

Martin Geymayer

**Schädigungsuntersuchungen
an segmentierten
PEM-Brennstoffzellen bei
Wasserstoffunterversorgung**

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Verfahrenstechnik
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Assoc.Prof. Dr. Viktor Hacker

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

2012

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

.....

(Unterschrift)

Kurzfassung

Schadigungsuntersuchungen an segmentierten PEM-Brennstoffzellen bei Wasserstoffunterversorgung

Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle zeichnet sich durch den hohen Wirkungsgrad und den beinahe emissionsfreien Betrieb aus. Zur Markteinführung dieser Technologie ist jedoch die Erhöhung der Lebensdauer notwendig.

In dieser Diplomarbeit wird der Einfluss verschiedener Betriebsbedingungen während der Wasserstoffunterversorgung (Fuel Starvation) auf die Degradation der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) untersucht.

Die Verwendung der segmentierten Zelle ermöglicht die Bestimmung der orts aufgelösten Stromverteilung. Zur Charakterisierung der Zelle werden Strom-Spannungskennlinien, Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Wasserstoffdiffusionsstrommessungen und Zyklische Voltammetrie angewandt. Die Schädigung der Elektrode durch die Kohlenstoffkorrosion wird durch die Analyse der Abgase bestimmt.

Bei niedriger Befeuchtung und hoher Stromdichte führt Wasserstoffunterversorgung zu frühzeitigem Leistungsverlust durch Schädigung der Membran. Die Bildung von Pinholes kann durch Wasserstoffdiffusionsstrommessungen nachgewiesen werden. Die Messungen zur Stromverteilung während Wasserstoffdiffusionsstrommessungen ergeben, dass die Pinholes in keinem bevorzugten Bereich auftreten.

Hohe Gasbefeuchtung führt zu hohen CO- und CO₂-Konzentrationen im Anodenabgas aufgrund von Kohlenstoffkorrosion. Hierbei ist ein kontinuierlicher Spannungsabfall über die Versuchsdauer zu beobachten. Dieser beruht auf der Katalysatorvergiftung durch Kohlenmonoxid und auf dem Verlust des Katalysatorträgermaterials. Es zeigt sich, dass die Zellensegmente am Wasserstoffeinlass am wenigsten von der Schädigung betroffen sind.

Abstract

Hydrogen Starvation Tests on PEMFCs Using Segmented Cell Hardware

Proton Exchange Membrane Fuel Cells are characterized by high efficiency and almost zero-emission. To facilitate the breakthrough of this technology an increase of the operational lifetime is necessary.

This diploma thesis deals with the influence of operating conditions on the degradation of the membrane electrode assembly during fuel starvation cycling.

The use of segmented cell hardware makes it possible to detect the space-resolved current density. The characterization of the cell is done by polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and hydrogen crossover measurements. The degradation of the electrodes due to carbon corrosion is determined by exhaust gas analysis.

At low relative humidity and high current density fuel starvation is leading to performance loss due to the degradation of the membrane. The formation of pinholes is proven by hydrogen crossover measurements. The results of the space-resolved current measurements show that there are no preferred areas of pinhole formation.

High humidity leads to high CO- and CO₂-concentrations in the anode exhaust gas which are caused by carbon corrosion. A continuous voltage drop during the entire experiment is observed. This is a result of catalyst poisoning with carbon monoxide and loss of catalyst support material. It is shown that the cell segments at the hydrogen inlet are spared from degradation.

Inhaltsverzeichnis

1	Die PEM-Brennstoffzelle.....	3
1.1	Funktionsprinzip.....	3
1.2	Aufbau.....	4
1.2.1	Polymerelektrolytmembran	4
1.2.2	Elektroden	5
1.2.3	Strömungsfeldplatten.....	5
1.2.4	Dichtung	6
2	Fuel Starvation	7
3	Degradation der Membran-Elektroden-Einheit	8
3.1	Membranschädigung	8
3.1.1	Mechanische Schädigung	8
3.1.2	Thermische Schädigung	8
3.1.3	Chemische Schädigung	8
3.2	Elektrodenschädigung	9
3.2.1	Ostwald Reifung.....	9
3.2.2	Reduktion von gelöstem Platin.....	9
3.2.3	Kontaminationen	9
3.2.4	Kohlenstoffkorrosion.....	10
3.2.5	GDL-Schädigung.....	10
4	Charakterisierungsmethoden.....	11
4.1	Strom-Spannungskennlinie.....	11
4.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	13
4.3	Zyklische Voltammetrie	16
4.4	Wasserstoffdiffusionsstrommessung	18
5	Versuchsdurchführung	20
5.1	Aufbau des Teststands.....	20
5.2	Aufbau der Zellen.....	21
5.3	Versuchsparameter	22
5.4	Versuchsablauf	23

