regime is due to the decrease of the active platinum surface. A high evolution of CO₂ can be observed, additional CO evolution appears. A high cell temperature accelerates the decline in cell voltage and thus the degradation. An influence of the current density on the degradation could not be detected.

In case of hydrogen starvation, damage of the cell appears especially next to the hydrogen outlet, as this area is not adequately supplied with hydrogen anymore. During normal operation the current density declines strongly in this area of the fuel cell.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr. Roland Würschum für die Betreuung sowie bei Assoc.Prof. Dr. Viktor Hacker für die Mitbetreuung und die Bereitstellung der Rahmenbedingungen dieser Masterarbeit bedanken. Besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Astrid Stadlhofer für die Laborbetreuung, Daniel Plörer für die Einführung in die Bedienung des Fünzfeller-Teststandes sowie allen Laborkollegen für das freundliche, angenehme Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für Ihre Unterstützung während meiner gesamten Schul- und Studienzzeit.

Weiters bedanke ich mich bei meinen Freunden – insbesondere bei Christoph, Stefan und Mike - für die schöne Zeit in Graz.

Special thanks goes to Maxwell Arulraj and Kenneth F. Rasmussen.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung.....	II
Kurzfassung.....	III
Abstract	V
Danksagung.....	VI
Inhaltsverzeichnis.....	1
1. Einleitung.....	3
2. Grundlagen (nach [4]).....	5
2.1. Funktionsprinzip einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle	5
2.2. Aufbau der PEMBZ.....	7
2.2.1. Polymer-Elektrolyt-Membran	7
2.2.2. Elektroden	10
2.2.3. Dichtung.....	12
2.2.4. Strömungsfeldplatten	12
2.3. Messmethoden zur Brennstoffzellen-Charakterisierung (nach [6])	14
2.3.1. U-I-Kennlinie	14
2.3.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie	16
2.3.3. Zyklische Voltammetrie	19
2.3.4. Wasserstoffdiffusionsmessung.....	21
3. Stand der Forschung	23
4. Experimentelle Vorgehensweise.....	25
4.1. Zellensetup.....	25
4.2. Ablauf der Messung.....	26
4.2.1. Konditionierung	27
4.2.2. Wasserstoffunterversorgung.....	27
4.2.3. BoL- und EoL-Charakterisierung.....	29
4.2.4. MoL-Charakterisierung.....	35

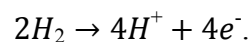
5.	Experimentelle Ergebnisse.....	36
5.1.	Vorversuche mit verschiedenen Anodenstöchiometrien	36
5.2.	Versuchsreihe 1	43
5.3.	Versuchsreihe 2	50
5.4.	Versuchsreihe 3	56
5.5.	Versuchsreihe 4	62
5.6.	Versuchsreihe 5 (mit segmentierter Zelle)	69
5.6.1.	Ortsaufgelöste Stromverteilung der Versuchsreihe 5.....	75
5.7.	Versuchsreihe 6 (mit segmentierter Zelle)	77
5.7.1.	Ortsaufgelöste Stromverteilung der Versuchsreihe 6.....	84
6.	Diskussion.....	88
6.1.	Zellenspannung und maximale Leistungsdichte.....	88
6.2.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	91
6.3.	Diffusionsstrommessung	94
6.4.	Aktive Platin-Oberfläche.....	96
7.	Zusammenfassung.....	98
8.	Abkürzungsverzeichnis.....	101
9.	Literaturverzeichnis	103

1. Einleitung

Brennstoffzellen wandeln die im Wasserstoff gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie um. Dies ist der Vorteil gegenüber thermodynamischen Wärmekraftmaschinen, bei denen chemisch gespeicherte Energie indirekt über die Erzeugung von Wärme in mechanische oder elektrische Arbeit umgewandelt wird. Brennstoffzellen sind somit – im Gegensatz zu Verbrennungskraftmaschinen – nicht an den Carnot-Wirkungsgrad gebunden und können deswegen hohe Wirkungsgrade erzielen.

Durch das Fehlen der chemischen Verbrennung haben mit reinem Wasserstoff betriebene Brennstoffzellen keine lokalen Emissionen und verursachen damit nur eine minimale Belastung der Umwelt [1].

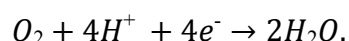
Ein wesentlicher Nachteil der Brennstoffzelle ist die begrenzte Lebensdauer, welche stark von den Betriebsbedingungen abhängt. Im Normalbetrieb läuft an der Anodenseite der Brennstoffzelle die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) ab:



Bei Wasserstoffunterversorgung und gleichzeitigem galvanostatischen Betrieb der Zelle (wie etwa bei einer durch seriellen Stapelbetrieb mehrerer Zellen aufgeprägten Stromdichte) werden die fehlenden Protonen an der Anodenseite durch Kohlenstoffkorrosion erzeugt:

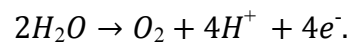


An der Anode tritt also anstatt der Wasserstoffoxidationsreaktion die Kohlenstoffkorrosion auf, was ein erhöhtes Anodenpotential zur Folge hat. Die Kohlenstoffoxidation an der Anode infolge des erhöhten Anodenpotentials wird durch Faktoren wie der sauren Brennstoffzellenumgebung und erhöhter Temperatur (über 50°C) begünstigt [2]. Die Reaktion an der Kathodenseite wird durch die Wasserstoffunterversorgung nicht beeinflusst, hier läuft nach wie vor die Sauerstoffreduktionsreaktion ab:



Wenn die durch den aufgeprägten Strom benötigten Protonen nicht durch die Kohlenstoffkorrosion bereitgestellt werden können, so sinkt die Zellenspannung weiter ab

und es tritt Zellenumpolung ein. In diesem Falle läuft die Zelle im Elektrolysebetrieb, wobei Wasser an der Anode elektrolysiert wird:



Dies hat eine starke irreparable Schädigung der Elektroden zur Folge [3].

Wasserstoffunterversorgung an der Anode führt also (bevorzugt an Stellen, an denen das Katalysatormetall in Kontakt mit dem Kohlenstoff steht) zu Korrosion des Kohlenstoffs, welcher damit als Katalysatorträger ausfällt. Dies verkürzt die Lebensdauer der Brennstoffzelle signifikant.

In der vorliegenden Masterarbeit wurde der Einfluss der Betriebsparameter Zelltemperatur, Gasbefeuchtung und Stromdichte während Wasserstoffunterversorgung (Fuel Starvation) auf die Membran-Elektroden-Einheit (MEE) untersucht. Zur Charakterisierung der Brennstoffzelle sowie zur Abschätzung des Einflusses von Wasserstoffunterversorgung wurden Messungen zu Strom-Spannungskennlinien, Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und Zyklische Voltammetrie (CV) durchgeführt.

Weiters wurden Messungen mit einer segmentierten Brennstoffzelle durchgeführt, um die Stromdichteverteilung in der Zelle zu ermitteln und damit Schlüsse bezüglich der Degradation infolge von Wasserstoffunterversorgung ziehen zu können.

Die vorliegende Arbeit wurde im Labor für Brennstoffzellensysteme unter Laborbetreuung von Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker und Dipl.-Ing. Astrid Stadlhofer durchgeführt.

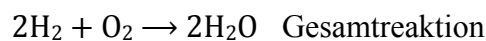
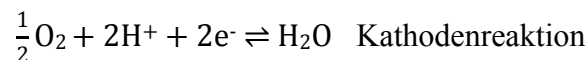
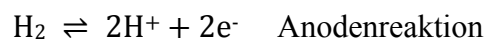
2. Grundlagen (nach [4])

2.1. Funktionsprinzip einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Eine Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMBZ) ist ein elektrochemischer Energiekonverter, der die im Brenngas Wasserstoff gespeicherte Energie direkt in elektrische Energie umwandelt.

In einer Brennstoffzelle ist die Wasserstoffverbrennungsreaktion in zwei elektrochemische Halbreaktionen aufgespalten, welche separat an Anode und Kathode ablaufen. Die Trennung wird durch eine Membran zwischen den zwei Elektroden erreicht, in welcher nur Protonen transportiert werden, jedoch keine Elektronen.

An der Anode wird Wasserstoff zu Protonen und Elektronen oxidiert. Da die Membran für Protonen durchlässig ist, können diese direkt von der Anode zur Kathode transportiert werden. Die Elektronen hingegen gelangen über den äußeren Stromkreis, in dem elektrische Nutzarbeit verrichtet wird, an die Kathode und vervollständigen dort die Reaktion:



Das Produkt der Nettoreaktion einer mit Wasserstoff und Sauerstoff betriebenen Brennstoffzelle ist Wasser. Der von der Brennstoffzelle erzeugte elektrische Strom ist proportional zur Zellengröße, somit bewirkt eine Verdoppelung der Reaktionsfläche in etwa eine Verdoppelung des elektrischen Stroms.

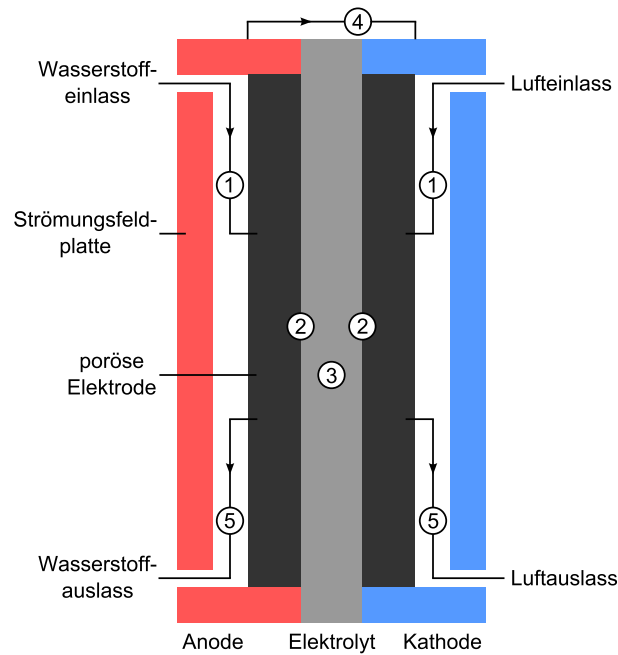


Abbildung 1: Schematischer Querschnitt durch eine PEMBZ (nach [4])

Abbildung 1 zeigt einen schematischen Querschnitt durch eine Brennstoffzelle. Die für die Stromerzeugung notwendigen Schritte sind folgende:

1. Versorgung mit Reaktionsgasen: Eine effiziente Versorgung mit Wasserstoff und Sauerstoff ist durch die Strömungsfeldplatten und die porösen Elektroden gewährleistet.
2. Elektrochemische Reaktion: Je schneller die Reaktion, umso mehr Strom kann produziert werden. Zur Verbesserung der Reaktionskinetik und -effizienz werden Katalysatoren verwendet.
3. Ionenleitung: Der Transport von Ionen durch den Elektrolyten ist weniger effizient als der Elektronentransport über den externen elektrischen Stromkreis. Es tritt ein ohmscher Leistungsverlust auf. Um diesen Leistungsverlust zu verringern, werden die Elektrolyten so dünn wie möglich gemacht.
4. Elektronenleitung: Die Elektronenleitung ist einfacher als der Ionentransport, da die Elektronen fließen, sobald ein elektrisch leitfähiger Weg vorhanden ist.
5. Ableitung der Reaktionsprodukte: In einer PEMBZ muss das Reaktionsprodukt Wasser ständig und in ausreichendem Maße entfernt werden. Passiert dies nicht, so tritt Zellüberflutung auf. Dadurch wird die Versorgung der Elektroden mit Reaktionsgasen limitiert, was zu einem Leistungseinbruch der Brennstoffzelle führt.

2.2. Aufbau der PEMBZ

Ein PEMBZ-Stapel ist aus Einzelzellen aufgebaut, welche modular gestapelt und zueinander elektrisch kontaktiert sind. Eine PEMBZ-Einzelzelle besteht aus

- einer Polymer-Elektrolyt-Membran,
- Anoden- und Kathodenkatalysatorschicht auf den jeweiligen Seiten der Membran,
- einer elektrisch leitfähigen Gasdiffusionsschicht (GDL),
- einer Dichtung,
- elektrisch leitfähigen Strömungsfeldplatten, welche das Reaktionsgas über die Gaskanäle bereitstellen.

2.2.1. Polymer-Elektrolyt-Membran

Die wichtigste Komponente einer Brennstoffzelle ist die Membran. Diese dient als Elektrolyt, welcher nur die Protonen von der Anode zur Kathode transportiert. Gleichzeitig verhindert sie, dass sich Brenn- und Oxidationsgas (Wasser- bzw. Sauerstoff) vermischen. Die Anforderungen an eine solche Membran sind:

- hohe protonische Leitfähigkeit,
- elektrisch isolierend,
- gasdicht,
- gute thermische, mechanische und chemische Stabilität,
- angemessene Betriebstemperatur und –feuchtigkeit.

Heutzutage werden als Elektrolyt für PEMBZ meist dünne protonenleitende Polyfluorsulfonsäure-Membranen (PFSA-Membranen) verwendet. Diese bestehen aus einem hydrophoben Polytetrafluorethylen–Grundgerüst (PTFE) mit Seitenketten aus Perfluorvinylether und einer Sulfonsäure-Endgruppe. Eine gängige Polymermembran ist Nafion[®] (zu sehen in Abbildung 2).

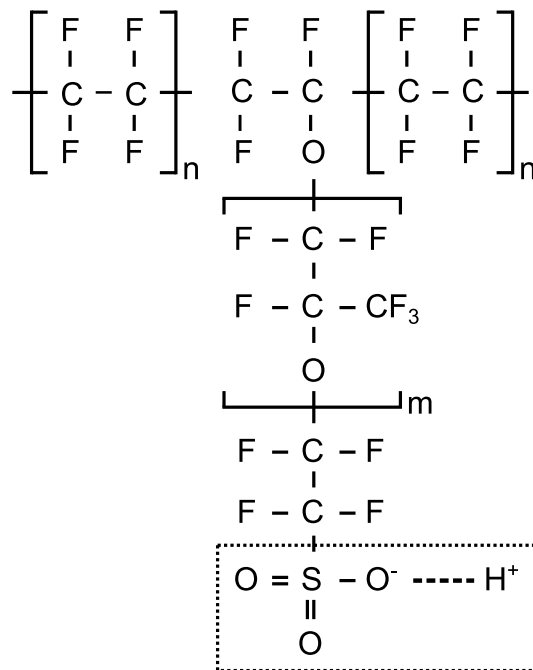


Abbildung 2: Polyfluorsulfonsäure-Membran (z.B. Nafion®)

Das PTFE-Grundgerüst sorgt für Stabilität, während die hydrophilen Sulfonsäure-Endgruppen den Protonentransport ermöglichen. Die perfluorierten Membranpolymere erhöhen die Azidität der funktionellen Gruppe und bewirken die Ausbildung von stark hydrophilen und hydrophoben Domänen.

Die typische Dicke einer Membran ist etwa 30-100 μm [5]. Die Forderung nach höheren Leistungsdichten führte zur Entwicklung immer dünnerer Membranen, welche mechanisch nicht so stabil sind und erhöhten Durchtritt der Reaktionsgase (*reactant crossover*) aufweisen. Dadurch verringern sich die Brennstoffausnutzung und die Zellenleistung. Eine dickere Membran reduziert den Durchtritt der Reaktionsgase, jedoch auf Kosten eines höheren Membranwiderstandes. Dies hat ebenfalls eine niedrigere Leistungsdichte zur Folge.

Die Struktur der Membran kann als Dreiphasenmodell beschrieben werden (Abbildung 3) und hängt stark vom Wassergehalt ab. Die erste Phase besteht aus dem hydrophoben Grundgerüst, den Polymerketten. Die zweite Phase setzt sich aus den hydrophilen sphärischen Ionenclustern zusammen, welche durch Aggregation der hydrophilen Reste der Seitenketten entstehen. Sie beinhaltet den Großteil des absorbierten Wassers und beeinflusst damit den Ionentransport maßgeblich. Die dritte Phase bezeichnet die Grenzfläche zwischen den ersten zwei Phasen. Nafionmembranen mit einem Äquivalentgewicht von 1100 g/mol haben Poren im Größenbereich von 1 bis 100 nm, der Durchschnitt liegt bei etwa 2 nm [6].

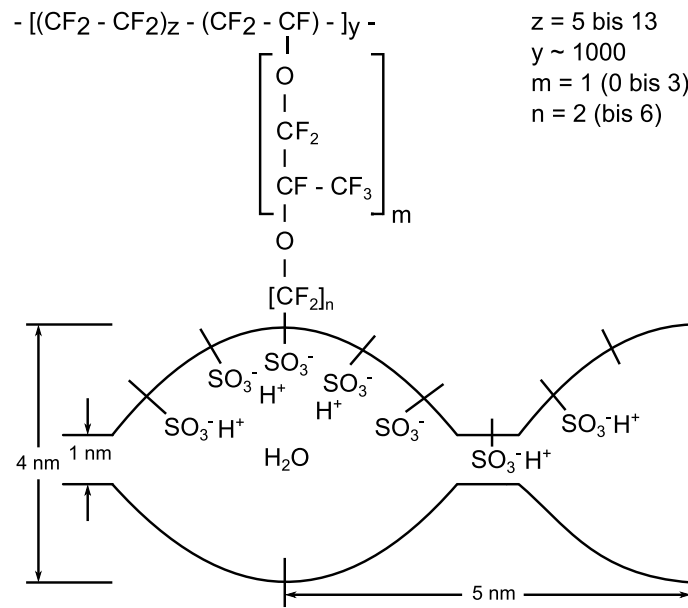


Abbildung 3: Aufbau einer Polyfluorsulfonsäure-Membran [7]

Der Wassergehalt der Membran ist durch das Verhältnis $\lambda_{H_2O} = H_2O/SO_3H$ bestimmt. Kommerzielle Nafion[®]-Membranen haben typischerweise ein Äquivalentgewicht von 1100 g/mol, somit bewegt sich λ_{H_2O} im Bereich von 2 bis 14, da λ_{H_2O} mit 14 für die Wasseraufnahme aus Dampf (100 % RH, 80°C) limitiert ist.

Im Falle von $\lambda_{H_2O} < 2$ ist der Protonentransport gering, weil das einzig verfügbare Wassermolekül stark an die Sulfonsäure-Endgruppe gebunden ist und sich damit nicht frei bewegen kann. Im Falle $\lambda_{H_2O} > 2$ formen sich in der Membran Kanäle, in denen die Protonen wandern können. Dabei wird angenommen, dass die nanometergroßen Poren im Nafion miteinander verbunden sind und deren Oberfläche von den $SO_3^-H^+$ -Endgruppen gesäumt ist. Wenn genügend Wasser vorhanden ist, kann sich das H^+ -Ion von der Endgruppe lösen und mit dem Wasser sogenannte Hydronium-Komplexe (H_3O^+) bilden. Folglich ist die Protonenleitfähigkeit unter befeuchteten Bedingungen höher, da dann umso mehr H_3O^+ -Komplexe als Ladungsträger zur Verfügung stehen.

Die Protonenleitfähigkeit in PFSA basiert also auf den 2 folgenden Mechanismen, wobei der Vehicle-Mechanismus bei hoher Befeuchtung der Membran dominiert:

- Hopping-Mechanismus: Das Proton springt von einem stationären Platz zum nächsten.
- Vehicle-Mechanismus: Das Proton formt mit dem Wasser ein H_3O^+ -Molekül (wird auch *vehicle* genannt) und bewegt sich so durch das Netzwerk aus verbundenen Poren. Die ionische Leitung funktioniert also ähnlich wie in flüssigen Elektrolyten.

Der Vehicle-Mechanismus erklärt, warum die Protonenleitfähigkeit mit steigendem Wassergehalt in der Membran stark ansteigt (um fast eine Zehnerpotenz).

Das Erhöhen der Temperatur beeinflusst die Protonenmobilität ebenfalls, wobei die Befeuchtung jedoch viel mehr Einfluss hat.

2.2.2. Elektroden

Die Elektroden bestehen aus einer Katalysatorschicht mit einer daran anschließenden Gasdiffusionsschicht.

Gasdiffusionsschicht: Die Gasdiffusionsschichten (GDL) müssen ein möglichst gutes Diffundieren der Gase zur Katalysatorschicht ermöglichen. Die weiteren Anforderungen an die Materialien der GDL auf der Anoden- und Kathodenseite sind jedoch verschieden. Auf der Kathodenseite wird das Produktwasser gebildet, welches aus der Zelle entfernt werden muss. Wenn die ausreichende Abfuhr des Produktwassers nicht gewährleistet ist, wird die Reaktionsgaszufuhr blockiert und ein Leistungseinbruch der Brennstoffzelle ist die Folge. Um diese Zellenüberflutung zu vermeiden, sind die GDL-Materialien mit Polytetrafluorethylen (PTFE oder Teflon[®]) zur Erhöhung der Hydrophobie behandelt. Auf der Anodenseite hingegen muss das GDL-Material etwas Wasser aufnehmen können, um die Membran vor Austrocknung zu bewahren.

Das Material muss folgende Eigenschaften aufweisen:

- hohe elektrische Leitfähigkeit,
- hohe Gasdurchlässigkeit,
- hohe Stabilität und Korrosionsbeständigkeit,
- ein gutes Wasserabfuhrverhalten,
- gute mechanische Eigenschaften,
- niedrige Kosten.

Für die Gasdiffusionsschicht werden hauptsächlich Kohlefasergewebe oder Kohlefaserpapier verwendet, da diese Materialien eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Porosität vereinen. Weiters weisen sie auch hohe mechanische Stabilität auf und sind sehr korrosionsbeständig.

Katalysatorschicht: Die Anodenkatalysatorschicht (ACL) und die Kathodenkatalysatorschicht (CCL) katalysieren die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ und die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ an der Dreiphasengrenze, welche vom Gas, der Polymer-Elektrolyt-Membran und dem Katalysator geformt wird. Um Diffusionsüberspannungen zu vermeiden und eine annähernd verlustfreie Reaktion zu gewährleisten, werden folgende Anforderungen an die ACL und die CCL gestellt:

- hohe katalytische Aktivität,
- hohe elektrische Leitfähigkeit, um einen effizienten Elektronenfluss zu gewährleisten,
- hohe Porosität, um eine große Reaktionsoberfläche zu erreichen und um die Zufuhr der Edukte sowie die Abfuhr des Produkts zu gewährleisten,
- hohe Stabilität und Korrosionsbeständigkeit,
- minimale Degradation.

Um Diffusionsüberspannungen infolge Gasunterversorgung und mangelnder Produktwasserabfuhr zu vermeiden, müssen sich die Gase und das Wasser leicht durch diese Schichten hindurchbewegen können. Die entstehende Reaktionswärme muss ebenfalls über diese Schichten an die Bipolarplatten abgegeben werden.

Katalysator: Katalysatormaterialien für PEMBZ wie Platin sind sehr teuer. Um die Kosten gering zu halten, können nur sehr geringe Mengen verwendet werden. Um trotzdem eine möglichst hohe effektive Katalysatoroberfläche zu erhalten, werden Katalysatorpartikel im Nanometerbereich (Größe 2-3 nm) auf ein Kohlenstoffpulver mit großer Oberfläche aufgebracht. Nach Stand der Technik ist sowohl für die Anoden- als auch für die Kathodenseite Platin der beste Katalysator. Die Wasserstoff-Oxidationsreaktion (HOR) erfolgt durch dissoziative Adsorption des Wasserstoffs mit anschließender Oxidation. Platin hat eine extrem hohe Aktivität, da die Bindungsaffinität zwischen Platin und Wasserstoff ideal ist. Die Bindung ist einerseits stark genug um H_2 einfach aus der Gasphase auf die Platinoberfläche zu adsorbieren und andererseits schwach genug um Desorption der H^+ -Ionen in den Elektrolyten zu ermöglichen. Die HOR läuft somit mit hoher Geschwindigkeit ab und es ist nur wenig Platinbeladung notwendig.

Die Sauerstoff-Reduktionsreaktionsrate (ORR) ist um einige Größenordnungen geringer als die HOR und damit die limitierende Reaktion in der Brennstoffzelle. Um die Leistung der

Brennstoffzelle zu verbessern, ist es wichtig, das Aktivierungs-Überpotential der ORR zu reduzieren. Derzeit liegt die Platinbeladung für eine PEMBZ mit einer Betriebstemperatur von 80°C an der Kathode im Bereich von 0.1-0.7 mg_{Pt}/cm² [6].

2.2.3. Dichtung

Die Dichtungen befinden sich sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite zwischen der Strömungsfeldplatte und der MEE. Die Dichtungen beider Seiten umschließen die MEE und verhindern so den Verlust der Gase nach außen sowie deren Vermischung in der Zelle. Weiters sollen sie eine zu hohe Zellenkompression verhindern und dienen auch als elektrischer Isolator zwischen Anode und Kathode. Die verwendeten Materialien sind silikonbasierende Elastomere, welche folgende Eigenschaften aufweisen:

- gutes Dichtungsvermögen,
- hohe elektrische Isolation,
- großer Betriebstemperaturbereich,
- niedrige Gasdurchlässigkeit,
- hohe Durchschlagfestigkeit,
- geringes Anschwellen in Flüssigkeiten.

2.2.4. Strömungsfeldplatten

Die Strömungsfeldplatten haben die Aufgabe, die Reaktionsgase zu- und das Reaktionsprodukt Wasser abzuführen. Dazu haben sie ein eingefrästes Strömungsfeld, welches aus feinen Kanälen besteht. Durch die Gaskanäle werden die Reaktionsgase über die gesamte Anoden- und Kathodenfläche verteilt. Ein typisches Serpentina-Strömungsfeld ist in Abbildung 4 zu sehen. Die Strömungsfeldplatten sind weiters in Kontakt mit der GDL und stellen den Strom- und Wärmetransport sicher. Der Abtransport des Produktwassers erfolgt über die Kathodenkanäle.

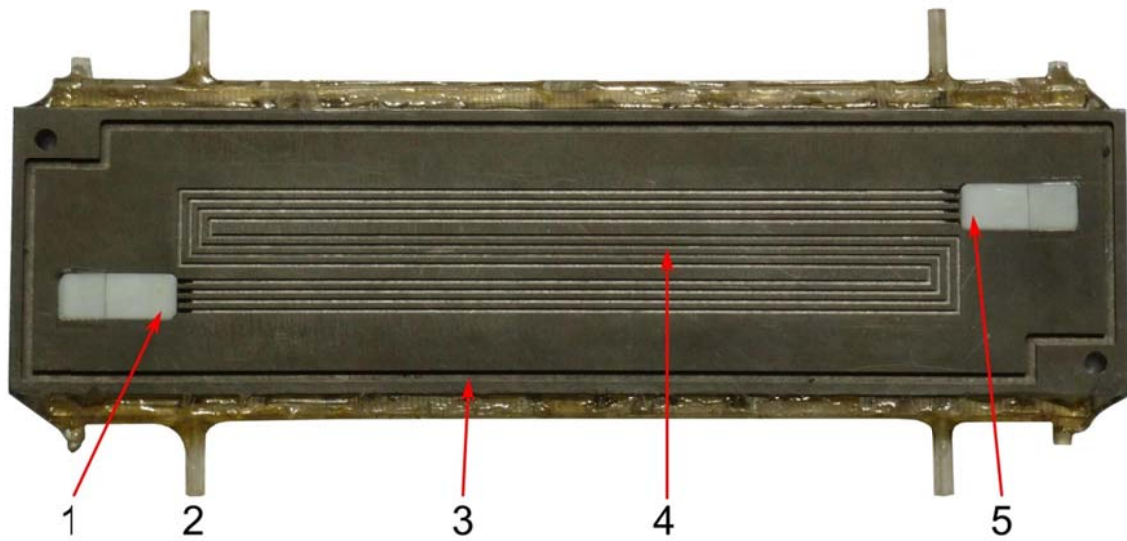


Abbildung 4: Strömungsfeldplatte der Anodenseite (Wasserstoff)

Die Nummerierung in Abbildung 4 zeigt:

1. Gaseinlass,
2. Kühlwasseranschluss,
3. Vertiefung für den Dichtungsring,
4. Strömungsfeld,
5. Gasauslass.

Häufig werden Materialien wie Graphit oder Metall verwendet. Metalle sind sehr gute elektrische Leiter, in saurer Umgebung jedoch anfällig für Korrosion.

2.3. Messmethoden zur Brennstoffzellen-Charakterisierung (nach [6])

Zur Charakterisierung von Brennstoffzellen während des Betriebes werden *in-situ*-Charakterisierungsmethoden verwendet. Dabei werden Strom und Spannung in Abhängigkeit von anderen Variablen wie Zelltemperatur, Gasbefeuchtung, Gasdruck und Gasflussrate gemessen. Man versucht auf diese Weise herauszufinden, welchen Einfluss eine bestimmte Größe auf den Strom und die Spannung der Brennstoffzelle hat.

Grundsätzlich kann man zwischen potentiostatischen und galvanostatischen Techniken unterscheiden. Bei potentiostatischen Methoden wird die Spannung des Systems kontrolliert und die entsprechende Stromantwort gemessen. Bei galvanostatischen Methoden wird der Strom kontrolliert und die Spannungsantwort gemessen.

2.3.1. U-I-Kennlinie

Die Leistung einer Brennstoffzelle wird quantitativ am besten durch die Strom-Spannungskennlinie (U-I-Kennlinie) dargestellt. Die U-I-Kennlinie zeigt das Spannungsverhalten der Brennstoffzelle in Abhängigkeit der Stromdichte. Die U-I-Kennlinie wird meist galvanostatisch aufgenommen. Dabei prägt ein galvanostatisches System der Zelle einen konstanten Strom und misst dabei die Spannung. Durch eine feine Stufung der Stromdichte kann die gesamte U-I-Kennlinie einer Brennstoffzelle aufgenommen werden. Je weniger Verlust eine Brennstoffzelle hat, umso höher ist die Spannung für eine bestimmte eingestellte Stromdichte.

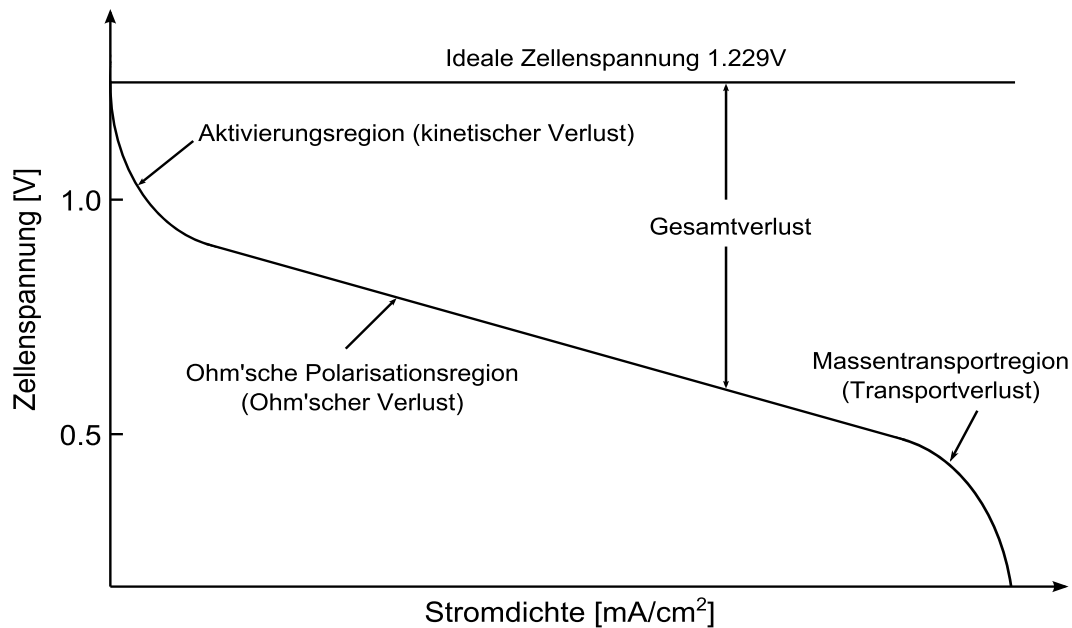


Abbildung 5: Schematische Darstellung der U-I-Kennlinie einer Brennstoffzelle (nach [4])

In Abbildung 5 sind die Verluste eines Brennstoffzellensystems zu sehen. Diese können allgemein in 3 Gruppen eingeteilt werden.

- **Aktivierungsverluste:** Die Aktivierungsverluste sind durch den Spannungsabfall wegen der einsetzenden elektrochemischen Reaktionen an Anode und Kathode bedingt. Dieser Effekt ist vom Reaktionsmechanismus und von Betriebsparametern abhängig. Da die HOR einfacher abläuft als die ORR, trägt die ORR mehr zu den Aktivierungsverlusten bei. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt exponentiell von der Überspannung ab, somit dominiert die Aktivierungspolarisation bei niedrigen Stromdichten.
- **Ohmsche Verluste:** Bei mittleren Stromdichten verläuft die U-I-Kennlinie linear. Der Abfall der Zellenspannung ist hauptsächlich durch die Ohmschen Verluste bedingt. Dieser Effekt kann als die Summe der elektronischen und ionischen Widerstände gesehen werden. Die Membran trägt hauptsächlich zu diesem Widerstand bei. Weitere Beiträge kommen von der Katalysatorschicht, den Strömungsfeldplatten und der Gasdiffusionsschicht.
- **Massentransportverluste:** Bei hohen Stromdichten wird das System durch die Zufuhr der Reaktionsgase und durch die Abfuhr des Produktwassers limitiert. Dies führt zu einem signifikanten Leistungsverlust, der als Knick in der U-I-Kennlinie zu sehen ist

und weiters der Grund für den auftretenden Scheitelpunkt in der Leistungsdichte der Brennstoffzelle ist.

Es ist sehr wichtig, dass die U-I-Kennlinie im stationären Zustand aufgenommen wird. Das bedeutet, dass die erfassten Werte von Strom und Spannung sich nicht mehr mit der Zeit ändern. Nach einer plötzlichen Stromänderung muss dem System eine gewisse Zeit zur Relaxation und zum Erreichen des stationären Zustandes gewährt werden, bevor wieder Messdaten erfasst werden. Diese Verzögerung ist notwendig wegen kleiner zeitlicher Änderungen der Temperatur und der Reaktantkonzentrationen, die eine gewisse Zeit bis zur Neueinstellung des Gleichgewichtes benötigen.

2.3.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Während die U-I-Kennlinie zur generellen Bestimmung der Brennstoffzellenleistung dient, ermöglicht die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eine präzise Unterscheidung der verschiedenen Verlustarten, die in einem Brennstoffzellensystem auftreten.

Grundlagen: Die Impedanz Z charakterisiert quantitativ, wie stark ein System den Fluss eines elektrischen Stroms behindert. Sie ist definiert als der Quotient aus zeitabhängiger Spannung und zeitabhängigem Strom:

$$Z = \frac{U(t)}{i(t)}. \quad (1)$$

Bei der Impedanzmessung wird der Zellenspannung eine kleine sinusförmige Störspannung

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) \quad (2)$$

überlagert und dabei die Stromantwort

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (3)$$

des Systems gemessen. Dabei entsprechen $U(t)$ und $i(t)$ der zeitlichen Änderung der Spannung bzw. des Stromes, U_0 und i_0 der Amplitude der Störspannung bzw. der Stromantwort sowie ω der Kreisfrequenz und ϕ dem Phasenwinkel. Der Zusammenhang zwischen der Kreisfrequenz ω und der Frequenz f ist gegeben durch

$$\omega = 2\pi f. \quad (4)$$

Die Stromantwort des Systems ist im Vergleich zur Störspannung um den Phasenwinkel ϕ verschoben. Dies wird in Abbildung 6 dargestellt.

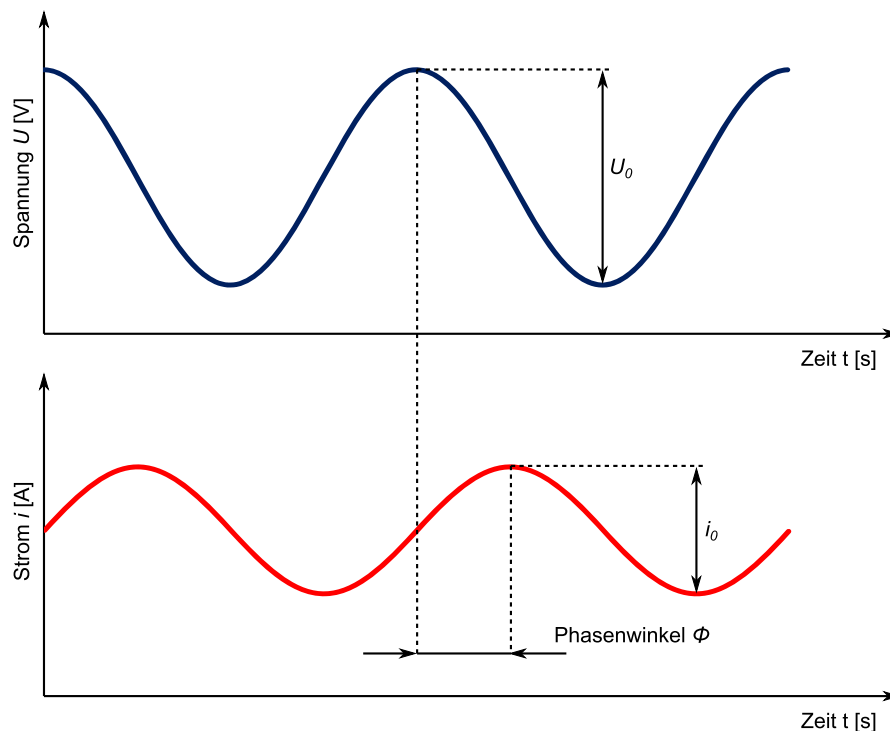


Abbildung 6: Sinusförmige Störspannung und resultierende – um Phasenwinkel ϕ verschobene – sinusförmige Stromantwort (nach [4])

Mit Gleichung (1) können wir die sinusförmige Impedanzantwort schreiben als

$$Z = \frac{U_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (5)$$

oder in komplexer Notation als

$$Z = \frac{U_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{j\omega t - j\phi}} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi). \quad (6)$$

mit der Impedanz-Amplitude Z_0 und der komplexen Zahl $j = \sqrt{-1}$. In der komplexen Schreibweise sind Realteil $Z_{\text{real}} = Z_0 \cos(\phi)$ und den Imaginärteil $Z_{\text{imag}} = Z_0 \sin(\phi)$ ersichtlich. Wenn der Realteil und der Imaginärteil der Impedanzmessung nun geplottet werden (Z_{real} auf der x-Achse, $-Z_{\text{imag}}$ auf der y-Achse), so erhält man den *Nyquist-Plot* (s.u.).

Da Impedanzmessungen üblicherweise bei vielen verschiedenen Frequenzen durchgeführt werden, zeigen Nyquist-Plots das Impedanzverhalten eines Systems über viele Größenordnungen der Frequenz. Elektrochemische Systeme zeigen ein nichtlineares

Verhalten. Da eine Impedanzanalyse aber ein lineares System erfordert, wird bei der EIS ein sehr kleiner Bereich der U-I-Kennlinie untersucht, welcher annähernd linear ist. Dies ist in Abbildung 7 zu sehen.

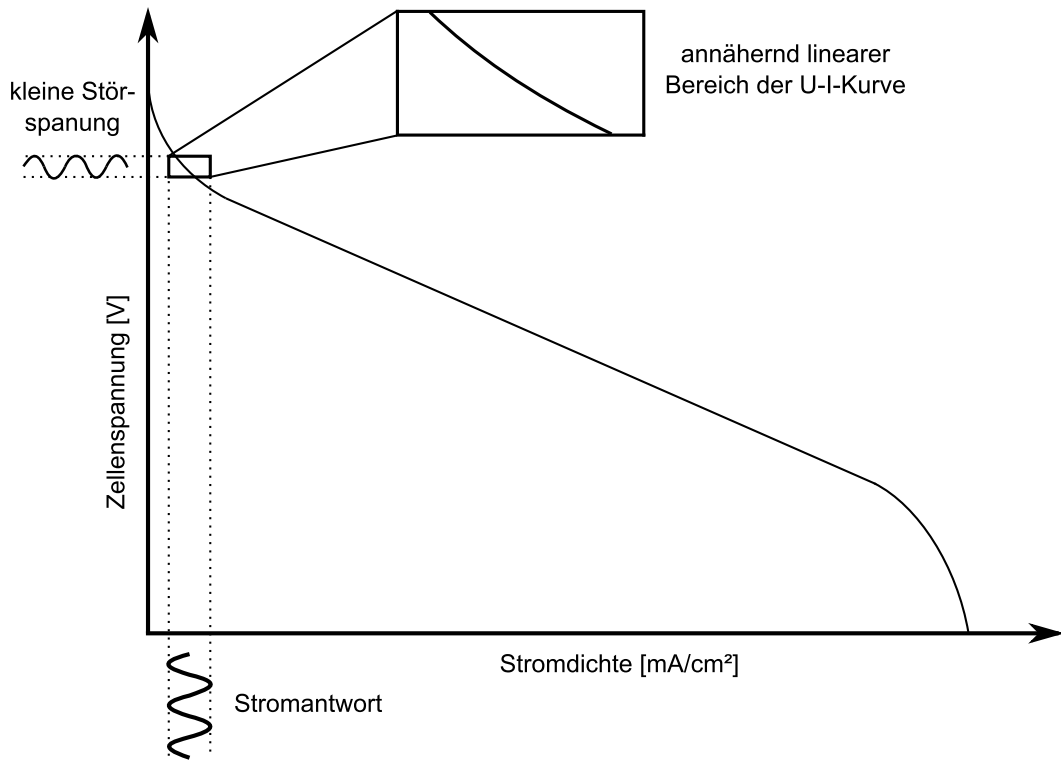


Abbildung 7: Störspannung und resultierende Stromantwort in der U-I-Kennlinie (nach [4])

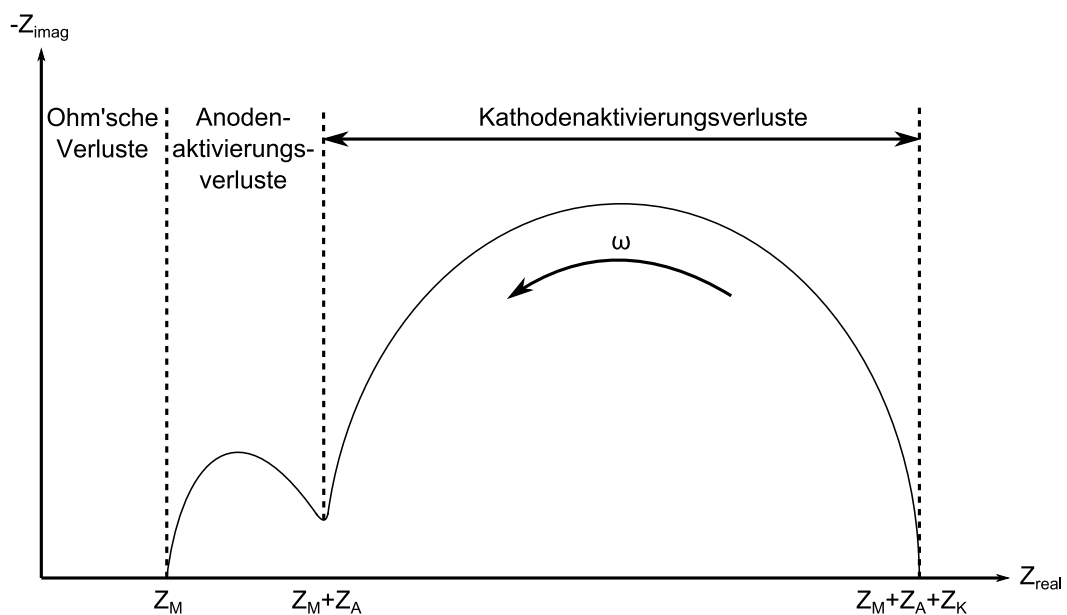


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Nyquist-Plots (nach [4])

Die bei Brennstoffzellen auftretenden Verluste sind:

- Anodenaktivierungsverluste,
- Ohm'sche Verluste,
- Kathodenaktivierungsverluste.

Abbildung 8 ist eine schematische Darstellung eines durch EIS erhaltenen Nyquist-Plots einer Brennstoffzelle, in welcher diese Verluste dargestellt sind. Die verschiedenen Verlustarten haben unterschiedliche Relaxationszeiten und tragen deshalb unterschiedlich zum Widerstand der Brennstoffzelle bei. Dies wirkt sich auf die Impedanzantwort in Abhängigkeit der Frequenz aus. Bei niedrigen Frequenzen ist die Impedanzantwort durch die chemischen Prozesse (Kathoden- und Anodenverluste) bestimmt, während bei hohen Frequenzen nur noch die Ohm'schen Verluste durch Ladungstransport auftreten. Im Plot sind zwei halbkreisförmige Bögen zu sehen. Die Größe dieser zwei Halbkreise ist durch die Anoden- und Kathodenaktivierungsverluste bestimmt. Die 3 Schnittpunkte der Halbkreise mit der x-Achse definieren die 3 verschiedenen Impedanzregionen, die mit Z_M , Z_A und Z_K bezeichnet sind:

- Z_M : Membranwiderstand,
- Z_A : Anodenwiderstand,
- Z_K : Kathodenwiderstand.

Die Größe der Impedanzen ist von der Höhe der zugehörigen Verluste abhängig. Man sieht sehr gut, dass die Kathodenaktivierungsverluste die Leistung der Brennstoffzelle maßgeblich beeinflussen, während der Membranwiderstand und der Anodenaktivierungsverlust klein sind.

2.3.3. Zyklische Voltammetrie

In Brennstoffzellen wird die Zyklische Voltammetrie dazu verwendet, die aktive Katalysatorschicht an der Kathode *in-situ* zu bestimmen. Im Gegensatz zur normalen Zyklischen Voltammetrie wird hier keine dritte Elektrode benötigt, da bei Untersuchung der Kathode die Anode als Referenzelektrode eingesetzt wird. Während die Adsorption und Oxidation des Wasserstoffs im Normalbetrieb der Brennstoffzelle an der Anode abläuft, so geschieht dieser Prozess bei der Zyklischen Voltammetrie in den vorliegenden Tests an der Kathode. Die Kathode ist in diesem Fall also die Arbeitselektrode. Während der Messung ist die Zelle abgestellt und die Kathodenseite wird mit Stickstoff gespült, die Anodenseite

hingegen weiterhin mit Wasserstoff versorgt. Das Potential des Systems pendelt mit einer zeitlich konstanten Spannungsänderung zwischen zwei Grenzen V_1 und V_2 hin- und her (siehe Abbildung 9) und es wird die Stromantwort (Abbildung 10) gemessen.

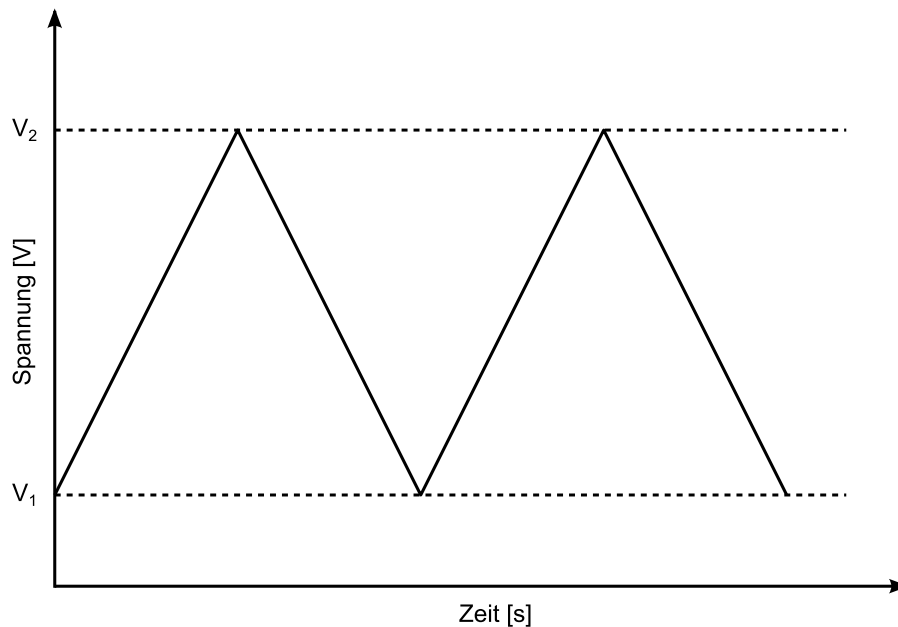


Abbildung 9: Spannungsverlauf bei der Zyklischen Voltammetrie

Wenn das Potential von der unteren Grenze V_1 weg nach oben verändert wird, beginnt ein Strom zu fließen, welcher aus 2 Komponenten besteht:

- **Kapazitiver Ladestrom i_c :** Linearer Stromfluss durch die Aufladung der Doppelschichtkapazität, fließt während des gesamten Spannungszyklus.
- **Wasserstoff-Adsorptionsstrom:** Fließt wegen der Wasserstoff-Adsorptionsreaktion, welche an der elektrochemisch aktiven Kathodenkatalysatoroberfläche abläuft.

Während die Spannung kontinuierlich erhöht wird, erreicht der Gesamtstrom einen Peak und fällt danach ab, da die gesamte Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff gesättigt ist.

Die aktive Katalysatoroberfläche kann also durch Bestimmen der Gesamtladung Q_h ermittelt werden, welche sich aus der Wasserstoff-Adsorption auf der Katalysatoroberfläche ergibt und der Anzahl an freien Platinplätzen entspricht.

$$Q_h = \int i dt \quad (7)$$

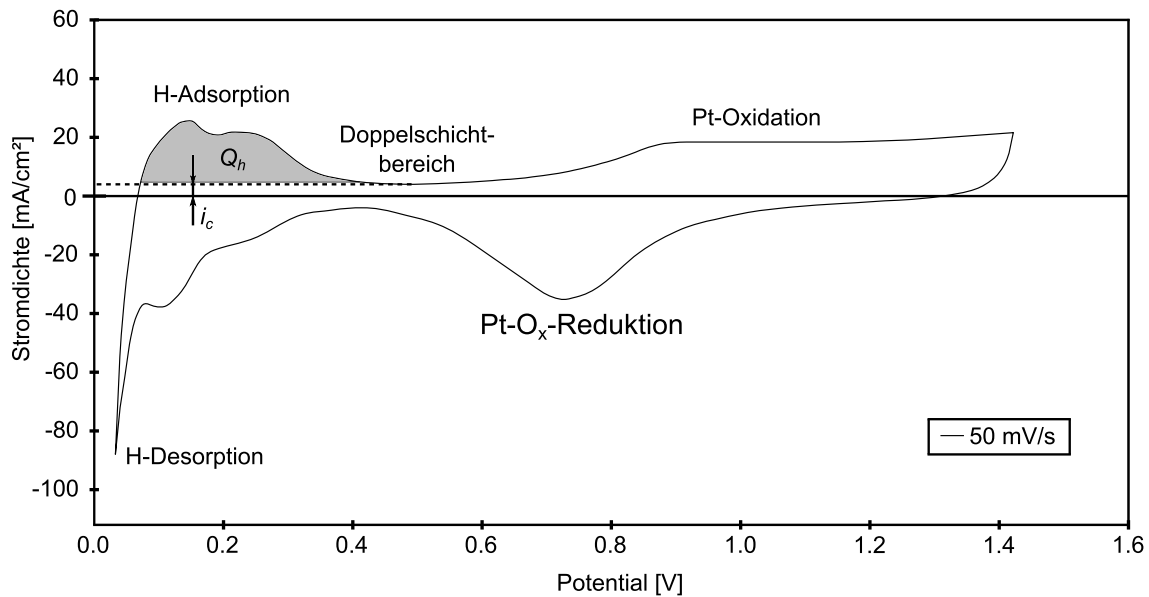


Abbildung 10: Stromantwort bei der Zyklischen Voltammetrie mit Spannungsvorschub 50mV/s (nach [6])

Dem zu integrierenden Strom i muss vor der Integration der kapazitive Ladestrom i_c abgezogen werden. Die spezifische Katalysatoroberfläche in $[\text{m}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{Pt}}]$ ergibt sich zu

$$A_{\text{Pt}} = \frac{Q_h}{Q_m \cdot (L_{\text{CA}} \cdot A_g)} \quad (8)$$

und beschreibt das Verhältnis von Q_h zu Q_m . Dabei ist $Q_m = 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ die Ladungsdichte einer Pt(100)-Einkristalloberfläche bei Adsorption einer Monolage Wasserstoff, L_{CA} in $[\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2]$ die kathodenseitige Platinbeladung der Elektrode und A_g (mit 25 cm^2) die geometrische Elektrodenoberfläche [6].

2.3.4. Wasserstoffdiffusionsmessung

Während der Wasserstoffdiffusionsmessung ist die Zelle nicht in Betrieb (es wird also kein Strom aufgeprägt), sondern potentiostatisch eine konstante positive Spannung an die Anode angelegt. Gleichzeitig werden die Anodenseite mit Wasserstoff und die Kathodenseite mit dem Inertgas Stickstoff gespült.

Der zeitliche Spannungs- und Stromverlauf während der Messung ist in Abbildung 11 dargestellt.

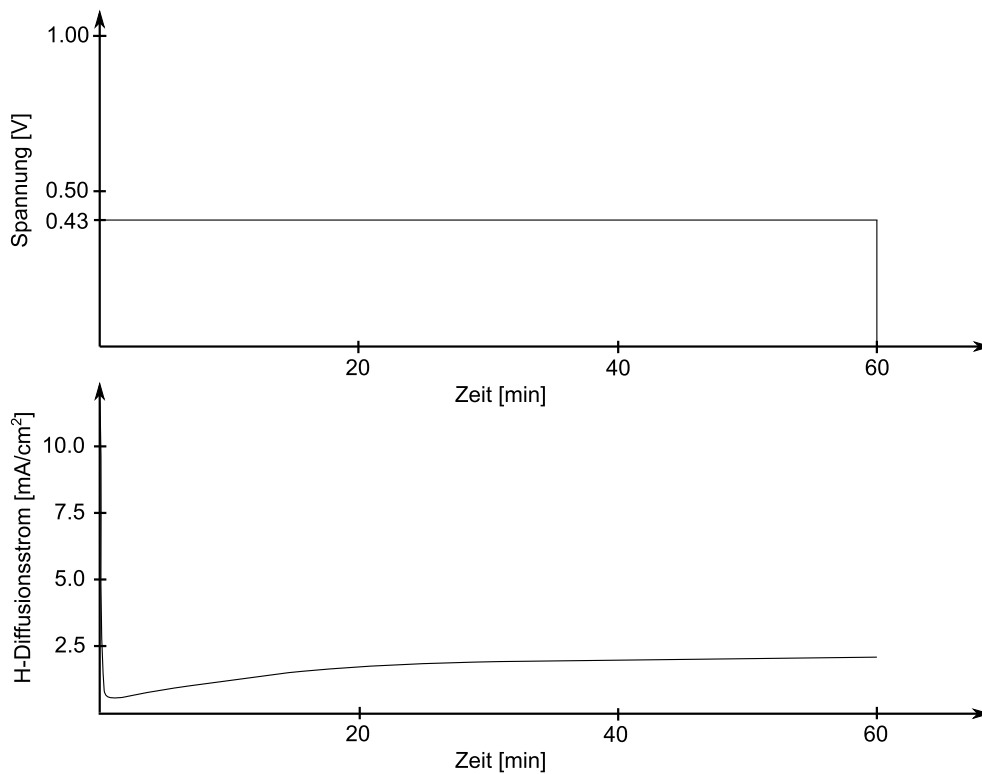


Abbildung 11: Zeitlicher Spannungs- und Stromverlauf bei der Wasserstoffdiffusionsmessung

Da die Membran einer Brennstoffzelle nie ganz gasdicht ist, diffundiert molekularer Wasserstoff von der Anodenseite auf die Kathodenseite. Dort wird das Gas am Katalysator Platin in Protonen und Elektronen zerlegt. Durch die anliegende positive Spannung an der Anode fließen die Elektronen über den externen elektrischen Stromkreis zurück zur Anode, während die Protonen – getrieben durch die Elektronenansammlung an der Anode – wieder durch die Membran zurück zur Anode wandern. Der von der Kathode über den Potentiostaten zur Anode fließende Elektronenstrom entspricht dem Wasserstoffdiffusionsstrom.

Der Diffusionsstrom steigt mit zunehmender Degradation der Membran leicht an, da dadurch mehr molekularer Wasserstoff durch die Membran diffundieren kann. Treten Löcher (Pinholes) in der Membran auf, so steigt der Diffusionsstrom aufgrund des Gasübertritts durch die Pinholes stark an [6] [8].

3. Stand der Forschung

In einer PEMBZ wird grundsätzlich zwischen mechanischer, thermischer und elektrochemischer Degradation der Membran unterschieden. Mechanische Degradation (wie etwa Einrisse oder Pinholes in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE)) können zu einem frühen Totalausfall der Brennstoffzelle führen, während thermische und elektrochemische Degradation langsam vonstatten gehen [9].

Die bei Wasserstoffunterversorgung (Fuel Starvation) auftretende Anodengasunterversorgung hat zur Folge, dass molekularer Sauerstoff, welcher durch Diffusion von der Kathode zur Anode gelangt, an der Anode reduziert wird. Dies verursacht ein erhöhtes Anodenpotential, welches Zellenumpolung sowie Oxidation des als Katalysatorträgerstruktur dienenden Kohlenstoffs bedingt. Diese irreversible Schädigung mindert die Leistung der Brennstoffzelle.

Rangel et al. [10] untersuchten die Degradationsmechanismen, die bei Wasserstoffunterversorgung zu Änderungen von Stabilität, Leistung und Lebensdauer einer PEM-Brennstoffzelle führen. Es wurde gezeigt, dass im Falle von Wasserstoffunterversorgung das Anodenpotential erhöht ist und Kohlenstoffoxidation auftritt. Dabei werden sowohl der Kohlenstoff des Anodenkatalysators (Pt/C) als auch alle aus Kohlenstoff bestehenden Komponenten wie die Gasdiffusionsschicht und die Strömungsfeldplatte unter Bildung von Kohlendioxid oxidiert. Bei weiterer Erhöhung des Anodenpotentials kommt es zur Elektrolyse von Wasser, wobei als Zwischenprodukt auch Kohlenmonoxid auftritt. Die Kohlenstoffkorrosion hat Einfluss auf die aktive Katalysatorschicht. Diese verliert Platin-Nanopartikel, welche entweder im Polymer-Elektrolyt abgelagert werden oder sich zu größeren Partikel aggregieren.

Im Review von Zhanga et al. [11] wurde festgestellt, dass die Platin-Oxidation bei höherer Befeuchtung (72% RH anstatt 20% RH) signifikant zunimmt und weiters auch die Größe der Platin-Nanopartikelagglomerate mit der relativen Befeuchtung zunimmt.

Taniguchi et al. [12] untersuchten die Degradation des Katalysators bei Zellenumpolung während Wasserstoffunterversorgung und stellten in Bereichen mit starker Unterversorgung (wie dem Gasauslass) eine ebenfalls starke Degradation der Katalysatorschicht fest. Weiters wurde beobachtet, dass die Zellenspannung durch das erhöhte Anodenpotential nach Einsetzen der Fuel Starvation sofort stark in den negativen Bereich abfiel (Zellenumpolung),

anschließend jedoch nur mehr langsam weiter sank. Dies wird als Indiz dafür gewertet, dass das Anodenpotential solange steigt, bis die Wasserelektrolyse einsetzt.

4. Experimentelle Vorgehensweise

Alle folgenden Messungen wurden am Fünzellerteststand des Labors für Brennstoffzellensysteme an der TU Graz durchgeführt. Einzelheiten zum Aufbau dieses Teststandes sind der Diplomarbeit von Babette Hebenstreit zu entnehmen [8].

4.1. Zellensetup

Die Fuel Starvation-Messungen der Versuchsreihen 1 bis 4 wurden mit einer nicht-segmentierten PEMBZ-Einzelzelle durchgeführt. Die Versuchsreihen 5 und 6 entsprechen genau den Versuchsreihen 3 und 4, wurden jedoch mit einer segmentierten PEMBZ-Einzelzelle gemessen. Die segmentierte Brennstoffzelle ermöglicht eine orts aufgelöste Messung der Stromdichte. Dadurch können Schädigungen der Membran wie die Pinhole-Bildung an einer bestimmten Stelle ermittelt werden.

Für jede Versuchsreihe wurde eine neue Membran-Elektroden-Einheit eingebaut.

Um den Einfluss während der Wasserstoffunterversorgung zu ermitteln, wurden die Betriebsparameter Zelltemperatur, Gasbefeuchtung und Stromdichte variiert. Eine Übersicht über die verwendete Zellenhardware sowie die während der Messung eingestellten Parameter ist in Tabelle 1 dargestellt.

Versuchsreihe	1	2	3	4	5	6
Zellenhardware	nicht-segmentiert	nicht-segmentiert	nicht-segmentiert	nicht-segmentiert	segmentiert	segmentiert
Zelltemperatur [°C]	65	65	85	85	85	85
Befeuchtung [% RH]	40	80	40	80	40	80
Erholungsstromdichte [mA/cm ²]	200	400	400	200	400	200
Starvationstromdichte [mA/cm ²]	333	666	666	333	666	333

Tabelle 1: Parameter der gemessenen Zellen

In allen Fällen wurden die Zellen mit folgenden Komponenten bestückt:

- Reinforced PFSA-MEE,
- Gasdiffusionsschicht Sigracet GDL 25BC,
- Dichtung mit 140 µm Dicke (WACKER Elastosil[®] RT 622).

Als Verschraubungsdruck wurde 13 bar gewählt, was einer Länge von 26.69 mm des Tellerfedernstapels entspricht. Der Vordruck der Gasversorgung aller Gase wurde auf 2.0 bar eingestellt.

4.2. Ablauf der Messung

Die einzelnen Versuchsreihen wurden nach folgender Sequenz gemessen:

1. Konditionieren mit 400 mA/cm² für 24 Stunden (Kap. 4.2.1),
2. BoL-Charakterisierung (BoL – Beginning of Lifetime) (Kap. 4.2.3),
3. Fuel Starvation-Intervall (Kap. 4.2.2),
4. MoL-Charakterisierung (MoL – Middle of Lifetime) (Kap. 4.2.4),
5. Fuel Starvation-Intervall,
6. EoL-Charakterisierung (EoL – End of Lifetime) (Kap. 4.2.3).

Der Gasfluss wird beim Konditionieren sowie bei allen Charakterisierungs-Messungen stets der Stromdichte angepasst, sodass die Brennstoffzelle immer ausreichend mit Wasserstoff versorgt ist. Somit wird die Zelle nur während des Fuel Starvation-Intervalls mit Wasserstoffunterversorgung betrieben.

Die Sequenzen 4 und 5 waren optional, d.h. falls eine Zelle nach dem ersten Fuel Starvation-Intervall noch nicht ausreichend degradiert war, wurde eine MoL-Charakterisierung durchgeführt und anschließend das nächste Fuel Starvation-Intervall durchgeführt. Die Sequenzen 4 und 5 wurden wiederholt, bis die Zelle aufgrund der durch Degradation abnehmenden Zellenspannung nicht mehr mit der gewünschten Stromdichte betrieben werden konnte.

Die einzelnen Sequenzen der Messung werden in den folgenden Unterkapiteln erklärt.

4.2.1. Konditionierung

Die Konditionierung erfolgte für 24 Stunden und stellt sicher, dass sich die Zellenspannung stabilisiert. Während der Konditionierung wurde das System mit folgenden Einstellungen betrieben:

- Anodengas H_2
- Anodenstöchiometrie 1.5
- Kathodengas Luft
- Kathodenstöchiometrie 3
- Befeuchtertemperatur 60°C
- Zelltemperatur 65°C
- Stromdichte 400 mA/cm^2
- Dauer 24 h

Die Anoden- bzw. Kathodenstöchiometrie bezeichnet dabei den Gasüberschuss an der jeweiligen Elektrode bei Belastung der Zelle mit dem geforderten Strom.

Anodenstöchiometrie 1.5 bedeutet also, dass ein Drittel des an der Anode zur Verfügung gestellten Wasserstoffs nicht aufgebraucht wird. Die Kathodenstöchiometrie wird bei Betrieb der Zelle mit Kathodengas Luft höher gewählt, um der elektrochemischen Reaktion genügend Sauerstoff zur Verfügung zu stellen. Bei reinem Sauerstoff als Kathodengas würde man den gleichen Gasüberschuss wie an der Anode einstellen.

4.2.2. Wasserstoffunterversorgung

Bei der Wasserstoffunterversorgung (Fuel Starvation) werden Bedingungen erzeugt, bei denen der Partialdruck des Wasserstoffs zu gering ist, um der aufgeprägten Stromdichte zu entsprechen. Es wird also eine reale Betriebssituation der Brennstoffzelle nachgeahmt, bei der der Gasfluss dem Strombedarf hinterherhinkt.

Fuel Starvation hat schwerwiegende Degradation der MEE zur Folge, da durch das auftretende erhöhte Anodenpotential Zellenumpolung sowie eine Korrosion des Katalysatorträgermaterials ausgelöst wird. Falls durch die Fuel Starvation nur eine inhomogene Gasverteilung auftritt, ergibt sich eine partielle Zellenumpolung, wodurch Teilbereiche der Zelle stark geschädigt werden. Dieser Umstand wird durch Messung mit einer segmentierten Zellenhardware (Versuchsreihe 5 und 6) untersucht [13].

Die Fuel Starvation wurde mit konstantem Gasfluss und erhöhter elektrischer Last durchgeführt, da eine zyklische Stromänderung leichter zu realisieren ist als die Änderung des Gasflusses. Folgende Systemparameter wurden eingestellt:

- Erholungsstromdichte variiert je nach Versuchsreihe, siehe Tabelle 1
- Starvation-Stromdichte variiert je nach Versuchsreihe, siehe Tabelle 1
- Befeuchtertemperatur variiert je nach Versuchsreihe, siehe Tabelle 1
- Zelltemperatur variiert je nach Versuchsreihe, siehe Tabelle 1
- Erholungsintervall 3 min
- Starvation-Intervall 10 s

Gaseinstellungen während des Erholungsintervalls:

- Anodengas $H_2 + N_2$
- Anodenstöchiometrie 1.5
- Gasfluss Anode 59 bzw. 117 ml/min $H_2 + 350$ ml/min N_2
(entsprechend Gasfluss für 200 bzw. 400 mA/cm²)
- Kathodengas Luft
- Kathodenstöchiometrie 3.0
- Gasfluss Kathode 279 bzw. 558 ml/min Luft (entsprechend Gasfluss
(entsprechend Gasfluss für 200 bzw. 400 mA/cm²)

Gaseinstellungen während des Starvation-Intervalls:

- Anodenstöchiometrie 0.9
- Gasfluss Anode 59 bzw. 117 ml/min $H_2 + 350$ ml/min N_2
(entsprechend Gasfluss für 200 bzw. 400 mA/cm²)
- Kathodengas Luft
- Kathodenstöchiometrie 1.8
- Gasfluss Kathode 279 bzw. 558 ml/min Luft (entsprechend Gasfluss
(entsprechend Gasfluss für 200 bzw. 400 mA/cm²)

Pro Fuel Starvation-Zyklus wird 3 Minuten die Erholungsstromdichte und anschließend 10 Sekunden die Starvation-Stromdichte eingestellt. Eine schematische Darstellung zweier aufeinanderfolgender Fuel Starvation-Zyklen ist in Abbildung 12 zu sehen.

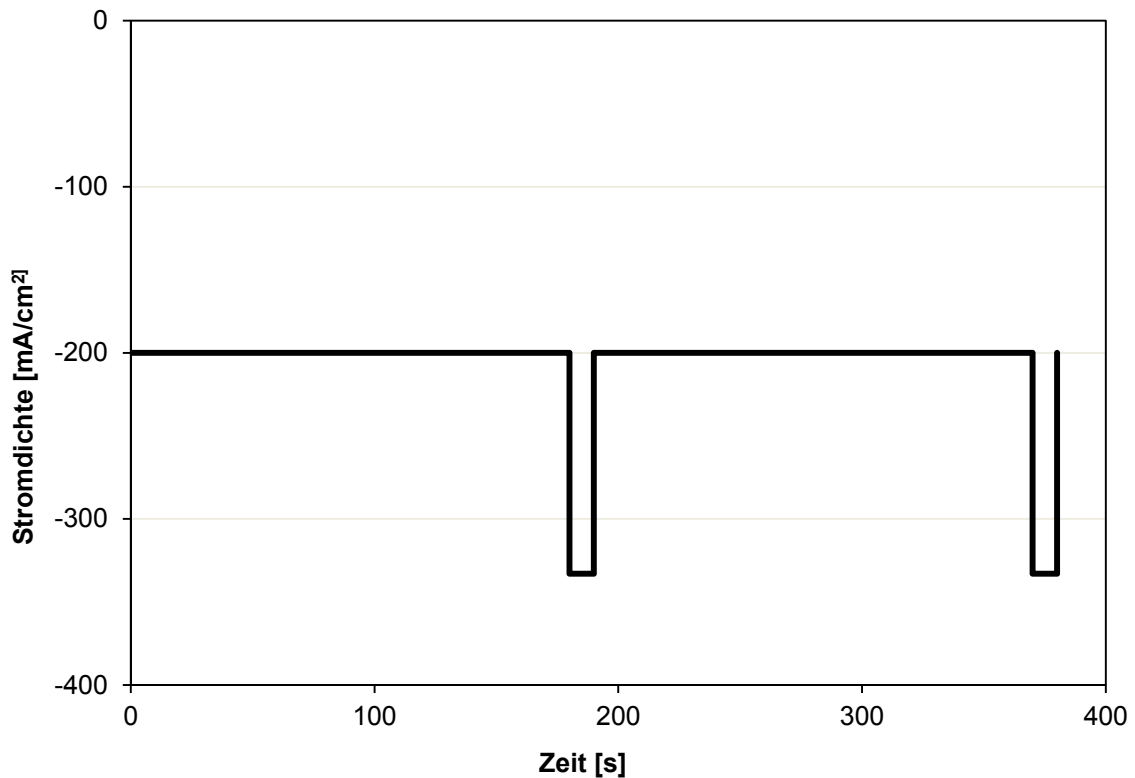


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Stromdichte zweier Fuel Starvation-Intervalle

Während der Fuel Starvation wird das Anodenabgas in einem Gasanalysator analysiert, um die CO_2 -Entwicklung sowie die H_2 -Verarmung aufzunehmen.

4.2.3. BoL- und EoL-Charakterisierung

Die BoL- bzw. EoL-Charakterisierung besteht aus folgenden aufeinanderfolgenden Messesequenzen:

- Messung von U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft,
- Messung von U-I-Kennlinie mit Kathodengas Sauerstoff,
- 6 EIS-Messungen (jeweils 2 für 50, 100 und 200 mA/cm^2),
- Diffusionsstrommessung,
- Zyklische Voltammetrie.

U-I-Kennlinie: Die U-I-Kennlinienmessung wurde mit folgenden Systemeinstellungen durchgeführt:

- Anodengas H_2
- Anodenstöchiometrie 1.5

- Kathodengas Luft/Sauerstoff
- Kathodenstöchiometrie 3/1.5
- Befeuchtertemperatur 60°C
- Zelltemperatur 65°C
- Stromdichte entsprechend Abbildung 13 und Tabelle 2
- Minimales Zellenpotential 0.3 V
- Minimaler Gasfluss Anode 88 ml/min H₂ (entsprechend Gasfluss für 300 mA/cm²)
- Minimaler Gasfluss Kathode 419 ml/min Luft bzw. 45 ml/min Sauerstoff (entsprechend Gasfluss für 300 mA/cm²)

Die U-I-Kennlinie wird zweimal gemessen, einmal für Kathodengas Luft bei Kathodenstöchiometrie 3 sowie einmal für Kathodengas Sauerstoff bei Kathodenstöchiometrie 1.5. Der Gasfluss ist dabei von der eingestellten Stromdichte abhängig, entspricht jedoch mindestens dem Gasfluss für 300 mA/cm² Stromdichte. Für Stromdichten kleiner als 300 mA/cm² wird die Brennstoffzelle also mit 88 ml/min H₂ und 419 ml/min Luft (bzw. 45 ml/min reinem Sauerstoff) versorgt. Während der Messung der U-I-Kennlinie ist die Brennstoffzelle also stets ausreichend mit Wasserstoff versorgt.

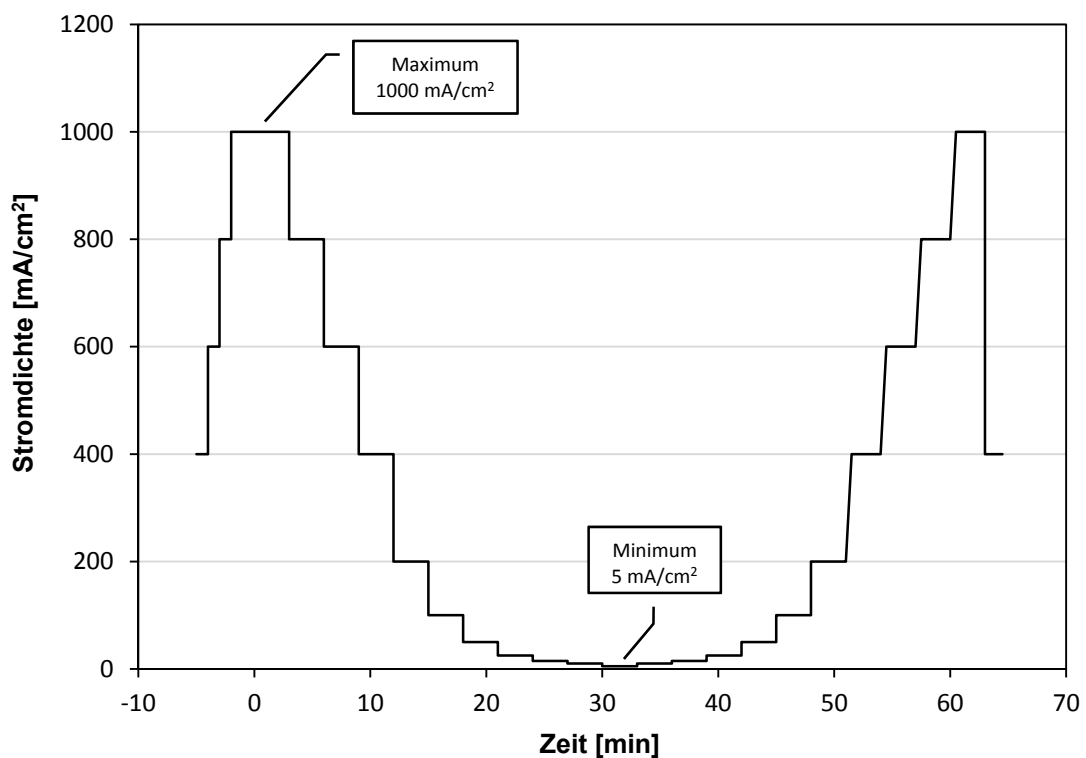


Abbildung 13: Aufgeprägte Stromdichte in Abhängigkeit der Zeit für die Messung der U-I-Kennlinie

Wie in Abbildung 13 zu sehen ist, wird der Strom bei der U-I-Kennlinie zuerst in Stufen vom Konditionierungsarbeitspunkt auf die maximale Stromdichte erhöht. Während der Messung wird die Stromdichte vom Maximum bis zum Minimum gesenkt und anschließend wieder bis zum Maximum erhöht. Der Vorteil dieser Art der Messung ist, dass der Katalysator nicht bereits wegen einer zuvor anliegenden offenen Zellenspannung (OCV) oxidiert ist. Nach der Messung wird die Stromdichte wieder auf den Konditionierungsarbeitspunkt (400 mA/cm^2) zurückgestuft. Die entsprechenden Stromwerte und Verweildauern sind auch in Tabelle 2 zusammengefasst. Jeder Wert der Stromdichte wird 3 Minuten lang gehalten. Dabei dienen die ersten zwei Minuten der Stabilisierung und die dritte Minute der Messung der Spannungswerte. Die Spannungswerte werden mit einer Messfrequenz von 1 Hz aufgenommen. Um Spannungseinbrüche infolge von Gasunterversorgung zu vermeiden, geschieht das Hochfahren der Stromdichte zum nächsten Wert ab 200 mA/cm^2 nicht mehr abrupt, sondern kontinuierlich innerhalb von 30 Sekunden.

Schritt	Stromdichte [mA/cm^2]
Ramp-up	400 → 1000
0	1000
1	800
2	600
3	400
4	200
5	100
6	50
7	25
8	15
9	10
10	5
11	10
12	15
13	25
14	50
15	100
16	200
17	400
18	600
19	800
20	1000
Ramp-down	1000 → 400

Tabelle 2: Werte für die Stromdichte während der Messung der U-I-Kennlinie (vgl. Abbildung 13). Jeder Wert der Stromdichte wurde für 3 Minuten eingestellt.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie: Die EIS-Messungen wurden mit folgenden Systemeinstellungen durchgeführt:

- Anodengas H₂
- Anodenstöchiometrie 1.5
- Kathodengas O₂
- Kathodenstöchiometrie 1.5
- Befeuchtertemperatur 60°C
- Zelltemperatur 65°C
- Gasfluss Anode 88 ml/min H₂ (entsprechend Gasfluss für 300 mA/cm²)
- Gasfluss Kathode 45 ml/min Sauerstoff (entsprechend Gasfluss für 300 mA/cm²)

Die EIS-Messungen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Start-Frequenz 50 kHz
- Stopp-Frequenz 1 Hz
- Anzahl der Stufen 7 Punkte pro Dekade
- Skala logarithmisch
- Gemittelte Messungen 5
- Stromamplitude entsprechend 5 mV

Die Messsequenzen sind in Tabelle 3 zu sehen.

Sequenz	Stromdichte [mA/cm ²]	Dauer [min]
Konditionierung	50	15
Messung	50	2
Stabilisierung	50	5
Messung	50	2
Konditionierung	100	15
Messung	100	2
Stabilisierung	100	5
Messung	100	2
Konditionierung	200	15
Messung	200	2
Stabilisierung	200	5
Messung	200	2

Tabelle 3: EIS-Messsequenzen

Diffusionsstrommessung: Hierbei wird die Kathode kontinuierlich mit befeuchtetem Stickstoff (80% RH) gespült. Um sicherzugehen, dass der Großteil des Sauerstoffs aus der MEE und der Zelle entfernt wurde, muss die Zellenspannung vor dem Start der Diffusionsstrommessung unter 0.13 V gefallen sein. Die Systemparameter bei dieser Messung waren:

- Anodengas H₂
- Anodenstöchiometrie 1.5
- Kathodengas N₂
- Kathodenstöchiometrie 3
- Befeuchtertemperatur 60°C
- Zellentemperatur 65°C
- Gasfluss Anode 88 ml/min H₂ (entsprechend Gasfluss für 300 mA/cm²)
- Gasfluss Kathode 419 ml/min N₂ (entsprechend Gasfluss für 300 mA/cm²)
- Messpotential 0.43 V
- Messungsdauer 60 min

Zyklische Voltammetrie Kathode: Die zyklische Voltammetrie wurde mit folgenden Systemeinstellungen durchgeführt:

- Anodengas H₂
- Anodenstöchiometrie 1.5
- Kathodengas N₂
- Kathodenstöchiometrie 3
- Befeuchtertemperatur 60°C
- Zellentemperatur 65°C
- Gasfluss Anode 88 ml/min H₂ (entsprechend Gasfluss für 300 mA/cm²)
- Gasfluss Kathode 419 ml/min N₂ (entsprechend Gasfluss für 300 mA/cm²)

Die Messparameter bei der CV waren:

- Referenzelektrode Anode
- Arbeitselektrode Kathode
- Startpotential 430 mV
- oberes Potential 700 mV
- unteres Potential 60 mV
- Anzahl der Zyklen 3
- Spannungsvorschub 50 mV/s

Der zeitliche Spannungsverlauf ist in Abbildung 14 zu sehen.

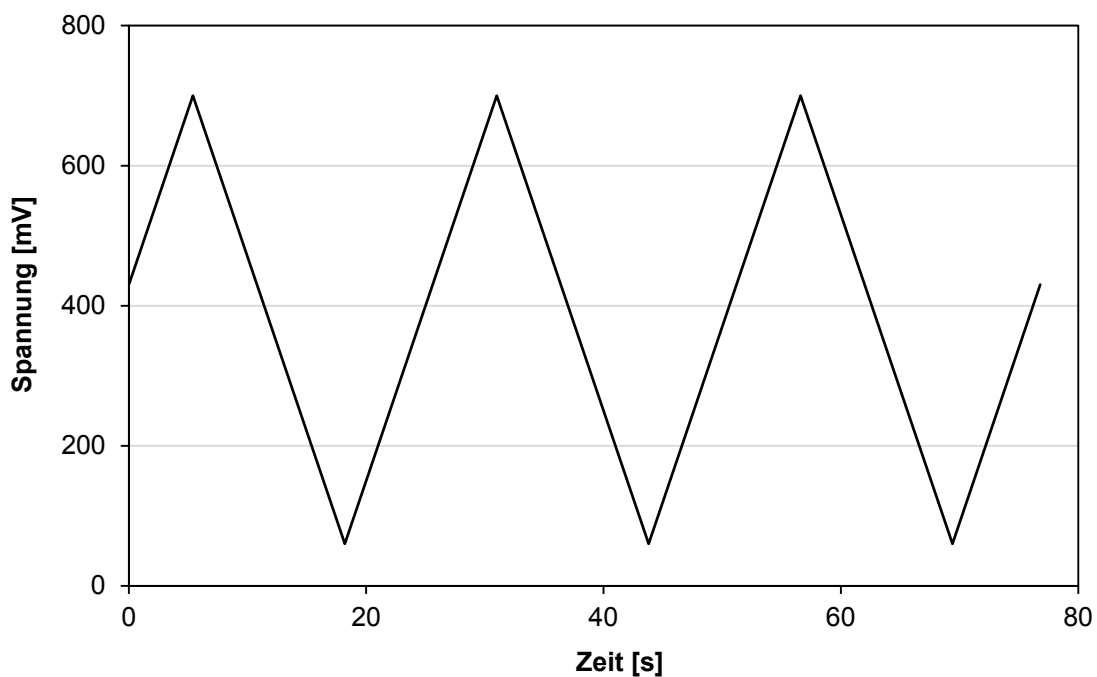


Abbildung 14: Zeitlicher Spannungsverlauf bei der Zyklischen Voltammetrie

Um die Schädigung der Membran durch die Zyklische Voltammetrie so gering wie möglich zu halten, wurde innerhalb einer CV dreimal hin- und her zyklisiert. Es wurde jeweils der mittlere Zyklus verwendet, um mithilfe des Wasserstoff-Adsorptionspeaks die aktive Kathodenkatalysatoroberfläche zu bestimmen.

Anhand der Abnahme der Katalysatoroberfläche an der Kathode lässt sich auf eine Kohlenstoffkorrosion schließen. Die Untersuchung der Kohlenstoffkorrosion an der Anode erfolgte dahingegen direkt über CO₂-Nachweis durch Gasanalyse. Wie aus Literatur bekannt,

führt eine anodenseitige Wasserstoffunterversorgung sowohl an der Anode als auch an der Kathode zu Kohlenstoffkorrosion der Katalysatorträgerstruktur [14].

4.2.4. MoL-Charakterisierung

Die MoL-Charakterisierung dient dazu, feststellen zu können, inwieweit die Zellendegradation zwischen den einzelnen Fuel Starvation-Intervallen bereits fortgeschritten ist. Dies soll möglichst schnell geschehen, um anschließend wieder mit der Fuel Starvation fortfahren zu können. Aus diesem Grund besteht diese Messung nur aus folgenden aufeinanderfolgenden Sequenzen:

- Messung der U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft
- Diffusionsstrommessung
- Zyklische Voltammetrie

Die Systemeinstellungen entsprechen jenen der BoL- und EoL-Charakterisierung (siehe 4.2.3).

5. Experimentelle Ergebnisse

5.1. Vorversuche mit verschiedenen Anodenstöchiometrien

Um die optimale Anodenstöchiometrie für die Versuchsreihen zu testen, wurden diese Vorversuche bei verschiedenen Stöchiometrien durchgeführt.

Ein Messzyklus besteht aus einem 3 Minuten langen Erholungsintervall und einem darauffolgenden 10 Sekunden langen Starvation-Intervall (vgl. Abschnitt 4.2.2 Abbildung 12).

Das Steuerungsprogramm des Teststandes berechnet aus der der Zelle aufgeprägten Stromdichte den erforderlichen Massenstrom an Wasserstoff. Im Erholungsintervall wird dieser Menge 50 % aufgeschlagen, was einer Anodenstöchiometrie von $\lambda = 1.5$ entspricht. Die Änderung der Anodenstöchiometrie während des Starvation-Intervalls erfolgt durch Erhöhen der Stromdichte bei konstant bleibendem Gasstrom. Um zum Beispiel $\lambda = 0.9$ zu erhalten, muss die Stromdichte um den Faktor $\frac{1.5}{0.9} = 1.6\dot{6}$ erhöht werden.

Bei dieser Versuchsreihe wurde mit einer Zellentemperatur von 65°C , einer Befeuchtung von 40% relative Feuchtigkeit und einer Stromdichte von 200 mA/cm^2 gemessen. Es wurde festgestellt, dass im Anodengasbefeuchter ein gewisses – bei Betrieb der Zelle mit Wasserstoff gefülltes - Totvolumen vorhanden ist. Dies führt bei Fuel Starvation mit konstantem Gasfluss zu Problemen, da der Wasserstoff nicht schnell genug verbraucht wird und somit ein Umpolen der Zelle innerhalb des 10 Sekunden andauernden Starvation-Intervalls nicht erreicht wird (siehe Abbildung 15).

Aus diesem Grund wurde dem Anodengas 350 ml/min Stickstoff beigemischt. Dies reduziert das partielle Totvolumen des Wasserstoffs und führt so zu einer viel schnelleren Reaktion der Zelle auf die Erhöhung der Stromdichte während der Starvation-Intervalle.

Ein weiterer Grund für die Stickstoffbeimischung war, dass der Anodengasfluss mit nur 60 ml/min H_2 zu gering für den Gasanalysator ist. Dieser benötigt etwa 400 ml/min Gasfluss, um in angemessener Zeit auf eine Änderung der Gaszusammensetzung reagieren zu können.

In der Versuchsreihe wurden die Auswirkungen verschiedener Anodenstöchiometrien λ und Starvation-Zeiten auf die Zellenspannung untersucht. Es wurden folgende Parameter gewählt:

- 10 Zyklen mit 10 s Starvation-Zeit bei $\lambda = 0.9$
- 10 Zyklen mit 10 s Starvation-Zeit bei $\lambda = 0.8$
- 10 Zyklen mit 10 s Starvation-Zeit bei $\lambda = 0.7$
- 5 Zyklen mit 20 s Starvation-Zeit bei $\lambda = 0.9$
- 5 Zyklen mit 30 s Starvation-Zeit bei $\lambda = 0.9$

Die Anodenstöchiometrie ist ein Maß für die Unterversorgung. Eine Anodenstöchiometrie von 0.9 bezeichnet eine Wasserstoffunterversorgung der Anode, wobei nur 90 % des (aufgrund des der Zelle aufgeprägten Stroms) benötigten Wasserstoffs bereitgestellt werden. In Abbildung 16 sind die Spannungsantworten dieser Messungen zu sehen.

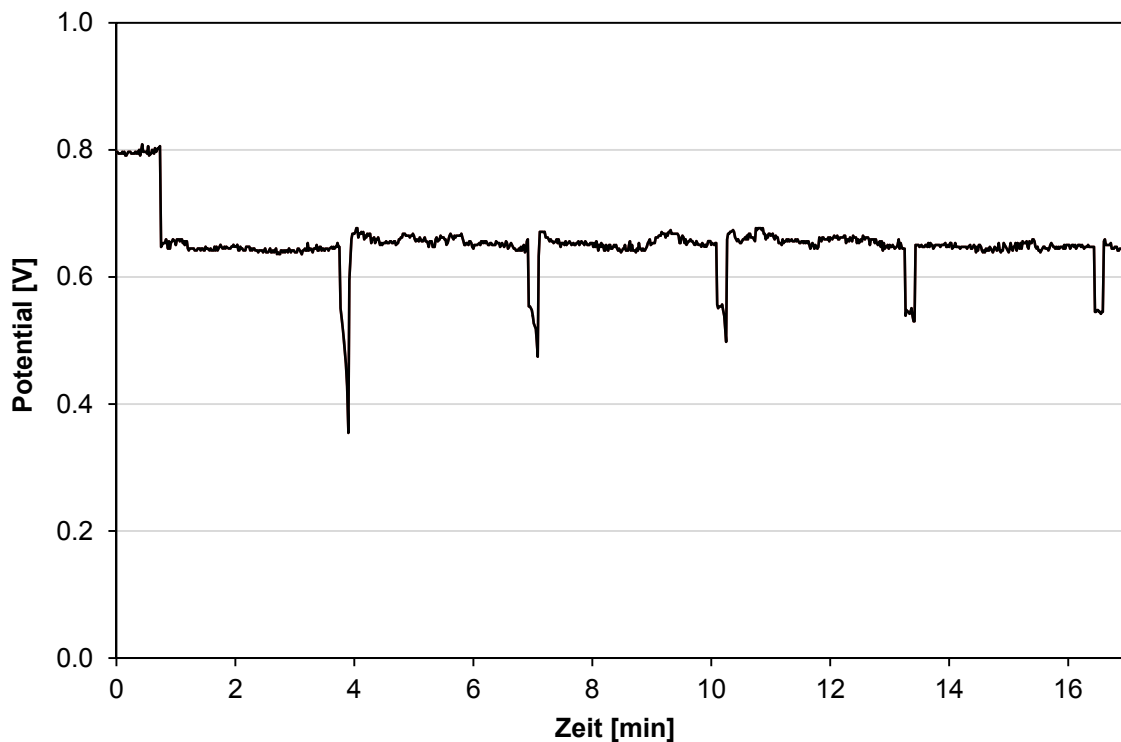


Abbildung 15: Einfluss der Wasserstoffunterversorgung auf das Zellenpotential. Messung ohne Stickstoffbeimengung zum Anodengas. Dargestellt ist der Spannungsverlauf bei pulsformiger Erhöhung der Stromdichte (siehe Abbildung 12).