5.4.1	Konditionierung.....	23
5.4.2	Starvation-Zyklen.....	24
5.4.3	Charakterisierung	25
5.4.3.1	UI-Kennlinie.....	26
5.4.3.2	Elektrochemische Impedanzmessung.....	27
5.4.3.3	Diffusionsstrommessung	28
5.4.3.4	Zyklische Voltammetrie.....	29
6	Messergebnisse & Diskussion	30
6.1	Versuchsreihe „A 1“.....	30
6.2	Versuchsreihe „B 1“.....	36
6.3	Versuchsreihe „A 2“.....	42
6.4	Versuchsreihe „B 2“.....	48
6.5	Versuchsreihe „A 3“.....	54
6.6	Versuchsreihe „B 3“.....	62
6.7	Zusammenfassung der Versuchsreihen.....	70
6.7.1	Maximale Leistungsdichte.....	70
6.7.2	Membranwiderstand.....	70
6.7.3	Wasserstoffdiffusionsstrom.....	71
6.7.4	Aktive Katalysatoroberfläche.....	73
7	Zusammenfassung.....	75
8	Abkürzungsverzeichnis.....	77
9	Literaturverzeichnis	78

1 Die PEM-Brennstoffzelle

1.1 Funktionsprinzip

Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) wandelt die im Wasserstoff chemisch gebundene Energie direkt in elektrische Energie um.

Die Reaktionsgase gelangen durch Strömungskanäle zu den Elektroden, wo die chemische Reaktion stattfindet. Der Transport der Ionen erfolgt durch die Polymerelektrolytmembran, die Elektronenleitung über den äußeren Stromkreis. Die überschüssigen Reaktanden sowie das Reaktionsprodukt werden wieder aus der Zelle abgeführt (Abbildung 1).

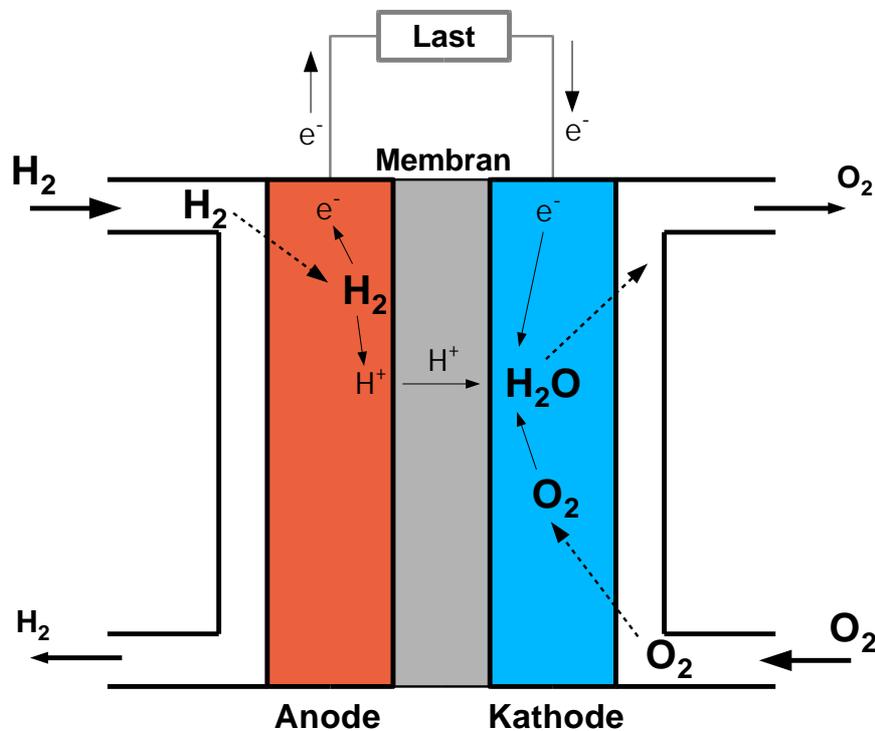
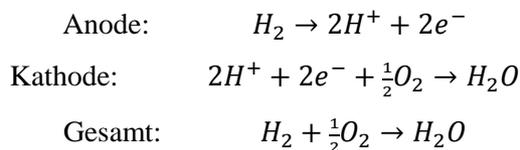


Abbildung 1: Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle



Die Reaktion zwischen dem Brenngas Wasserstoff und dem Oxidationsmittel Sauerstoff lässt sich in zwei Teilreaktionen aufteilen. An der Anode wird Wasserstoff mit Hilfe eines Katalysators zu Protonen und Elektronen aufgespalten. Die saure, protonenleitfähige Membran transportiert die H⁺-Ionen auf die Kathodenseite. Die Elektronen gelangen über den äußeren Stromkreis zur Kathode, wo sie mit Sauerstoff und Protonen zu Wasser reagieren.

Der hierbei produzierte Strom ist proportional zur Zellfläche. Aus diesem Grund wird bei Brennstoffzellen meist die Stromdichte [A/cm²] als charakteristische Größe verwendet.

Die Gleichgewichtsspannung (OCV) einer PEM-BZ, betrieben mit Sauerstoff und Wasserstoff, beträgt 1,23V [1].