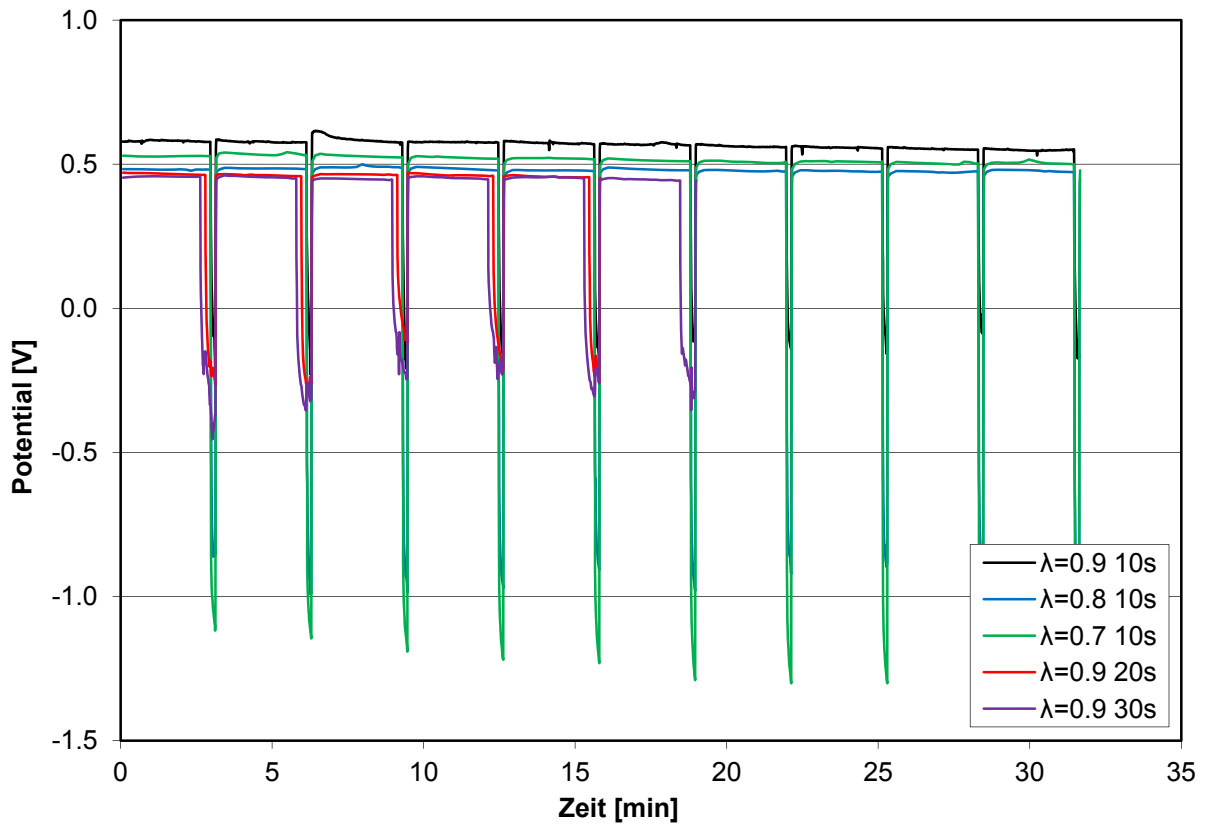


Abbildung 16: Spannungsantwort auf verschiedene Fuel Starvation-Intervalle

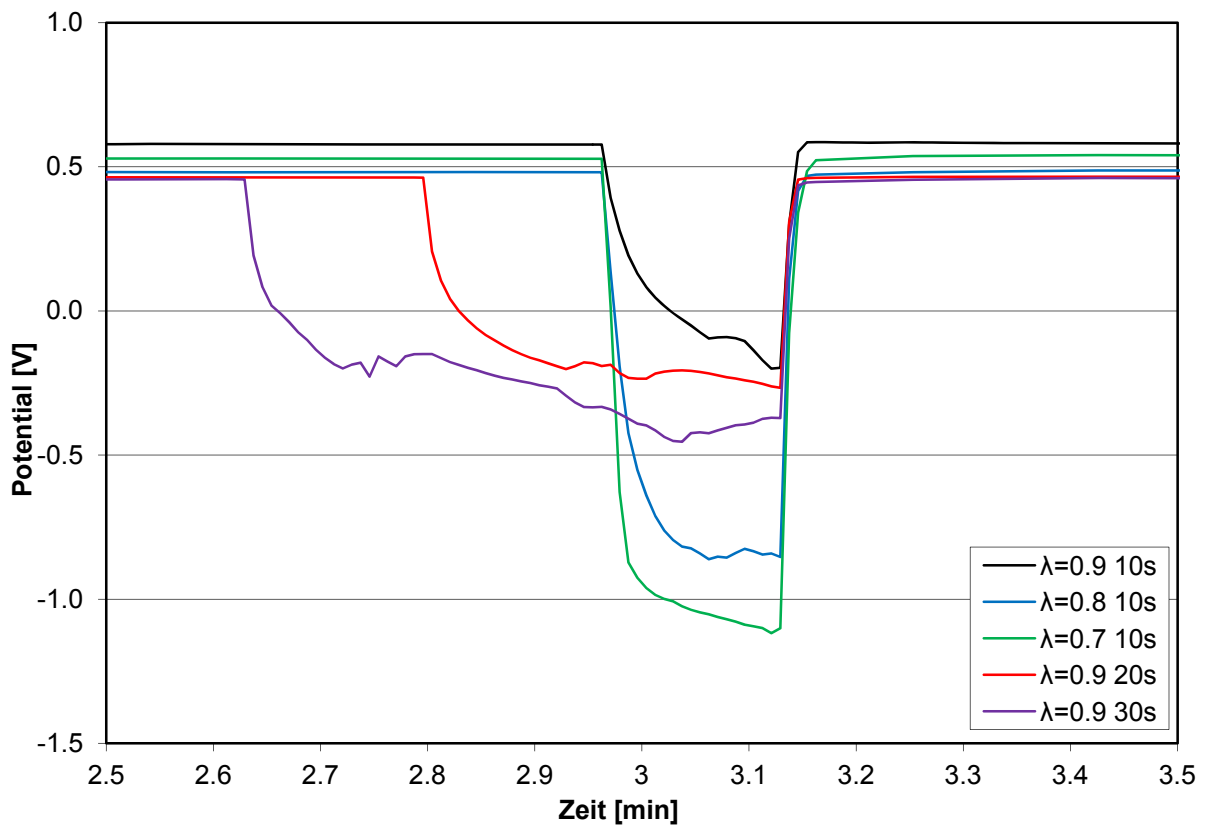


Abbildung 17: Einzelner Starvation-Zyklus

Abbildung 17 zeigt einen einzelnen Starvation-Zyklus aus Abbildung 16. Man sieht, dass die Zellenspannung sehr schnell auf die Stromänderung reagiert und Zellenumpolung erreicht wird. Je niedriger die Anodenstöchiometrie λ ist (also je höher die Wasserstoffunterversorgung), umso stärker ausgeprägt ist die Zellenumpolung. Zu Beginn der Wasserstoffunterversorgung bricht die Zellenspannung sehr schnell ein, um danach nur mehr langsam weiter zu sinken. Bei verlängerter Starvation-Zeit (20 bzw. 30 s) sinkt die Spannung ebenfalls nur mehr langsam ab.

Die Änderung der Anodengaszusammensetzung bei der Zellenumpolung wurde mit Hilfe der Massenspektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 bis Abbildung 22 dargestellt.

Abbildung 18 zeigt das Verhalten bei Anodenstöchiometrie $\lambda = 0.9$ und einer Starvation-Zeit von 10 s. Das CO_2 -Signal ist anfangs erhöht und sinkt dann auf ca. 5 ppm. Am H_2 -Signal ist die Wasserstoffverarmung an der Anode gut ersichtlich. Eigentlich würde man erwarten, dass das H_2 -Signal während der Fuel Starvation 0 % erreicht. Aufgrund der kurzen Starvation-Zeit, der Leitungslänge zum Massenspektrometer und der geringen Strömungsgeschwindigkeit sieht man jedoch noch einen Restwert. Diese Restwerte sind nicht charakteristisch für die λ -Werte.

Bei reduzierter Anodenstöchiometrie $\lambda = 0.8$ (Abbildung 19) ist das CO_2 -Signal anfangs erhöht und sinkt dann auf etwa 150 ppm. Im Vergleich zu $\lambda = 0.9$ mit 5 ppm ist die CO_2 -Produktion somit stark erhöht. Obwohl λ auf 0.8 abnimmt, ist das H_2 -Signal vergleichbar mit jenem in Abbildung 18 mit $\lambda = 0.9$. Die Wasserstoffunterversorgung äußert sich also nicht quantitativ im H_2 -Signal (dies gilt auch für Abbildung 20 bis Abbildung 22).

Abbildung 20 zeigt das Verhalten bei noch stärker reduzierter Anodenstöchiometrie von $\lambda = 0.7$. Das CO_2 -Signal beträgt im Schnitt 700 ppm. Im Vergleich zu $\lambda = 0.9$ mit 5 ppm und $\lambda = 0.8$ mit 150 ppm ist die CO_2 -Produktion somit nochmals stark erhöht.

Abbildung 21 zeigt das Verhalten bei zweifacher Starvation-Zeit von 20 s gegenüber Abbildung 18 für Anodenstöchiometrie $\lambda = 0.9$. Das CO_2 -Signal ist anfangs erhöht und sinkt dann auf ca. 8 ppm. Im Vergleich zu $\lambda = 0.9$, 10 s Starvation-Zeit mit 5 ppm CO_2 ist die CO_2 -Entwicklung in etwa gleich stark. Auch eine Verdreifachung der Starvation-Zeit (Abbildung 22) gegenüber Abbildung 18 zeigt keine erhöhte CO_2 -Entwicklung. Somit hat eine Erhöhung der Starvation-Zeit keine Erhöhung der CO_2 -Produktionsrate zur Folge.

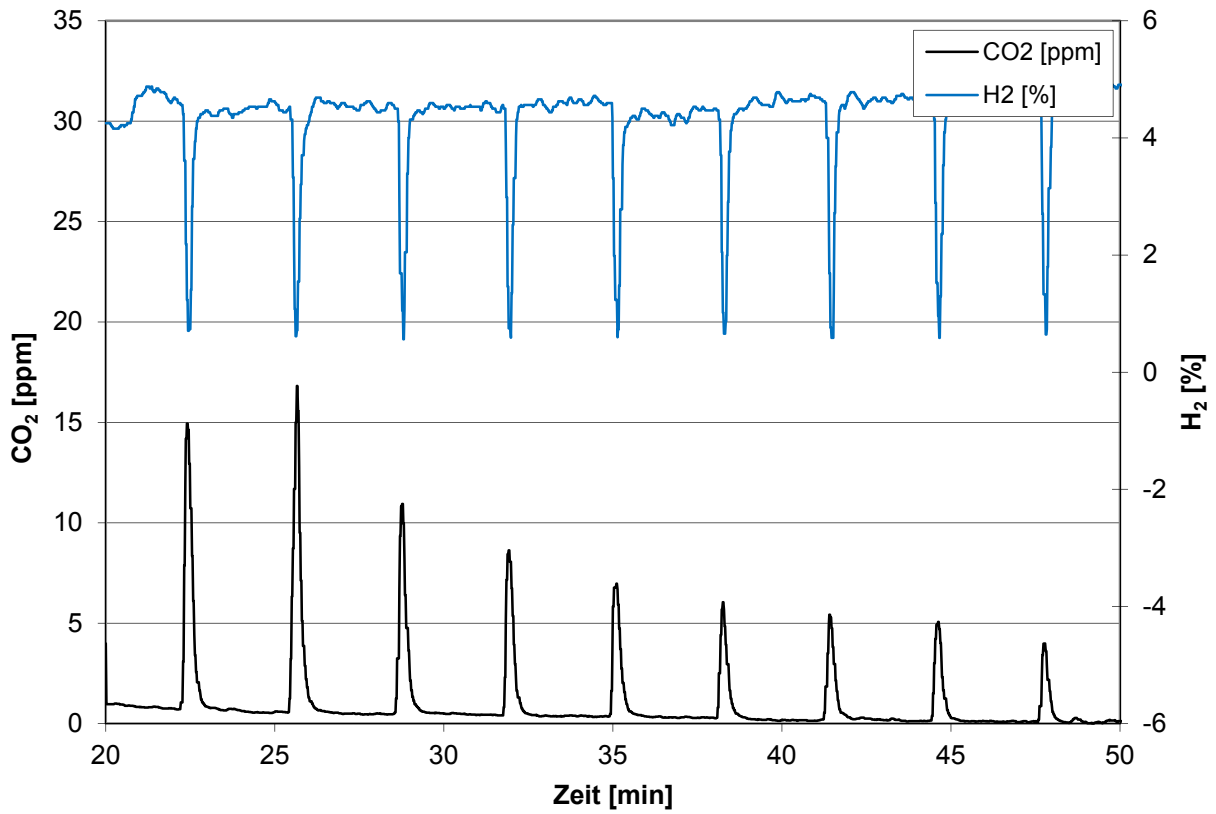


Abbildung 18: Analyse von Anodengas für 10 s Starvation-Zeit bei $\lambda = 0.9$

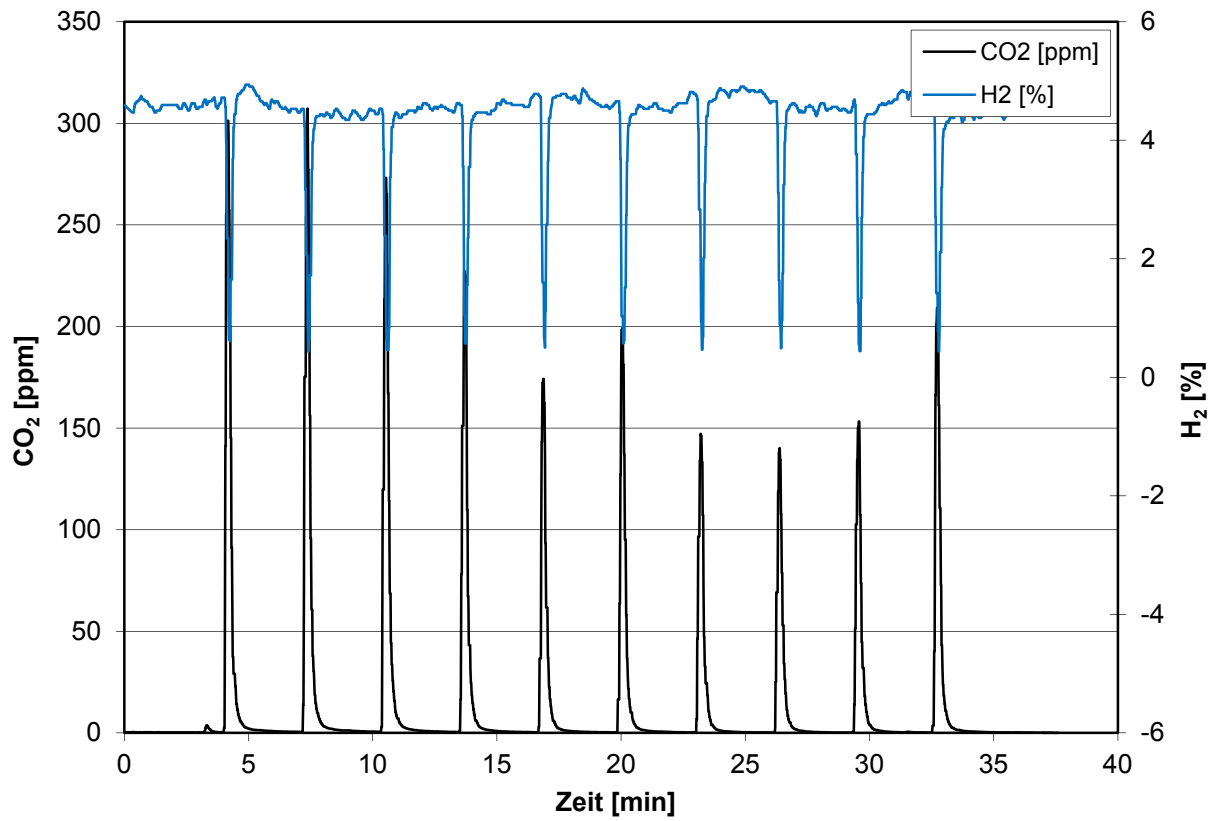


Abbildung 19: Analyse von Anodengas für 10 s Starvation-Zeit bei $\lambda = 0.8$

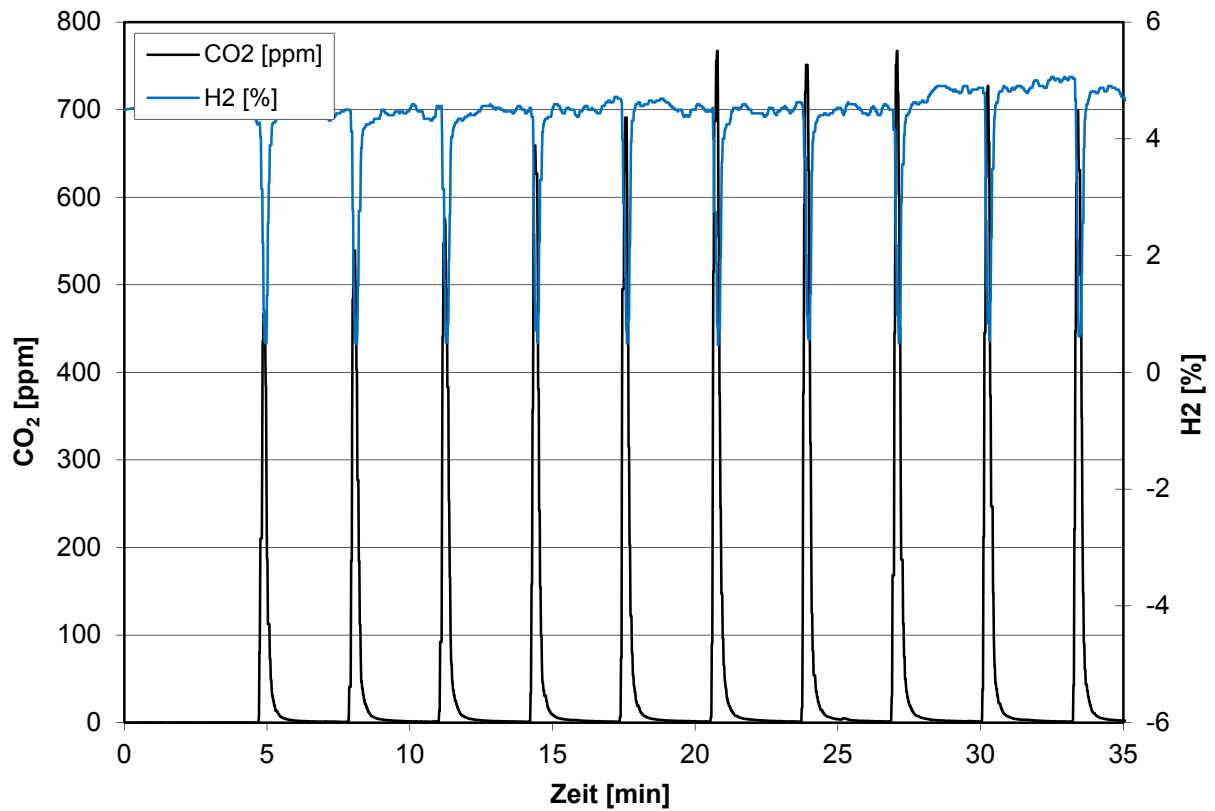


Abbildung 20: Analyse von Anodengas für 10 s Starvation-Zeit bei $\lambda = 0.7$

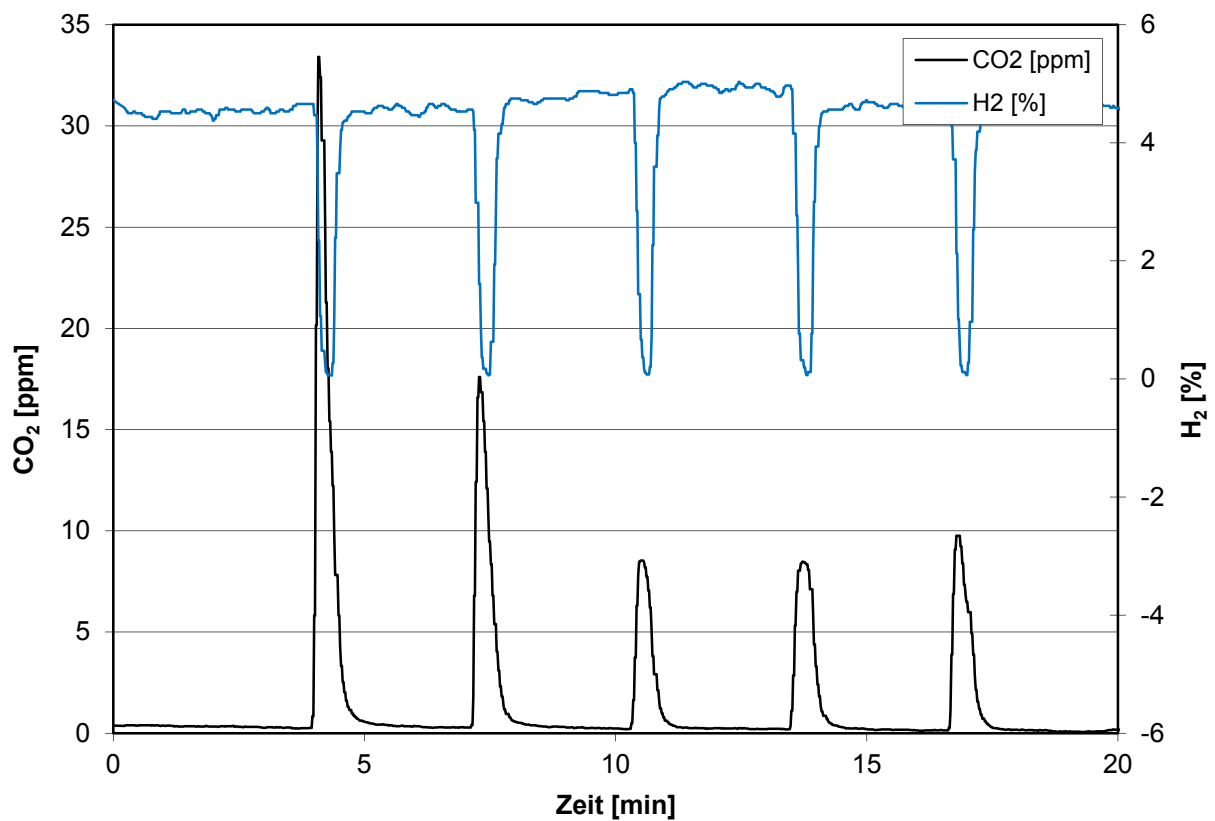


Abbildung 21: Analyse von Anodengas für 20 s Starvation-Zeit bei $\lambda = 0.9$

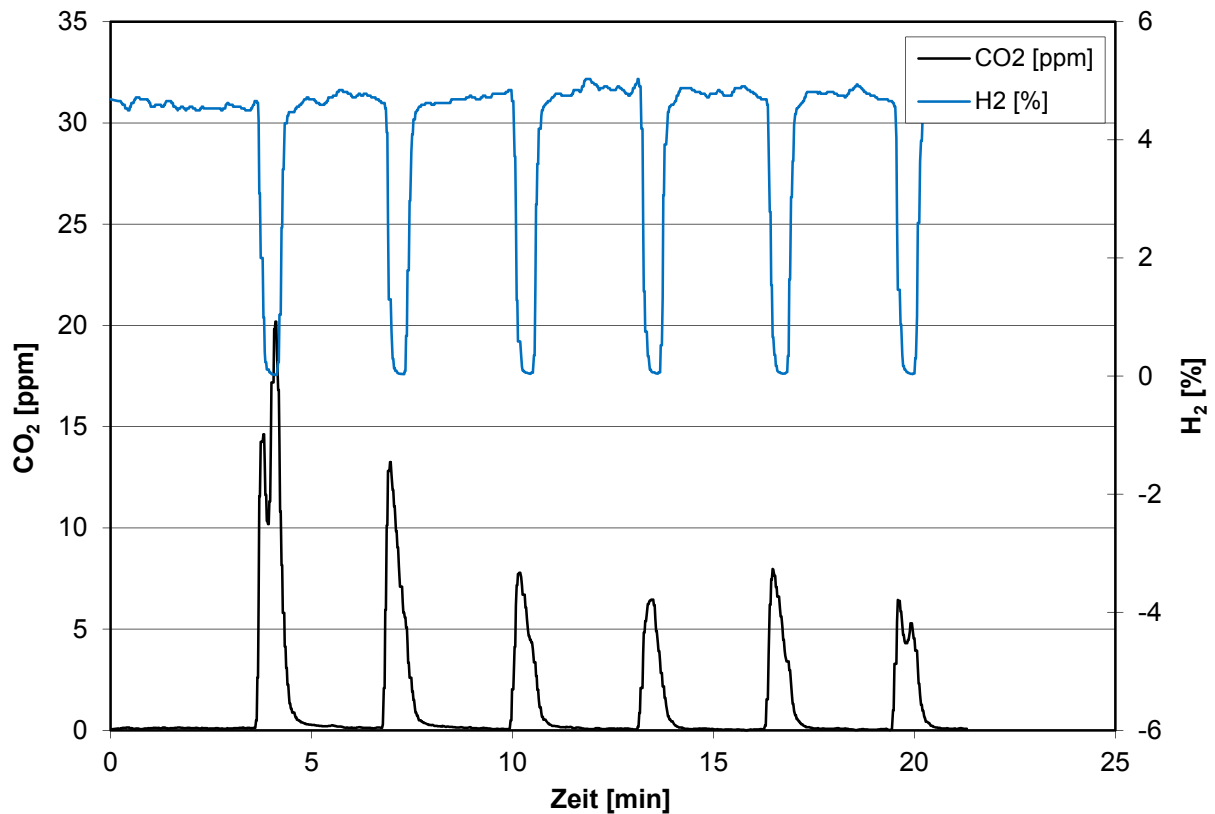


Abbildung 22: Analyse von Anodengas für 30 s Starvation-Zeit bei $\lambda = 0.9$

Die Vorversuche haben also gezeigt, dass der Wasserstoff komplett verbraucht wird. Es tritt Kohlenstoffkorrosion auf, wodurch in weiterer Folge CO₂ produziert wird. Je weniger Wasserstoff während der Starvation-Zeit zur Verfügung steht, umso stärker ist die Kohlenstoffkorrosion und demzufolge die CO₂-Entwicklung. Je niedriger also die Anodenstöchiometrie λ , umso höher die CO₂-Produktion. Sämtliche folgenden Versuchsreihen wurden mit dem Wert $\lambda = 0.9$ durchgeführt.

5.2. Versuchsreihe 1

Ziel der folgenden Versuchsreihen ist es, den Einfluss der Betriebsparameter Zelltemperatur, Gasbefeuchtung und Stromdichte auf die Degradation der Membran-Elektroden-Einheit infolge von Wasserstoffunterversorgung zu untersuchen.

Versuchsreihe 1 wurde an einer nicht-segmentierten Zelle mit 65°C Zelltemperatur, 40 % relativer Befeuchtung, 200 mA/cm² Erholungsstromdichte (Dauer 3 min) sowie 333 mA/cm² Starvation-Stromdichte (Dauer 10 s) durchgeführt (vgl. Tabelle 1). Diese Versuchsparameter entsprechen einer niedrigen Zelltemperatur, einer niedrigen Befeuchtung sowie einer niedrigen Stromdichte. Aufgrund der niedrigen Zelltemperatur und der dadurch bedingten langsamen Degradation der Brennstoffzelle wurden bei dieser Versuchsreihe 1700 Starvation-Zyklen erreicht.

Wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, wurde bei dieser wie auch den nachfolgenden Messreihen bei den Starvation-Intervallen der Gasfluss konstant gehalten und die Stromdichte pulsförmig erhöht. Der Gasfluss während des Starvation-Intervalls entsprach dem des Erholungsintervalls mit 59 ml/min H₂ + 350 ml/min N₂ an der Anode sowie 279 ml/min Luft an der Kathode. Durch diese konstante Gasversorgung ergab sich während des Starvation-Intervalls mit der Stromdichte 333 mA/cm² (anstatt einer Stromdichte von 200 mA/cm² während des Erholungsintervalls) anodenseitig eine Wasserstoffunterversorgung mit Anodenstöchiometrie $\lambda = 0.9$.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 23 bis Abbildung 31 zu sehen.

In Abbildung 23 ist die Analyse des Anodenabgases während Fuel Starvation-Zyklus 450 bis Fuel Starvation-Zyklus 500 dargestellt. Zu erkennen ist die unregelmäßige, leichte CO₂-Entwicklung zwischen 50 bis 100 ppm, die typisch ist für den gesamten Messzyklus (1750 Fuel Starvation-Zyklen). Eine CO-Entwicklung konnte nicht nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass die Brennstoffzelle durch die moderate Degradation (aufgrund der niedrigen Zelltemperatur) nicht stark genug umpolte.

Die U-I-Kennlinien mit Kathodengas Luft in Abbildung 24 zeigen einen langsamen Abfall der Zellenspannung mit fortschreitender Anzahl an Starvation-Zyklen. Wie in Abbildung 5 dargelegt, treten im Stromdichtebereich oberhalb 800 mA/cm² Massentransportverluste auf.

Es ist bemerkenswert, dass diese Massentransportverluste am Ende der Messung (bei hohen Zyklenzahlen) ansteigen.

Die Leistungsdichte wurde mithilfe der Definition der elektrischen Leistung $P = U * I$ aus der Zellenspannung und der zugehörigen Stromdichte (Abbildung 24) ermittelt. Die Leistungsdichte mit Kathodengas Luft in Abbildung 25 zeigt daher wie bereits die U-I-Kennlinie in Abbildung 24 einen langsamen Abfall mit fortschreitender Anzahl an Starvation-Zyklen. Ab etwa 750 Zyklen fällt ein Einbrechen der Leistungsdichte bei hohen Stromdichten auf.

In Abbildung 27 ist die Leistungsdichte in Abhängigkeit der Stromdichte bei Betrieb der Zelle mit Kathodengas Sauerstoff dargestellt. Wie bereits bei der Zellenspannung (Abbildung 26) ist auch hier eine Verringerung nach Anwendung von 1700 Starvation-Zyklen zu erkennen.

Abbildung 28 stellt die Nyquist-Plots der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie für die Stromdichten von (a) 50, (b) 100 und (c) 200 mA/cm² dar. Diese wurden zur Bestimmung der Membranwiderstände (entspricht dem Hochfrequenzwiderstand, HFR) durchgeführt, welche jeweils am linken Ast der Halbkreise abgelesen werden können. Es ist zu sehen, dass die Membranwiderstände (für die einzelnen Stromdichten) vor und nach Anwendung der 1700 Fuel Starvation-Zyklen gleich sind. Bei 50 mA/cm² Stromdichte beträgt der Membranwiderstand zu Beginn der Fuel Starvation 11.9 mΩ, am Ende der Fuel Starvation 13.1 mΩ. Bei einer Stromdichte von 100 mA/cm² ergibt sich 8.7 mΩ am Beginn sowie 9.6 mΩ am Ende und bei 200 mA/cm² 7.8 mΩ am Beginn und 8.3 mΩ am Ende.

Abbildung 29 zeigt den Wasserstoffdiffusionsstrom in Abhängigkeit der angewandten Fuel Starvation-Zyklen. Der Diffusionsstrom wird gegen Ende der Messung abgelesen, also sobald das Messsignal stabil ist. Bei dieser Versuchsreihe mit niedriger Zellentemperatur, niedriger Gasbefeuchtung und niedriger Stromdichte fällt auf, dass der Wasserstoffdiffusionsstrom durch die Membran in Abhängigkeit der Fuel Starvation-Zyklen langsam steigt. Zu Beginn der Versuchsreihe 1 (bei 0 Zyklen) beträgt der Diffusionsstrom 1.7 mA/cm², nach 1700 Zyklen 5.7 mA/cm². Es ist wahrscheinlich, dass die Membran bei einem Diffusionsstrom von 5.7 mA/cm² bereits kleine Pinholes aufweist.

Die Strom-Spannungskurve der Zyklischen Voltammetrie ist in Abbildung 30 dargestellt. Man sieht, dass der Wasserstoff-Adsorptionspeak (bei 150 mV in anodischer Richtung) bei dieser Versuchsreihe in Abhängigkeit der Fuel Starvation-Zyklen nur langsam fällt.

Abbildung 31 zeigt, dass die aktive Platin-Oberfläche der Kathode, die aus dem Zyklovoltammogramm (wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben) ermittelt wurde, ebenfalls nur langsam abfällt.

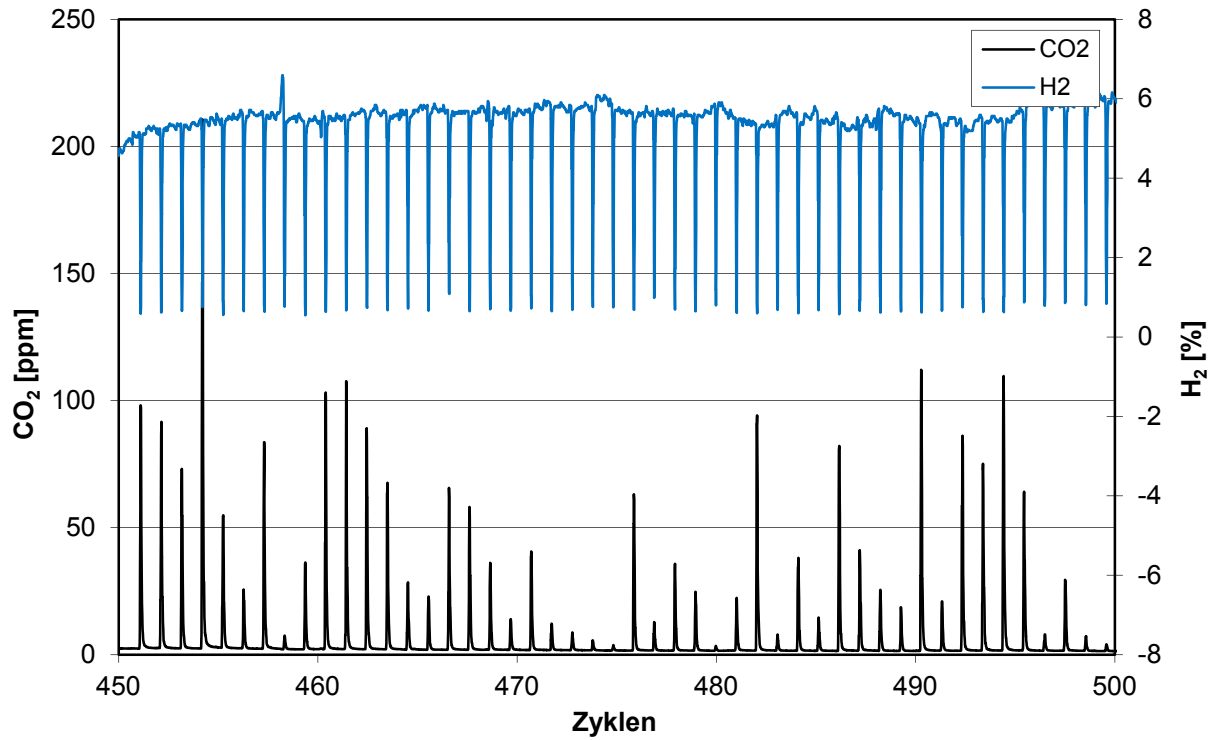


Abbildung 23: Versuchsreihe 1: Analyse des Anodenabgases bei Wasserstoffunterversorgung. Dargestellt ist der CO₂-Gehalt und der H₂-Gehalt bei pulsformiger Erhöhung der Stromdichte (siehe Abbildung 12).

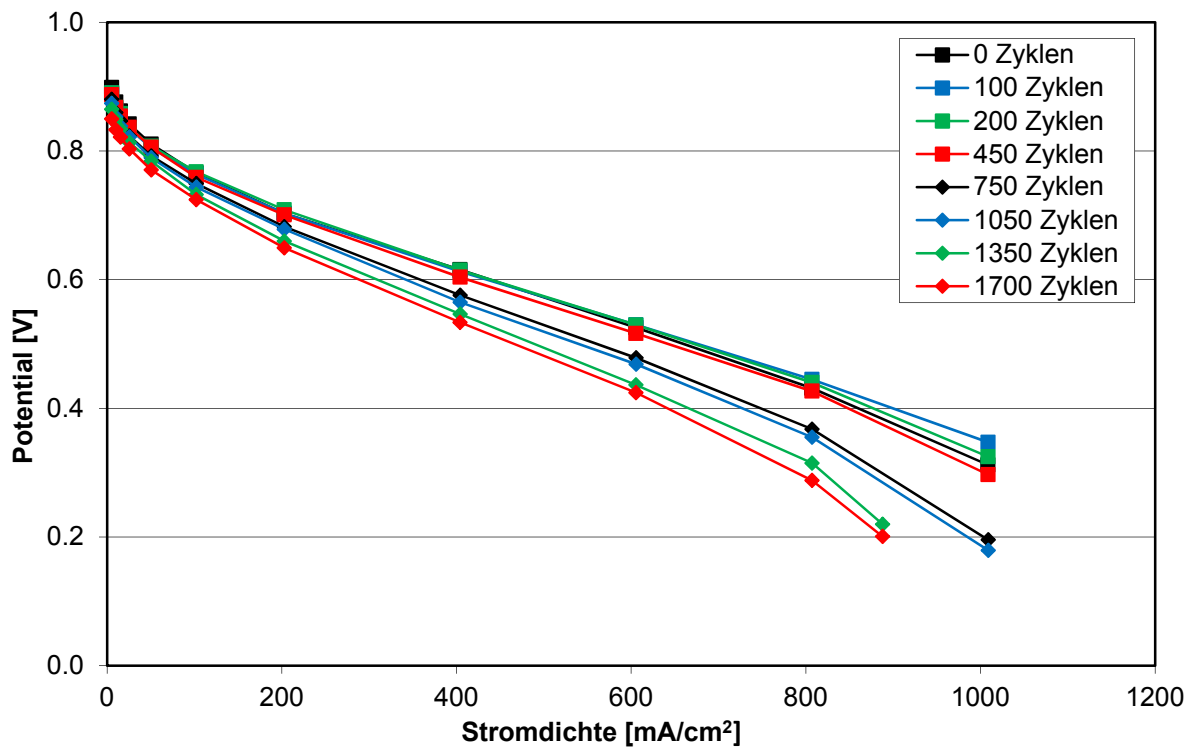


Abbildung 24: Versuchsreihe 1: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft

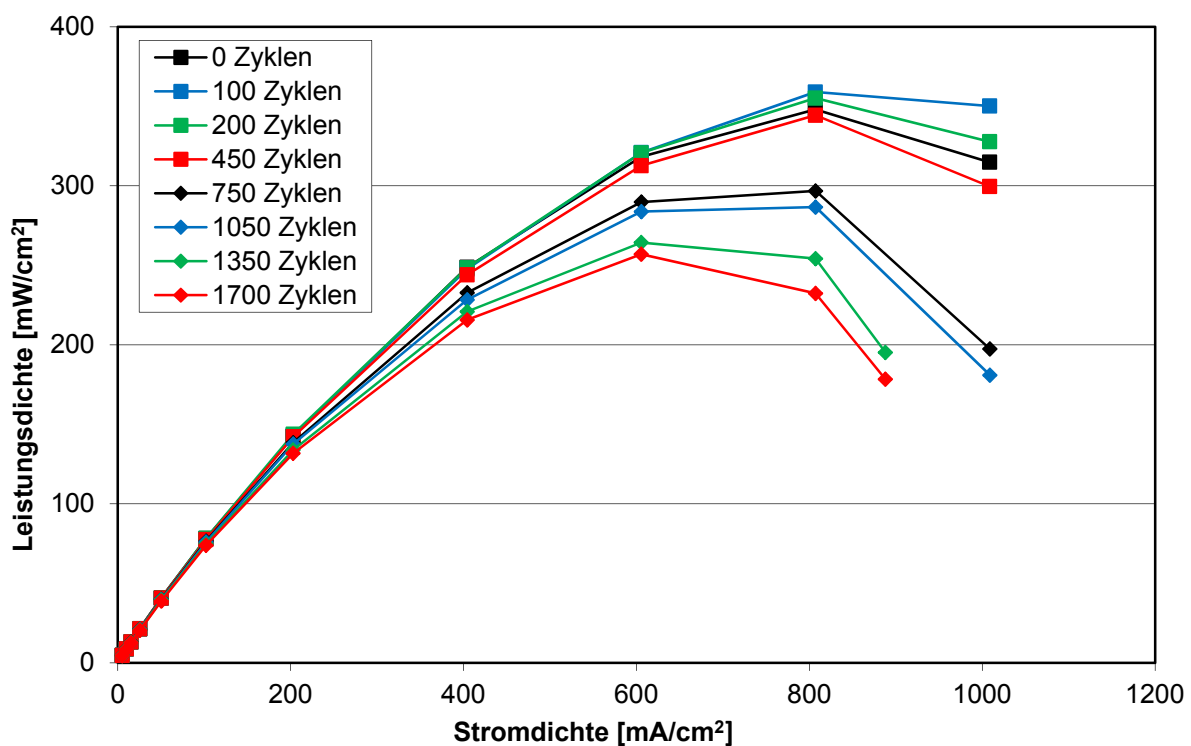


Abbildung 25: Versuchsreihe 1: Leistungsdichte mit Kathodengas Luft

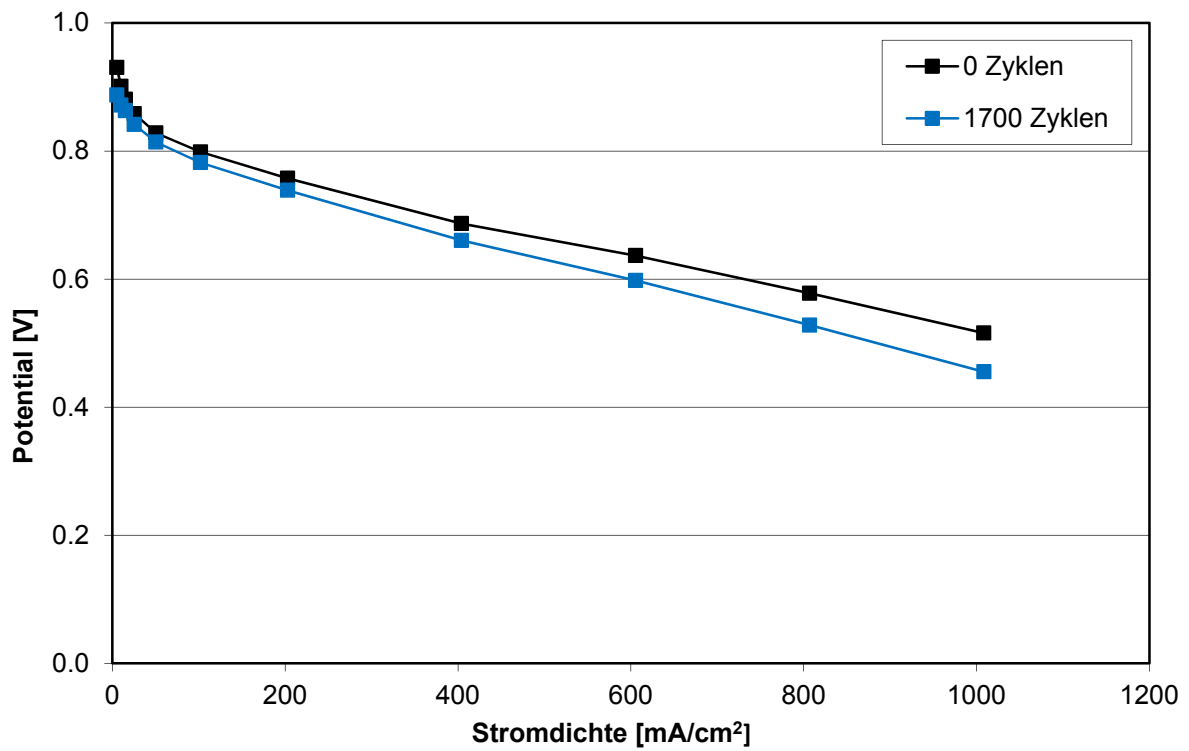


Abbildung 26: Versuchsreihe 1: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Sauerstoff