1.2 Aufbau

1.2.1 Polymerelektrolytmembran

Die Membran dient einerseits zur Trennung der beiden Gasräume von Anode und Kathode, andererseits zum Transport der Protonen zur Kathode. Die Membran muss also möglichst gasdicht, protonenleitfähig und elektrisch isolierend sein, um einen Kurzschluss der Zelle zu verhindern. Meistens werden hierfür Perfluorsulfonsäure-Ionomere (PFSA) verwendet. Es handelt sich dabei um Perfluorcarbonmembrane mit funktionellen Sulfonsäuregruppen wie z.B. Nafion[®] (Abbildung 2) der Firma DuPont.

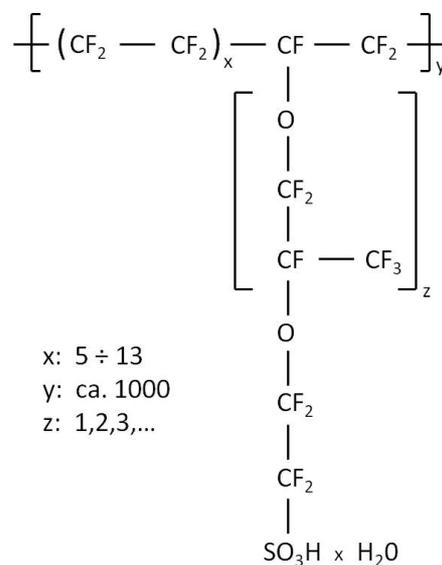


Abbildung 2: Struktur von Nafion[®]

Das Grundgerüst aus Polytetrafluorethylen (PTFE) siehe oben verleiht der Membran chemische und thermische Stabilität, während die Sulfonsäureendgruppen für die Protonenleitfähigkeit verantwortlich sind. Die elektronegativen, fluorierten Seitenketten wandeln die SO₃H-Gruppen zu Supersäure um, wodurch bei Anwesenheit von Wasser Hydroniumionen gebildet werden, die als Protonenleiter

dienen. Der Wassergehalt ist ein wichtiger Einflussfaktor für die Leitfähigkeit. Um eine hohe Leistung zu erzielen, ist deshalb eine ausreichende Befeuchtung der Membran notwendig [2].

Mit der Dicke der Membran nimmt deren Widerstand zu. Sehr dünne Membranen haben jedoch keine ausreichende mechanische Stabilität. Zudem ist die Gasdichtheit der Membran kleiner, sodass es zum vermehrten Durchtritt der Reaktionsgase (crossover) kommt. Üblicherweise werden Membranen mit einer Dicke zwischen 30 und 200 μm verwendet [3].

1.2.2 Elektroden

Die Elektrode einer PEM-BZ besteht aus einer Aktivschicht (CL) und einer Gasdiffusionsschicht (GDL). Die Gasdiffusionsschicht dient dazu, die Gase gleichmäßig zur Aktivschicht zu leiten, sowie das entstehende Produktwasser abzuleiten. Dies wird durch eine grobporöse Struktur ermöglicht.

Die Aktivschicht besitzt eine deutlich feinere Porenstruktur. Membranseitig wird der Katalysator aufgebracht. Dieser bildet im Kontaktbereich mit dem Gas und dem Elektrolyten die Drei-Phasen-Grenze. Da nur in diesem Bereich die Reaktion stattfinden kann, wird versucht, diesen möglichst groß zu gestalten.

Beide Schichten müssen elektrisch leitend und chemisch stabil sein. Für die GDL wird meist Kohlenstoffpapier, für die Aktivschicht graphitisierter Ruß verwendet.

Um das Produktwasser besser ableiten zu können, wird zur GDL hydrophobes PTFE mitverarbeitet.

Aufgrund der hohen Wasserstoff-Adsorptionsfähigkeit kommt meist Platin als Katalysator zum Einsatz. Die Bindungsenergie ist jedoch auch schwach genug um die Moleküle wieder abzugeben [4].

Infolge des hohen Platinpreises wird der Katalysator nur in geringen Mengen eingesetzt. Um trotzdem eine hohe Katalysatorfläche für die Reaktion zur Verfügung zu haben, wird die Partikelgröße deutlich unter 10 nm gehalten. Die Beladung beträgt 0,1 bis 0,7 mg/cm^2 [5].

1.2.3 Strömungsfeldplatten

Strömungsfeldplatten haben einerseits die Aufgabe, die Elektroden mit Reaktionsgasen gleichmäßig zu versorgen, andererseits das entstehende Produktwasser aus der Zelle zu entfernen. Um einen erhöhten Druckverlust zu erreichen, werden feine Strömungskanäle meist in Serpentinform eingefräst (siehe Abbildung 3). Die Druckdifferenz ermöglicht die Austragung des gebildeten Wassers.