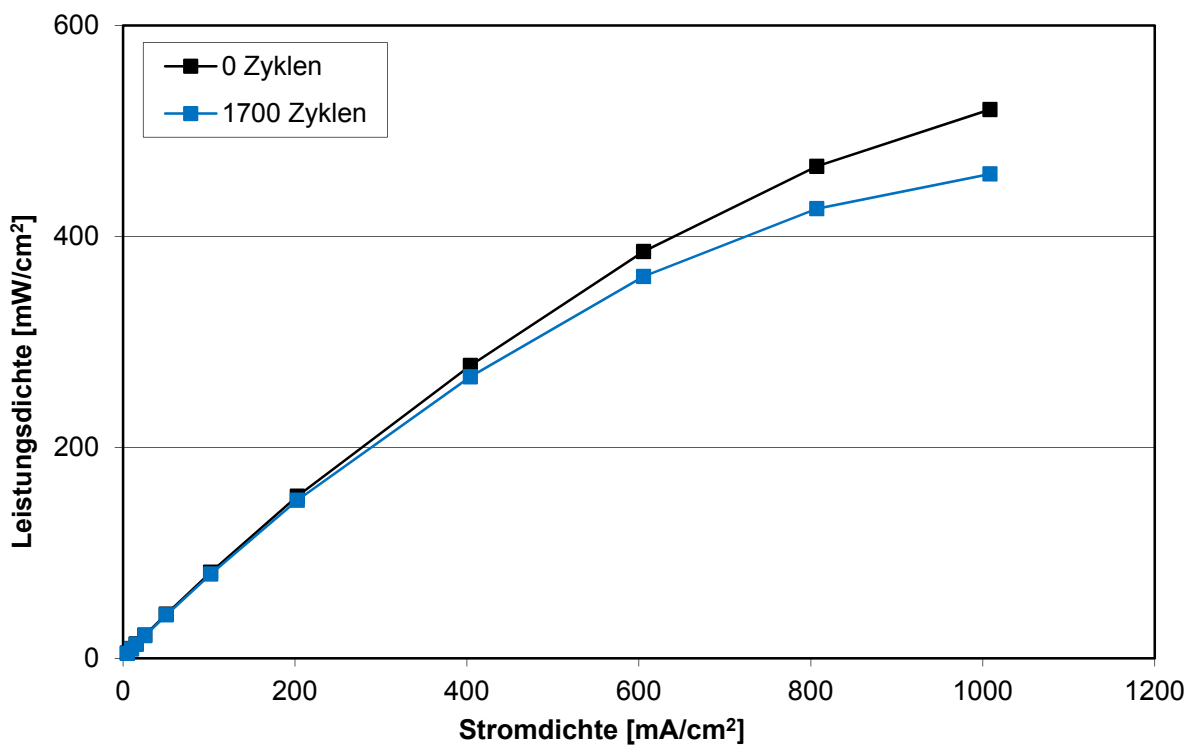


Abbildung 27: Versuchsreihe 1: Leistungsdichte mit Kathodengas Sauerstoff

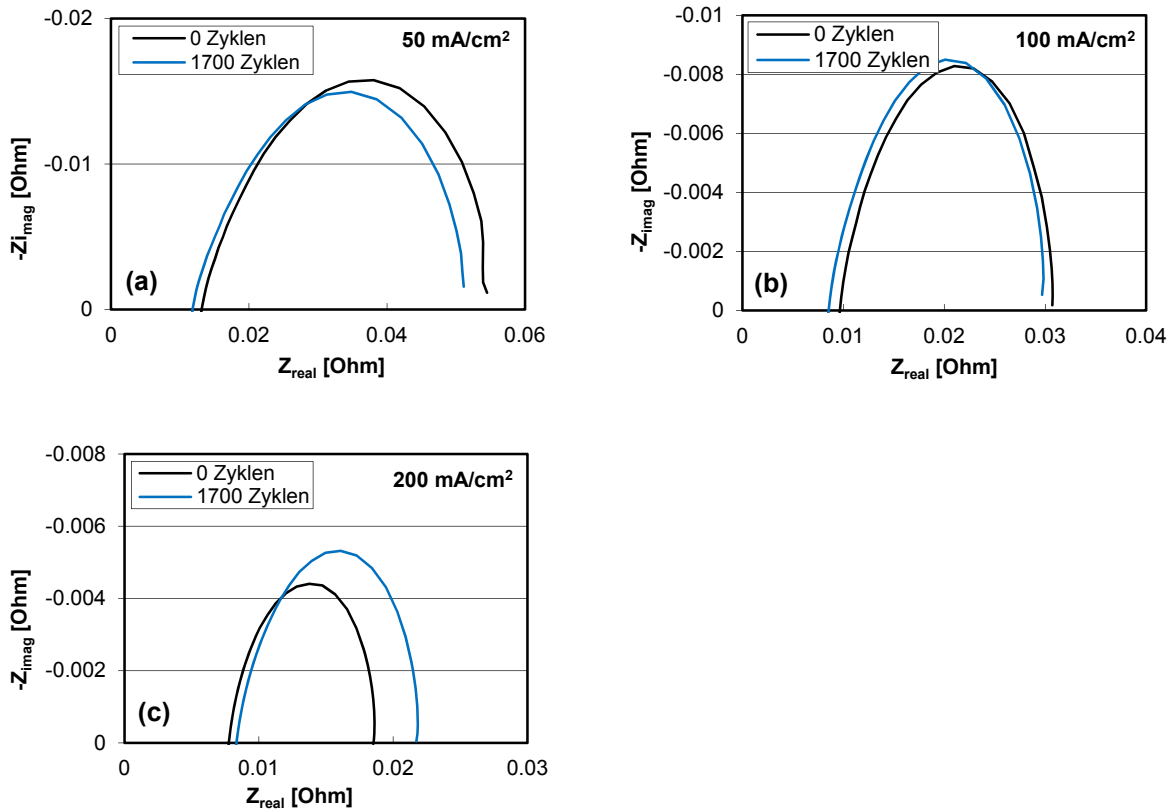


Abbildung 28: Versuchsreihe 1: Elektrochemische Impedanzspektroskopie bei (a) Stromdichte 50 mA/cm^2 (b) 100 mA/cm^2 (c) 200 mA/cm^2

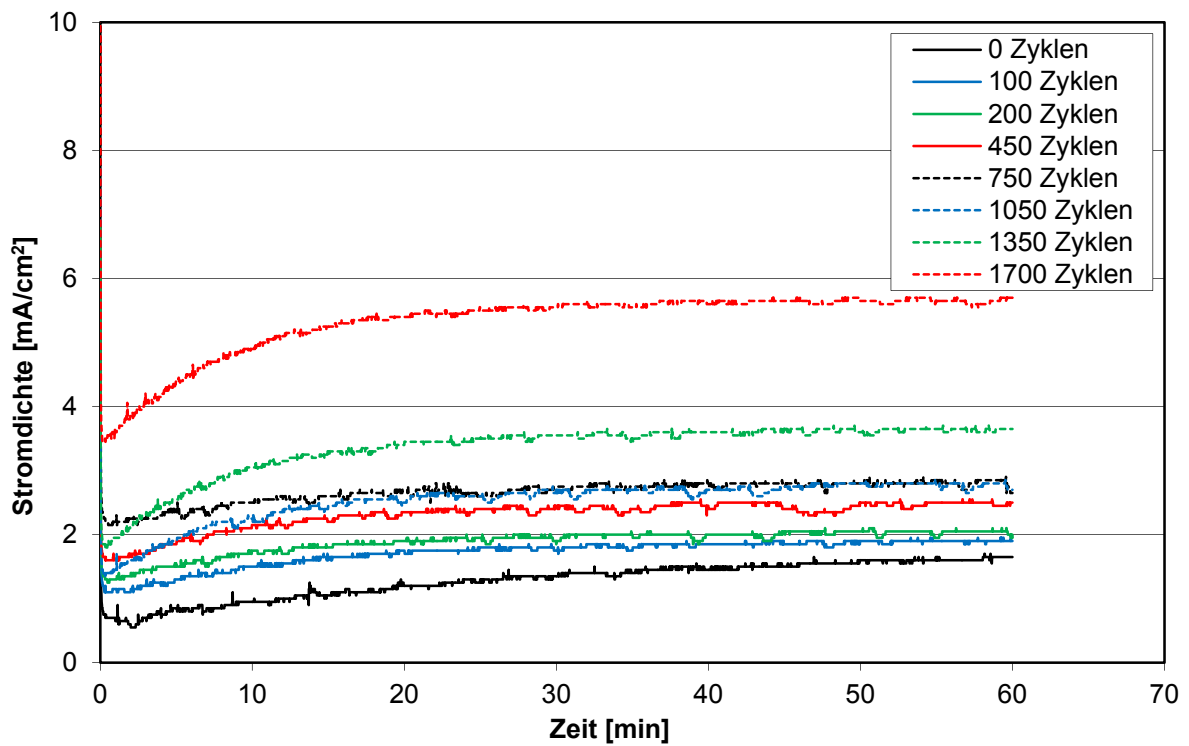


Abbildung 29: Versuchsreihe 1: Diffusionsstrommessung

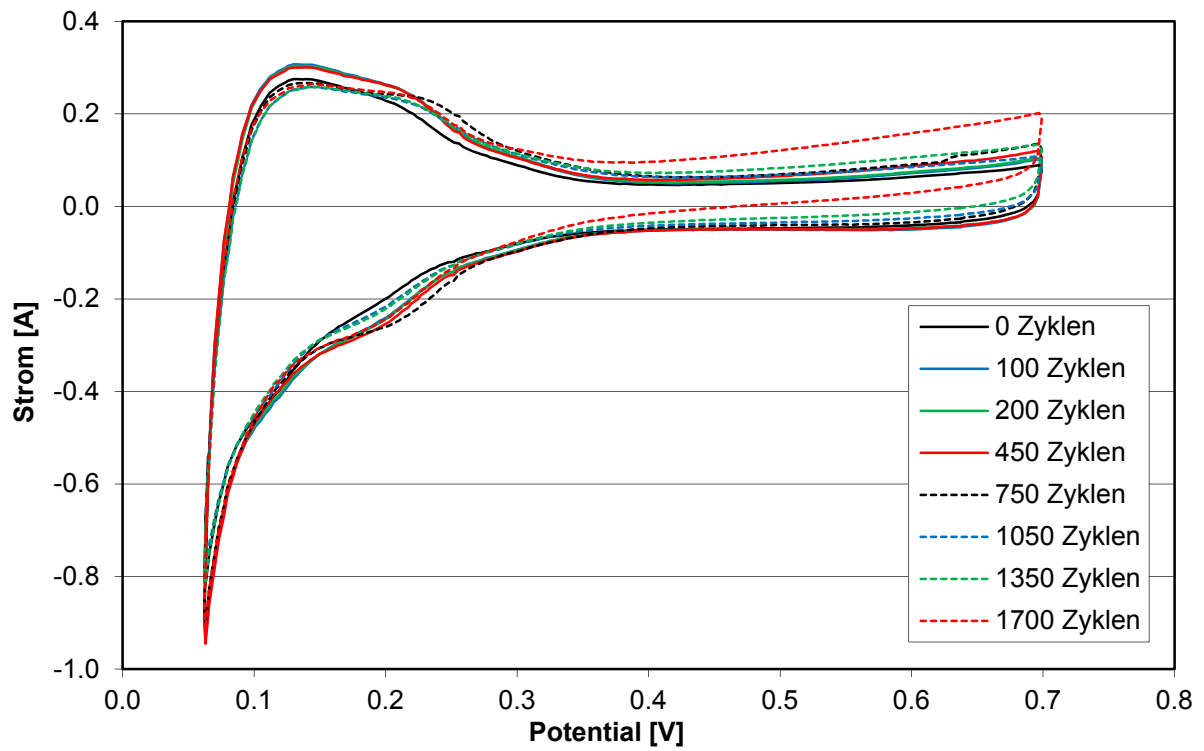


Abbildung 30: Versuchsreihe 1: Zyklische Voltammetrie

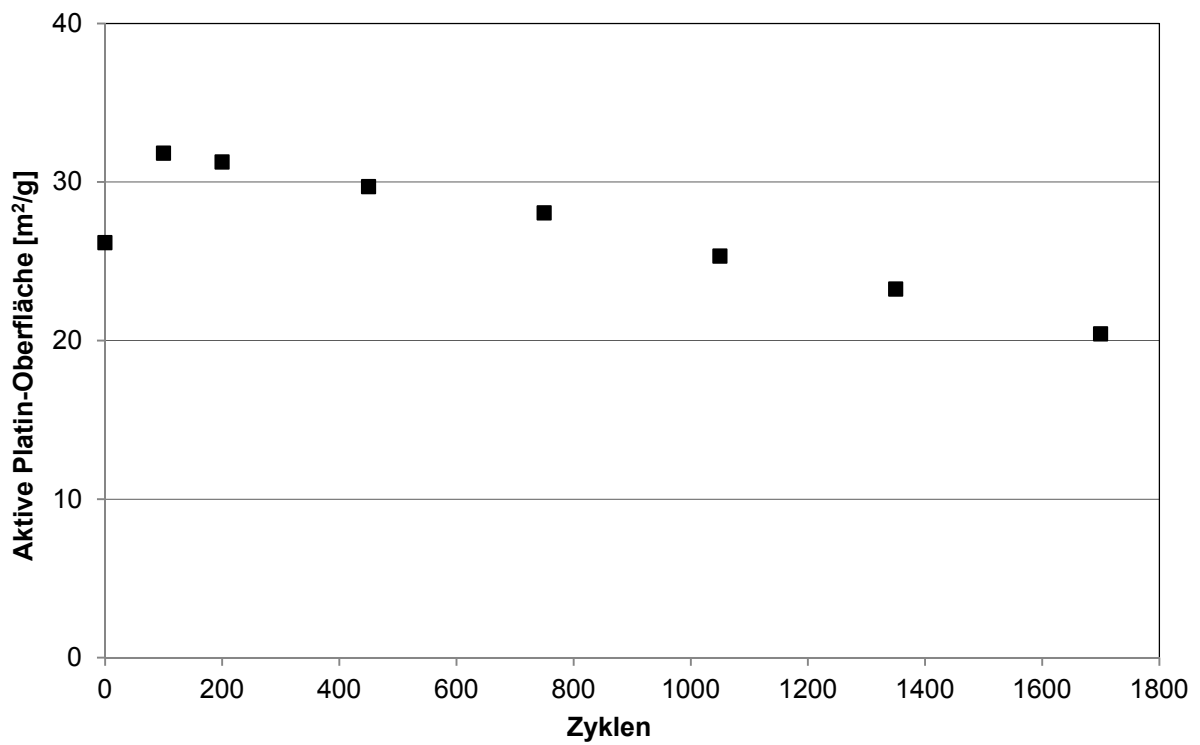


Abbildung 31: Versuchsreihe 1: Aktive Platin-Oberfläche in Abhängigkeit der Fuel Starvation-Zyklen

5.3. Versuchsreihe 2

Bei dieser Versuchsreihe wurde im Vergleich zu Versuchsreihe 1 die relative Befeuchtung und die Stromdichte verdoppelt, während die Zelltemperatur gleich blieb. Dies entspricht einer Messung bei niedriger Zelltemperatur, hoher Befeuchtung sowie hoher Stromdichte. Versuchsreihe 2 wurde an einer nicht-segmentierten Zelle mit 65°C Zelltemperatur, 80 % relativer Befeuchtung, 400 mA/cm² Erholungsstromdichte sowie 666 mA/cm² Starvation-Stromdichte durchgeführt (vgl. Tabelle 1).

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 32 bis Abbildung 40 zusammengefasst.

Die niedrige Zelltemperatur bedingt eine langsame Degradation der Brennstoffzelle, dadurch wurden bei dieser Versuchsreihe 1750 Starvation-Zyklen erreicht.

Wie in Abbildung 32 dargestellt, trat während der Fuel Starvation leichte CO₂-Entwicklung von etwa 100 ppm auf, CO konnte nicht nachgewiesen werden. Die U-I-Kennlinien mit Kathodengas Luft und Sauerstoff (Abbildung 33 und Abbildung 35) zeigen, dass die Zellenspannung mit zunehmender Anzahl an Starvation-Zyklen langsam abfällt. Gleiches gilt für die Leistungsdichte (Abbildung 34 und Abbildung 36). Die EIS-Messungen bei verschiedenen Stromdichten (Abbildung 37) ergaben, dass sich der Hochfrequenz-Membranwiderstand wie bereits in Versuchsreihe 1 nicht änderte. Der Wasserstoffdiffusionsstrom (Abbildung 38) hingegen ändert sich während der gesamten Fuel Starvation nur geringfügig, während er bei Versuchsreihe 1 leicht stieg. Die Zyklische Voltammetrie (Abbildung 39) zeigt, dass der Wasserstoff-Adsorptionspeak mit zunehmender Zyklenzahl allmählich kleiner wurde, somit sank auch die aktive Platin-Oberfläche (Abbildung 40) allmählich.

Die Charakteristik des Wasserstoffdiffusionsstroms in Versuchsreihe 2 hat gezeigt, dass die Zelle im Laufe der Fuel Starvation also keine Pinholes entwickelte (im Gegensatz zu Versuchsreihe 1), sondern nur durch die Abnahme der aktiven Katalysator-Oberfläche degradierte.

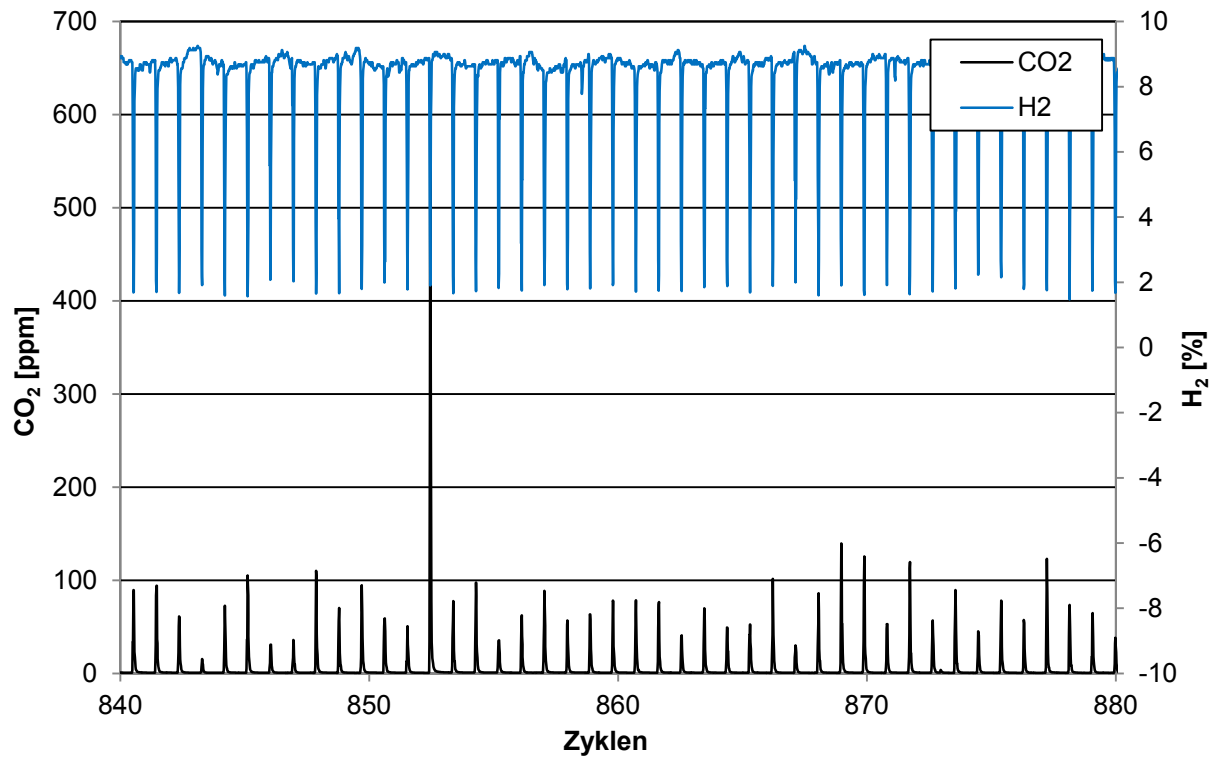


Abbildung 32: Versuchsreihe 2: Analyse des Anodenabgases bei Wasserstoffunterversorgung. Dargestellt ist der CO₂-Gehalt und der H₂-Gehalt bei pulsformiger Erhöhung der Stromdichte (siehe Abbildung 12).

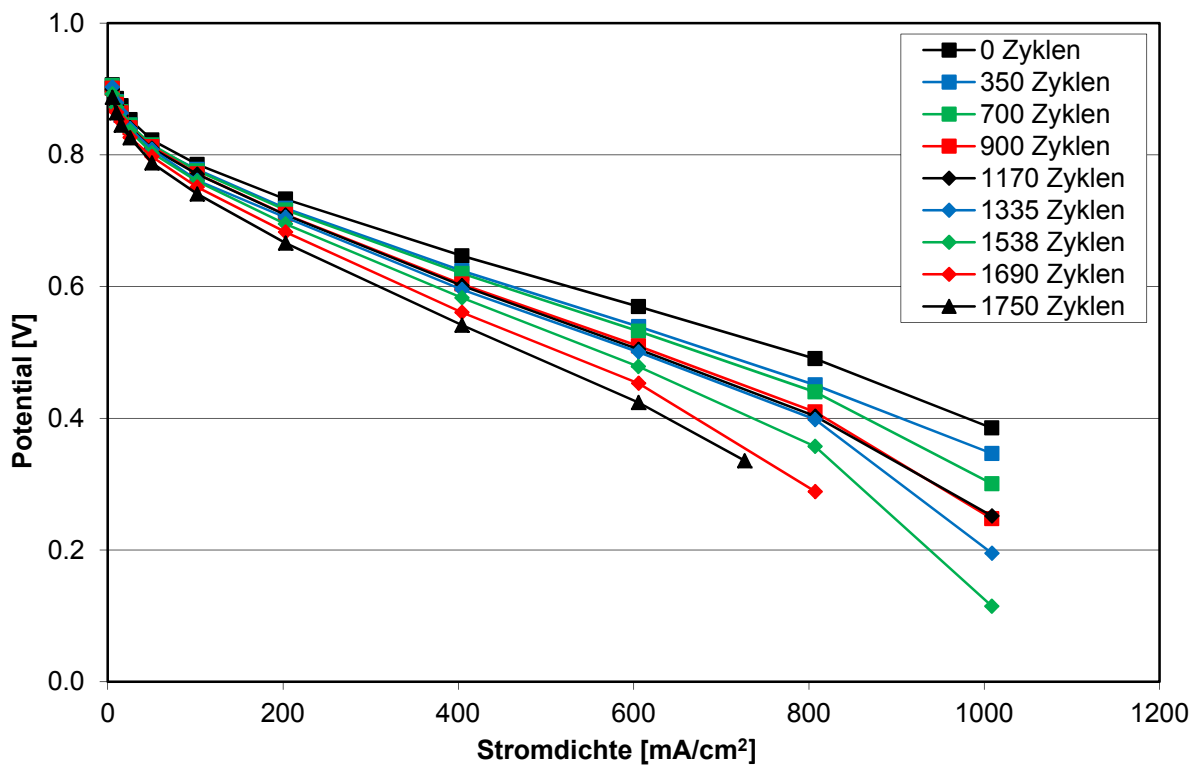


Abbildung 33: Versuchsreihe 2: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft

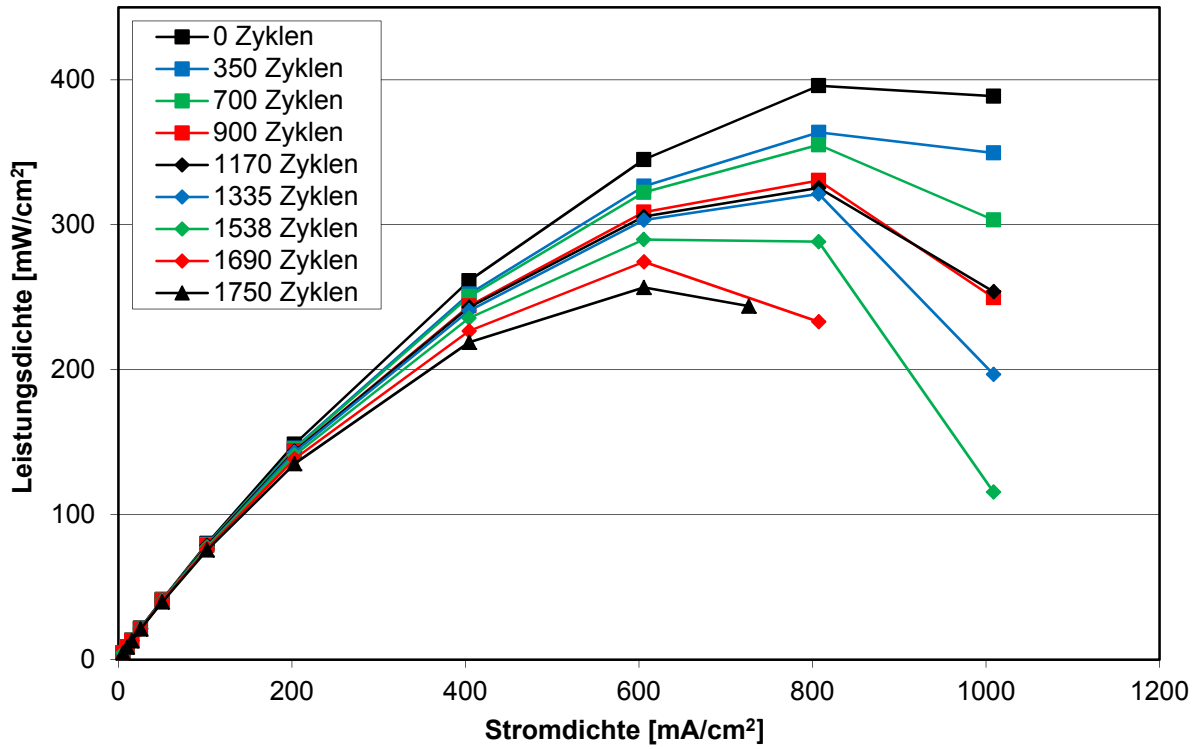


Abbildung 34: Versuchsreihe 2: Leistungsdichte mit Kathodengas Luft

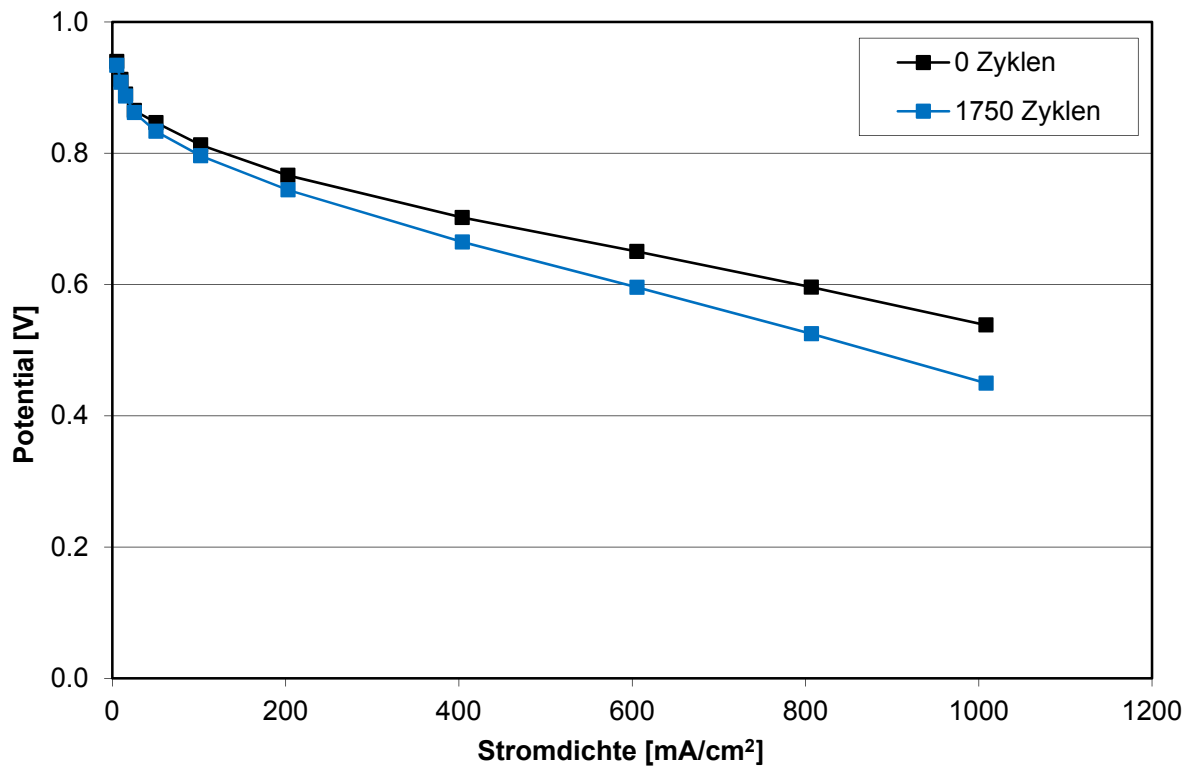


Abbildung 35: Versuchsreihe 2: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Sauerstoff

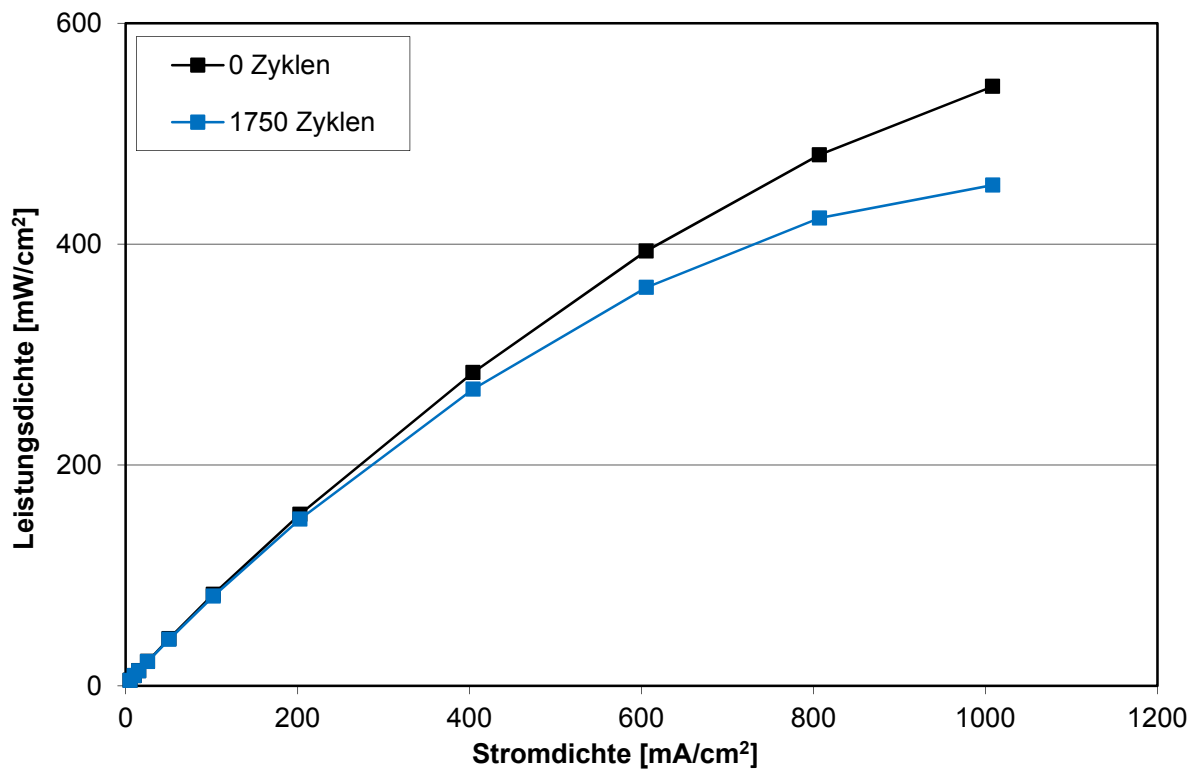


Abbildung 36: Versuchsreihe 2: Leistungsdichte mit Kathodengas Sauerstoff

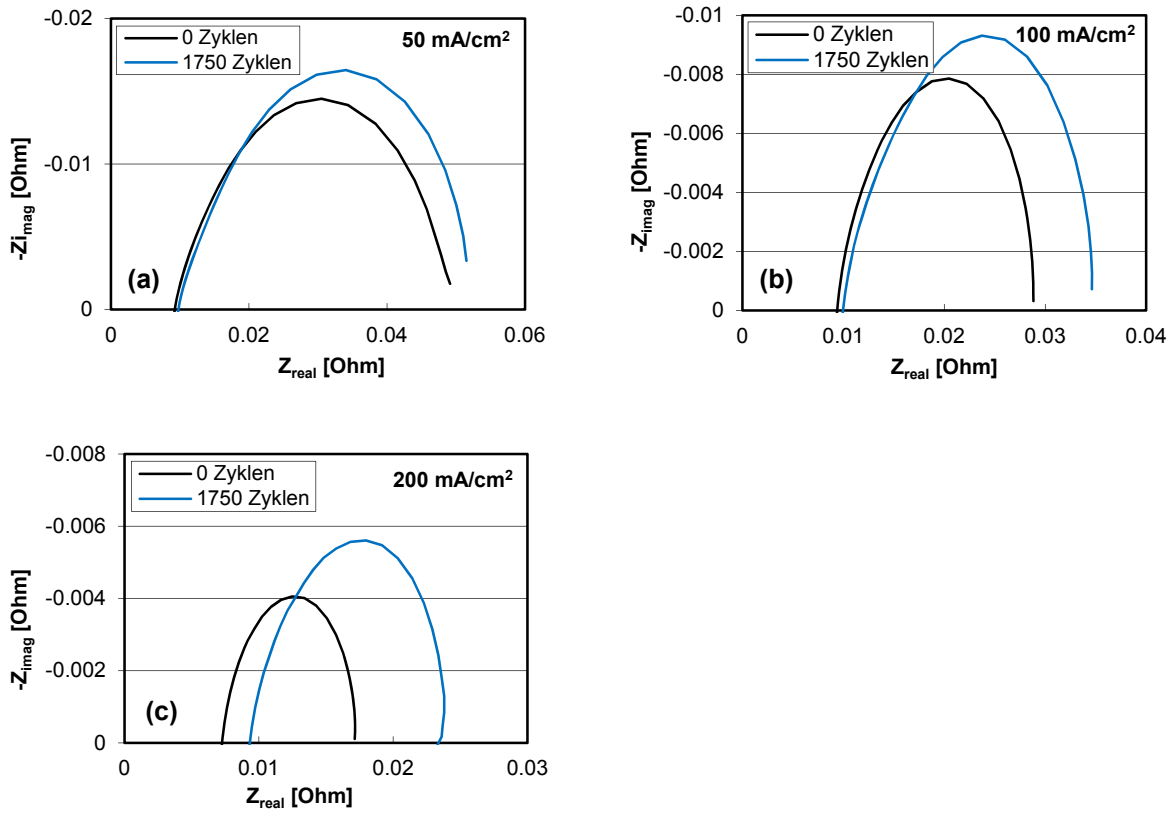


Abbildung 37: Versuchsreihe 2: Elektrochemische Impedanzspektroskopie bei (a) Stromdichte 50 mA/cm² (b) 100 mA/cm² (c) 200 mA/cm²

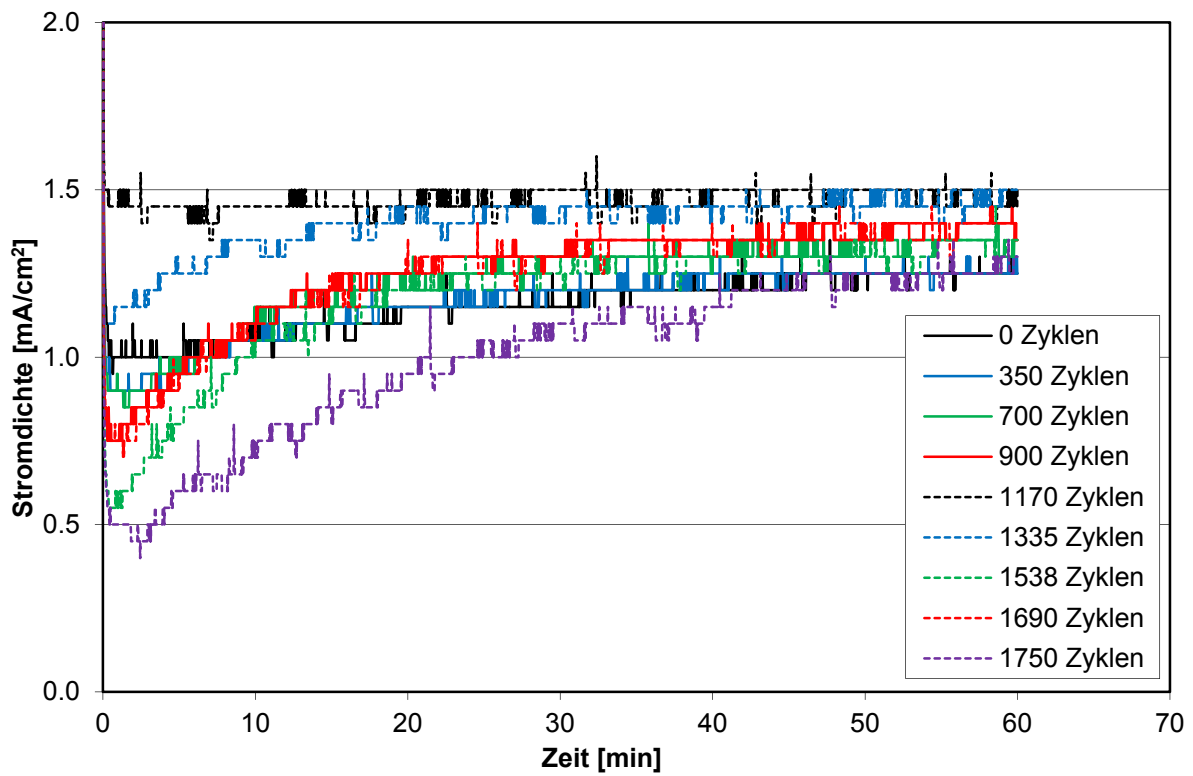


Abbildung 38: Versuchsreihe 2: Diffusionsstrommessung

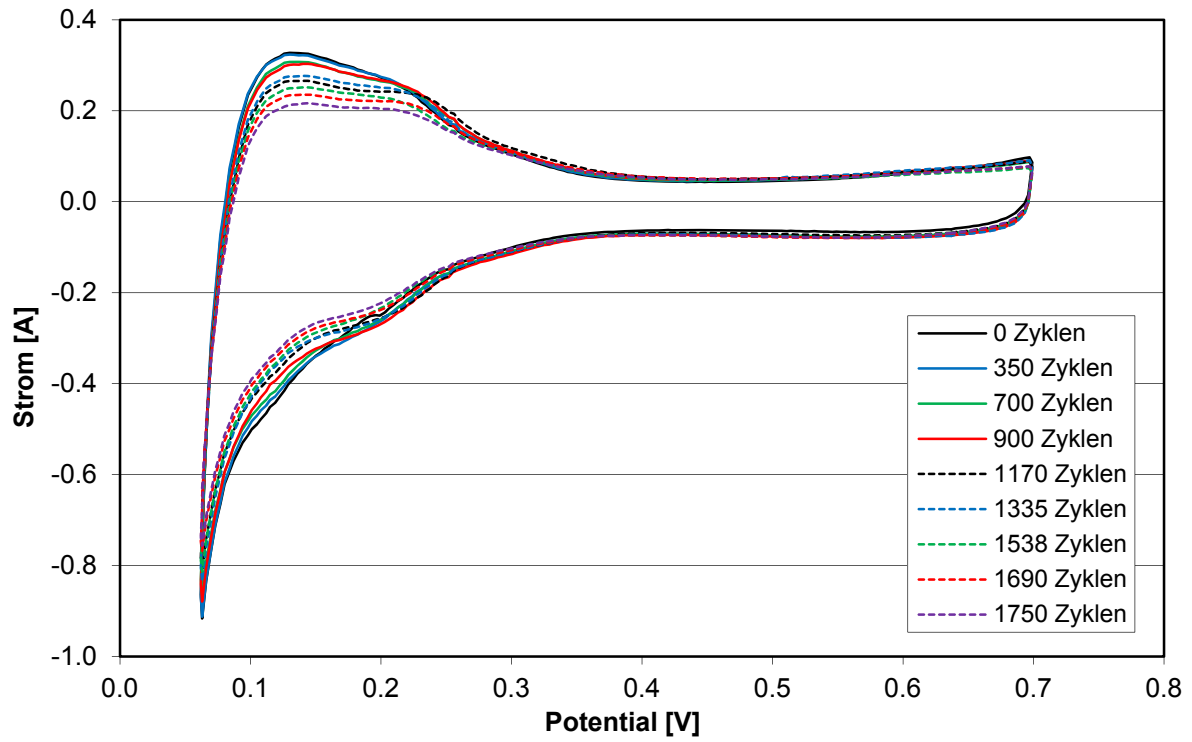


Abbildung 39: Versuchsreihe 2: Zyklische Voltammetrie

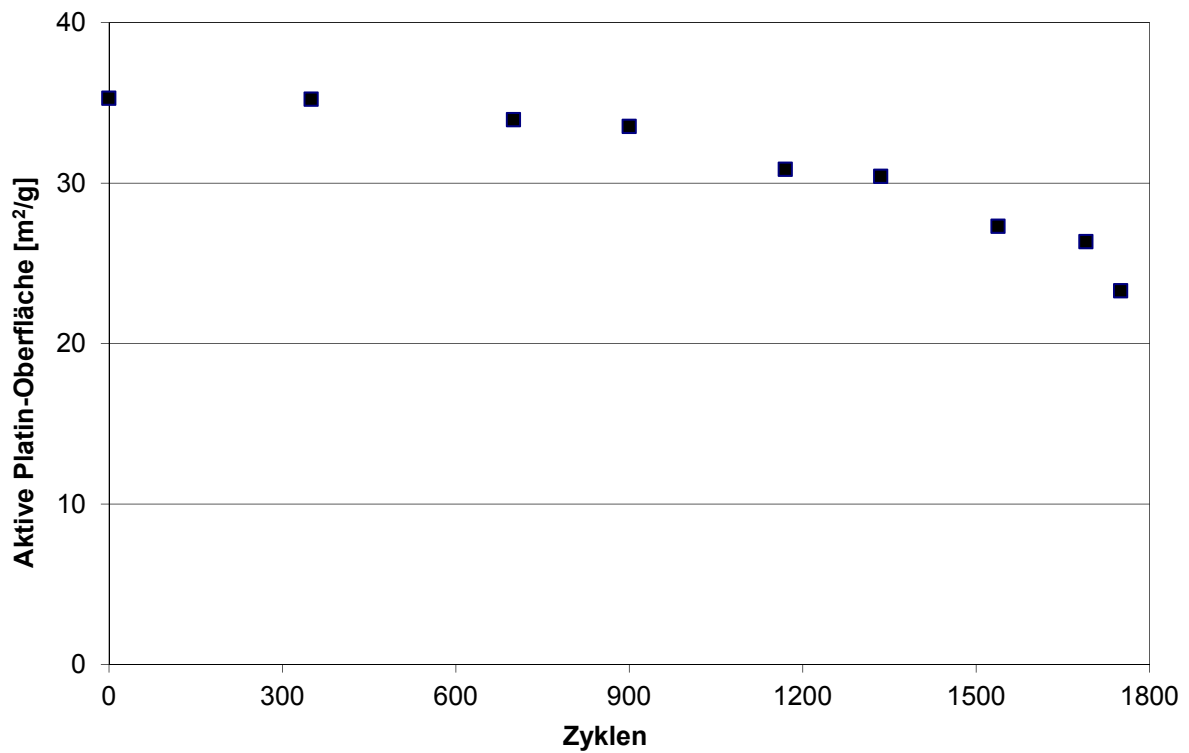


Abbildung 40: Versuchsreihe 2: Aktive Platin-Oberfläche in Abhängigkeit der Fuel Starvation-Zyklen

5.4. Versuchsreihe 3

Der wesentliche Unterschied dieser Versuchsreihe zu Versuchsreihe 1 und 2 ist die erhöhte Zelltemperatur. Somit entspricht Versuchsreihe 3 einer Messung bei hoher Zelltemperatur, niedriger Befeuchtung sowie hoher Stromdichte. Es wurde mit 85°C Zelltemperatur, 40 % relativer Befeuchtung, 400 mA/cm² Erholungsstromdichte und 666 mA/cm² Starvation-Stromdichte gemessen (vgl. Tabelle 1).

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 42 bis Abbildung 49 dargestellt.

Wie in Abbildung 41 erkennbar, trat zu Beginn der Fuel Starvation eine etwas stärkere CO₂-Entwicklung von etwa 150 ppm auf, die dann jedoch schnell abfiel und bis zum Ende der Fuel Starvation (400 Zyklen) niedrig blieb. Der Spannungsverlauf während der Fuel Starvation ist in Abbildung 42 dargestellt. Zur Demonstration des Umpolens im Erholungsintervall sind hier im Gegensatz zu Versuchsreihe 1 und 2 alle Zyklen aufgetragen. Ab ca. 300 Zyklen ist die Spannung auch während der Erholungsintervalle negativ (und die Zelle somit umgepolt). Im Vergleich zu den Versuchsreihen 1 und 2 wird bei dieser Versuchsreihe also auch eine Umpolung während des Erholungsintervalls erreicht. Die U-I-Kennlinien mit Kathodengas Luft und Sauerstoff (Abbildung 43 und Abbildung 45) zeigen den Abfall der Zellenspannung mit steigender Zyklenzahl. Erkennbar ist, dass die Zellenspannung hier im Gegensatz zu den bisherigen Versuchsreihen (vgl. Abbildung 24 und Abbildung 33) bereits nach 400 Zyklen stark reduziert ist. Bemerkenswert ist ferner, dass die Zellenspannung bereits bei niedrigen Stromdichten abgesunken ist. Die Leistungsdichte (Abbildung 44 und Abbildung 46) sank nach 400 Starvation-Zyklen ebenfalls ab. Die EIS-Messungen bei verschiedenen Stromdichten (Abbildung 47) ergaben, dass sich der Hochfrequenz-Membranwiderstand nicht änderte. Der Wasserstoffdiffusionsstrom (Abbildung 48) war nach den 400 Starvation-Zyklen extrem hoch, was auf Pinhole-Bildung hindeutet. Aus diesem Grund wurde die Messung nach 400 Zyklen abgebrochen. Aufgrund des hohen Diffusionsstroms war weiters eine Messung der Zyklischen Voltammetrie nicht mehr möglich (Abbildung 49). Somit war eine Aussage über die aktive Platin-Oberfläche ebenfalls nicht mehr möglich. Die aktive Platin-Oberfläche betrug vor der Fuel-Starvation 31.9 m²/g.

Aufgrund der hohen Zelltemperatur bei gleichzeitig niedriger Befeuchtung entwickelte die Membran sehr schnell Pinholes. Dadurch wurden bei Versuchsreihe 3 nur 400 Starvation-Zyklen erreicht, also wesentlich weniger als bei Versuchsreihe 1 und 2.