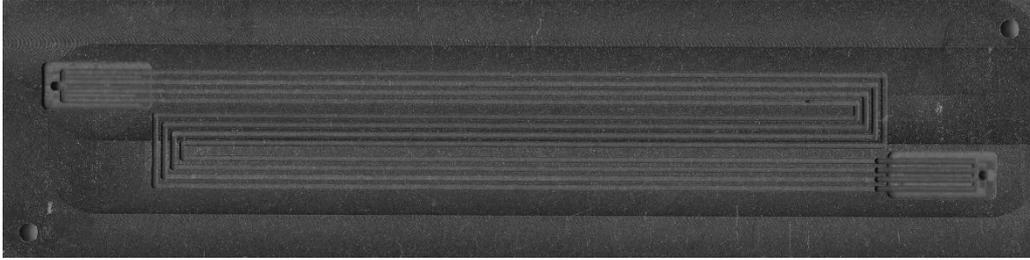


Abbildung 3: Bipolarplatte mit serpentin förmigen Strömungskanälen

Die Strömungsfeldplatten müssen elektrisch leitend sein, um den Elektronenfluss von bzw. zu den Stromabnehmern zu gewährleisten.

Sehr hohe Korrosionsbeständigkeit über die gesamte Lebensdauer ist aufgrund der sauren Umgebung eine weitere Anforderung an diesen Bauteil.

Im Brennstoffzellenstapel trennt die Strömungsfeldplatte die Kathode der einen Zelle von der Anode der nächsten Zelle. Aus diesem Grund wird sie oft als Bipolarplatte bezeichnet.

Als Werkstoffe werden in der Regel reines Graphit, Graphit-Verbundwerkstoffe oder Edelstahl verwendet [6].

1.2.4 Dichtung

Um ein Austreten und Vermischen der Reaktionsgase zu verhindern, werden zwischen Membran und Bipolarplatte, kathoden- und anodenseitig, je eine Flachdichtung verwendet. Zusätzlich isoliert diese die beiden Bipolarplatten elektrisch voneinander. Dazu werden auf Silikon basierende Elastomere oder PTFE verwendet [7,8].

2 Fuel Starvation

Unter Fuel Starvation wird die unzureichende Wasserstoffversorgung in Teilen oder im gesamten Bereich der PEMFC-Zelle verstanden.

Fuel Starvation kann im realen Betrieb aus verschiedenen Gründen auftreten:

- Eingeschränkte Gasversorgung:
Verstopfung der Strömungskanäle durch Wassertropfen oder Eisbildung verhindert die gleichmäßige Gasverteilung über den gesamten Zellbereich. Teile der aktiven Fläche werden dadurch unzureichend mit Brennstoff versorgt [9].
- Plötzlicher Lastanstieg:
Bei einem plötzlichen Lastanstieg kann die Gasversorgung dem Stromsprung nicht schnell genug folgen. Während die Zellsegmente am Anodeneinlass noch ausreichend mit Wasserstoff versorgt werden, kommt es in den Segmenten am Auslass zur vorübergehenden Unterversorgung [10].
- Startvorgänge:
Nach langem Stillstand der Zelle füllen sich die Anodenkanäle mit Luft. Beim Startvorgang bildet sich dann an der Anode eine Luft-Wasserstoff-Front, die eine vorübergehende teilweise Unterversorgung bewirkt [11].

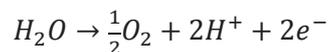
Wird die Zelle nicht ausreichend mit Brennstoff versorgt, fällt die Spannung deutlich ab. Steigt das Anodenpotential über das der Kathode, kommt es zur Zellumpolung [12].

Um die benötigten Protonen und Elektronen für die Sauerstoffreduktion an der Kathode zur Verfügung zu stellen, finden folgende Reaktionen an der Anode statt (siehe 3.2.4):

Kohlenstoffkorrosion:



Wasserelektrolyse:



Der Kohlenstoff kann dabei sowohl von den Bipolarplatten als auch vom Katalysatorträgermaterial stammen.

3 Degradation der Membran-Elektroden-Einheit

3.1 Membranschädigung

Es wird zwischen mechanischer, thermischer und chemischer Membranschädigung unterschieden.

3.1.1 Mechanische Schädigung

Mechanische Schäden wie Pinholes, Risse und Löcher treten vor allem bei dünnen Membranen auf und werden durch hohe Zelltemperatur und niedrige Befeuchtung begünstigt [13]. Die mechanische Beanspruchung durch wechselnde Gasbefeuchtung führt ebenso zur Membranschädigung [14,15].

3.1.2 Thermische Schädigung

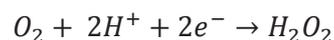
Auf PTFE basierende Membranen weisen eine hohe thermische Stabilität auf. Veränderungen der chemischen Struktur treten bei Temperaturen über 150°C auf, wobei sich ab 200°C Sulfonsäuregruppen abspalten. Obwohl die Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzelle deutlich niedriger ist, kann es im Bereich von auftretenden Pinholes durch direkte Verbrennung des Wasserstoffs zu lokalen Temperaturanstiegen und somit zu thermischen Schädigungen kommen [16].