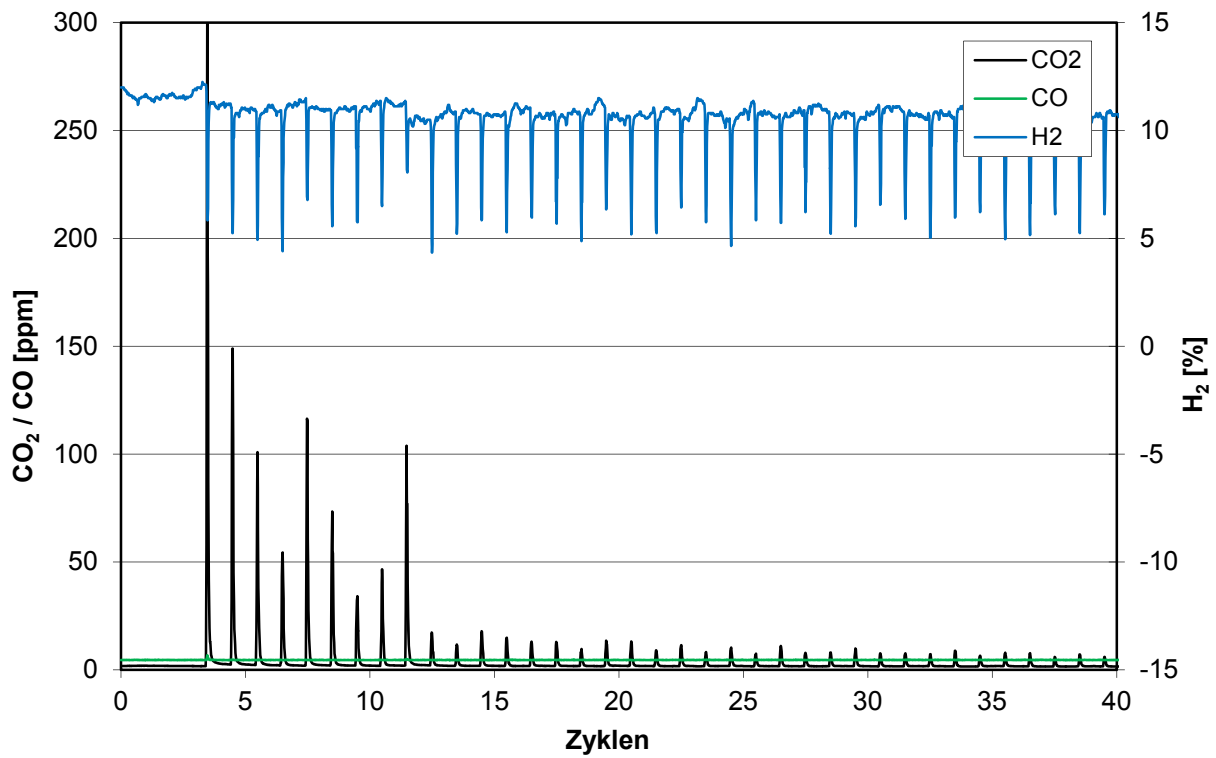


Abbildung 41: Versuchsreihe 3: Analyse des Anodenabgases bei Wasserstoffunterversorgung. Dargestellt ist der CO₂-Gehalt und der H₂-Gehalt bei pulsformiger Erhöhung der Stromdichte (siehe Abbildung 12).

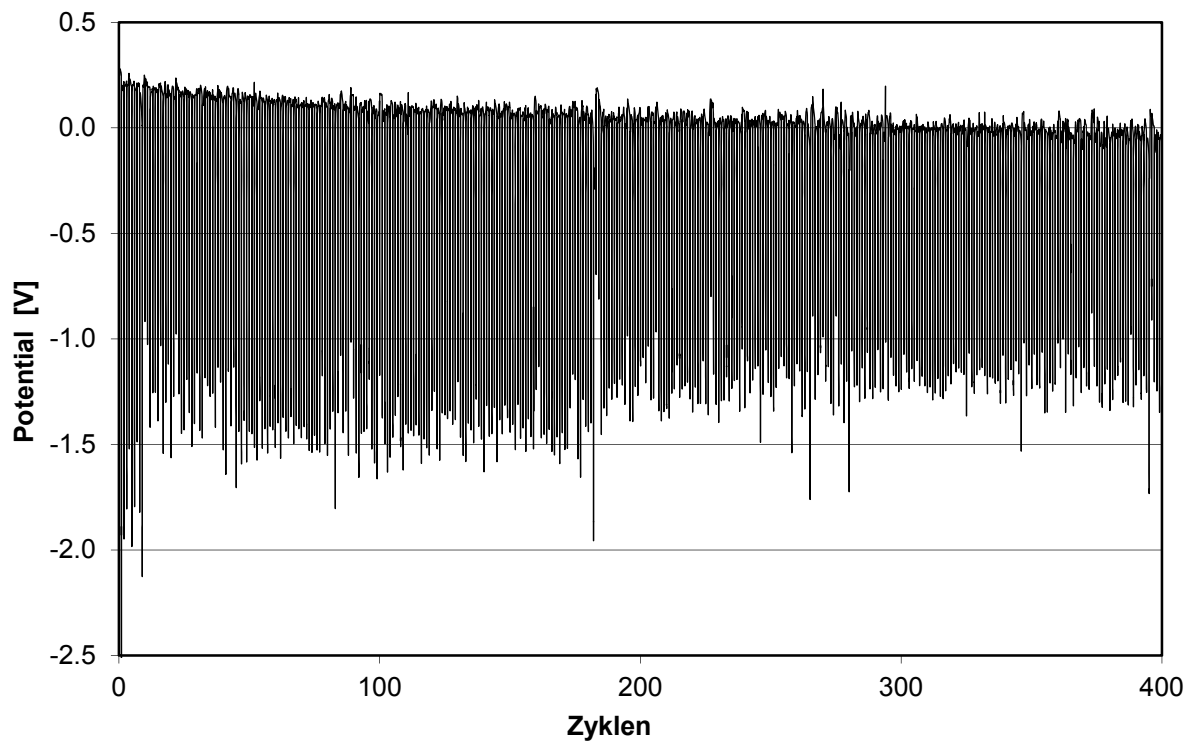


Abbildung 42: Versuchsreihe 3: Spannungsverlauf während der Wasserstoffunterversorgung

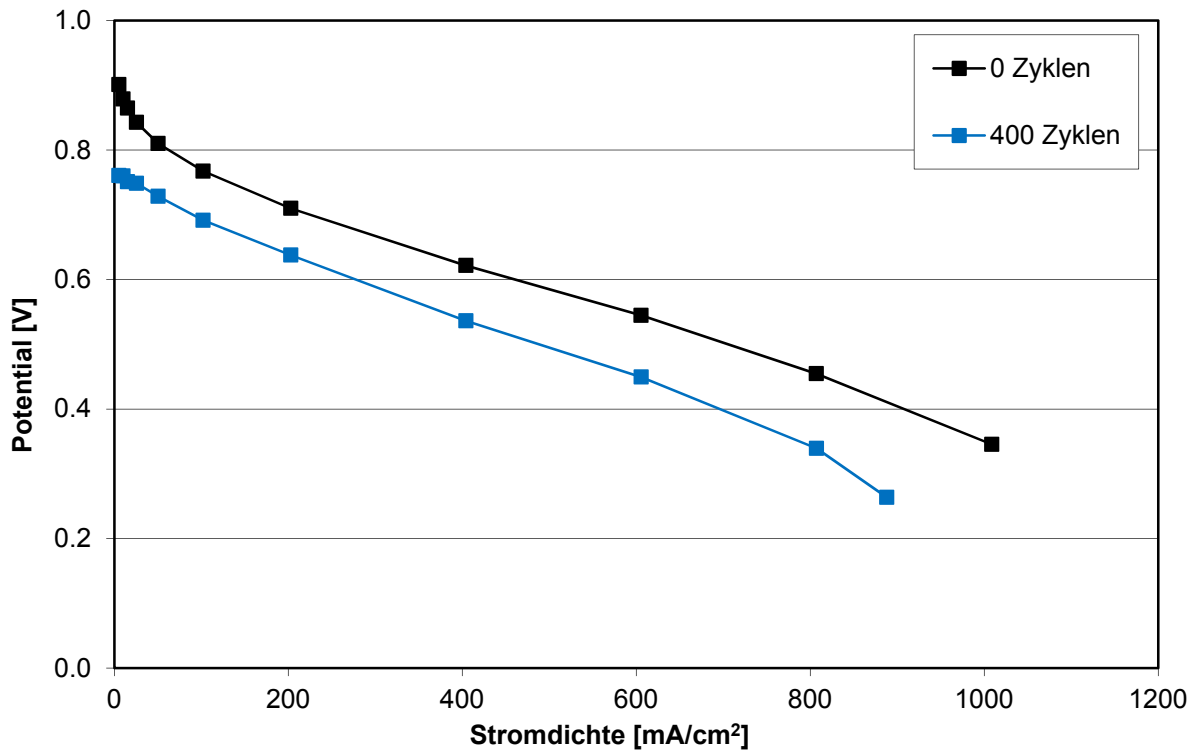


Abbildung 43: Versuchsreihe 3: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft

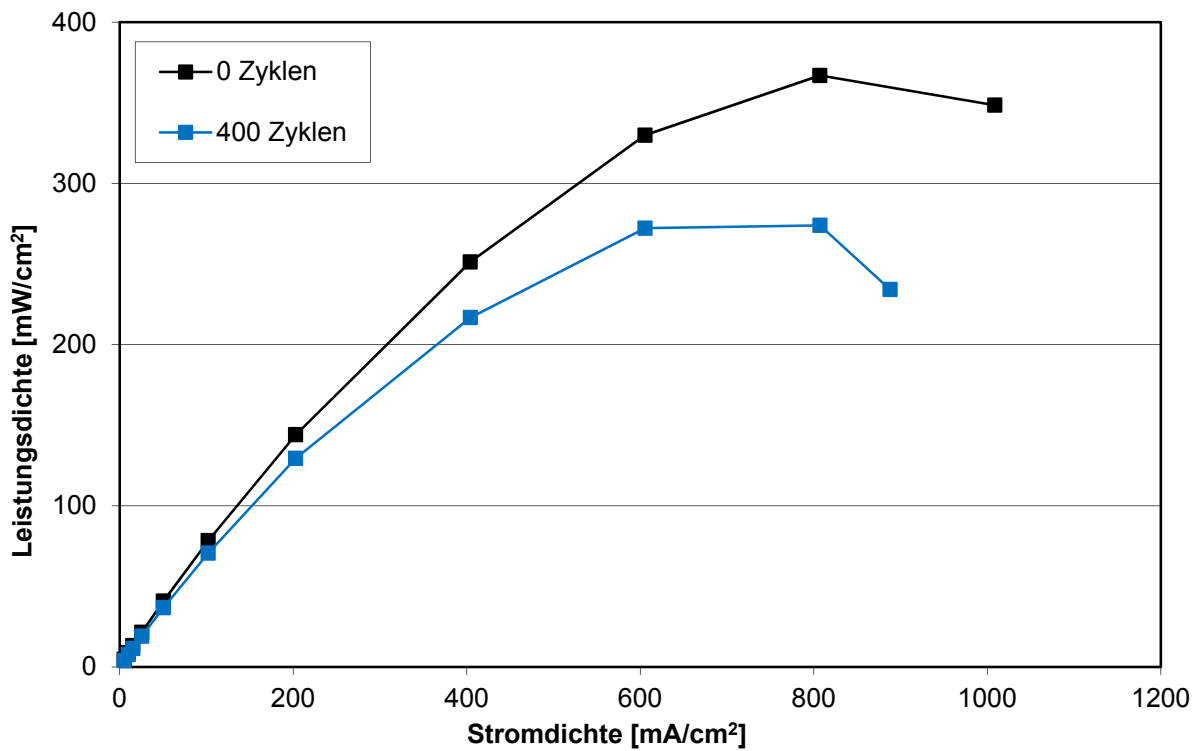


Abbildung 44: Versuchsreihe 3: Leistungsdichte mit Kathodengas Luft

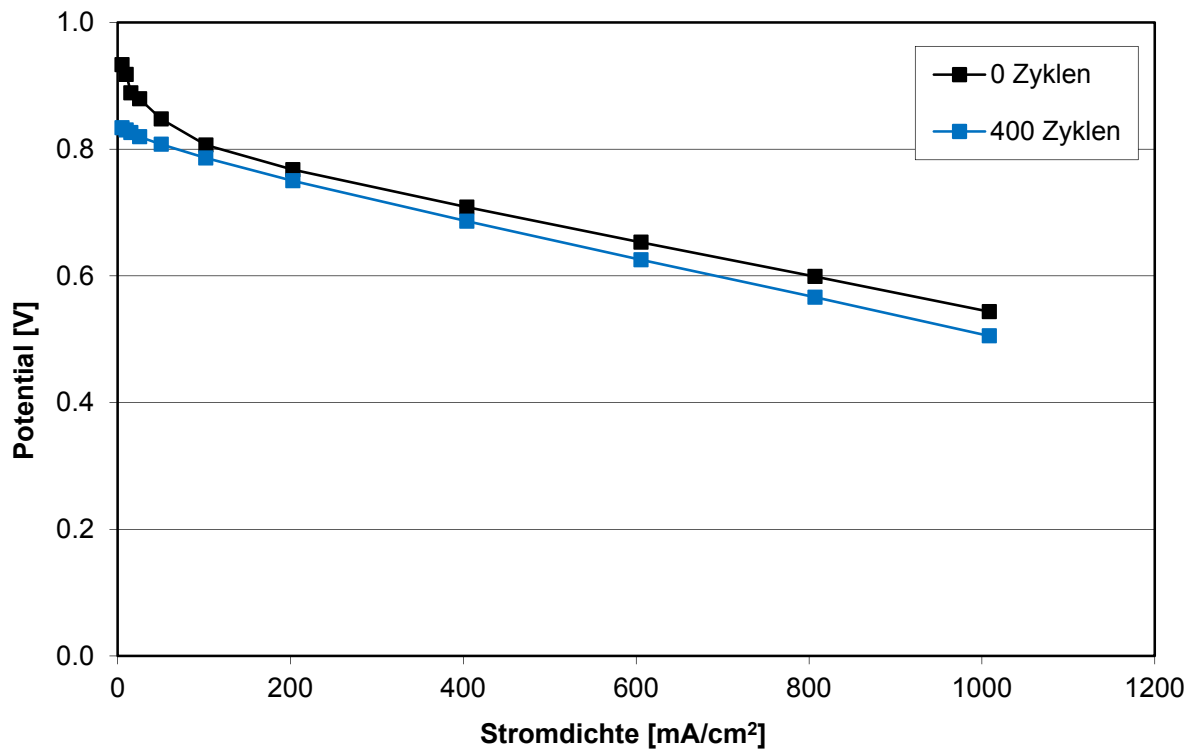


Abbildung 45: Versuchsreihe 3: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Sauerstoff

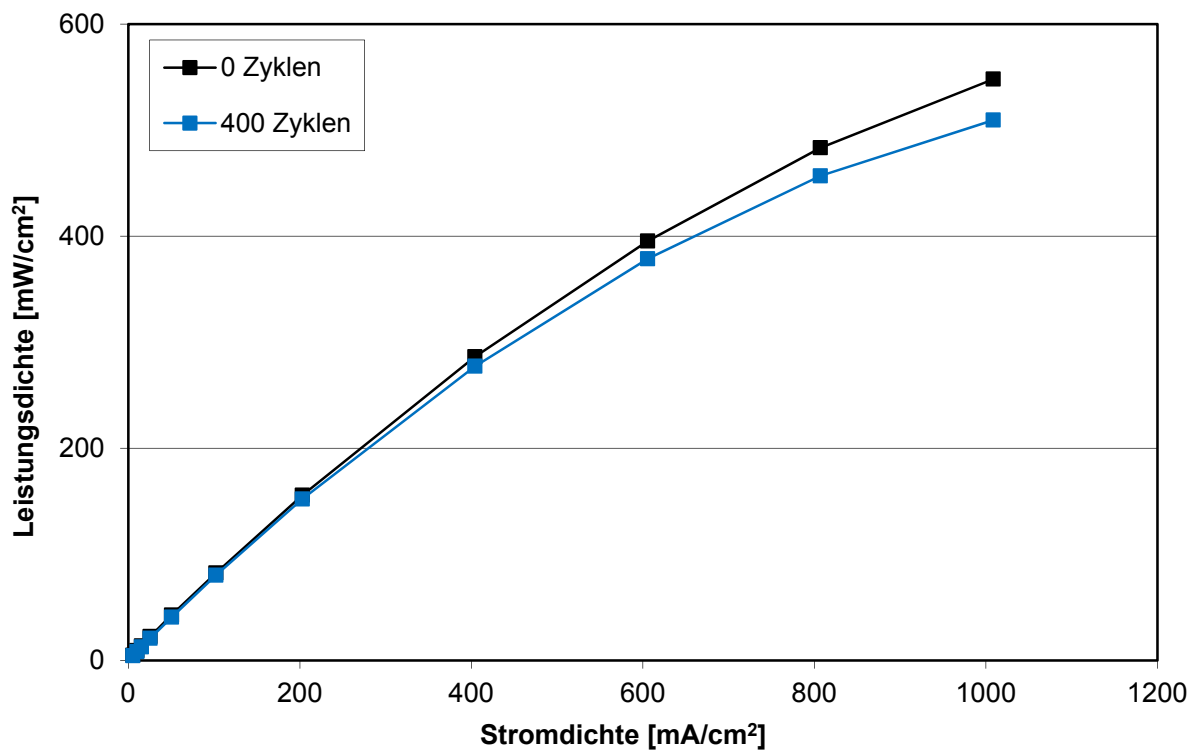


Abbildung 46: Versuchsreihe 3: Leistungsdichte mit Kathodengas Sauerstoff

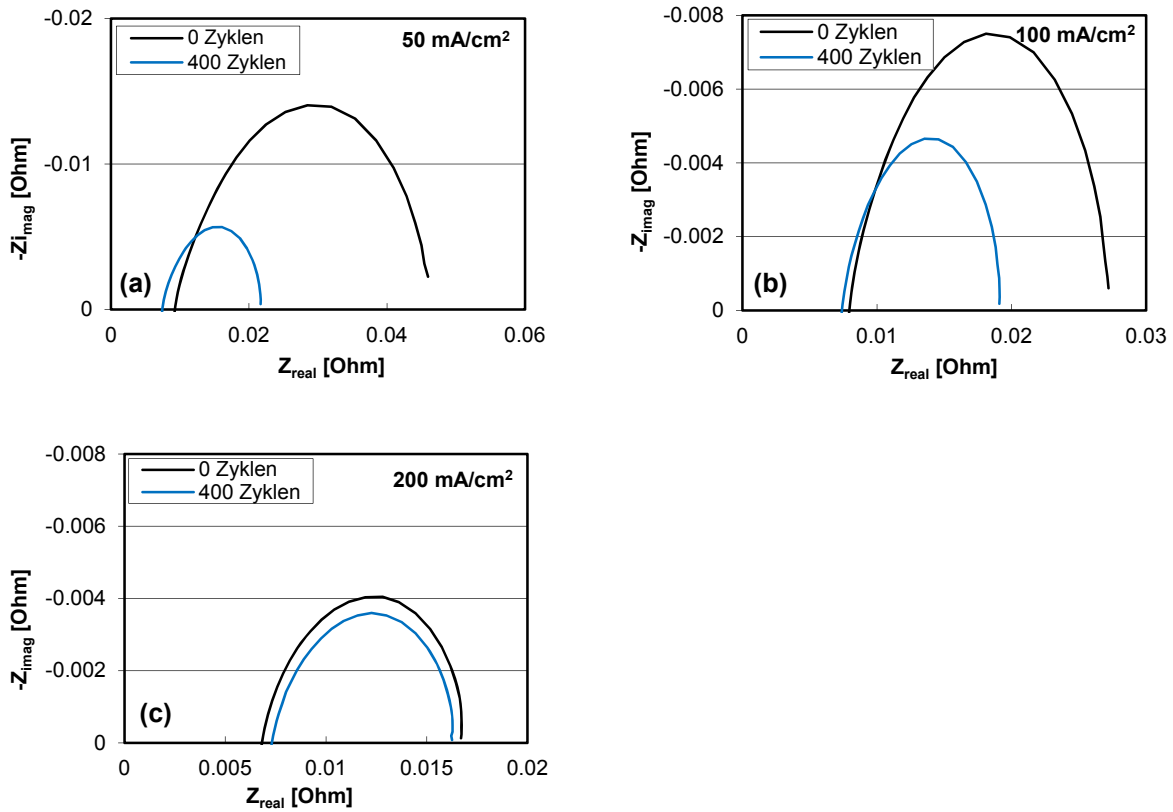


Abbildung 47: Versuchsreihe 3: Elektrochemische Impedanzspektroskopie bei (a) Stromdichte 50 mA/cm² (b) 100 mA/cm² (c) 200 mA/cm²

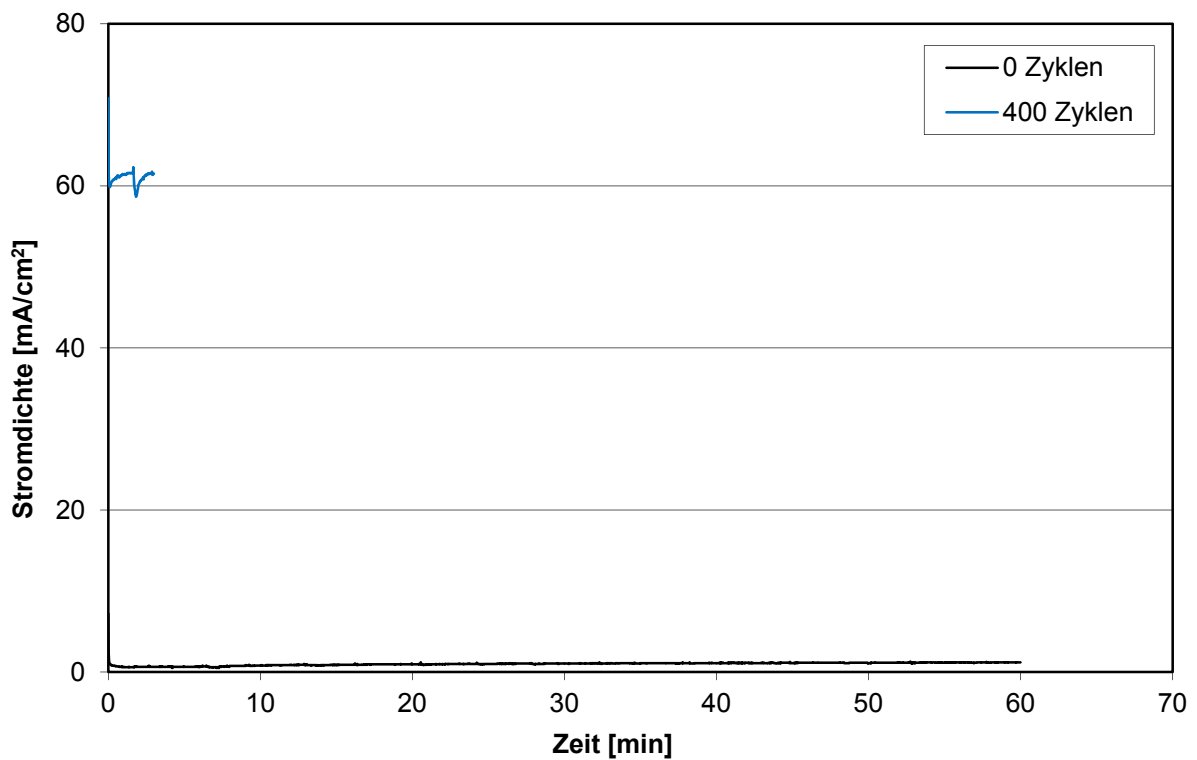


Abbildung 48: Versuchsreihe 3: Diffusionsstrommessung. Frühzeitiger Abbruch bei 400 Zyklen wegen des hohen Stroms.

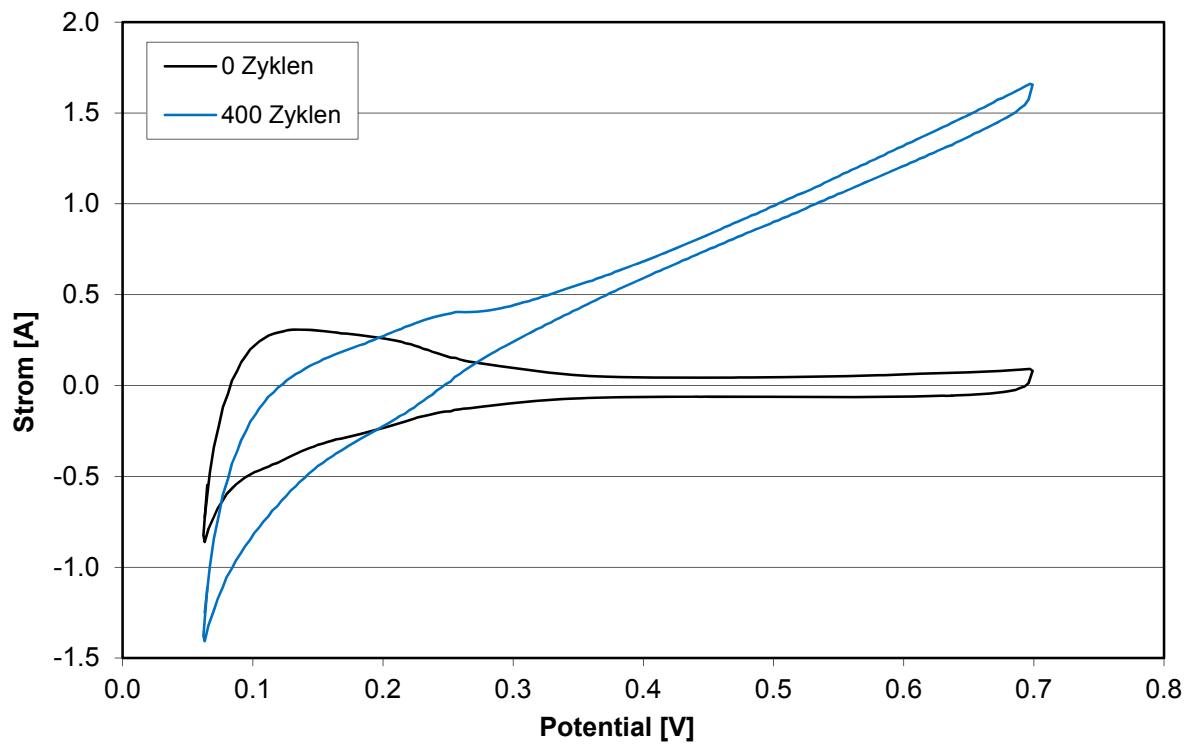


Abbildung 49: Versuchsreihe 3: Zyklische Voltammetrie

5.5. Versuchsreihe 4

Im Vergleich zu Versuchsreihe 3 wurde die relative Befeuchtung verdoppelt und die Stromdichte halbiert, während die Zelltemperatur gleich blieb. Dies entspricht einer Messung mit hoher Zelltemperatur, hoher Befeuchtung sowie niedriger Stromdichte. Versuchsreihe 4 wurde mit 85°C Zelltemperatur, 80 % relativer Befeuchtung, 200 mA/cm² Erholungsstromdichte sowie 333 mA/cm² Starvation-Stromdichte gemessen (siehe auch Tabelle 1 auf Seite 25).

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 51 bis Abbildung 59 dargestellt.

Wie in Abbildung 50 erkennbar ist, trat besonders gegen Ende der Fuel Starvation eine starke CO₂-Entwicklung von etwa 1000 bis 1500 ppm auf. Weiters wurde auch etwa 100 ppm CO nachgewiesen. Das Auftreten von CO₂ und CO in diesen großen Mengen deutet auf eine starke Korrosion des Kohlenstoffs (der Katalysatorträgerstruktur) hin, was zu Leistungsverlust der Brennstoffzelle führt. Der Spannungsverlauf während der Fuel Starvation ist in Abbildung 51 dargestellt. Ab ca. 150 Zyklen fällt die Zellenspannung allmählich ab und erreicht bei 200 Zyklen 0 V im Erholungsintervall. Die U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft (Abbildung 52) zeigt, dass die Zellenspannung nach 100 Starvation-Zyklen noch jener vor Beginn der Fuel Starvation (0 Zyklen) entsprach, nach 200 Zyklen dann aber bedeutend niedriger war. Gleiches gilt für die Leistungsdichte (Abbildung 53).

Bemerkenswert ist, dass die Leistungsdichte bei dieser Versuchsreihe nach 200 Zyklen bei hohen Stromdichten bereits sehr niedrig ist (bei 600 mA/cm² nur etwa 200 mW/cm²); wo hingegen bei Versuchsreihe 3 bei 600 mA/cm² nach 400 Zyklen noch etwa 275 mW/cm² erreicht werden (Abbildung 44). Bei der U-I-Kennlinie und der Leistungsdichte für Kathodengas Sauerstoff (Abbildung 54 und Abbildung 55) ist ebenfalls ein starker Einbruch nach 200 Starvation-Zyklen zu erkennen. Die EIS-Messungen bei verschiedenen Stromdichten (Abbildung 56) ergaben, dass sich der Membranwiderstand durch die 200 Starvation-Zyklen vergrößerte. Dies war bei Versuchsreihe 3 mit Degradation durch Pinhole-Bildung nicht der Fall. Der Wasserstoffdiffusionsstrom (Abbildung 57) war sowohl nach 100 als auch nach 200 Zyklen konstant niedrig. Das lässt darauf schließen, dass die Membran kein Pinhole entwickelte. Die Messung wurde nach 200 Starvation-Zyklen abgebrochen, da die Brennstoffzelle durch den starken Abfall der Zellenspannung nicht mehr bei der gewünschten Stromdichte betrieben werden konnte. Die Zyklische Voltammetrie (Abbildung 58) zeigt,

dass der Wasserstoff-Adsorptionspeak besonders im Bereich zwischen 100 und 200 Zyklen kleiner wurde, somit sank auch die aktive Platin-Oberfläche (Abbildung 59).

Aufgrund der hohen Befeuchtung in Versuchsreihe 4 entwickelte die Membran also keine Pinholes, sondern alterte durch starke Degradation des Kohlenstoffs.

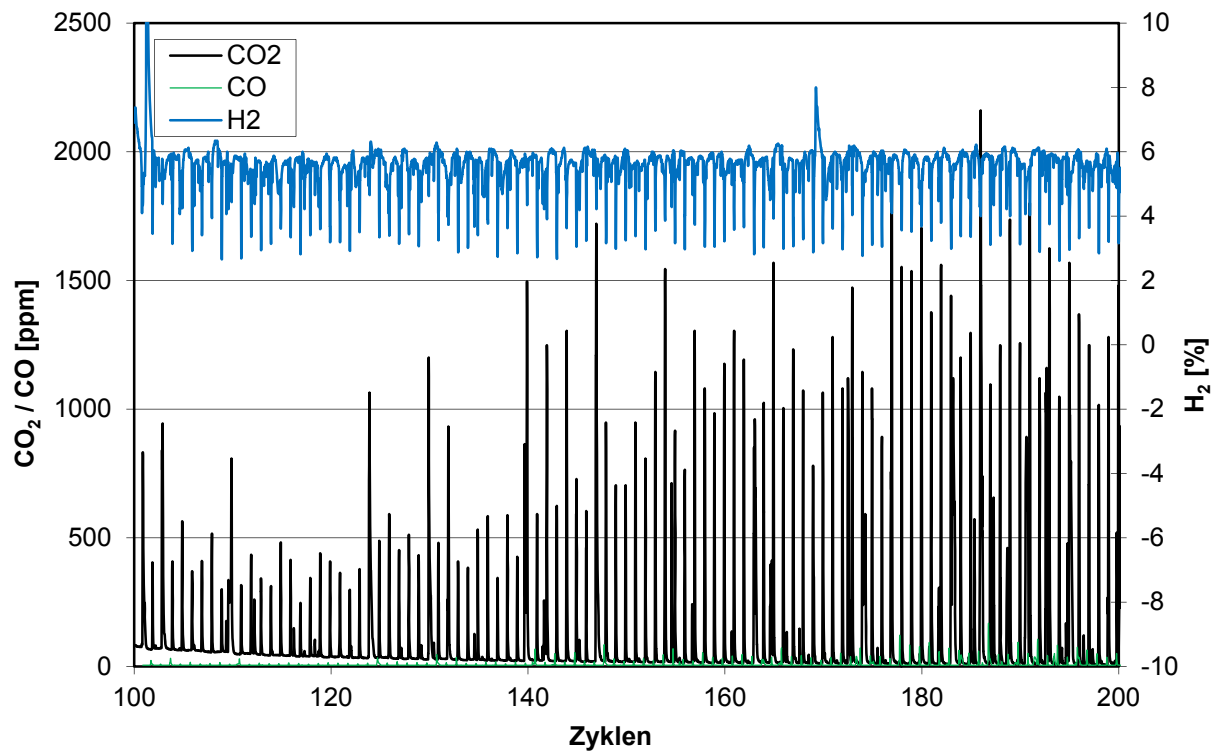


Abbildung 50: Versuchsreihe 4: Analyse des Anodenabgases bei Wasserstoffunterversorgung. Dargestellt ist der CO₂-Gehalt und der H₂-Gehalt bei pulsformiger Erhöhung der Stromdichte (siehe Abbildung 12).

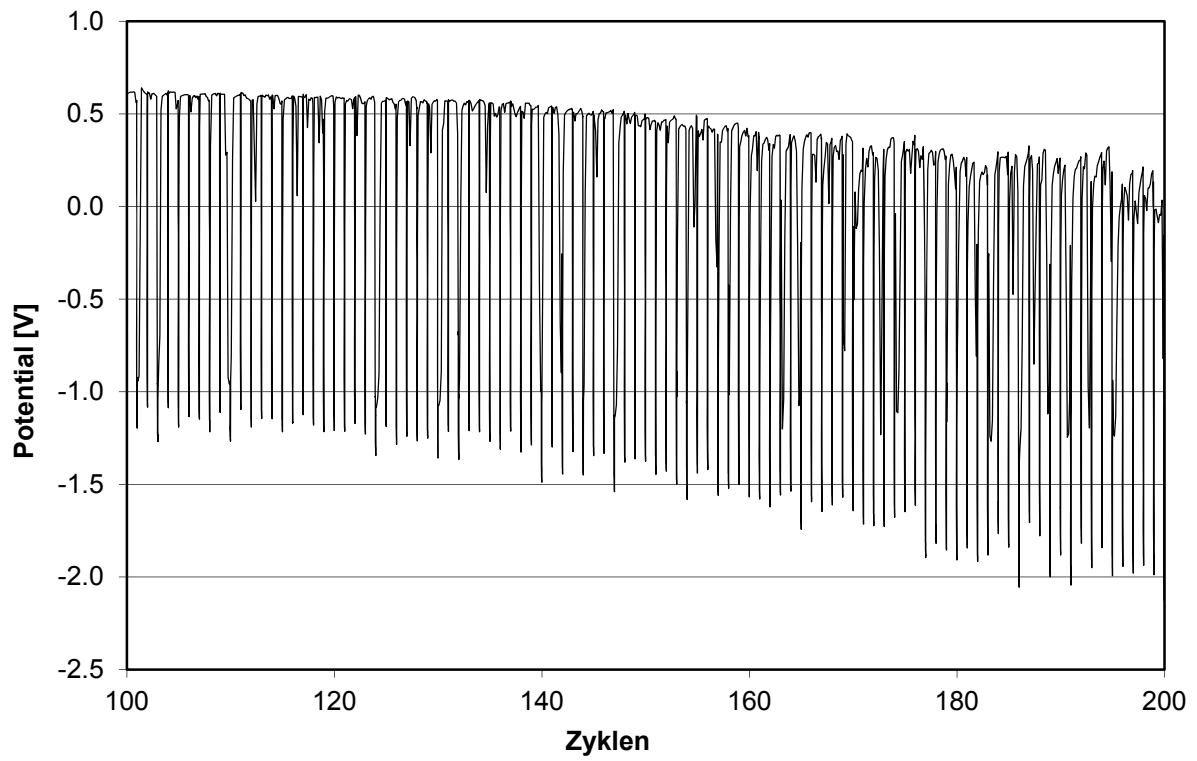


Abbildung 51: Versuchsreihe 4: Spannungsverlauf während der Wasserstoffunterversorgung

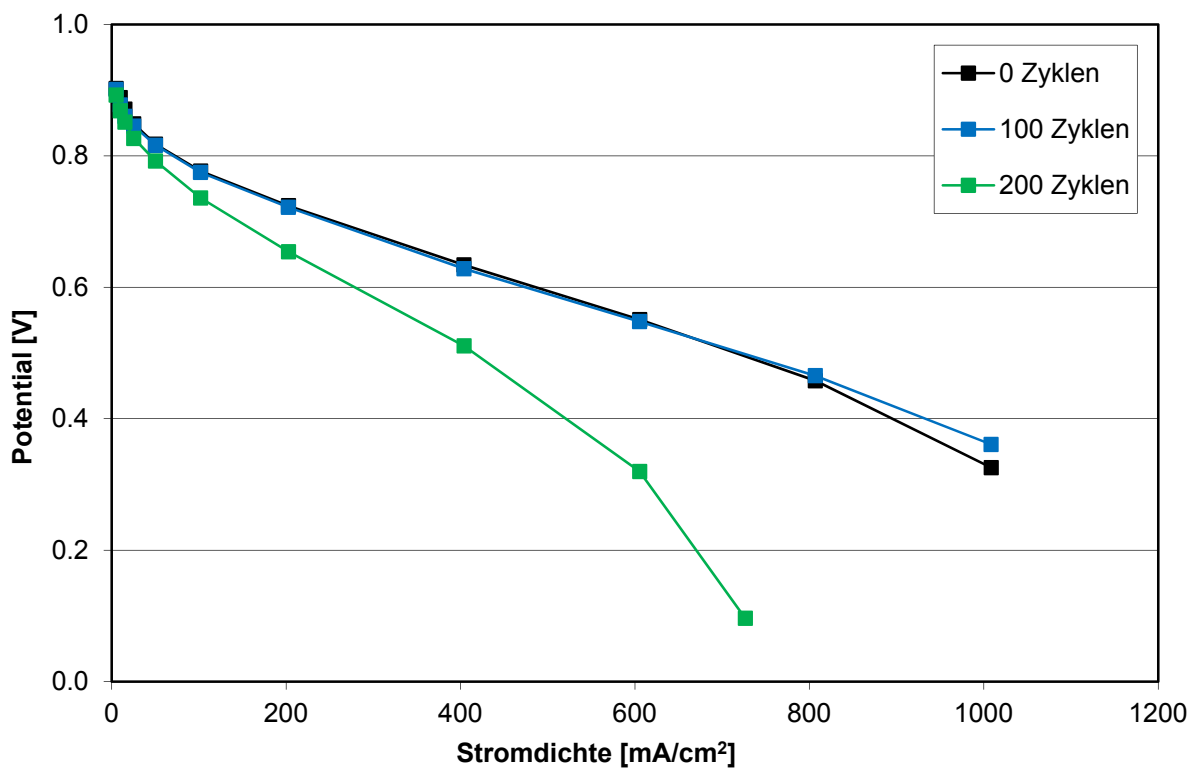


Abbildung 52: Versuchsreihe 4: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft

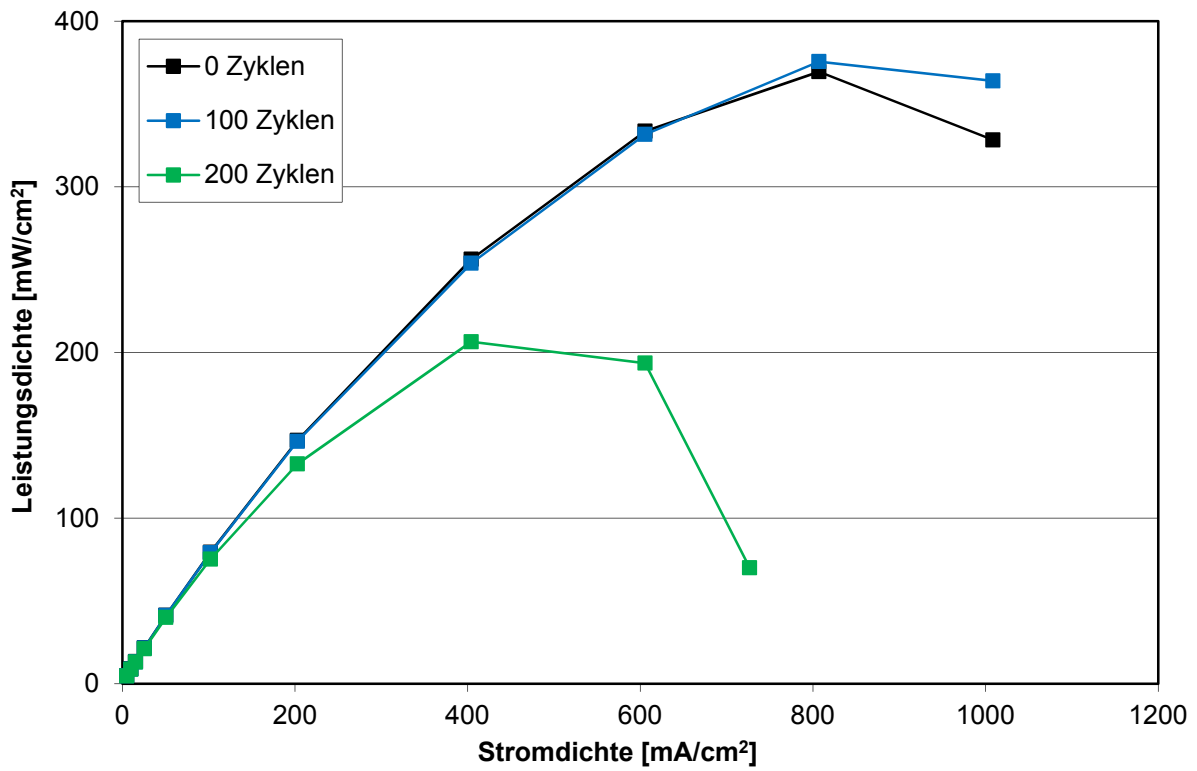


Abbildung 53: Versuchsreihe 4: Leistungsdichte mit Kathodengas Luft

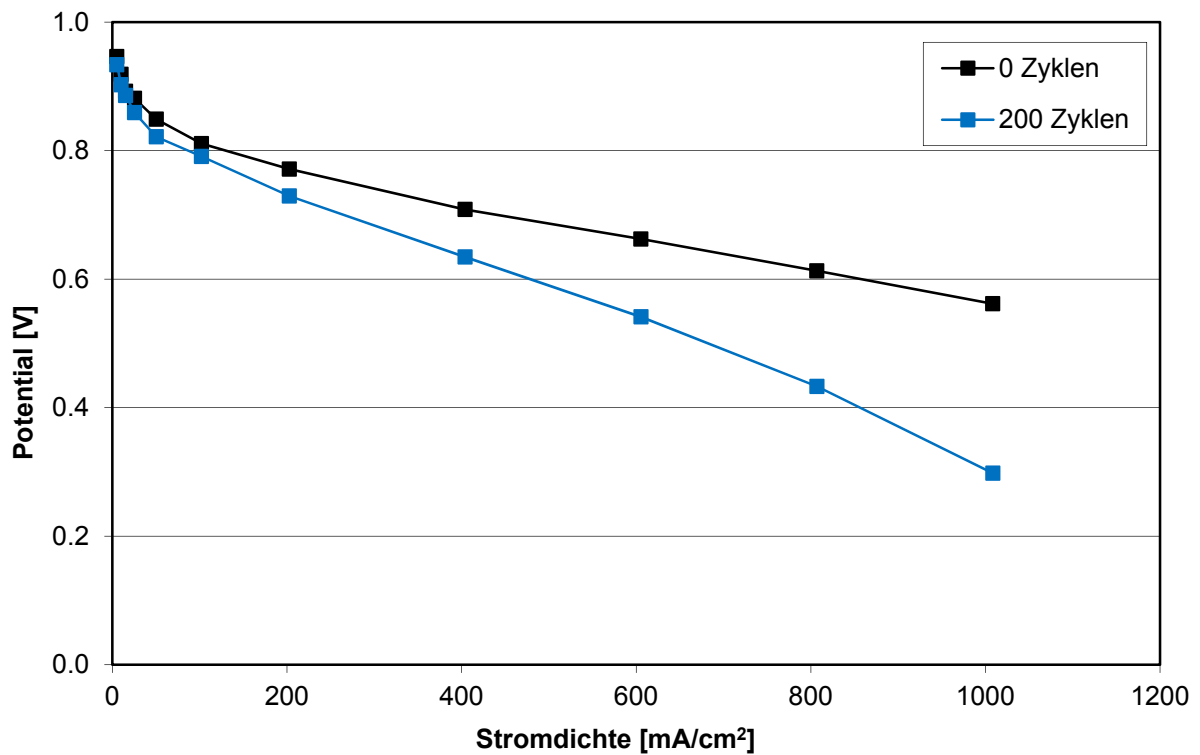


Abbildung 54: Versuchsreihe 4: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Sauerstoff

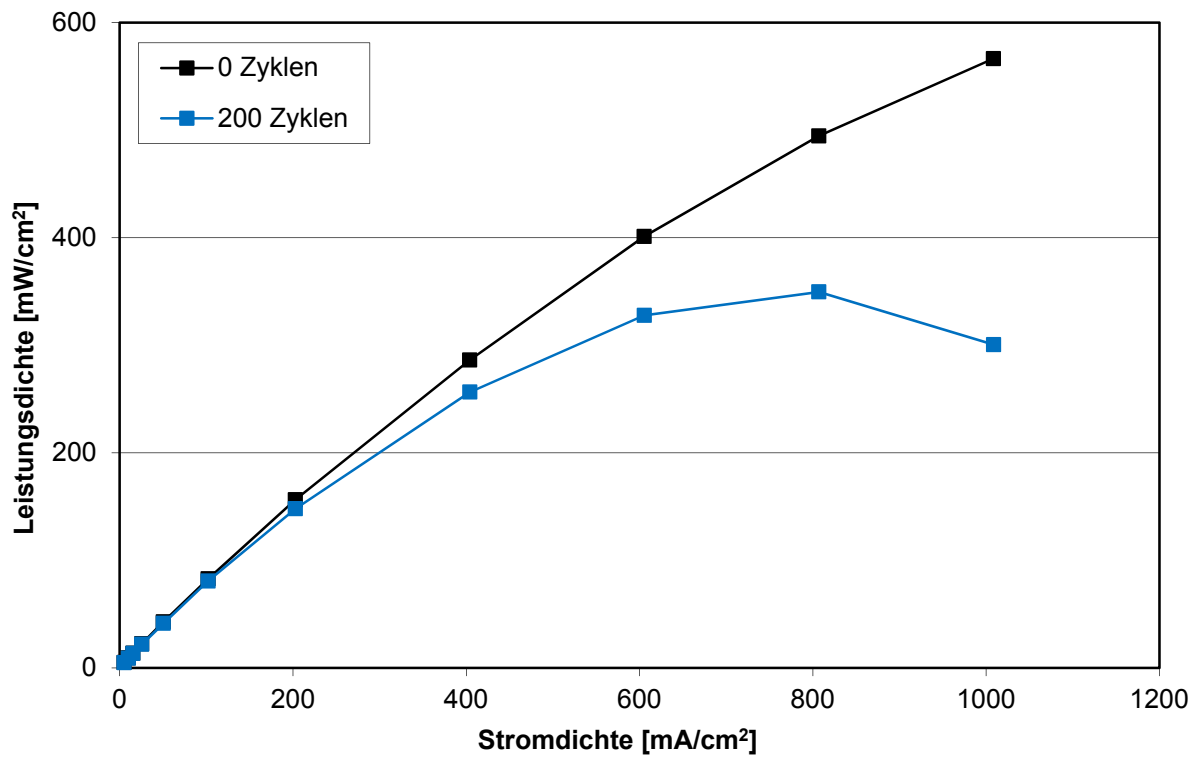


Abbildung 55: Versuchsreihe 4: Leistungsdichte mit Kathodengas Sauerstoff

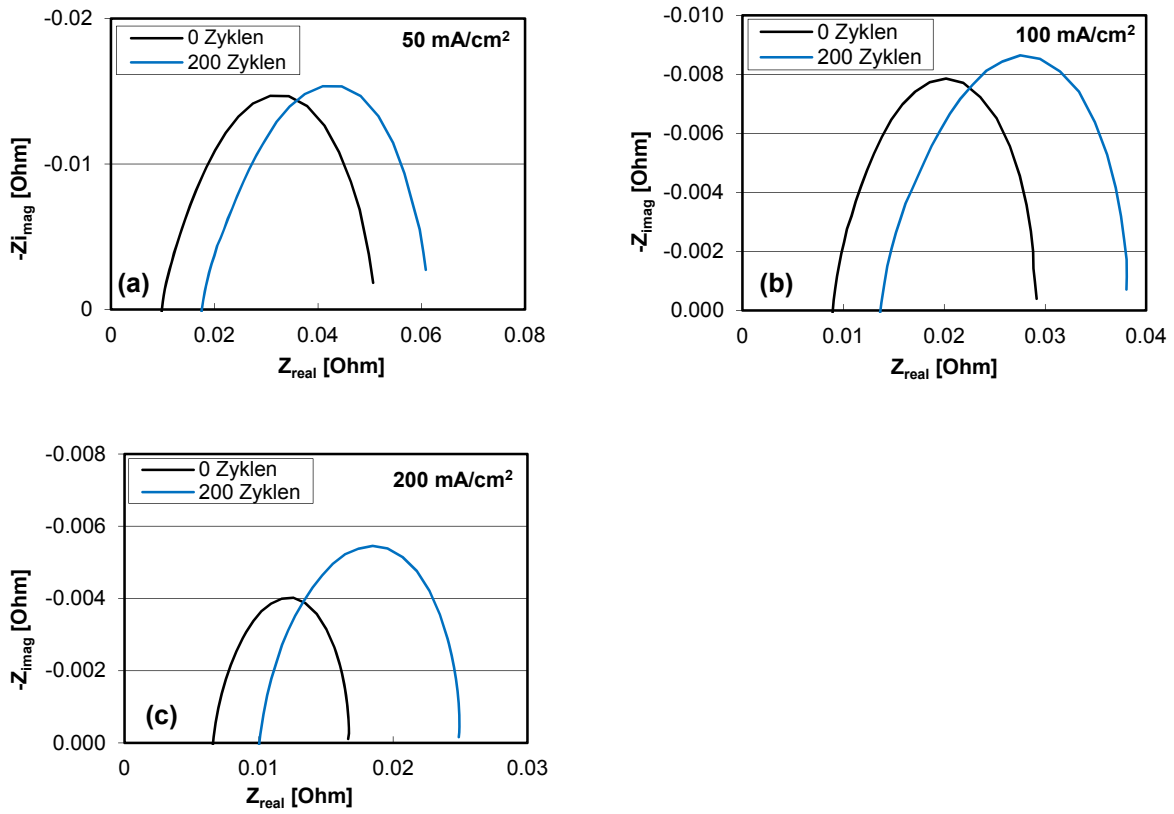


Abbildung 56: Versuchsreihe 4: Elektrochemische Impedanzspektroskopie bei (a) Stromdichte 50 mA/cm² (b) 100 mA/cm² (c) 200 mA/cm²

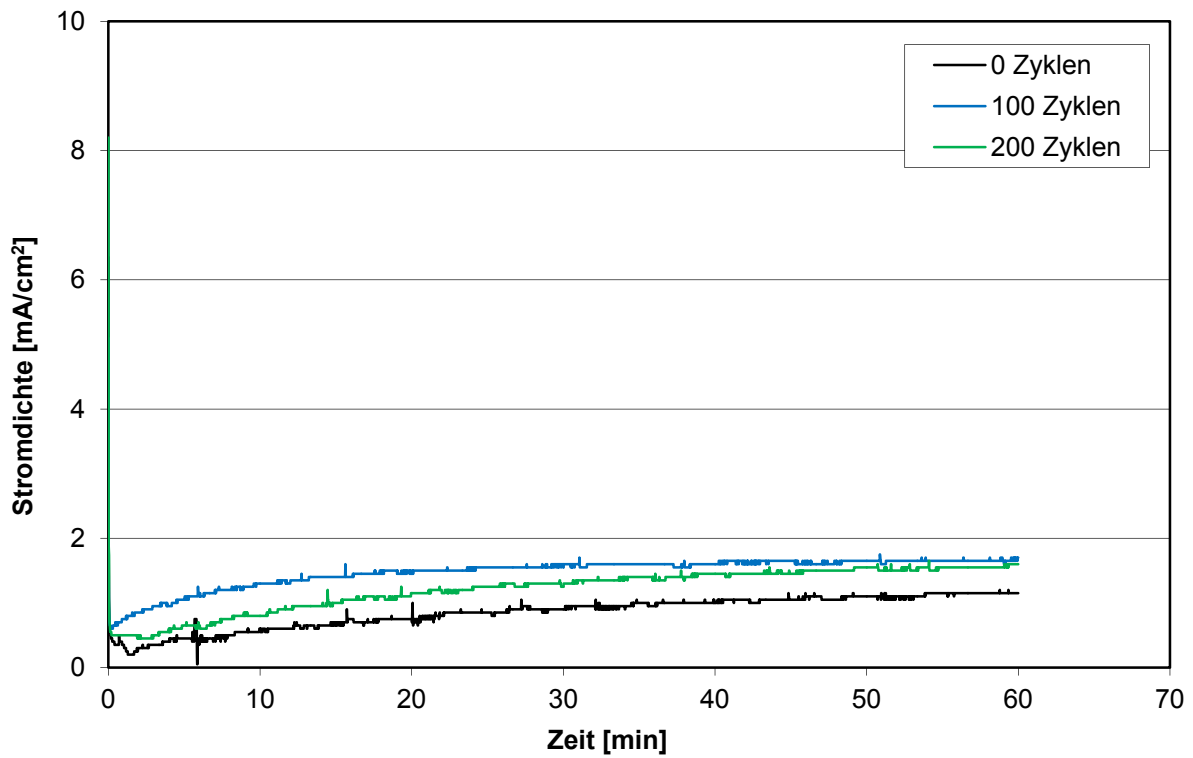


Abbildung 57: Versuchsreihe 4: Diffusionsstrommessung

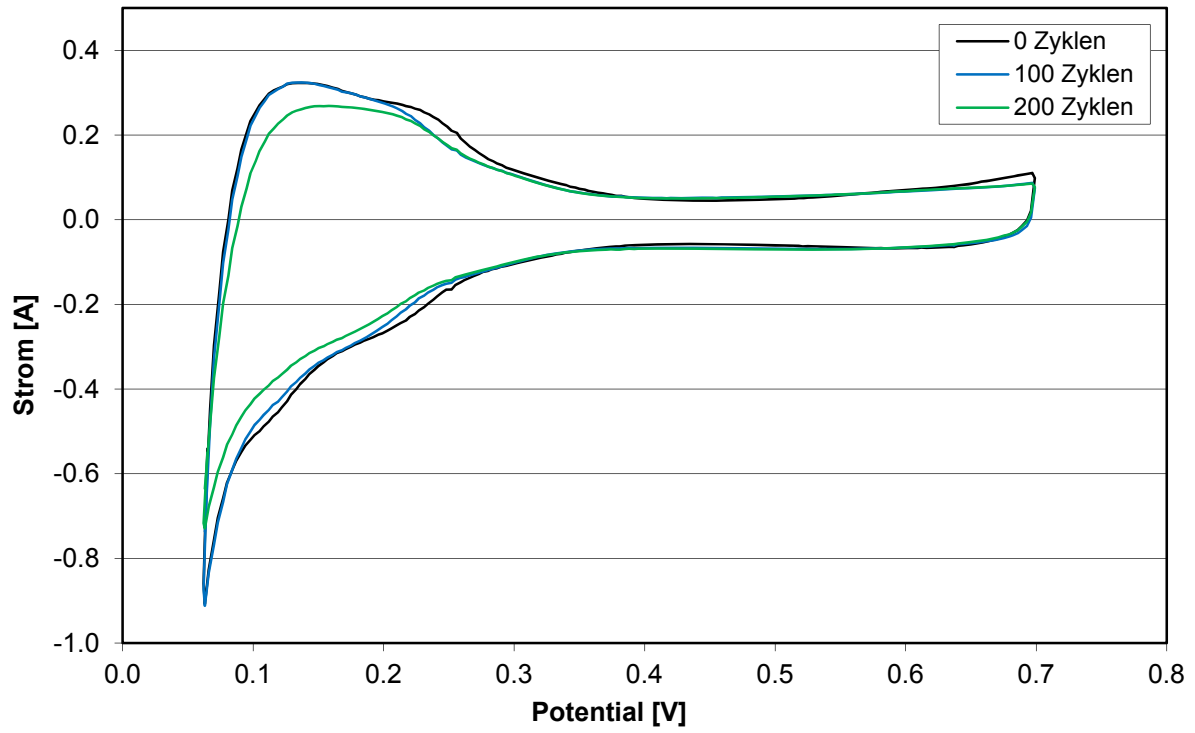


Abbildung 58: Versuchsreihe 4: Zyklische Voltammetrie

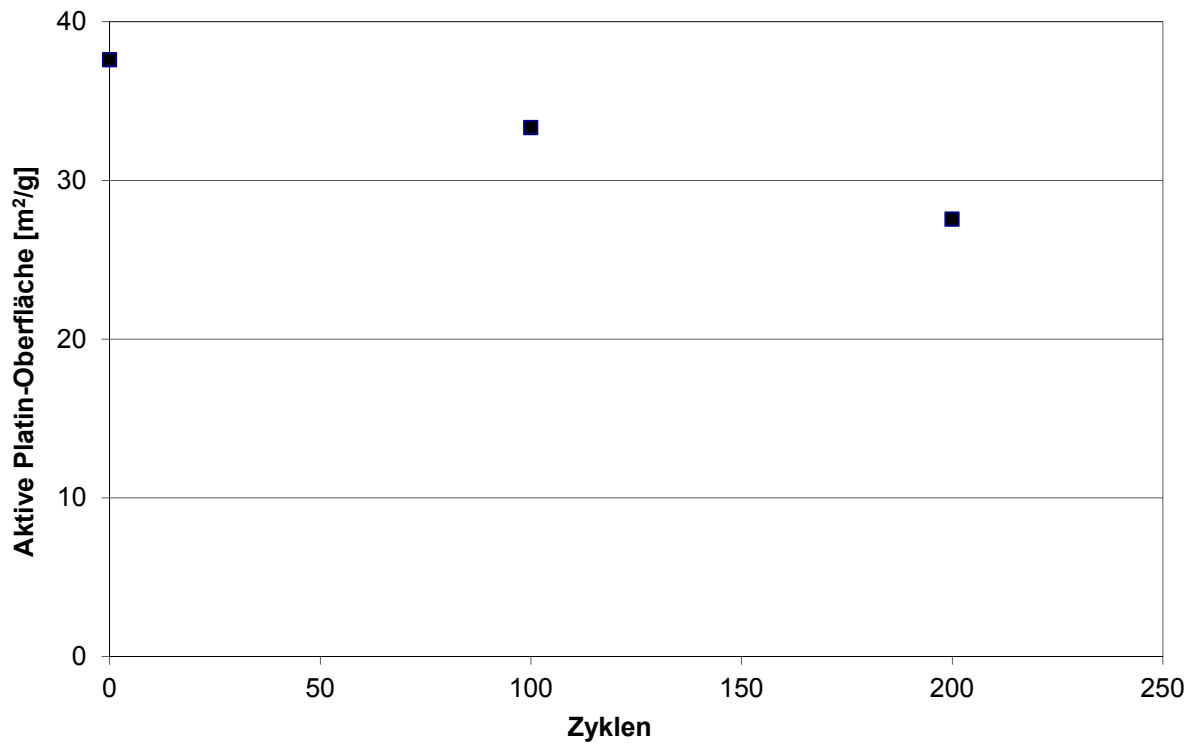


Abbildung 59: Versuchsreihe 4: Aktive Platin-Oberfläche in Abhängigkeit der Fuel Starvation-Zyklen

5.6. Versuchsreihe 5 (mit segmentierter Zelle)

Die Parameter bei dieser Versuchsreihe entsprechen jenen von Versuchsreihe 3, es wurde jedoch anstatt der normalen Zellenhardware eine segmentierte Zellenhardware verwendet, um die Stromdichte orts aufgelöst darstellen zu können. Bei dieser Versuchsreihe wurde mit hoher Zelltemperatur, niedriger Befeuchtung sowie hoher Stromdichte gemessen. Die verwendeten Parameter waren 85°C Zelltemperatur, 40 % relativer Befeuchtung, 400 mA/cm² Erholungsstromdichte und 666 mA/cm² Starvation-Stromdichte (vgl. Tabelle 1).

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 61 bis Abbildung 68 dargestellt.

Wie in Abbildung 60 erkennbar, trat zu Beginn der Fuel Starvation eine etwas stärkere CO₂-Entwicklung von etwa 300 ppm auf, die dann jedoch schnell abfiel und bis zum Ende der Fuel Starvation (50 Zyklen) niedrig blieb. Der Spannungsverlauf während der Fuel Starvation ist in Abbildung 61 dargestellt. Dieser ist im gesamten Bereich der Fuel Starvation (also bis 50 Zyklen) konstant. Die U-I-Kennlinien mit Kathodengas Luft und Sauerstoff (Abbildung 62 und Abbildung 64) zeigen, dass die Zellenspannung nach 50 Starvation-Zyklen bedeutend niedriger war. Bemerkenswert ist, dass die Spannungslage dieser Zelle generell schlechter ist als bei Versuchsreihe 3. Grund dafür ist die segmentierte Zellenhardware, welche einen höheren Innenwiderstand hat. Die Leistungsdichte (Abbildung 63 und Abbildung 65) sank nach 50 Starvation-Zyklen ebenfalls ab. Die EIS-Messungen bei verschiedenen Stromdichten (Abbildung 66) ergaben, dass sich der Hochfrequenz-Membranwiderstand nicht änderte. Der Wasserstoffdiffusionsstrom (Abbildung 67) war nach den 50 Starvation-Zyklen extrem hoch, was auf Pinhole-Bildung hindeutet. Die Messung wurde nach 50 Starvation-Zyklen vorzeitig abgebrochen. Aufgrund des hohen Diffusionsstroms war weiters eine Messung der Zyklischen Voltammetrie nicht mehr möglich (Abbildung 68). Somit war eine Aussage über die aktive Platin-Oberfläche ebenfalls nicht mehr möglich. Die aktive Platin-Oberfläche betrug vor der Fuel-Starvation 30.6 m²/g.

Aufgrund der hohen Zelltemperatur bei gleichzeitig niedriger Befeuchtung entwickelte die Membran sehr schnell Pinholes. Dadurch wurden bei Versuchsreihe 5 nur 50 Starvation-Zyklen erreicht, also wesentlich weniger als bei Versuchsreihe 1 und 2. Die Ergebnisse von Versuchsreihe 3 und Versuchsreihe 5, welche mit gleichen Parametern durchgeführt wurden, stimmen hinsichtlich der Pinhole-Entwicklung bei niedriger Befeuchtung sehr gut überein.

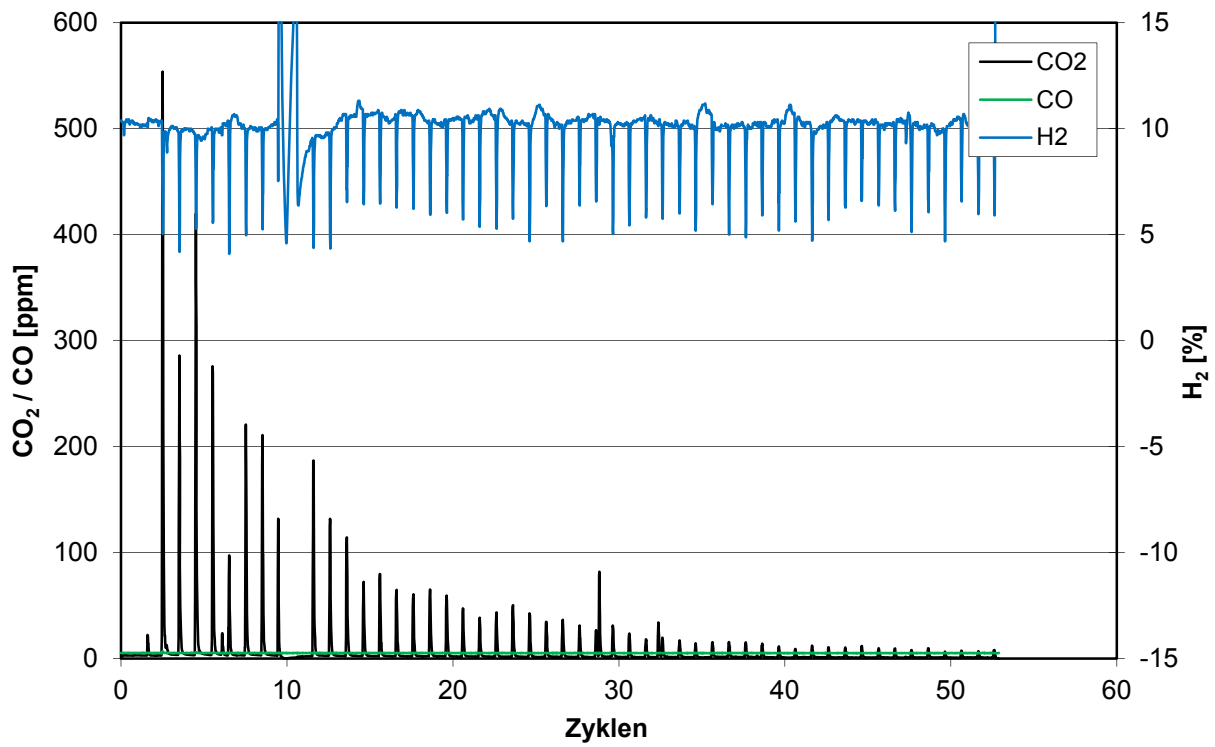


Abbildung 60: Versuchsreihe 5: Analyse des Anodenabgases bei Wasserstoffunterversorgung. Dargestellt ist der CO₂-Gehalt und der H₂-Gehalt bei pulsformiger Erhöhung der Stromdichte (siehe Abbildung 12).

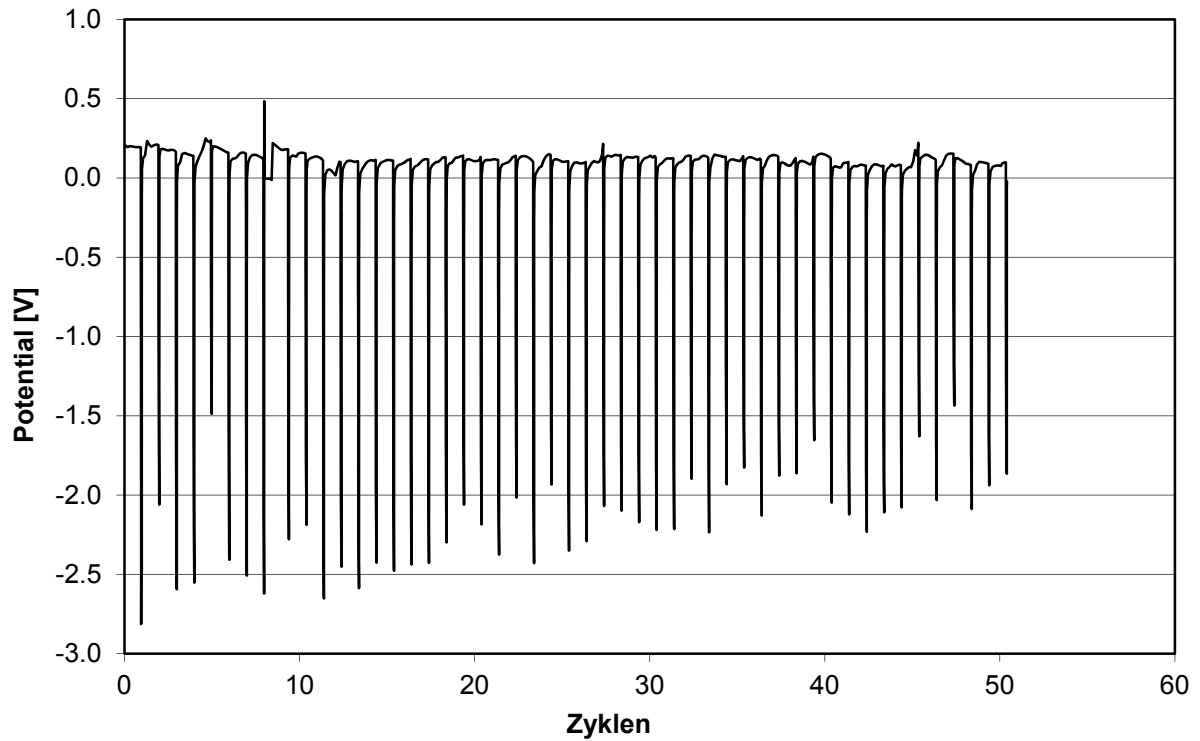


Abbildung 61: Versuchsreihe 5: Spannungsverlauf während der Wasserstoffunterversorgung

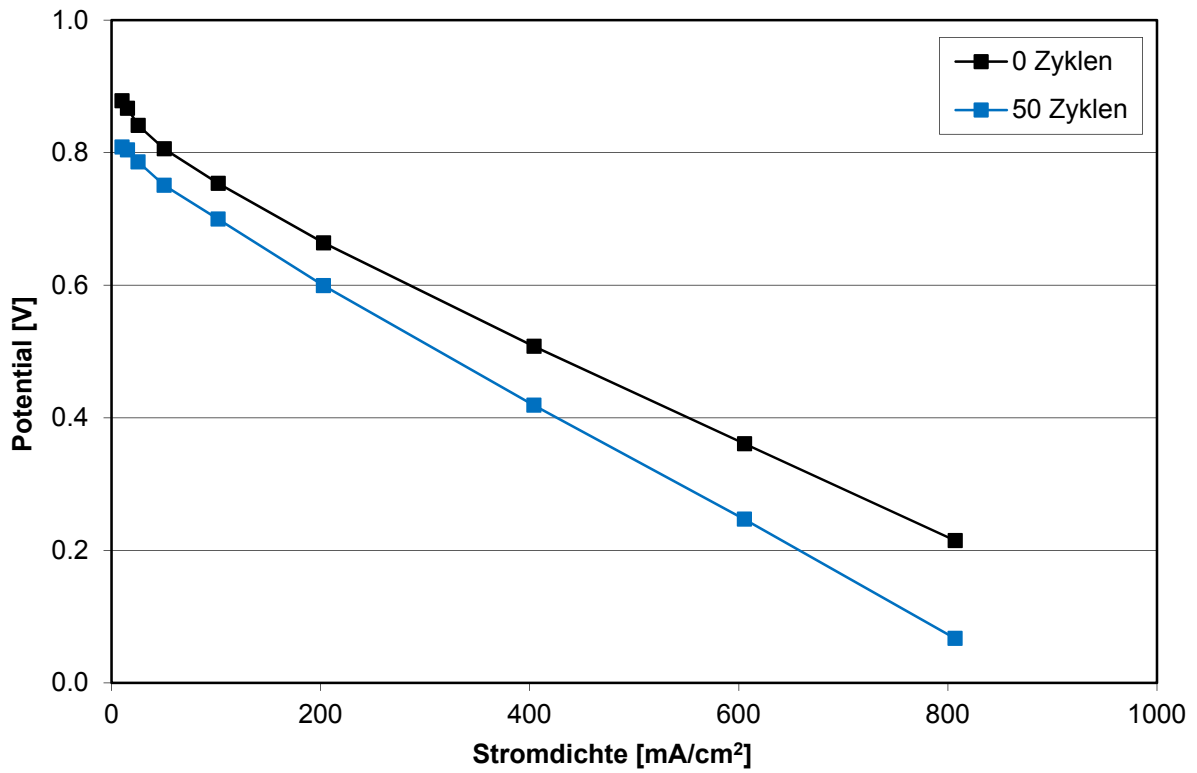


Abbildung 62: Versuchsreihe 5: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft

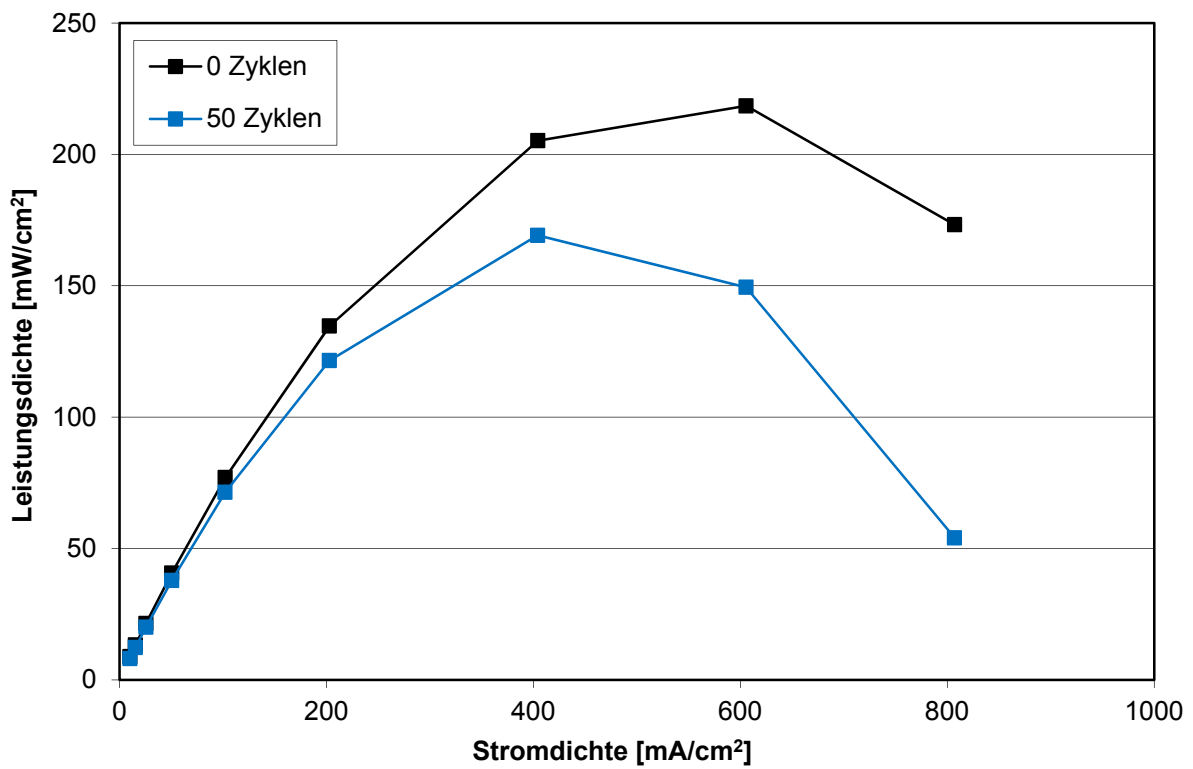


Abbildung 63: Versuchsreihe 5: Leistungsdiagramm mit Kathodengas Luft

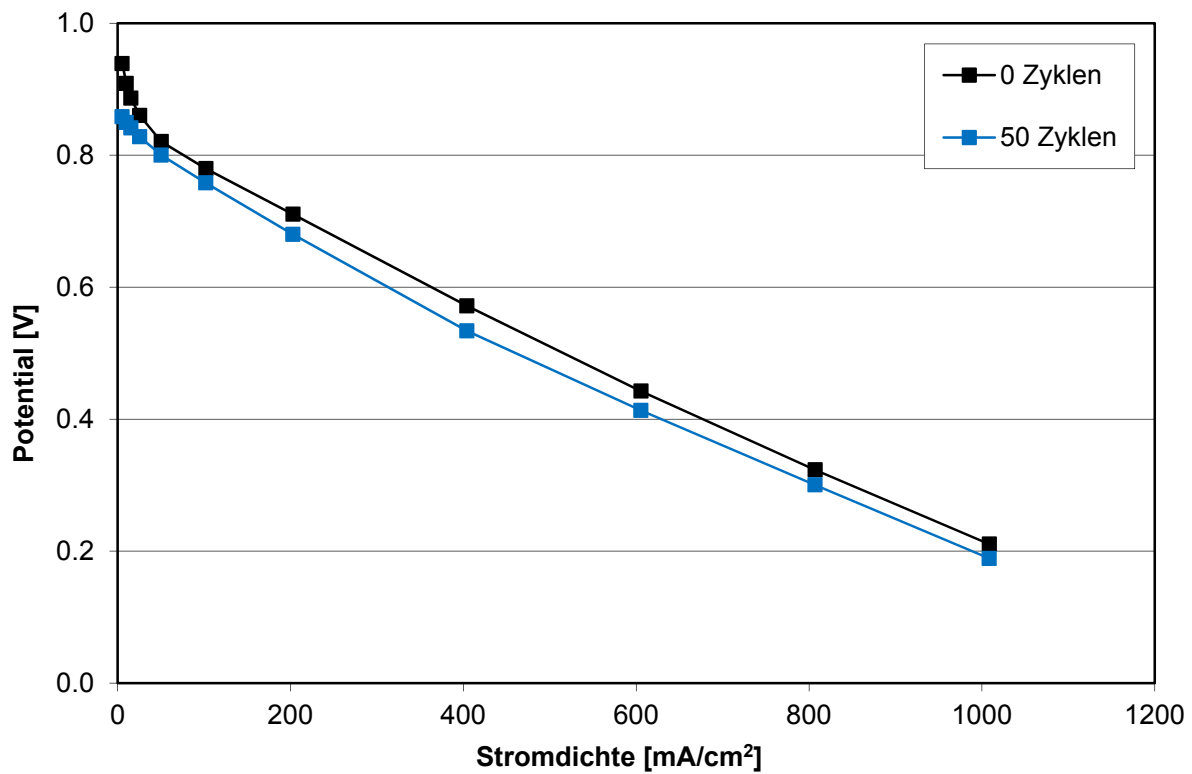


Abbildung 64: Versuchsreihe 5: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Sauerstoff

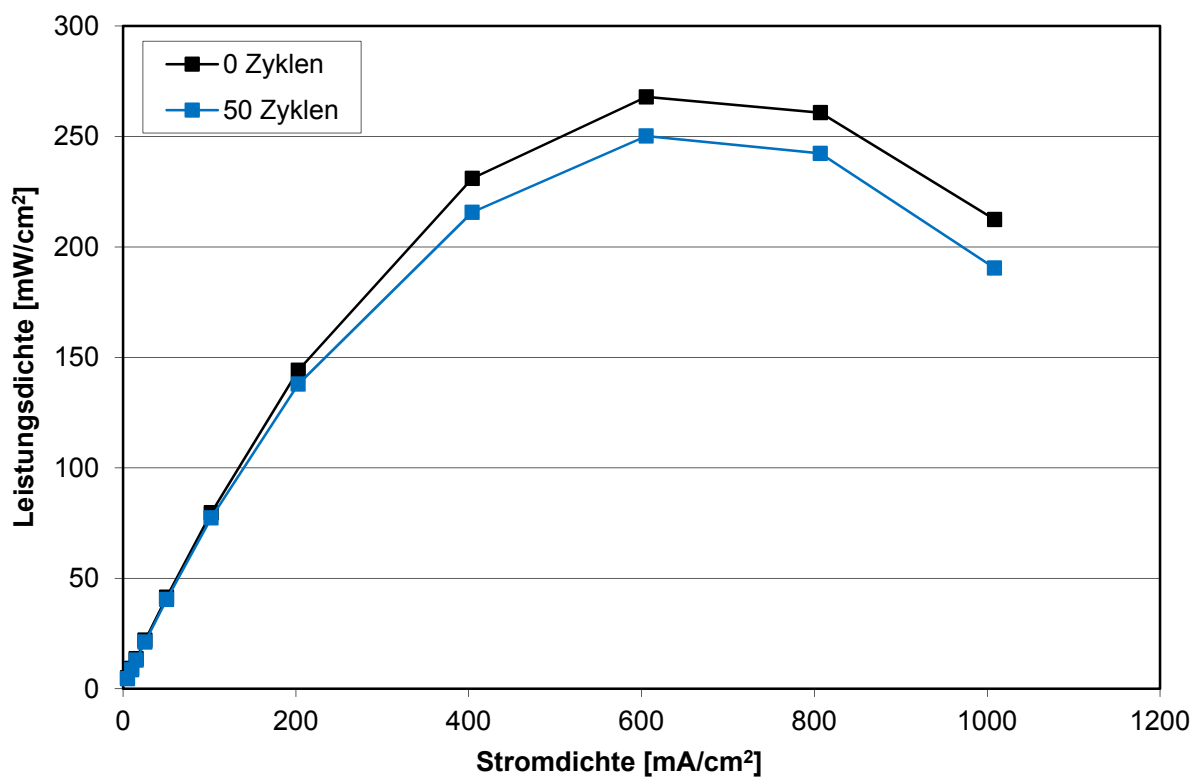


Abbildung 65: Versuchsreihe 5: Leistungsdichte mit Kathodengas Sauerstoff

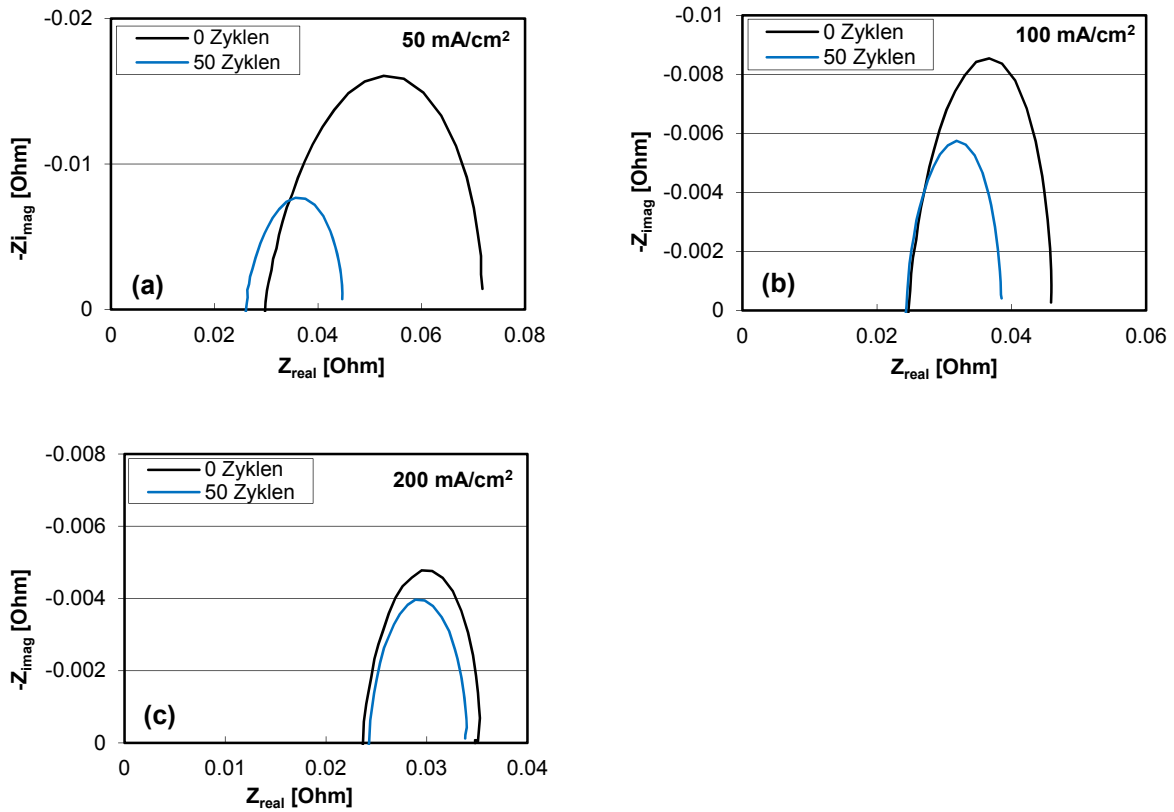


Abbildung 66: Versuchsreihe 5: Elektrochemische Impedanzspektroskopie bei (a) Stromdichte 50 mA/cm² (b) 100 mA/cm² (c) 200 mA/cm²

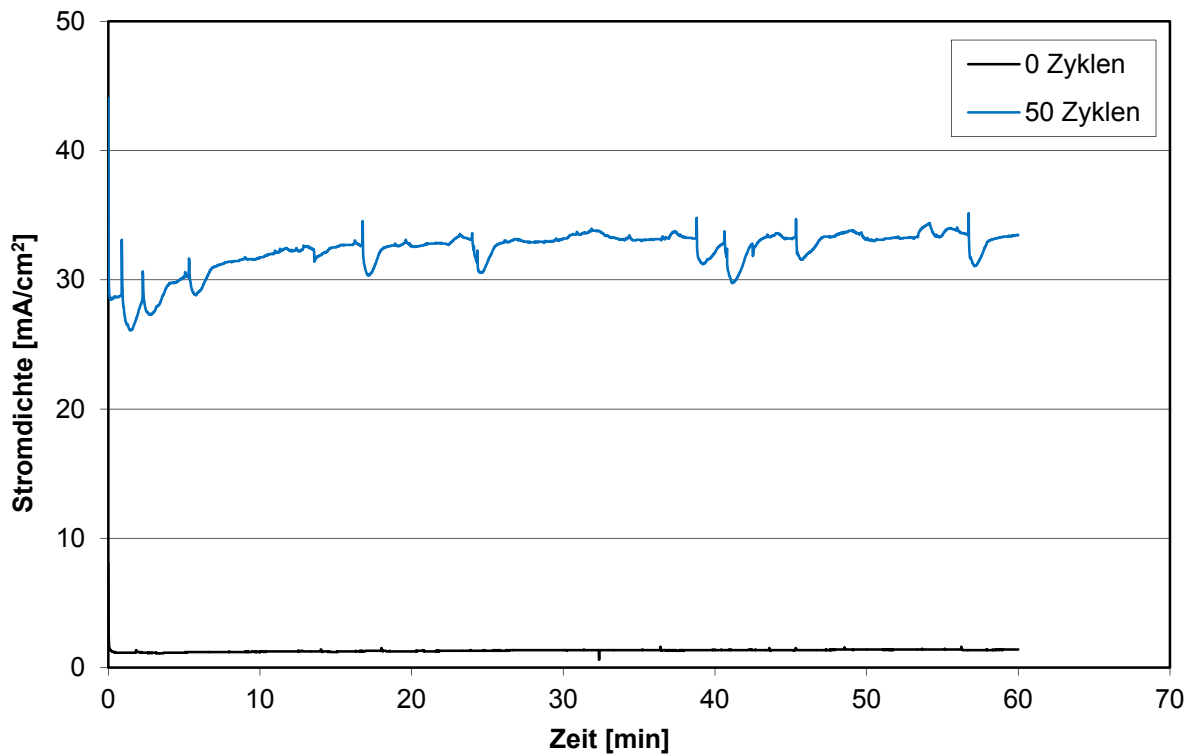


Abbildung 67: Versuchsreihe 5: Diffusionsstrommessung

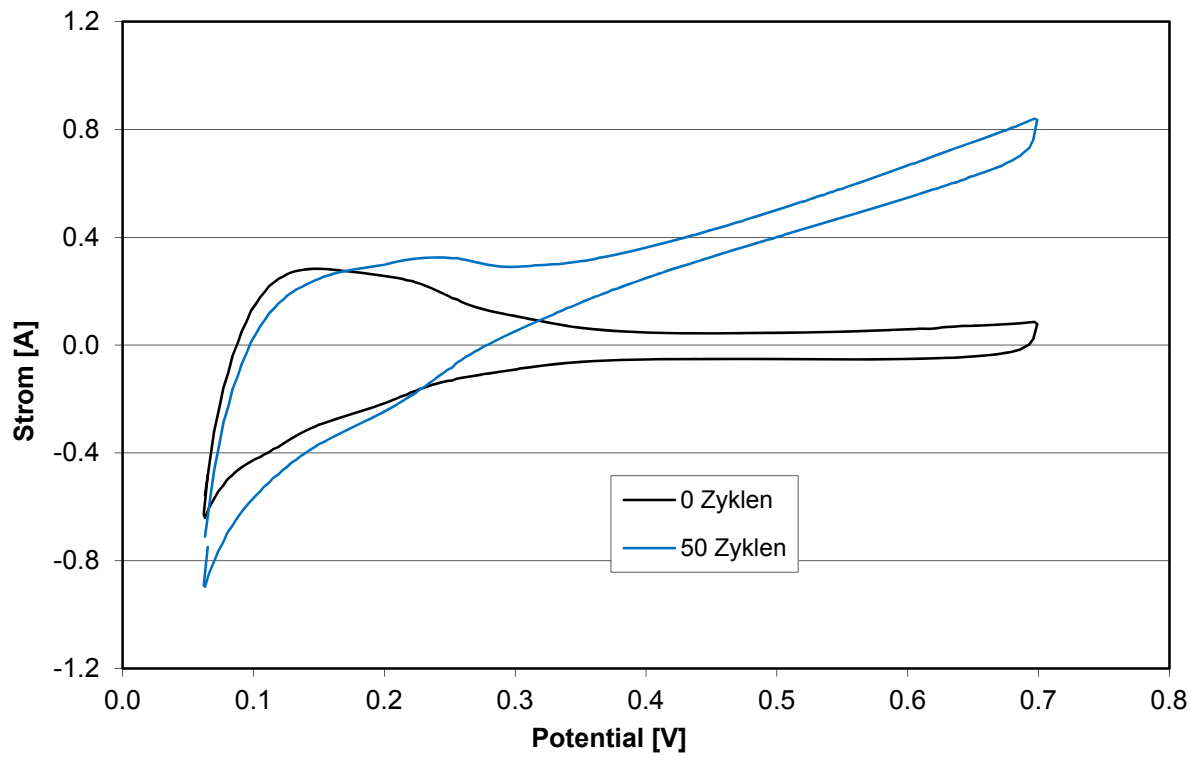


Abbildung 68: Versuchsreihe 5: Zyklische Voltammetrie

5.6.1. Ortsaufgelöste Stromverteilung der Versuchsreihe 5

In Abbildung 69 bis Abbildung 73 ist die Entwicklung der Stromverteilung über die Zellenfläche während der Fuel Starvation für Versuchsreihe 5 zu sehen.

Während der Aufnahme der U-I-Kennlinie vor Beginn der Fuel Starvation weist die noch ungeschädigte Zelle eine der Gasverteilung in der Zelle entsprechende Stromverteilung auf (Abbildung 69). Es ist zu erkennen, dass die Stromdichte besonders am Einlass (Segment (1,1)) und Auslass (Segment (3,10)) niedrig ist.

Durch die 50 Fuel Starvation-Zyklen wurde Zelle 5 stark geschädigt und es trat ein sehr hoher Diffusionsstrom auf (Abbildung 67). In Abbildung 70 vor der Fuel Starvation entspricht die Verteilung des Diffusionsstroms noch in etwa der Stromverteilung aus Abbildung 69, es ist in Bereich des Segments (1,7) jedoch eine leichte Erhöhung des Diffusionsstroms zu sehen. In Abbildung 73 (nach der Fuel Starvation) ist zu sehen, dass in und um Segment (1,7) ein sehr hoher Diffusionsstrom auftritt. Dies deutet auf Pinhole-Bildung in diesem Zellensegment hin. In genau diesem Segment ist auch die Stromdichte im Normalbetrieb deutlich geringer (Abbildung 72).