3.1.3 Chemische Schädigung

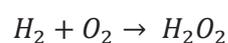
Wasserstoffperoxid greift durch Zerfall zu reaktiven Radikalen die Perfluorcarbon-Ketten an. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der Festigkeit sowie der Ionenleitfähigkeit der Membran und somit zu erhöhtem Zellwiderstand [13].

Die Bildung von Wasserstoffperoxid in einer PEMFC erfolgt auf zwei Arten [17]:

- Durch unvollständige Sauerstoffreduktion an der Kathode:



- Durch Diffusion von Sauerstoff zur Anode:



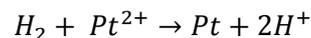
3.2 Elektrodenschädigung

3.2.1 Ostwald Reifung

Die übliche Größe von Platin-Katalysatorpartikel liegt im Bereich von 2-6 nm. Diese Platin-Nanopartikel neigen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächenenergie zur Agglomeration. Dadurch kommt es zur Bildung größerer Partikel und zur Verringerung der aktiven Katalysatoroberfläche [18]. Dieser Effekt wird als „Ostwald-Reifung“ bezeichnet. Hohe Temperaturen und hohe Gasbefeuchtung beschleunigen das Partikelwachstum [19].

3.2.2 Reduktion von gelöstem Platin

Ein weiterer Vorgang, der zur Verringerung der aktiven Katalysatoroberfläche führt, findet nahe der Membran/Kathoden-Grenzfläche statt. Gelöstes Platin (Pt^{2+}) diffundiert in die Membran und wird durch Wasserstoff (von der Anode diffundiert) reduziert [20]:



Diese in der Membran abgelagerten Platinpartikel haben keinen elektrischen Kontakt und tragen somit nicht zur aktiven Platinoberfläche bei.

3.2.3 Kontaminationen

Verunreinigungen des Brenngases oder der Luft können zu erheblichen Leistungseinbußen der Zelle führen. Wasserstoffseitig handelt es sich meist um Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan, welche von der Dampfreformierung stammen.

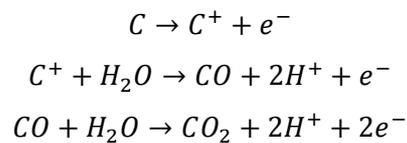
Verunreinigung aus der Luft können Kohlenstoff-, Schwefel- und Stickstoffoxide, sowie Ozone und andere organische Stoffe sein. Diese Verbindungen blockieren den Katalysator und verringern somit dessen Adsorptionsfähigkeit. Speziell Kohlenmonoxid gilt als starkes Katalysatorgift, welches bei Konzentrationen von wenigen ppm bereits deutliche Leistungsverluste verursacht [21].

CO und CO₂ können auch im Zellinneren durch Kohlenstoffkorrosion entstehen und somit zur Kontamination des Katalysators beitragen (siehe 3.2.4).

3.2.4 Kohlenstoffkorrosion

Kohlenstoff eignet sich aufgrund der Korrosionsbeständigkeit unter Normalbedingungen, der guten elektrischen Leitfähigkeit und der hohen Porosität hervorragend als Katalysatorträgermaterial [22]. Betriebsbedingungen wie hohe Temperatur, niedriger pH-Wert und hohe Befeuchtung begünstigen jedoch die Kohlenstoffkorrosion. Durch Oxidation des Kohlenstoffs geht die Bindung zwischen Trägermaterial und Pt-Partikel verloren. Die Verringerung der Hydrophobizität sowie der Porosität ist ebenfalls zu beobachten [23].

Die Kohlenstoffkorrosion erfolgt in drei Schritten [24]:



Aus den Gleichungen ist ersichtlich, dass sowohl Kohlenmonoxid, als auch Kohlendioxid entstehen kann. Die Zelle wird also im Falle von Kohlenstoffkorrosion einerseits durch das gebildete Katalysatorgift, andererseits durch Schädigung des Katalysatorträgers an Leistung verlieren.

Die Kohlenstoffkorrosion kann ebenso an den Bipolarplatten stattfinden. Dabei verhält sich die Korrosionsbeständigkeit umgekehrt proportional zur Leitfähigkeit. Bei der Auswahl des Werkstoffes für Bipolarplatten muss also immer ein Kompromiss zwischen den beiden Eigenschaften gewählt werden [25].

3.2.5 GDL-Schädigung

Die Hydrophobizität der Gasdiffusionsschicht nimmt mit steigender Betriebstemperatur ab. Der Grund dafür ist der Abbau der hydrophoben PTFE-Zusätze, wodurch sich Wassertropfen bilden können, welche Teilbereiche der Zelle blockieren und somit zu lokaler Fuel Starvation führen [26].

4 Charakterisierungsmethoden

Aufgrund zahlreicher Verlustprozesse erreicht die Brennstoffzelle den theoretisch möglichen, maximalen Wirkungsgrad nicht. Um diese Prozesse zu identifizieren, wird die Zelle anhand verschiedener Methoden charakterisiert. Diese beruhen auf der Messung von Strom und Spannung, wobei zwischen galvanostatischem und potentiostatischem Betrieb unterschieden wird.

Bei galvanostatischen Messungen wird der Strom vorgegeben und die Spannungsantwort gemessen.

Bei potentiostatischen Messungen wird die Spannung gesteuert und der daraus resultierende Strom gemessen.

4.1 Strom-Spannungskennlinie

Die Strom-Spannungskennlinie (UI-Kennlinie) beschreibt den Zusammenhang zwischen Strom und Spannung. Sie wird meist galvanostatisch bestimmt. Dabei wird der Zelle ein konstanter Strom aufgeprägt und die sich einstellende Spannung gemessen. Die erhaltenen Wertepaare bilden bei ausreichender Auflösung die UI-Kennlinie.

Dabei ist darauf zu achten, dass diese Betriebspunkte im stationären Zustand ermittelt werden. Nach Einstellung des Stromwertes muss dieser also solange gehalten werden, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Um die Reproduzierbarkeit der Messung zu gewährleisten, wird diese erst erfasst, wenn die Spannung keine zeitliche Veränderung mehr vorweist.

Als offene Zellspannung (OCV) wird die Spannung bezeichnet, bei der kein Strom zwischen den beiden Elektroden fließt. Sie wird auch als Gleichgewichtsspannung oder offene Klemmenspannung bezeichnet. Diese errechnet sich aus den Standard-Elektrodenpotentialen [27]:

$$U = U_H^0(\text{Kathode}) - U_H^0(\text{Anode})$$

$$U = U_H^0(O_2) - U_H^0(H_2) = 1,229V - 0V = 1,229V$$

Der Unterschied zwischen theoretischer (1,229V) und realer OCV (~1V) ergibt sich durch die Diffusion von Reaktionsgasen auf die andere Seite der Membran. Das führt zu einem Mischpotential und somit zu einem Spannungsabfall.

Fließt ein Strom, so sinkt die Spannung aufgrund verschiedener Verluste. Diese Verluste, also die Differenz zur idealen OCV, werden auch als Überspannungen bezeichnet. Die in Abbildung 4

dargestellte reale Kennlinie lässt sich in drei Bereiche aufteilen, die jeweils einem Verlustmechanismus entsprechen [28].

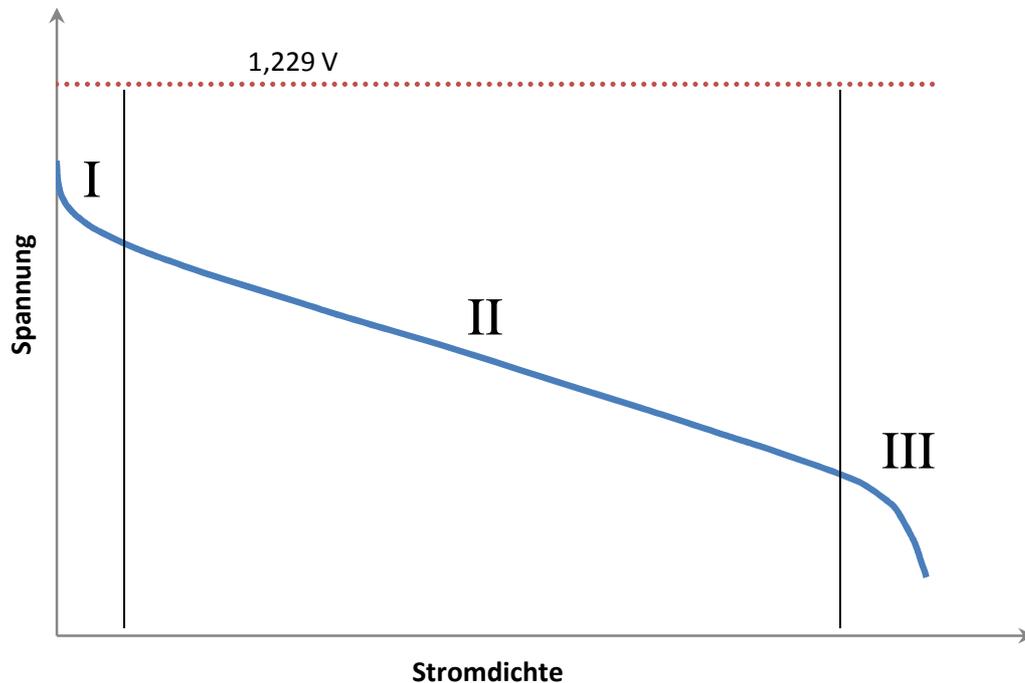


Abbildung 4: Schematische Darstellung der UI-Kennlinie

Bereich I – Aktivierungsüberspannung:

Im Bereich kleiner Stromdichten ist ein starker exponentieller Abfall der Spannung zu erkennen. Dafür ist die langsame Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) hauptverantwortlich. Die deutlich schnellere Wasserstoffoxidiationsreaktion (HOR) trägt nur unwesentlich dazu bei.