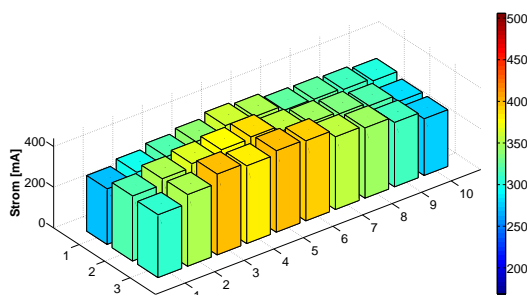


Abbildung 69: 0 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der U-I-Kennlinie bei 400 mA/cm^2

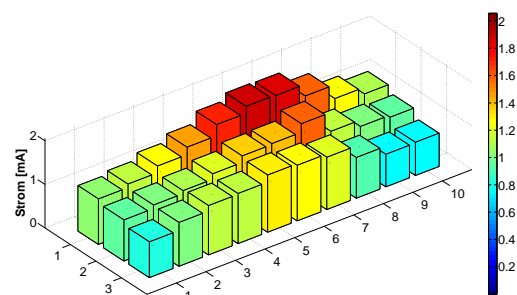


Abbildung 70: 0 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der Diffusionsstrommessung

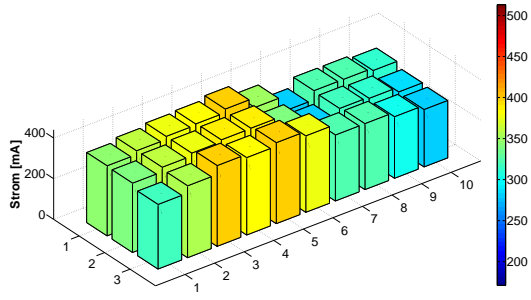


Abbildung 71: Stromverteilung des Erholungsstroms während Fuel Starvation-Zyklus 0 bis 50

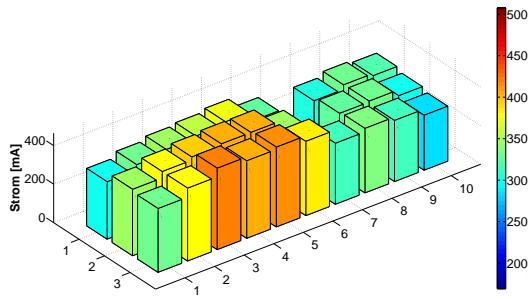


Abbildung 72: 50 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der U-I-Kennlinie bei 400 mA/cm²

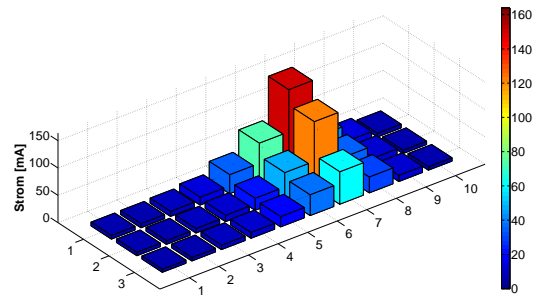


Abbildung 73: 50 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der Diffusionsstrommessung

5.7. Versuchsreihe 6 (mit segmentierter Zelle)

Die Parameter bei dieser Versuchsreihe entsprechen jenen von Versuchsreihe 4. Um die Stromdichte orts aufgelöst darstellen zu können, wurde jedoch anstatt der normalen Zellenhardware eine segmentierte Zellenhardware verwendet. Im Vergleich zu Versuchsreihe 5 wurde bei dieser Versuchsreihe die relative Befeuchtung verdoppelt und die Stromdichte halbiert, während die Zelltemperatur gleich blieb. Dies entspricht einer Messung bei hoher Zelltemperatur, hoher Befeuchtung sowie niedriger Stromdichte. Versuchsreihe 6 wurde mit 85°C Zelltemperatur, 80 % relativer Befeuchtung, 200 mA/cm² Erholungsstromdichte und 333 mA/cm² Starvation-Stromdichte gemessen (vgl. Tabelle 1).

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 75 bis Abbildung 83 dargestellt.

Wie in Abbildung 74 dargestellt, trat besonders gegen Ende der Fuel Starvation (ab etwa 150 Zyklen) eine starke CO₂-Entwicklung von etwa 1500 bis 2000 ppm auf. Weiters wurde auch bis zu 400 ppm CO nachgewiesen. Das Auftreten von CO₂ und CO in diesen großen Mengen deutet auf eine starke Korrosion des Kohlenstoffs (der Katalysatorträgerstruktur) hin, was zu Leistungsverlust der Brennstoffzelle führt. Der Spannungsverlauf während der Fuel Starvation ist in Abbildung 75 erkennbar. Ab ca. 170 Zyklen ist die Spannung auch während der Erholungsintervalle negativ (und die Zelle somit umgepolt). Die U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft (Abbildung 76) zeigt, dass die Zellenspannung nach 50 Starvation-Zyklen noch jener vor Beginn der Fuel Starvation (0 Zyklen) entsprach, nach 100 Zyklen dann aber bereits niedriger war und in weiterer Folge stark abfällt. Nach 200 Zyklen war die Zellenspannung sehr niedrig. Gleiches gilt für die Leistungsdichte (Abbildung 77). Bei der U-I-Kennlinie und der Leistungsdichte für Kathodengas Sauerstoff (Abbildung 78 und Abbildung 79) ist ebenfalls ein sehr starker Einbruch nach 200 Starvation-Zyklen zu erkennen. Bemerkenswert ist wie in Versuchsreihe 5, dass die Spannungslage dieser Zelle generell schlechter ist als bei Versuchsreihe 4. Grund dafür ist wiederum die segmentierte Zellenhardware, welche einen höheren Innenwiderstand hat. Die EIS-Messungen bei verschiedenen Stromdichten (Abbildung 80) ergaben, dass sich der Membranwiderstand durch die 200 Starvation-Zyklen vergrößerte (dies war bei Versuchsreihe 5 mit Degradation durch Pinhole-Bildung nicht der Fall). Der Wasserstoffdiffusionsstrom (Abbildung 81) war bis zum Ende der Versuchsreihe (200 Zyklen) konstant niedrig, somit entwickelte die Membran kein Pinhole. Die Messung wurde nach 200 Starvation-Zyklen abgebrochen, da die Brennstoffzelle durch den starken Abfall der Zellenspannung nicht mehr bei der gewünschten

Stromdichte betrieben werden konnte. Die Zyklische Voltammetrie (Abbildung 82) zeigt, dass der Wasserstoff-Adsorptionspeak langsam kleiner wurde, somit sank auch die aktive Platin-Oberfläche (Abbildung 83).

Die Brennstoffzelle dieser Versuchsreihe entwickelte aufgrund der hohen Zelltemperatur bei gleichzeitig hoher Befeuchtung im Gegensatz zu Versuchsreihe 5 keine Pinholes, sondern alterte durch starke Degradation des Kohlenstoffs. Bei Versuchsreihe 6 wurden 200 Starvation-Zyklen erreicht. Die Ergebnisse von Versuchsreihe 4 und Versuchsreihe 6, welche mit gleichen Parametern durchgeführt wurden, stimmen hinsichtlich der starken Kohlenstoffkorrosion bei hoher Befeuchtung sehr gut überein.

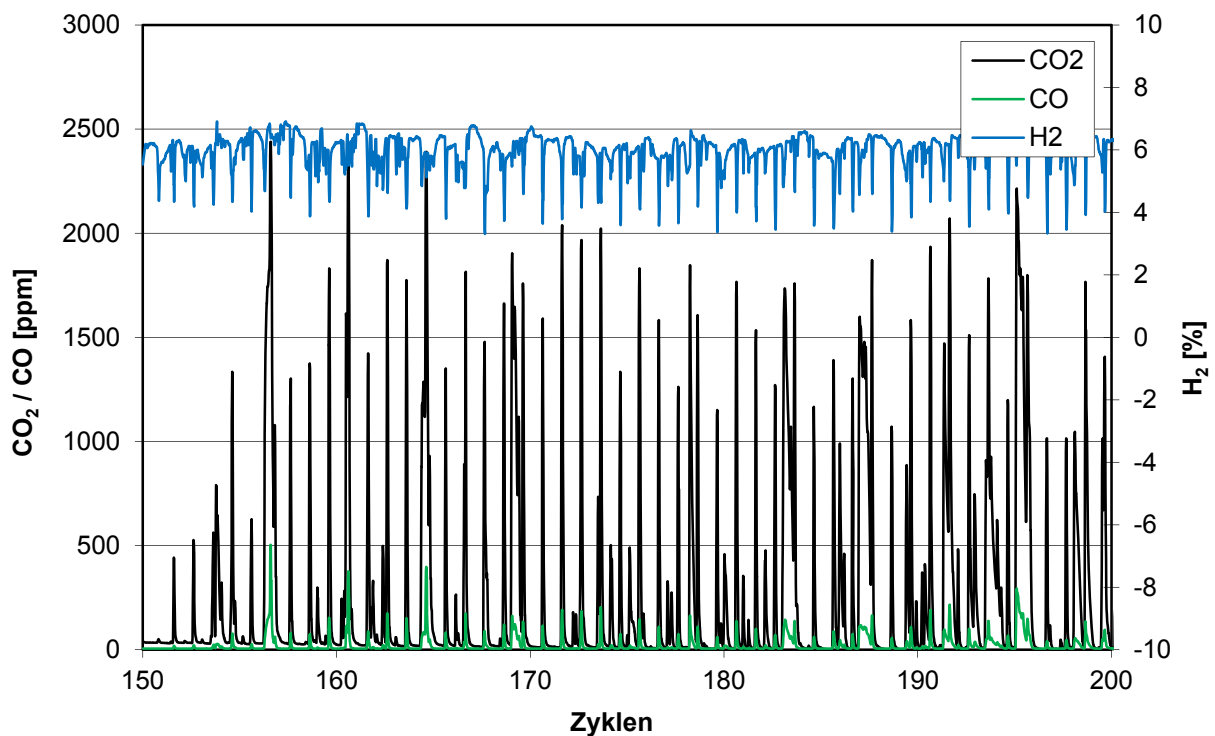


Abbildung 74: Versuchsreihe 6: Analyse des Anodenabgases bei Wasserstoffunterversorgung. Dargestellt ist der CO₂-Gehalt und der H₂-Gehalt bei pulsformiger Erhöhung der Stromdichte (siehe Abbildung 12).

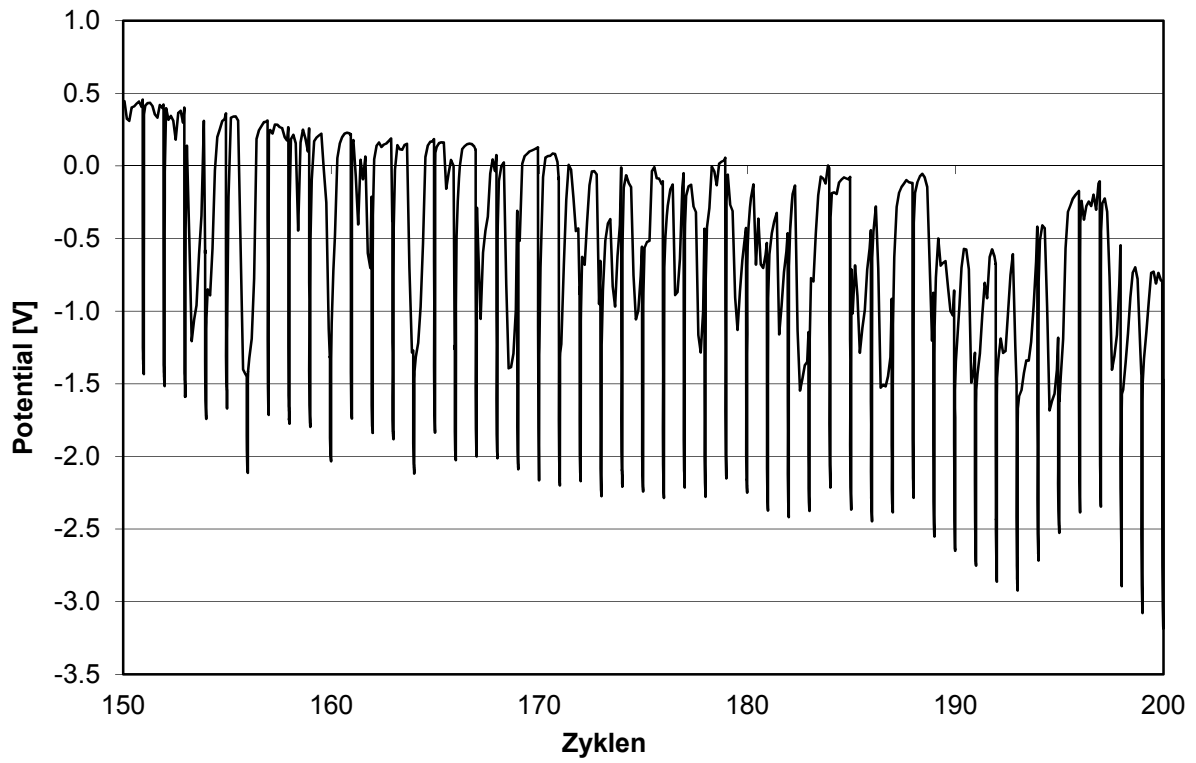


Abbildung 75: Versuchsreihe 6: Spannungsverlauf während der Wasserstoffunterversorgung

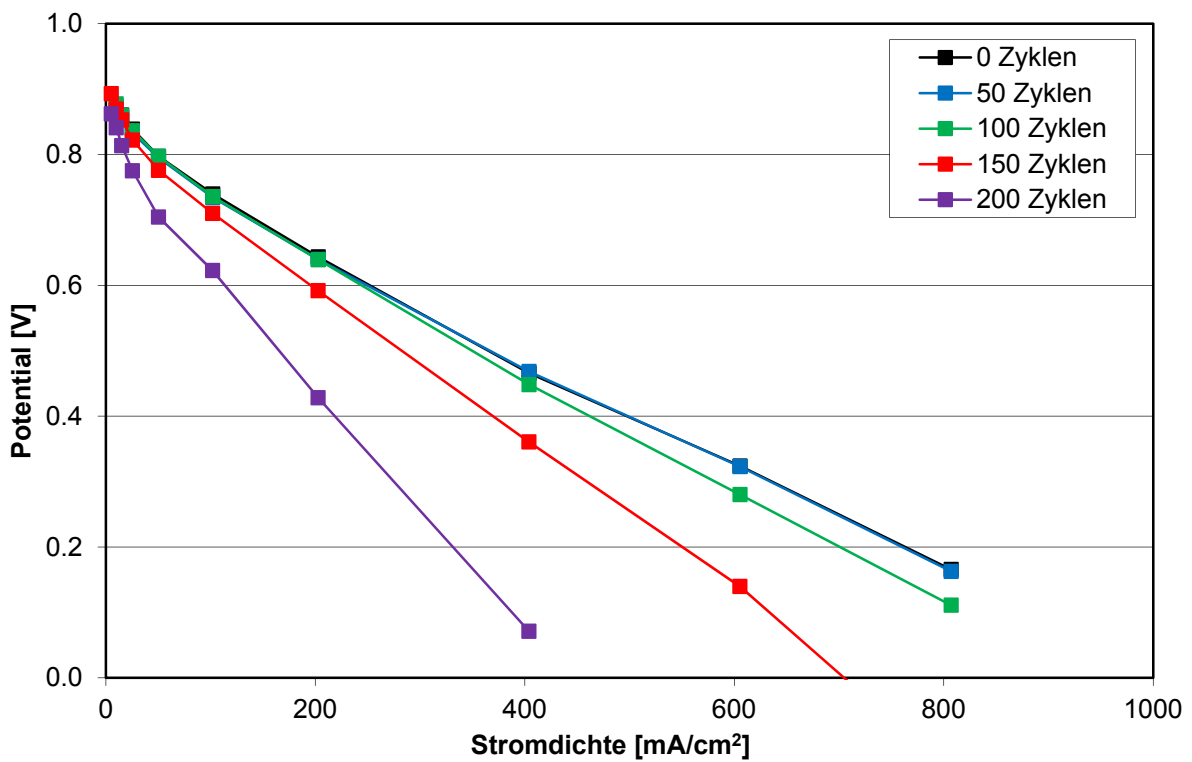


Abbildung 76: Versuchsreihe 6: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft

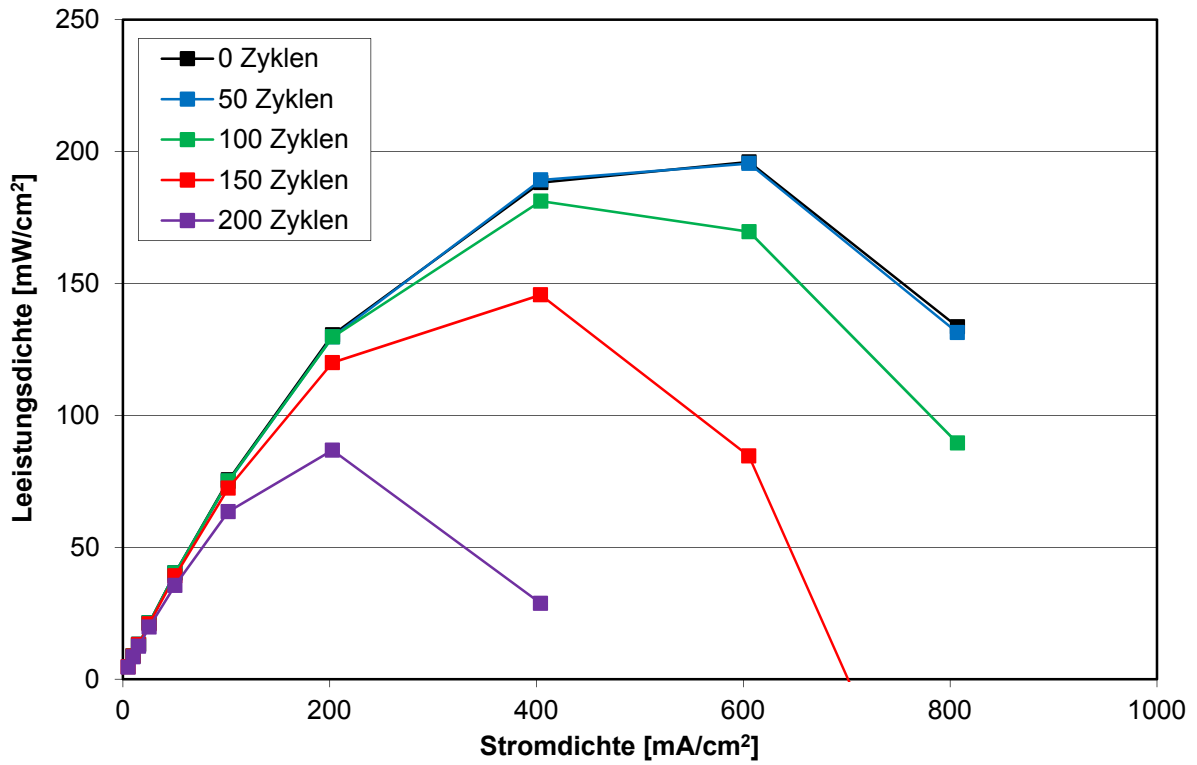


Abbildung 77: Versuchsreihe 6: Leistungsdichte mit Kathodengas Luft

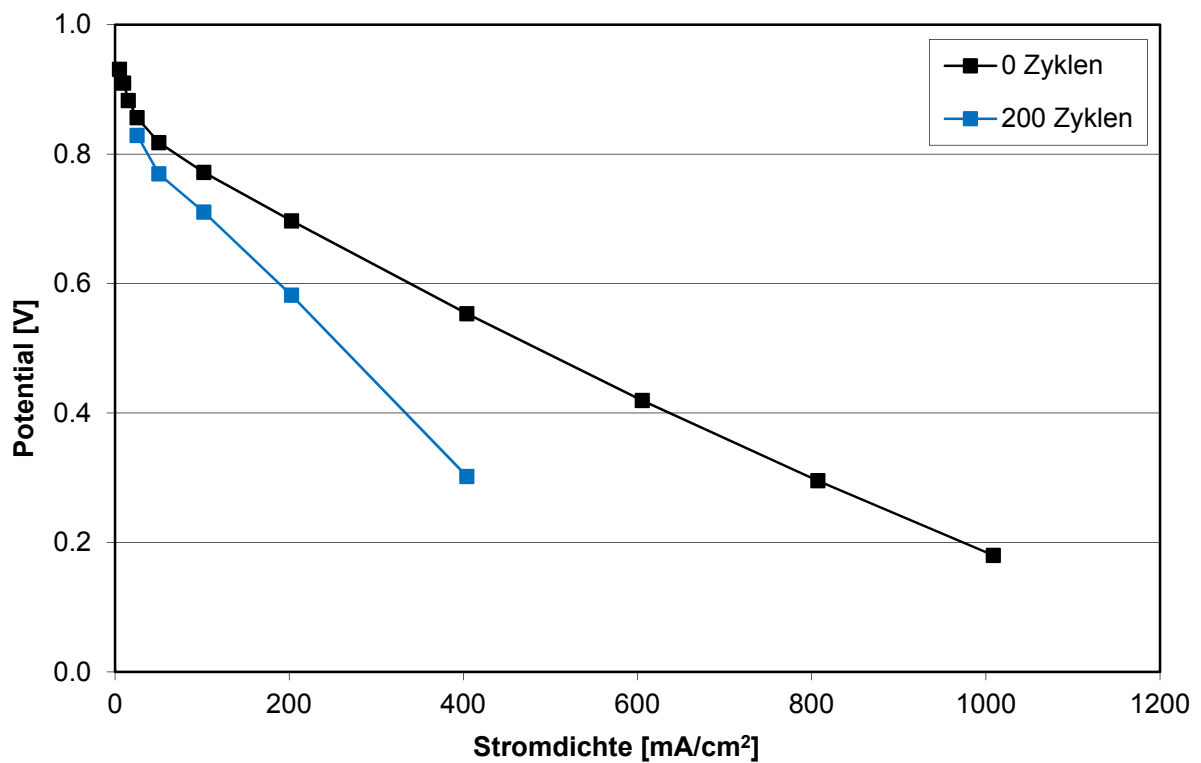


Abbildung 78: Versuchsreihe 6: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Sauerstoff

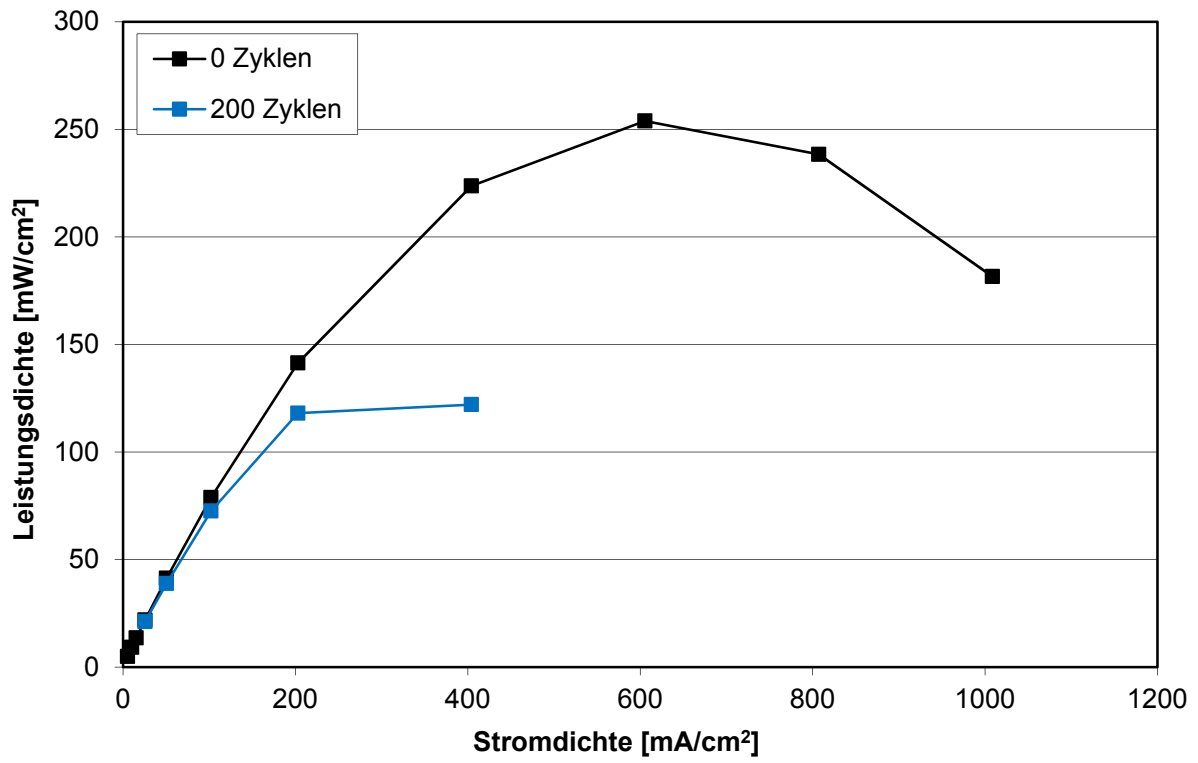


Abbildung 79: Versuchsreihe 6: Leistungsdichte mit Kathodengas Sauerstoff

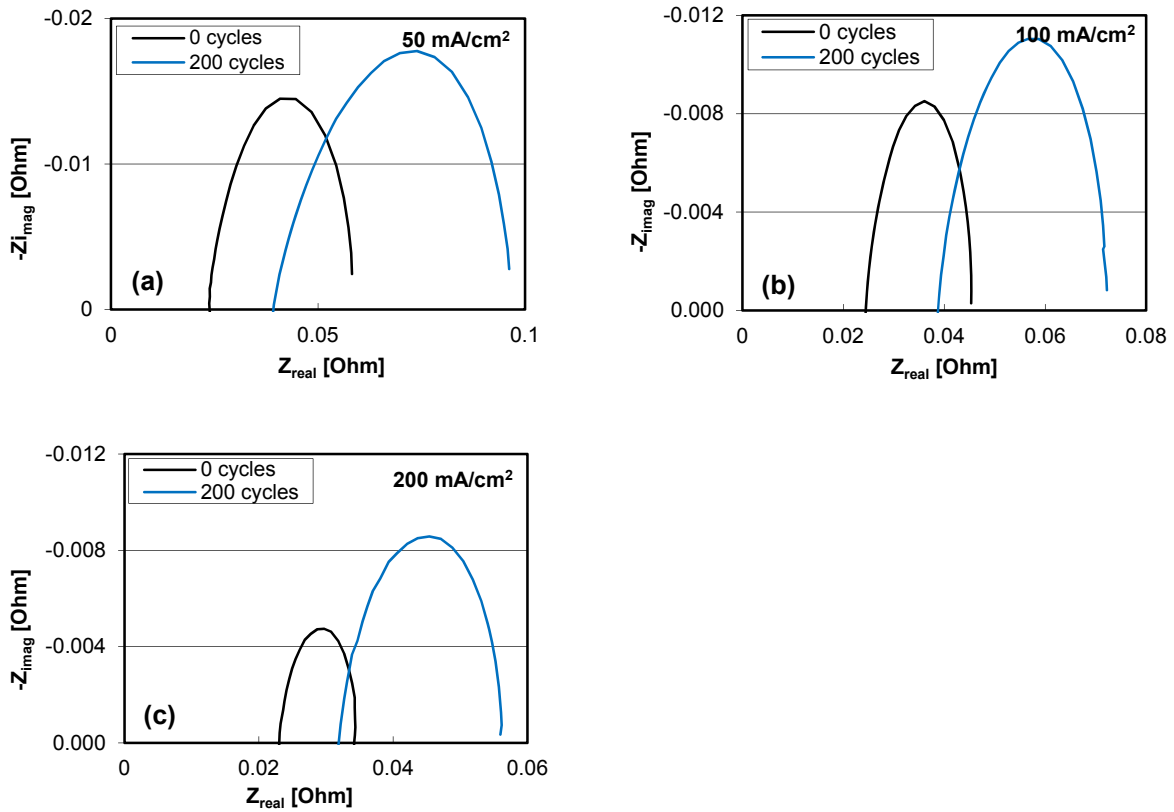


Abbildung 80: Versuchsreihe 6: Elektrochemische Impedanzspektroskopie bei (a) Stromdichte 50 mA/cm² (b) 100 mA/cm² (c) 200 mA/cm²

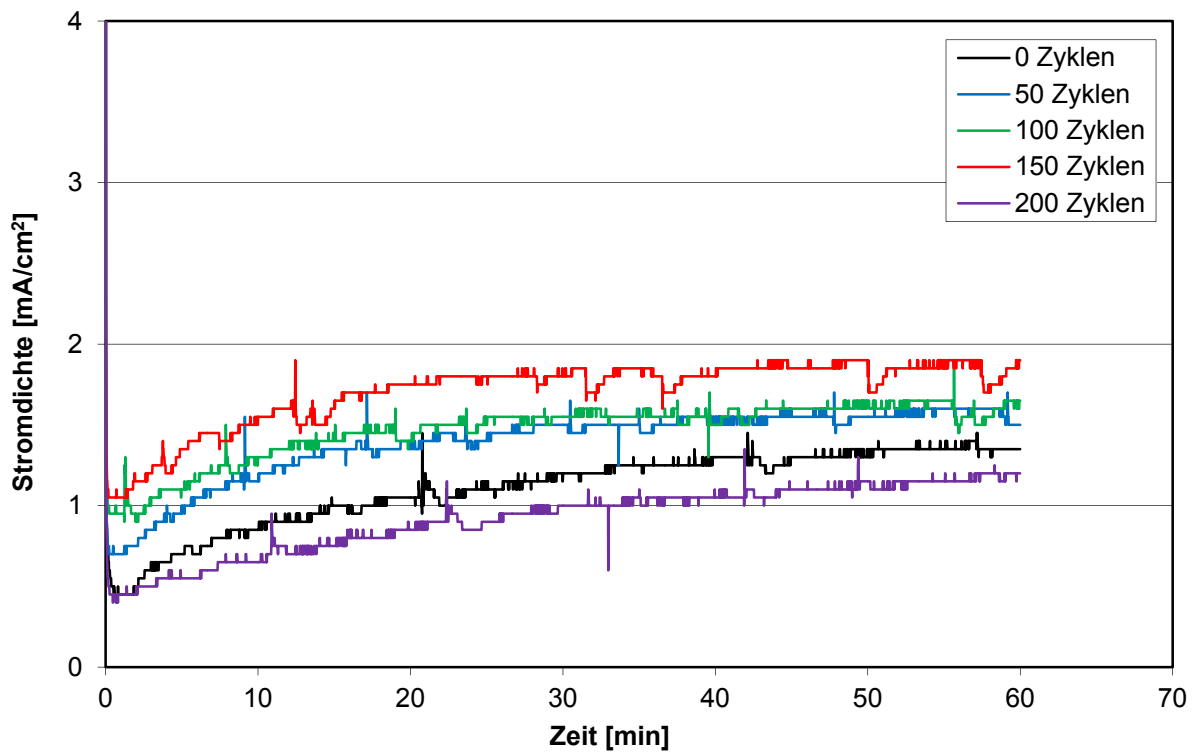


Abbildung 81: Versuchsreihe 6: Diffusionsstrommessung

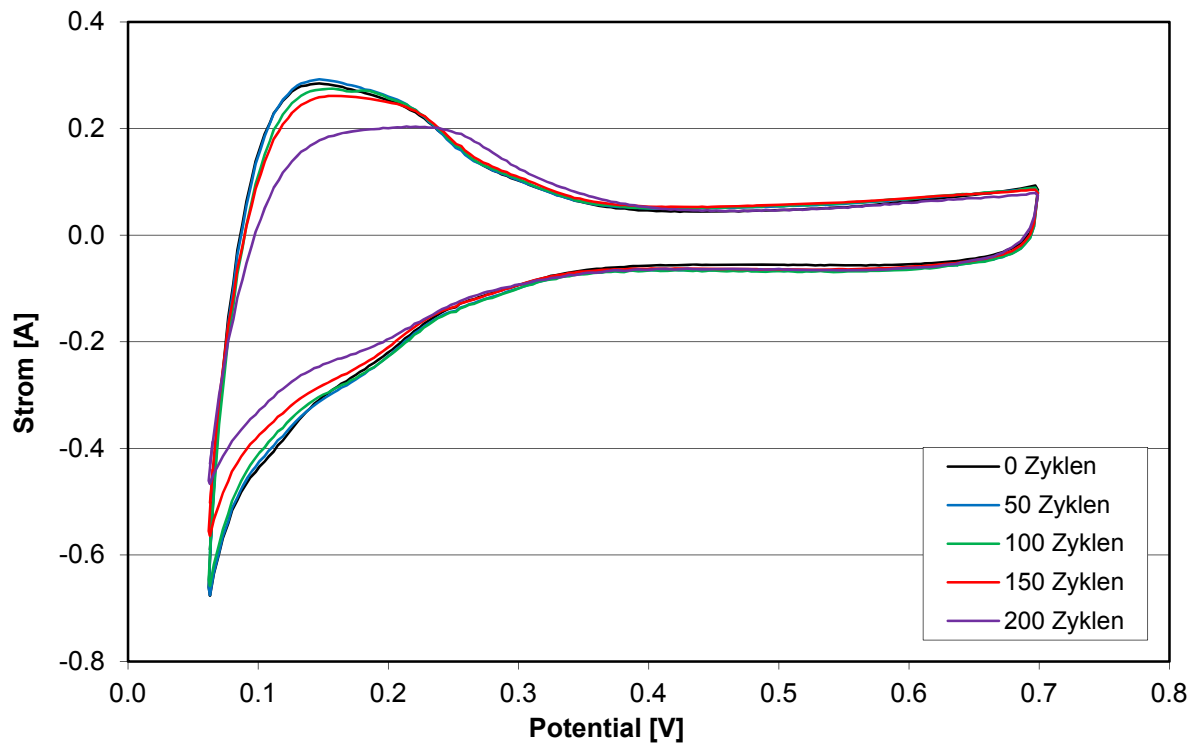


Abbildung 82: Versuchsreihe 6: Zyklische Voltammetrie

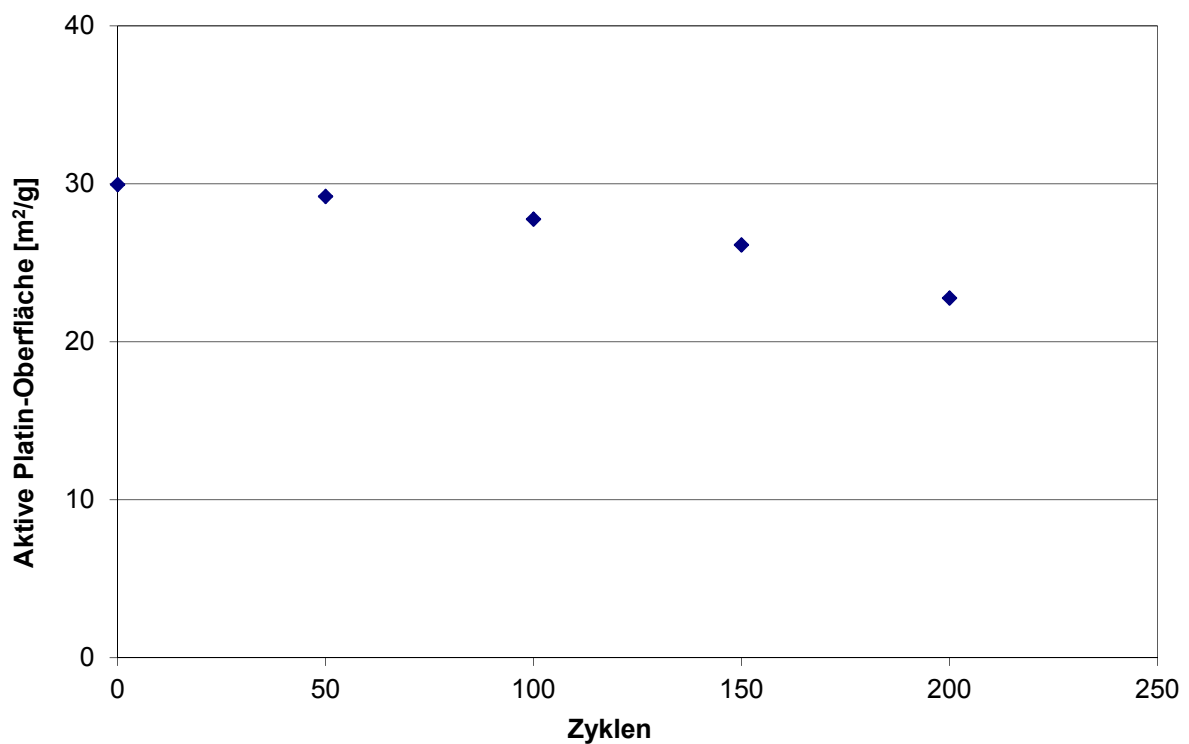


Abbildung 83: Versuchsreihe 6: Aktive Platin-Oberfläche in Abhängigkeit der Fuel Starvation-Zyklen

5.7.1. Ortsaufgelöste Stromverteilung der Versuchsreihe 6

In Abbildung 84 bis Abbildung 97 ist die Entwicklung der Stromverteilung über die Zellenfläche während der Fuel Starvation für Versuchsreihe 6 dargestellt.

Während der Aufnahme der U-I-Kennlinie vor Beginn der Fuel Starvation ist der Strom in der Zelle wiederum entsprechend der Gasverteilung verteilt (Abbildung 84). Abbildung 85 zeigt, dass die Verteilung des Wasserstoffdiffusionsstroms in allen Segmenten niedrig ist (etwa 1 bis 2 mA). Abbildung 86 stellt die Verteilung des Erholungsstroms während der ersten 50 Fuel Starvation-Zyklen dar. Bemerkenswert ist, dass der Erholungsstrom im Bereich des Wasserstoffauslasses (Segment (3,10)) niedriger als in den restlichen Zellensegmenten ist.

In Anschluss an die ersten 50 Fuel Starvation-Zyklen wurden weitere dreimal jeweils 50 Zyklen angewandt, bis eine Anzahl von 200 Fuel Starvation-Zyklen erreicht war.

Bemerkenswert ist, dass sich die Stromverteilung im Normalbetrieb (somit die Zellenleistung) mit zunehmender Zahl an Fuel Starvation-Zyklen immer weiter verschlechtert (vgl.

Abbildung 87, Abbildung 90, Abbildung 93 und Abbildung 96), der Diffusionsstrom jedoch konstant niedrig bleibt (vgl. Abbildung 88, Abbildung 91, Abbildung 94 und Abbildung 97).

Die Verschlechterung der Zellenleistung tritt vor allem im Bereich des Wasserstoffauslasses (Segment (3,10)) auf, welcher während der Fuel Starvation nicht mehr mit Wasserstoff versorgt wird. Nach Anwendung der 200 Fuel Starvation-Zyklen ist dieser Bereich der Brennstoffzelle bereits stark geschädigt. Dies ist in der Stromdichteverteilung während Normalbetriebs zu erkennen (Abbildung 96). Da die Verteilung des Wasserstoffdiffusionsstroms noch immer gleich niedrig ist wie vor der Fuel Starvation, kann eine Degradation aufgrund Pinhole-Bildung ausgeschlossen werden (Abbildung 97). Die Abnahme der Zellenleistung ist also auf Degradation infolge von Kohlenstoffkorrosion zurückzuführen.

Die Messsequenzen wurden wie in Kapitel 4.2 beschrieben angewandt.

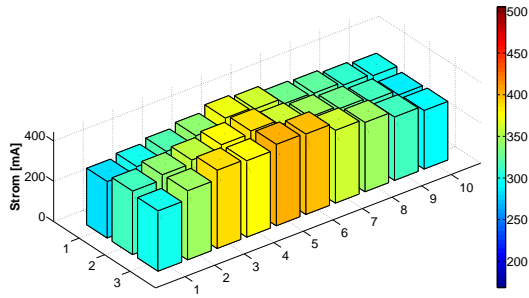


Abbildung 84: 0 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der U-I-Kennlinie bei 400 mA/cm^2

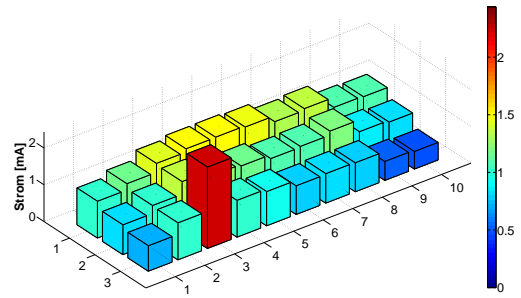


Abbildung 85: 0 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der Diffusionsstrommessung

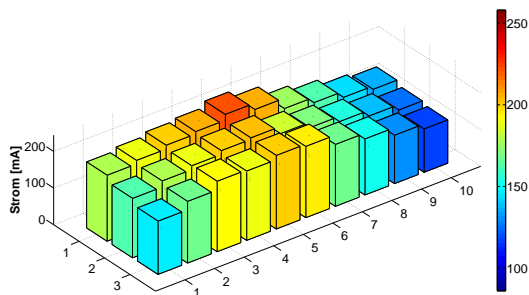


Abbildung 86: Stromverteilung des Erholungsstroms während Fuel Starvation-Zyklus 0 bis 50

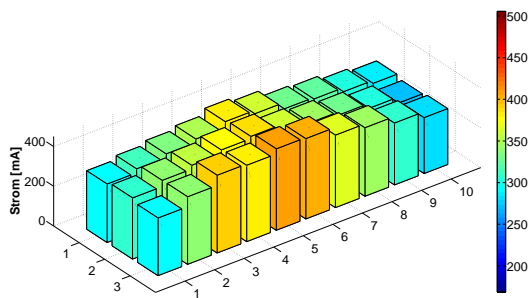


Abbildung 87: 50 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der U-I-Kennlinie bei 400 mA/cm^2

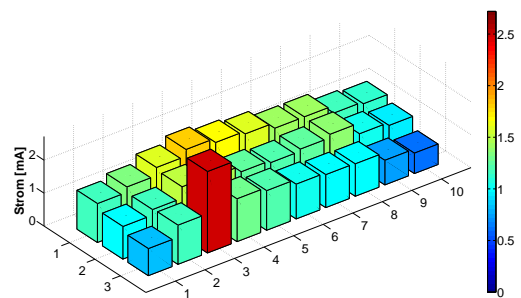


Abbildung 88: 50 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der Diffusionsstrommessung

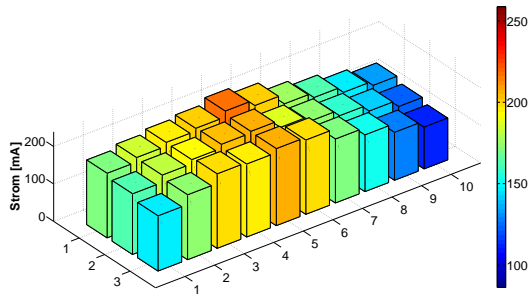


Abbildung 89: Stromverteilung des Erholungsstroms während Fuel Starvation-Zyklus 50 bis 100

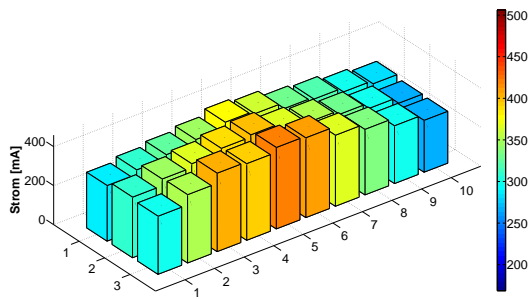


Abbildung 90: 100 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der U-I-Kennlinie bei 400 mA/cm²

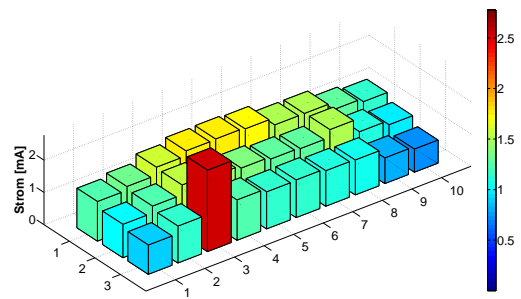


Abbildung 91: 100 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der Diffusionsstrommessung

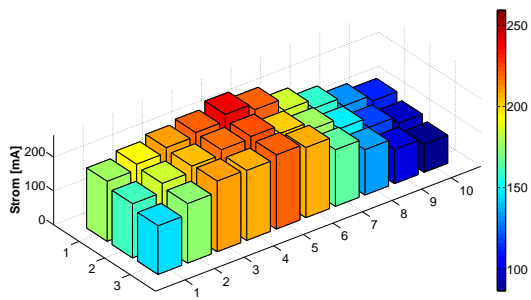


Abbildung 92: Stromverteilung des Erholungsstroms während Fuel Starvation-Zyklus 100 bis 150

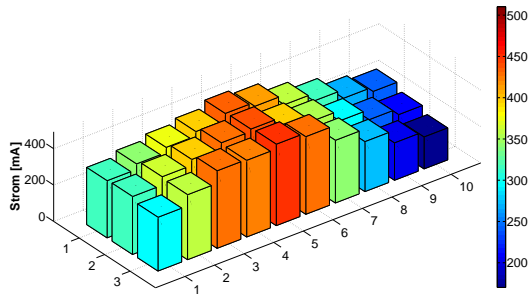


Abbildung 93: 150 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der U-I-Kennlinie bei 400 mA/cm²

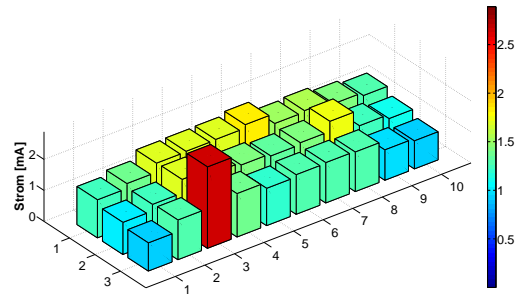


Abbildung 94: 150 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der Diffusionsstrommessung

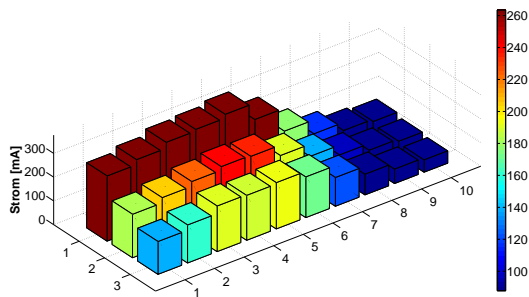


Abbildung 95: Stromverteilung des Erholungsstroms während Fuel Starvation-Zyklus 150 bis 200

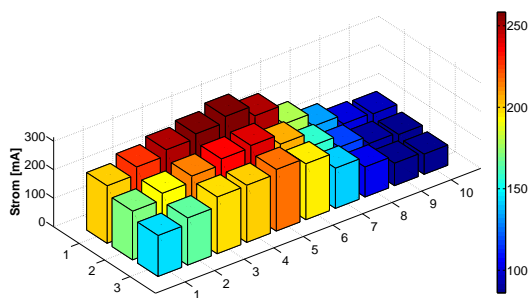


Abbildung 96: 200 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der U-I-Kennlinie bei 400 mA/cm²

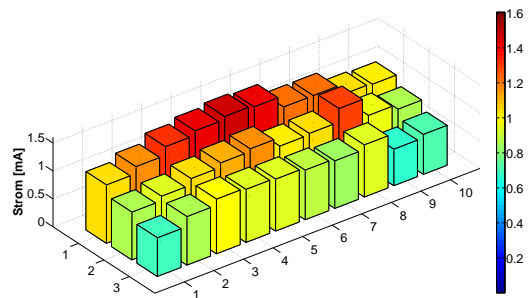


Abbildung 97: 200 Zyklen: Stromverteilung während Aufnahme der Diffusionsstrommessung

6. Diskussion

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen miteinander verglichen und diskutiert.

6.1. Zellenspannung und maximale Leistungsdichte

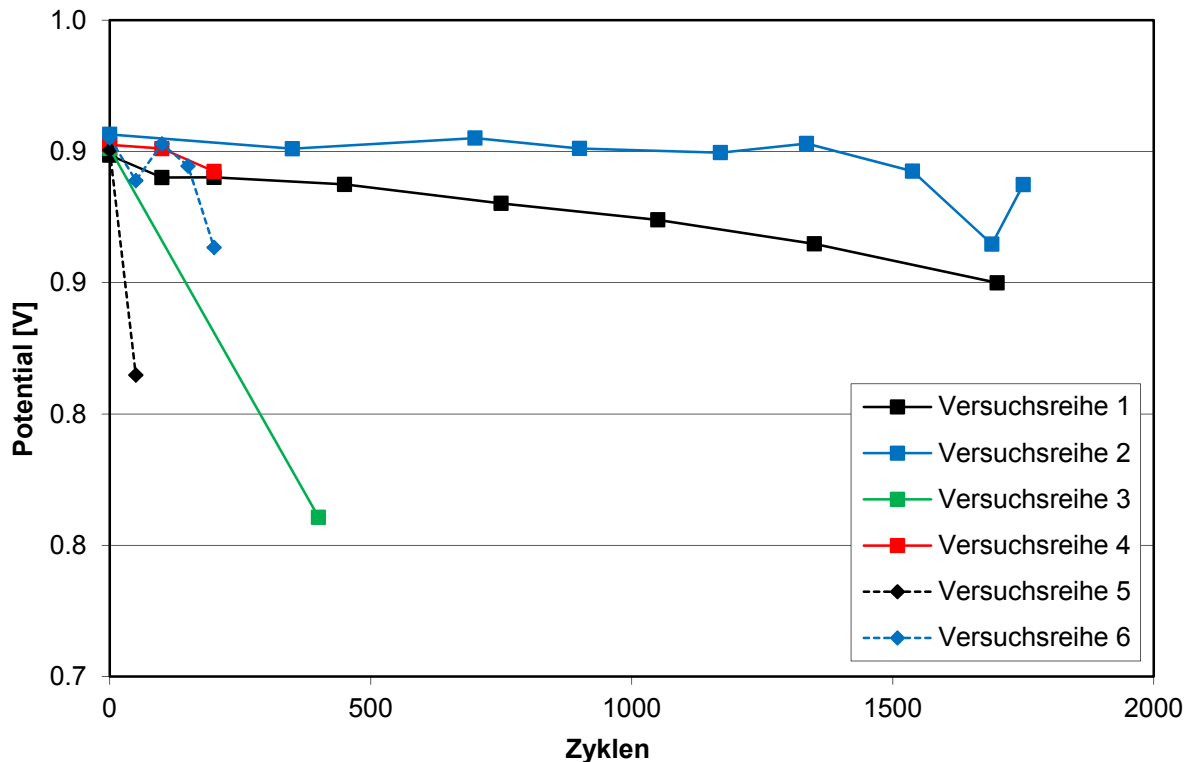


Abbildung 98: Zellenspannung in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen bei 5 mA/cm^2 Stromdichte

Abbildung 98 zeigt die Zellenspannung in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen für die verschiedenen Versuchsreihen. Die Stromdichte beträgt jeweils 5 mA/cm^2 und als Kathodengas wird Luft verwendet. Die Spannungswerte der einzelnen Versuchsreihen wurden den Messungen der U-I-Kennlinie für Kathodengas Luft bei 5 mA/cm^2 entnommen (beispielsweise Versuchsreihe 1: Abbildung 24: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft).

Bei den Versuchsreihen 1 und 2, welche mit niedriger Zelltemperatur von 65°C durchgeführt wurden, nimmt die Zellenspannung im Laufe der Fuel Starvation nur langsam ab. Bei den Versuchsreihen 3 und 4 mit hoher Zelltemperatur von 85°C sinkt die Zellenspannung hingegen sehr schnell. Dies deutet darauf hin, dass eine hohe

Zellentemperatur die Degradation bei schlechten Betriebsbedingungen begünstigt. Dieser Umstand wird auch in anderen Arbeiten erwähnt [15].

Die Versuchsreihen 3 und 5 wurden mit niedriger Befeuchtung betrieben und entwickelten sehr schnell Pinholes. Dies ist auch im starken Abfall der Zellenspannung bei fortschreitender Anzahl von Starvation-Zyklen zu sehen. Versuchsreihe 4 und 6 hingegen entwickelten aufgrund der hohen Befeuchtung keine Pinholes, sondern degradierten durch Kohlenstoffkorrosion. Dies führte zu einer im Vergleich mit Versuchsreihe 4 und 6 nicht so starken Abnahme der Zellenspannung.

Die Versuchsreihen 5 und 6 wurden mit denselben Betriebsparametern gemessen wie Versuchsreihe 3 und 4, jedoch mit segmentierter Zellenhardware, welche einen höheren Innenwiderstand aufwies. Dementsprechend ist die Zellenspannung etwas niedriger und der Abfall der Zellenspannung mit fortschreitender Zyklenzahl stärker.

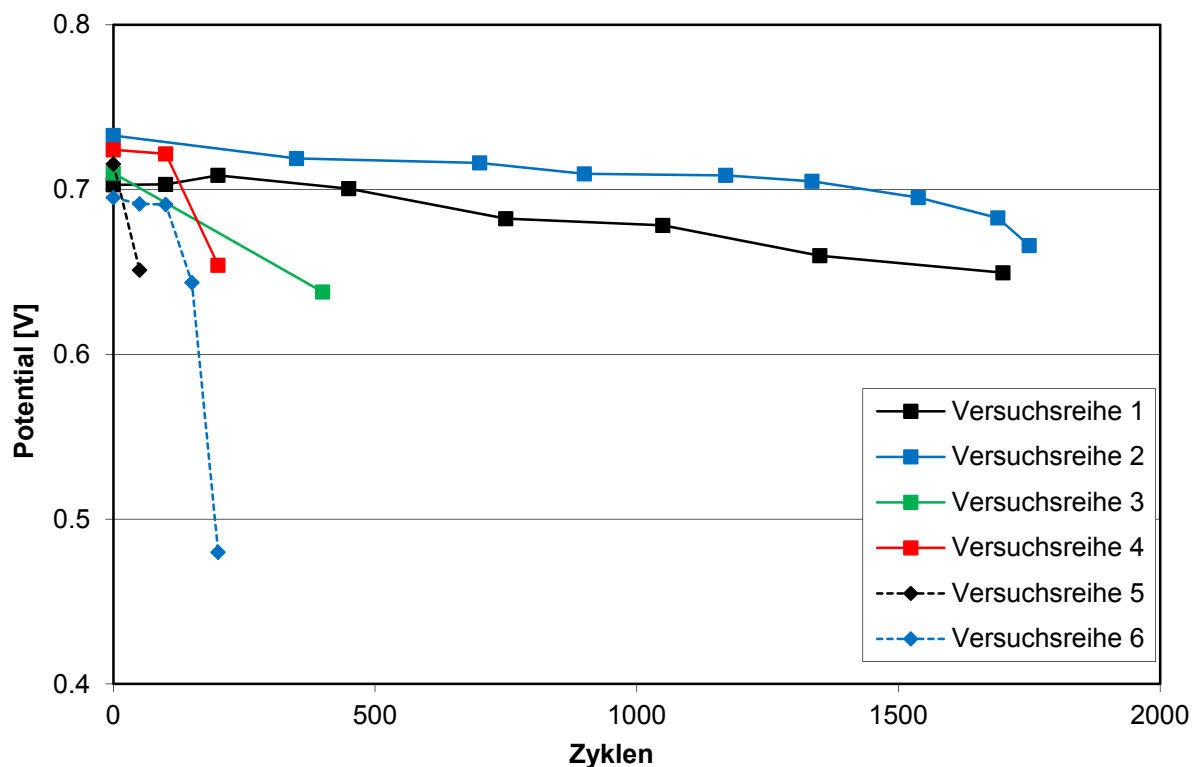


Abbildung 99: Zellenspannung in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen bei 200 mA/cm^2 Stromdichte

Die Alterungscharakteristik der Zellenspannung in den verschiedenen Versuchsreihen bei der hohen Stromdichte von 200 mA/cm^2 ist in Abbildung 99 dargestellt (gegenüber Abbildung 98 ist die Stromdichte um den Faktor 40 erhöht; Kathodengas ist ebenfalls Luft). Die Spannungswerte der einzelnen Versuchsreihen wurden (wie schon bei Abbildung 98) den

Messungen der U-I-Kennlinie (für Kathodengas Luft) entnommen, diesmal jedoch bei 200 mA/cm² (beispielsweise Versuchsreihe 1: Abbildung 24: U-I-Kennlinie mit Kathodengas Luft).

Bei einer Stromdichte von 200 mA/cm² (Abbildung 99) verlaufen die Zellenspannungen sehr ähnlich wie bei einer Stromdichte von 5 mA/cm² (Abbildung 98). Es fällt jedoch auf, dass die Spannungen aufgrund der höheren Stromdichte niedriger sind.

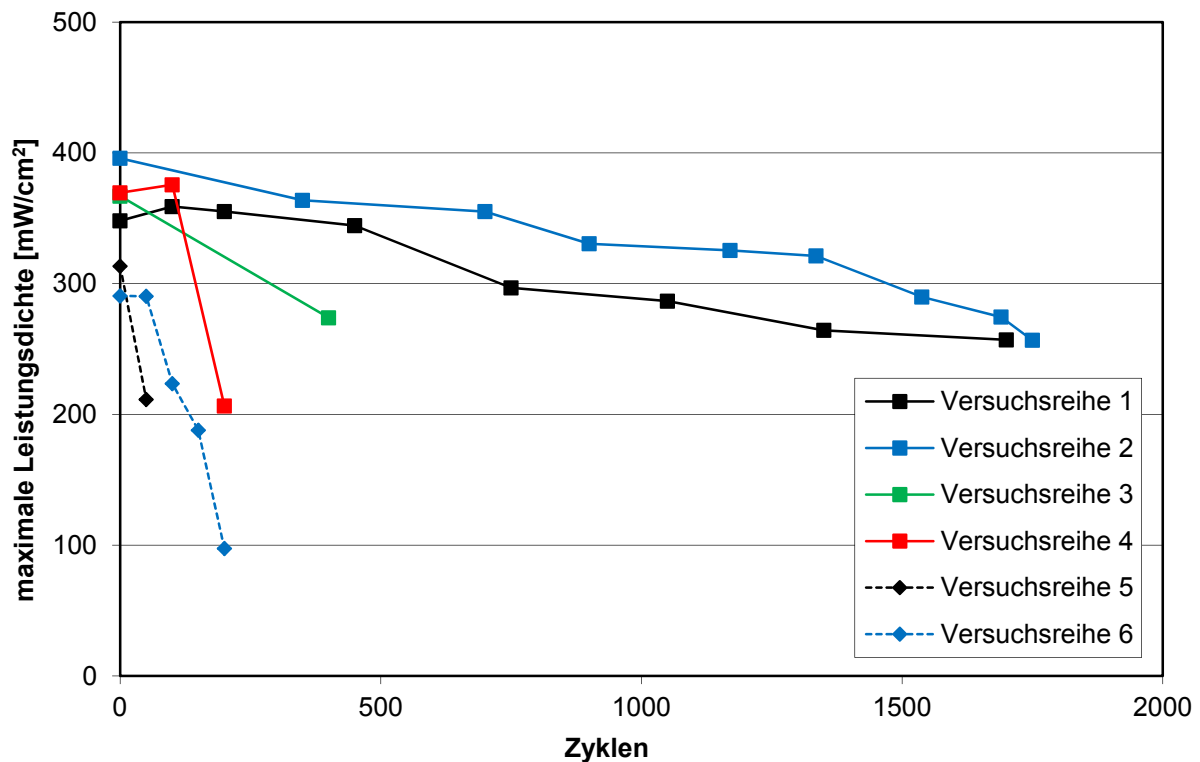


Abbildung 100: Maximale Leistungsdichte in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen

Abbildung 100 zeigt die maximale Leistungsdichte in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen bei Betrieb mit Kathodengas Luft. Die Werte der einzelnen Versuchsreihen wurden den Messungen der Leistungsdichte (für Kathodengas Luft) entnommen (beispielsweise für Versuchsreihe 1: Abbildung 25, Leistungsdichte mit Kathodengas Luft). Es wurde also immer die maximale Leistungsdichte bei entsprechenden Zyklenzahl ausgewählt. Die maximale Leistungsdichte liegt aufgrund von Transportverlusten und fortschreitender Degradation nicht bei der höchsten Stromdichte und wandert im Laufe der Fuel Starvation zu niedrigeren Stromdichten.

Der Verlauf der maximalen Leistungsdichte ähnelt jenem der Zellenspannung. Die Versuchsreihen 5 und 6 mit segmentierter Zellenhardware weisen aufgrund des höheren

Innenwiderstands der Zelle eine niedrigere Leistungsdichte auf als die Versuchsreihen 1 bis 4 mit nichtsegmentierter Zelle.

6.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Abbildung 101, Abbildung 102 und Abbildung 103 zeigen den Membranwiderstand in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen bei einer Stromdichte von 50, 100 und 200 mA/cm². Die Membranwiderstände wurden den einzelnen EIS-Messungen bei der entsprechenden Stromdichte entnommen (beispielsweise Abbildung 28: Versuchsreihe 1: Elektrochemische Impedanzspektroskopie bei (a) Stromdichte 50 mA/cm² (b) 100 mA/cm² (c) 200 mA/cm²).

Bei den Versuchsreihen 1 und 2 mit niedriger Zelltemperatur von 65°C bleibt der Membranwiderstand mit steigender Anzahl an Starvation-Zyklen annähernd konstant.

Bei den Versuchsreihen 3 und 5 mit hoher Zelltemperatur von 85°C und niedriger Gasbefeuchtung von 40 % RH wird der Membranwiderstand mit steigender Anzahl an Starvation-Zyklen geringfügig kleiner (Abbildung 101, 50 mA/cm² und Abbildung 102, 100 mA/cm²) bzw. steigt leicht an (Abbildung 103, 200 mA/cm²).

Bei den Versuchsreihen 4 und 6 mit hoher Zelltemperatur von 85°C und hoher Gasbefeuchtung von 80 % RH steigt der Membranwiderstand mit steigender Anzahl an Starvation-Zyklen stark an. Die Erhöhung des Membranwiderstandes ist durch den Verlust von Sulfonsäure-Endgruppen infolge chemischer Alterung bedingt [6]. Dies ist nur bei den Versuchsreihen mit hoher Gasbefeuchtung und ohne Pinhole-Entwicklung zu beobachten, da diese Zellen Zeit haben, chemisch zu altern. Die Versuchsreihen mit niedriger Gasbefeuchtung fallen hingegen aufgrund der Pinhole-Bildung frühzeitig aus.

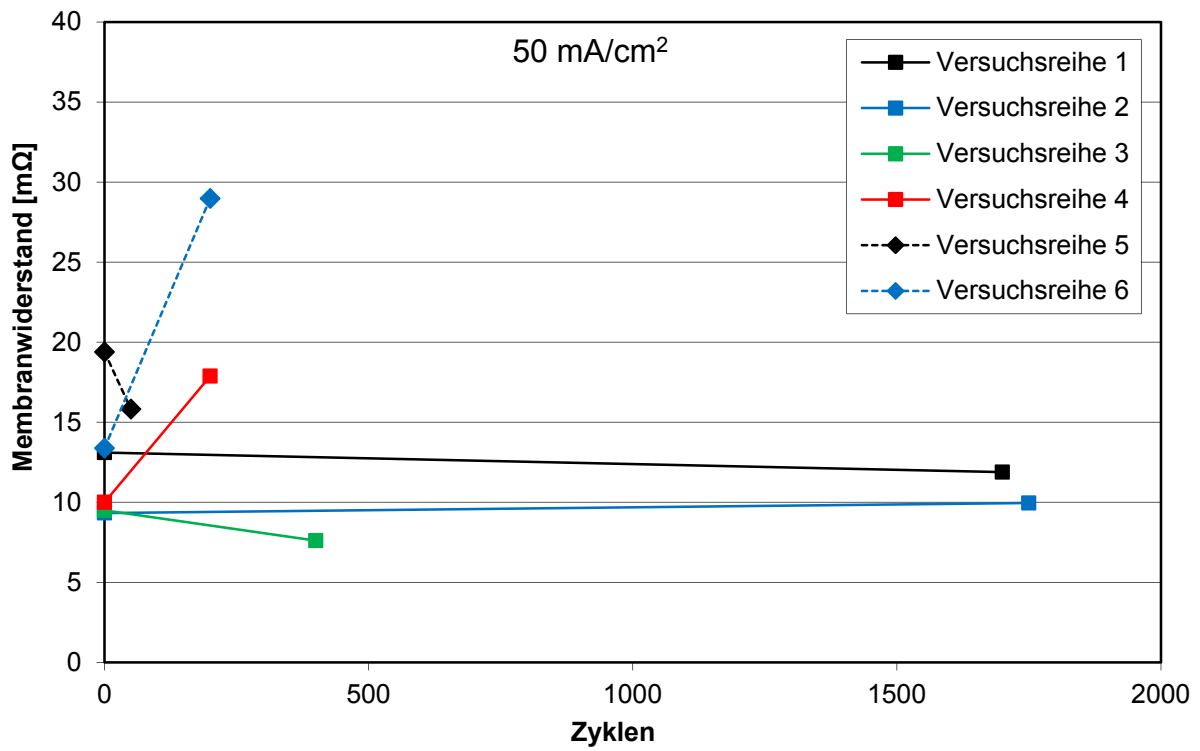


Abbildung 101: Membranwiderstand in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen bei EIS mit 50 mA/cm²

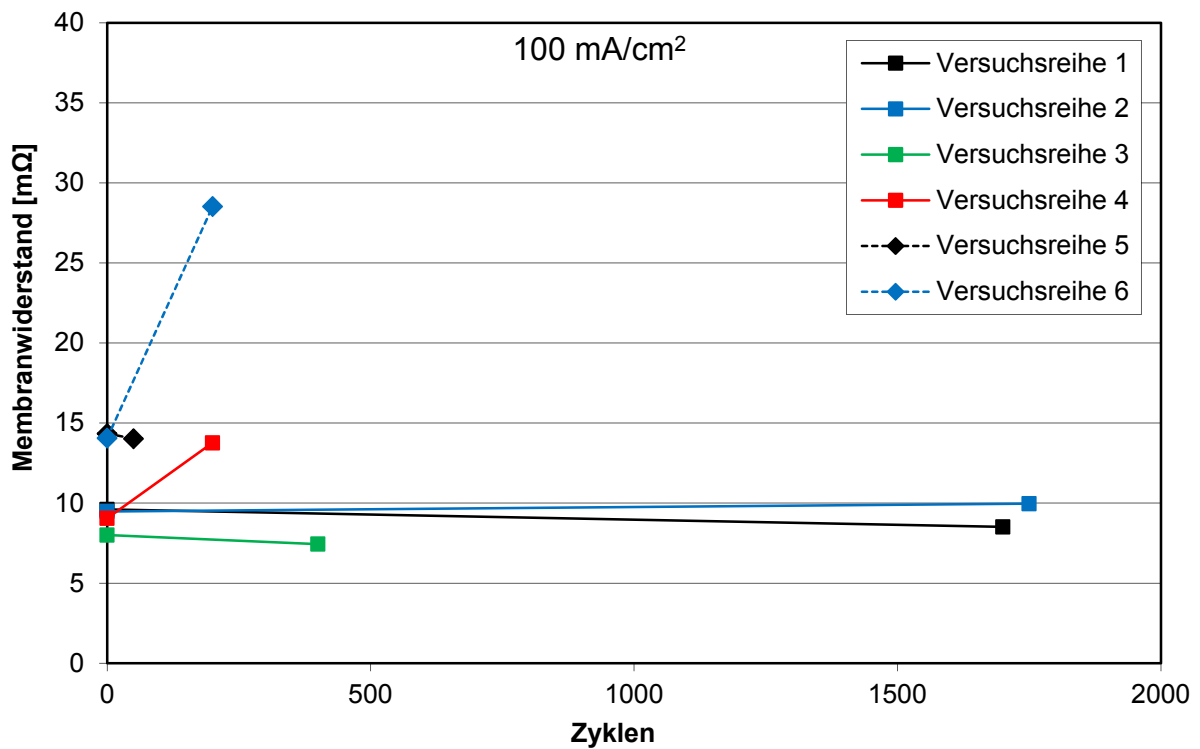


Abbildung 102: Membranwiderstand in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen bei EIS mit 100 mA/cm²

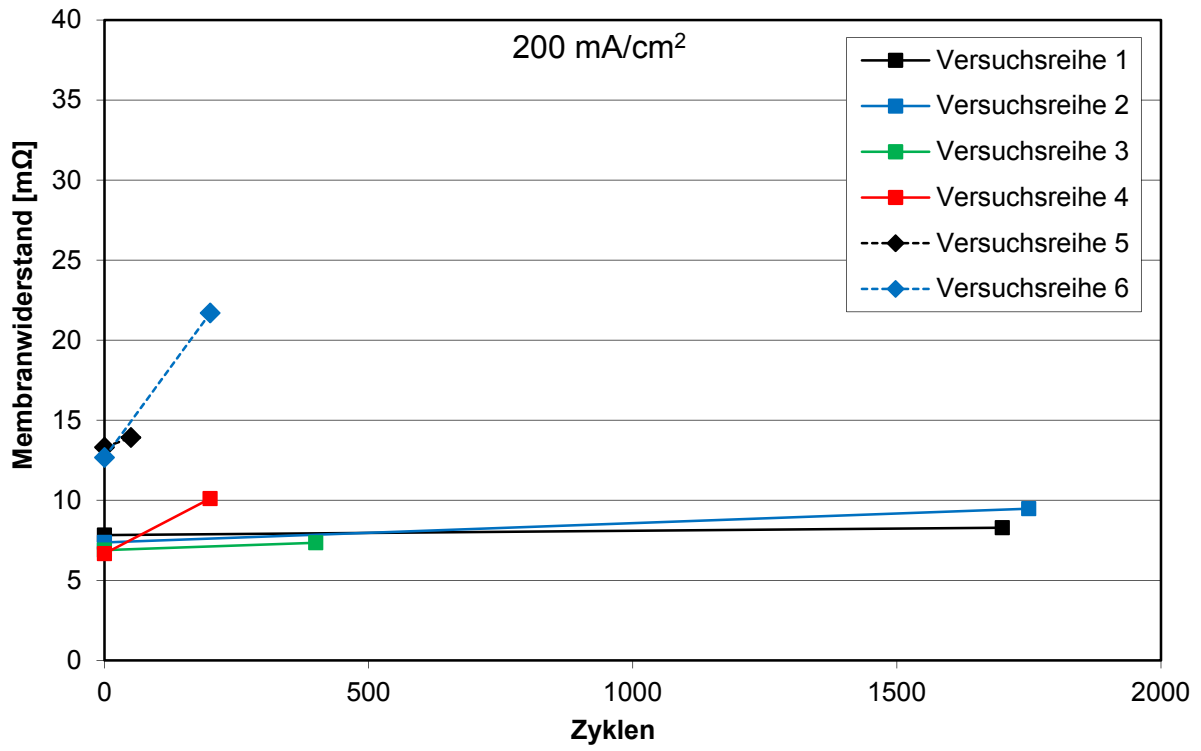


Abbildung 103: Membranwiderstand in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen bei EIS mit 200 mA/cm²

6.3. Diffusionsstrommessung

In Abbildung 104 ist die Diffusionsstromdichte der einzelnen Versuchsreihen in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen dargestellt. Die Werte der Diffusionsstromdichte wurden den einzelnen Diffusionsstrommessungen entnommen (beispielsweise Abbildung 29: Versuchsreihe 1: Diffusionsstrommessung)

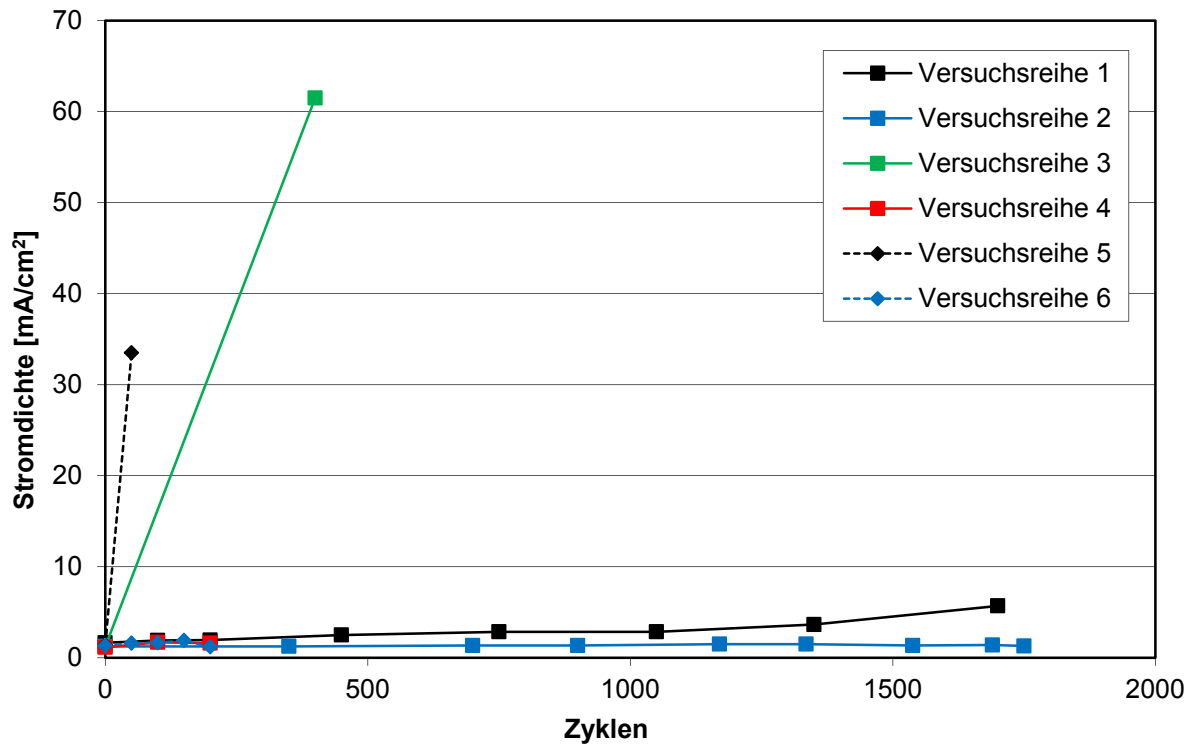


Abbildung 104: Diffusionsstromdichte in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen

Bemerkenswert ist, dass die Diffusionsstromdichte bei Versuchsreihe 3 und 5 ansteigt, während sie bei Versuchsreihe 2, 4 und 6 konstant bleibt. Versuchsreihe 1 weist gegen Ende der Messung (ab etwa 1300 bis 1700 Zyklen) einen sehr geringen Anstieg der Diffusionsstromdichte auf.

Die Versuchsreihen 3 und 5, welche mit niedriger Befeuchtung von 40 % RH durchgeführt wurden, weisen einen starken Anstieg der Diffusionsstromdichte und somit Pinhole-Bildung auf. Die ebenfalls mit niedriger Befeuchtung durchgeführte Versuchsreihe 1 weist nur einen sehr geringen Anstieg der Diffusionsstromdichte auf, welcher aber ebenfalls auf Pinhole-Bildung hindeutet. Grund für den nur geringen Anstieg ist die niedrige Zelltemperatur von 60°C bei Versuchsreihe 1 (im Gegensatz zu 80°C Zelltemperatur bei Versuchsreihe 3 und 5). Bei den Versuchsreihen 2, 4 und 6, welche mit hoher Befeuchtung von 80 % RH

durchgeführt wurden, bleibt die Diffusionsstromdichte hingegen konstant, was darauf hindeutet, dass bei hoher Befeuchtung keine Pinhole-Bildung auftritt.

6.4. Aktive Platin-Oberfläche

In Abbildung 105 ist die aktive Platin-Oberfläche in Abhängigkeit der Fuel Starvation-Zyklen dargestellt. Die Werte der aktiven Platinoberfläche wurden den Messungen der aktiven Platin-Oberfläche der einzelnen Versuchsreihen entnommen (beispielsweise Abbildung 31: Versuchsreihe 1: Aktive Platin-Oberfläche in Abhängigkeit der Fuel Starvation-Zyklen)

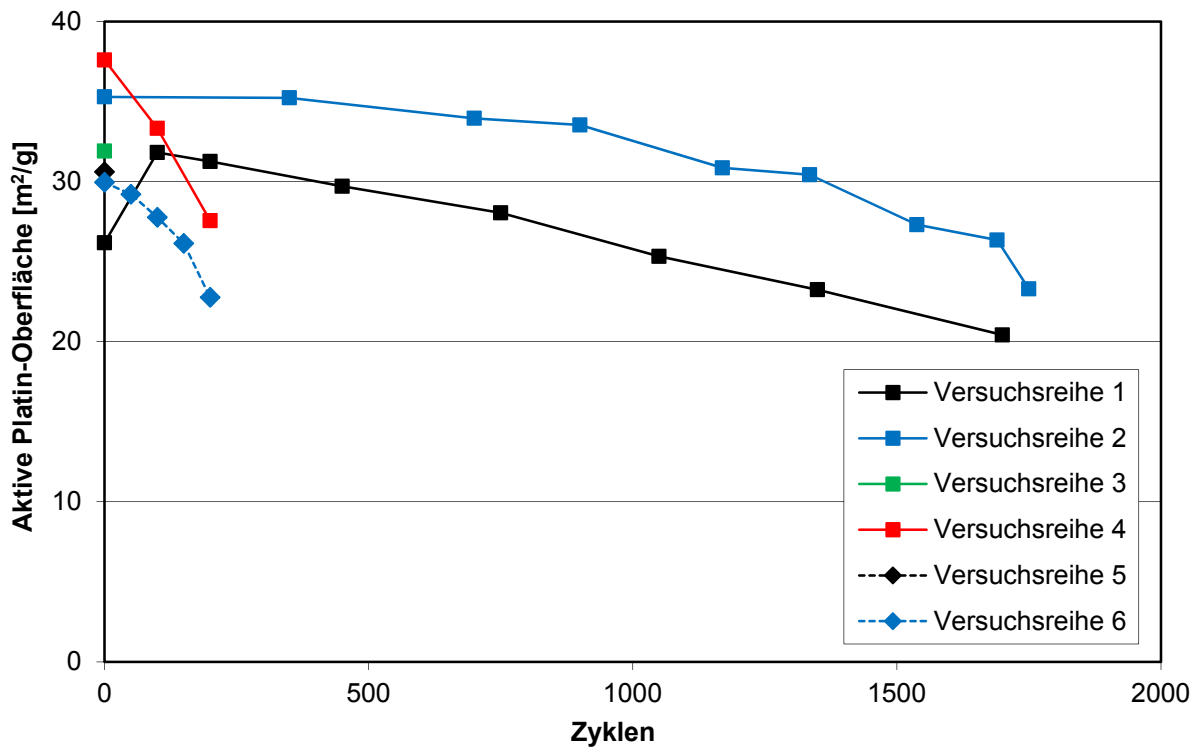


Abbildung 105: Aktive Platin-Oberfläche in Abhängigkeit der Starvation-Zyklen

Bei den Versuchsreihen 1 und 2, welche mit niedriger Zelltemperatur von 65°C durchgeführt wurden, nimmt die aktive Platin-Oberfläche nur langsam ab.

Die Versuchsreihen 3 und 5 wurden mit niedriger Befeuchtung von 40% RH und hoher Zelltemperatur von 85°C durchgeführt. Dabei entwickelten beide Zellen frühzeitig Pinholes, sodass die Durchführung weiterer CV-Messungen und anschließend die Bestimmung der aktiven Platin-Oberfläche nicht mehr möglich war.

Die Versuchsreihen 4 und 6 wurden mit hoher Befeuchtung von 80 % RH und hoher Zelltemperatur von 85°C durchgeführt. Die CV-Messungen zeigten eine im Vergleich zu Versuchsreihe 2 schnellere Abnahme des Wasserstoff-Adsorptionspeaks, was eine schnellere Abnahme der aktiven Platin-Oberfläche zur Folge hat.

Insgesamt kann somit die Aussage getroffen werden, dass niedrige Gasbefeuchtung zu Bildung von Pinholes führt, während hohe Befeuchtung Pinholes verhindert und die fortschreitende Degradation somit durch Abnahme der aktiven Platin-Oberfläche infolge von Kohlenstoffkorrosion verursacht wird. Beide Degradationsmechanismen sind wiederum umso stärker, je höher die Zelltemperatur ist.

Die starke Kohlenstoffkorrosion im Falle hoher Gasbefeuchtung macht sich weiters dadurch bemerkbar, dass neben der starken CO_2 -Entwicklung auch die Bildung von CO im Anodengas nachweisbar ist (z.B. Versuchsreihe 6: Abbildung 74).

7. Zusammenfassung

Accelerated Stress Tests werden zur Bestimmung der Degradation der Membran-Elektroden-Einheit von Brennstoffzellen verwendet. Ziel ist es, die Degradations- und Fehlermechanismen zu verstehen, um schnell und zuverlässig eine Aussage über Leistung und Lebensdauer der MEE treffen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden systematische Messungen zur Ermittlung des Einflusses von Wasserstoffunterversorgung auf das Betriebsverhalten und die Degradation von Brennstoffzellen durchgeführt. Hierzu wurden Stress Tests durchgeführt, wobei die Betriebsparameter Zelltemperatur, relative Befeuchtung der Gase und Stromdichte während der einzelnen Versuchsreihen variiert wurden.

Bei diesen Fuel Starvation Accelerated Stress Tests wurde versucht, einen Betriebszustand nachzustellen, bei dem der Wasserstofffluss der Stromlast hinterherhinkt (Wasserstoffunterversorgung). Ein solcher Betriebszustand führt zu inhomogener Gas- und Stromverteilung. In Bereichen der Anode, in denen der Wasserstoff aufgebraucht ist, führt der von der Kathode zur Anode diffundierende Sauerstoff zu einer Erhöhung des Anodenpotentials, was Degradation der MEE durch Kohlenstoffkorrosion zur Folge hat.

Als Zellenkomponente wurde eine verstärkte PFSA-Membran mit Platinkatalysator und einer aktiven Fläche von 25 cm^2 verwendet. Ein „Starvation-Zyklus“ (Wasserstoffunterversorgungszyklus) bestand aus 3 Minuten Erholungsstromdichte bei Anodenstöchiometrie $\lambda = 1.5$ (zwei Drittel des zugeführten Wasserstoffs werden verbraucht) und anschließend 10 Sekunden Starvation-Stromdichte, welche Anodenstöchiometrie $\lambda = 0.9$ (also Wasserstoffunterversorgung) zur Folge hat. Die Anzahl der angewendeten Starvation-Zyklen hing von der Degradationsrate der Zelle ab, welche durch die Beginning-of-Lifetime-Charakterisierung (BoL), eine angemessenen Anzahl an Middle-of-Lifetime-Charakterisierungen (MoL) und die End-of-Lifetime-Charakterisierung (EoL) bestimmt wurde.

BoL- und EoL-Charakterisierung bestanden jeweils aus U-I-Kennlinie, Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS), Diffusionsstrommessung und Zyklischer Voltammetrie (CV), während die MoL-Charakterisierung nur aus U-I-Kennlinie, Diffusionsstrommessung und Zyklischer Voltammetrie bestand. Während der Fuel Starvation wurden die Werte der Zellenspannung und der Zelltemperatur kontinuierlich gemessen sowie die CO- und CO₂-

Entwicklung im Anodenabgas ermittelt. Zusätzlich wurden 2 Versuchsreihen mit einer segmentierten Zellenhardware durchgeführt, um die Stromverteilung über die aktive Fläche ermitteln zu können.

Die zentralen experimentellen Ergebnisse der Arbeit sind wie folgt:

Bei niedriger Zellentemperatur von 65°C nimmt die Zellenspannung im Laufe der Fuel Starvation nur langsam ab. Bei hoher Zellentemperatur von 85°C sinkt die Zellenspannung hingegen sehr schnell. Eine hohe Zellentemperatur begünstigt also die Degradation bei Wasserstoffunterversorgung. Bei niedriger Befeuchtung entwickelt die Membran sehr schnell Pinholes. Dies äußert sich in einem starken Abfall der Zellenspannung bei fortschreitender Anzahl von Starvation-Zyklen. Bei hoher Befeuchtung entstehen keine Pinholes, sondern die Membran degradiert durch Kohlenstoffkorrosion. Dies führt zu einer langsameren Abnahme der Zellenspannung.

Der Membranwiderstand bleibt bei niedriger Zellentemperatur mit steigender Anzahl an Starvation-Zyklen konstant. Bei hoher Zellentemperatur und niedriger Gasbefeuchtung von 40 % RH wird der Membranwiderstand mit steigender Anzahl an Starvation-Zyklen geringfügig kleiner. Bei hoher Zellentemperatur und hoher Gasbefeuchtung von 80 % RH steigt der Membranwiderstand mit steigender Anzahl an Starvation-Zyklen stark an. Dies steht vermutlich im Zusammenhang damit, dass die Membran bei den Versuchsreihen mit hoher Gasbefeuchtung keine Pinholes entwickelt (was einen frühzeitigen Ausfall der Zelle bedeuten würde), sondern durch chemische Alterung degradiert.

Die Wasserstoffdiffusionsstromdichte steigt bei hoher Zellentemperatur und niedriger Gasbefeuchtung mit steigender Anzahl Starvation-Zyklen stark an. Dies bedeutet, dass die Membran Pinholes entwickelt. Bei niedriger Befeuchtung und niedriger Zellentemperatur steigt der Wasserstoffdiffusionsstrom nur schwach an, was aber dennoch auf Pinhole-Bildung hindeutet. Bei hoher Befeuchtung bleibt der Wasserstoffdiffusionsstrom sowohl bei niedriger als auch bei hoher Zellentemperatur konstant. Somit ist die Degradation der Zelle nicht auf Pinhole-Bildung, sondern auf Korrosion der Kohlenstoffträgerstruktur des Katalysators zurückzuführen. Dies hat zur Folge, dass die aktive Platin-Oberfläche der Membran-Elektroden-Einheit abnimmt und dadurch die Zellenleistung sinkt.

Die Messungen mit der segmentierten Brennstoffzelle zeigen, dass die Zelle bei Wasserstoffunterversorgung vor allem in der Nähe des Wasserstoffauslasses stark geschädigt

wird, da dieser Bereich nicht mehr ausreichend mit Wasserstoff versorgt wird. In diesem Zellenbereich fällt die Stromdichte im Normalbetrieb der Brennstoffzelle stark ab.

Insgesamt kann somit die Aussage getroffen werden, dass ein Betrieb der Zelle mit niedriger Befeuchtung zu steigendem Diffusionsstrom führt, womit Pinhole-Bildung angenommen werden kann. Es kommt dabei zu mäßiger CO₂-Entwicklung. Bei hoher Befeuchtung hingegen bleibt der Diffusionsstrom konstant niedrig, der Leistungsverlust der Brennstoffzelle ist auf die Abnahme der aktiven Platin-Oberfläche zurückzuführen. Es kommt dabei zu einer hohen CO₂-Entwicklung, zusätzlich ist auch CO-Entwicklung nachweisbar. Eine hohe Zelltemperatur beschleunigt das Sinken der Zellenspannung und somit die Degradation.

Die vorliegenden Resultate dieser Arbeit machen deutlich, dass für eine zuverlässige Beurteilung der Lebensdauer einer Brennstoffzelle derartige Messungen sehr aussagekräftig sind.

8. Abkürzungsverzeichnis

PEMBZ	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
PEMFC	polymer electrolyte membrane fuel cell
MEE	Membran-Elektroden-Einheit
MEA	membrane electrode assembly
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
CV	Zyklische Voltammetrie
GDL	Gasdiffusionsschicht
PTFE	Polytetrafluorethylen
PFSA	Polyfluorsulfonsäure
$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$	Verhältnis Wassergehalt der Membran zu funktioneller Endgruppe
ACL	Anodenkatalysatorschicht
CCL	Kathodenkatalysatorschicht
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
Z	Impedanz
U_0	Amplitude der Störspannung
i_0	Störstrom
ω	Kreisfrequenz
ϕ	Phasenwinkel
f	Frequenz

j	komplexe Zahl
Z_{real}	Realteil der Impedanz
Z_{imag}	Imaginärteil der Impedanz
Z_M	Membranwiderstand
Z_A	Anodenwiderstand
Z_K	Kathodenwiderstand
i_c	kapazitiver Ladestrom
Q_h	Gesamtladung
A_{Pt}	spezifische Katalysatoroberfläche
Q_m	Ladungsdichte einer Pt(100)-Einkristalloberfläche
L_{CA}	Kathodenbeladung der MEE
A_g	geometrische Elektrodenoberfläche
BoL	Beginning of Lifetime
MoL	Middle of Lifetime
EoL	End of Lifetime
AST	Accelerated Stress Test
OCV	open cell voltage
RH	Relative Feuchtigkeit
λ	Stöchiometrie des Gases

9. Literaturverzeichnis

- [1] Larminie James, Dicks Andrew: **Fuel Cell Systems Explained**, Wiley, 2003
- [2] Eva Wallnöfer: **Herstellung von Kohlenstoff-Nanofaser-Elektroden für Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit flüssigen und festen Elektrolyten**, Dissertation, TU Graz, 2008
- [3] W.R. Baumgartner, P. Parz, S.D. Fraser, E. Wallnöfer, V. Hacker: **Polarization study of a PEMFC with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions**, Journal of Power Sources 182, (2008) 413-421
- [4] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz: **Fuel Cell Fundamentals**, John Wiley & Sons, 2009
- [5] Carl H. Hamann, Wolf Vielstich: **Elektrochemie**, Wiley-VCH, 2005
- [6] Wolfgang R. Baumgartner: **Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen**, Dissertation, TU Graz, 2007
- [7] Peter Kurzweil: **Brennstoffzellentechnik**, Vieweg, 2003
- [8] Babette Hebenstreit: **Entwicklung und Charakterisierung eines Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels**, Diplomarbeit, TU Graz, 2007
- [9] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Jonathan J. Martin, HaijiangWanga, Jiujuun Zhanga, Jun Shena, Shaohong Wua, Walter Merida: **A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies**, Journal of Power Sources 184, (2008) 104-119
- [10] C.M. Rangel, R.A. Silva, M.A. Travassos, T.I. Paiva, V.R. Fernandes: **Fuel Starvation: Irreversible Degradation Mechanisms in PEM Fuel Cells**, 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC 2010: Parallel Sessions Book 1: Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures, (2010) 31-36
- [11] Shengsheng Zhanga, Xiaozi Yuana, Haijiang Wanga, Walter Merida, Hong Zhuc, Jun Shena, Shaohong Wua, Jiujuun Zhanga: **A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy 34, (2009) 388-404

[12] Akira Taniguchi, Tomoki Akita, Kazuaki Yasuda, Yoshinori Miyazaki: **Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation**, Journal of Power Sources 130, (2004) 42-49

[13] Thomas Traußnig: **Entwicklung einer segmentierten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle zur orts aufgelösten Charakterisierung der Zellparameter**, Diplomarbeit, TU Graz, 2006

[14] Z. Y. Liu, B. K. Brady, R. N. Carter, B. Litter, M. Budinski, J. K. Hyun, D. A. Muller: **Characterization of Carbon Corrosion-Induced Structural Damage of PEM Fuel Cell Cathode Electrodes Caused by Local Fuel Starvation**, Journal of the Electrochemical Society, Volume 155, Issue 10, (2008) 979-984

[15] W. R. Baumgartner, E. Wallnöfer, T. Schaffer, V. Hacker, Volker Peinecke, Peter Prenzinger: **Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC at Fuel Starvation**, ECS Trans. 3, (2006) 811