Bereich II – Ohm'sche Überspannung:

Der Bereich mittlerer Stromdichten ist von Ohm'schen Verlusten geprägt. Sie sind dem Widerstand im System und dem Widerstand des Elektrolyten zuzuschreiben, wobei der Membranwiderstand den größten Anteil hat. Der Spannungsverlust U_{Ohm} ist direkt proportional zur Stromdichte i und dem spezifischen Widerstand r_i (Gleichung), was den linearen Verlauf der Kennlinie in diesem Bereich erklärt.

$$U_{Ohm} = i * r_i$$

Bereich III – Diffusionsüberspannung:

Im Bereich hoher Stromdichten fällt die Kennlinie stark ab. Hier wirkt die Geschwindigkeit der Reaktionsgaszufuhr limitierend. Die Gase können nicht ausreichend schnell an die Drei-Phasen-

Grenze diffundieren. Kann das Produktwasser nicht rasch genug abgeführt werden, kommt es durch Blockierung der Kanäle, ebenso zum Einbruch der Leistung.

Die Leistungsdichte P lässt sich aus den Daten der UI-Kennlinie berechnen:

$$P = U * i$$

Das Maximum der Leistungsdichtekurve von PEM-Brennstoffzellen liegt im Ohm'schen Bereich (Abbildung 5).

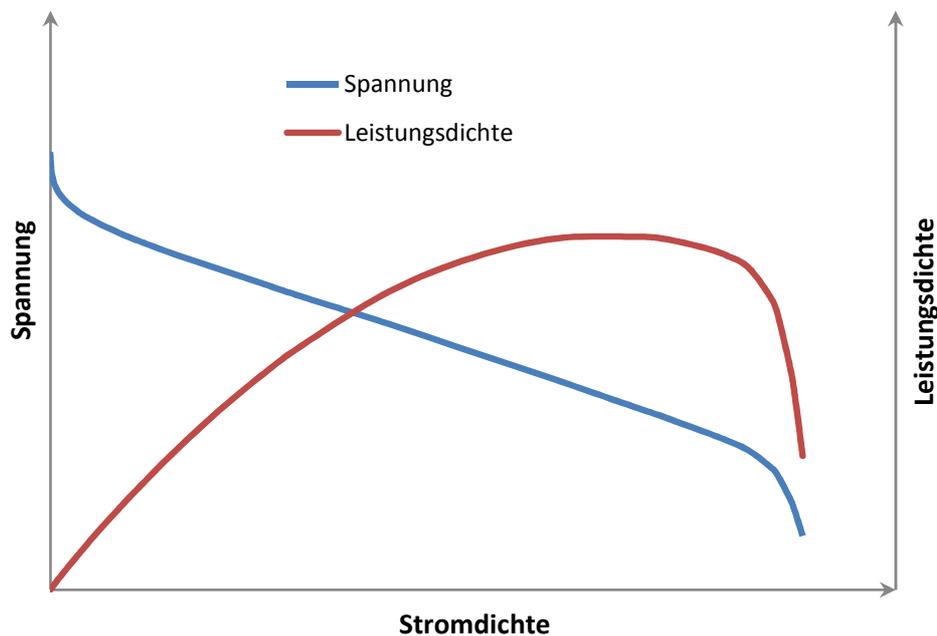


Abbildung 5: Spannungs- und Leistungsdichteverlauf

4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie untersucht die Impedanz des Systems in Abhängigkeit von der Frequenz einer Wechselspannung.

Dazu wird die Frequenz f eines Wechselspannungssignals $U(t)$ mit geringer Amplitude variiert.

$$U(t) = U_0 * \sin(\omega t)$$

$$\text{mit } \omega = 2\pi f$$

Die Stromantwort $I(t)$ mit der Phasenverschiebung φ wird gemessen (Abbildung 6).

$$I(t) = I_0 * \sin(\omega t + \varphi)$$

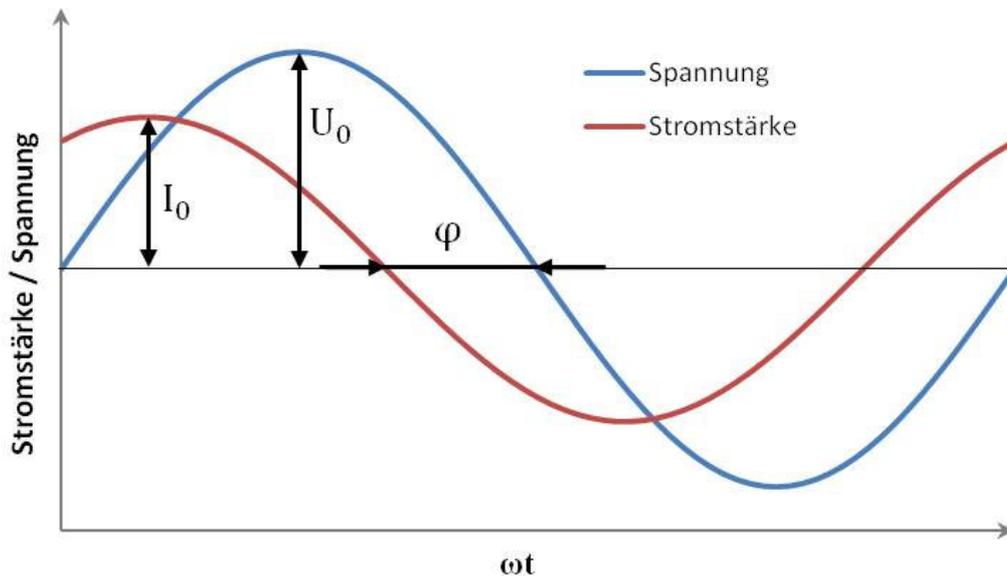


Abbildung 6: Verlauf der Spannung und Stromantwort

Der Quotient aus zeitabhängiger Spannung und zeitabhängigem Strom ergibt die Impedanz Z .

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)}$$

$$Z = \frac{U_0 * \sin(\omega t)}{I_0 * \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

Die Darstellung der Impedanz in komplexer Form lautet

$$Z = Z_0 \frac{e^{j\omega t}}{e^{j\omega t - j\varphi}} = Z_0 e^{j\varphi}.$$

Trägt man den Realteil Z_{real} gegen den Imaginärteil Z_{imag} einer Zelle auf, so spricht man vom Nyquist-Diagramm (Abbildung 7). Aus diesem lassen sich ohm'sche Widerstände ($Z_{imag} = 0$) ablesen. Der linke Schnittpunkt mit der Abszisse entspricht dem Hochfrequenzwiderstand (HFR), der rechte Schnittpunkt dem Niederfrequenzwiderstand (LFR).

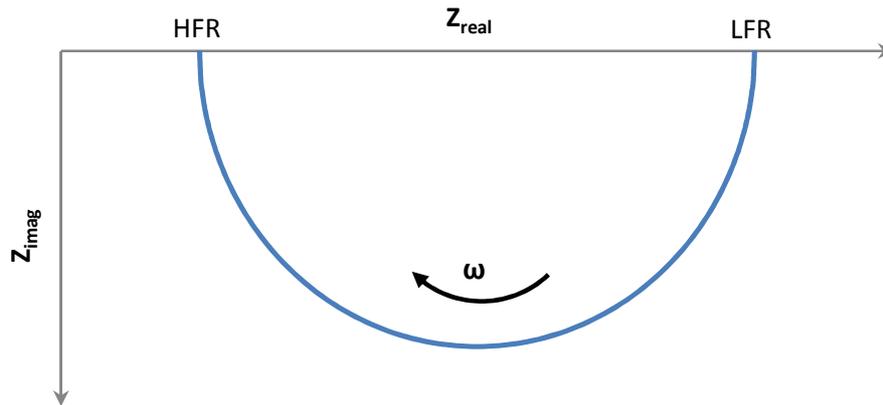


Abbildung 7: Impedanzspektrum für das vereinfachte Ersatzschaltbild

Das vereinfachte Ersatzschaltbild einer PEM-Brennstoffzelle lässt sich aus einem Widerstand und einer Parallelschaltung aus Kondensator und Widerstand zeichnen (Abbildung 8). Dabei entspricht R_E dem Elektrolytwiderstand, C_K der Doppelschichtkapazität zwischen Kathode und Elektrolyt und R_K dem Durchtrittswiderstand der Kathode. Die Anodenverluste können auf Grund der guten Reaktionskinetik vernachlässigt werden.

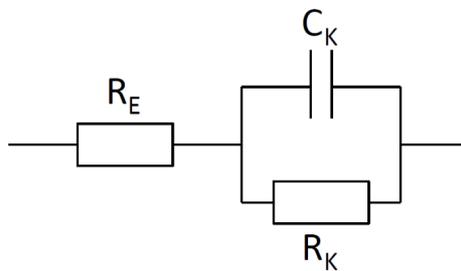


Abbildung 8: Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle

Die Impedanz Z der Ersatzschaltung beträgt

$$Z = R_E + \frac{1}{\frac{1}{R_K} + j\omega C_K}$$

Die Trennung in Real- und Imaginärteil ergibt

$$Z = R_E + \frac{R_K}{C_K^2 \cdot R_K^2 \cdot \omega^2 + 1} - j \frac{C_K \cdot R_K^2 \cdot \omega}{C_K^2 \cdot R_K^2 \cdot \omega^2 + 1}$$

Der Imaginärteil verschwindet sowohl für $\omega = 0$, als auch für $\omega = \infty$. Somit kann vom Hoch- bzw. Niederfrequenzwiderstand auf den Membranwiderstand R_E und den Kathodenwiderstand R_K geschlossen werden:

$$\omega = 0 \rightarrow Z = R_E + R_K = LFR$$

$$\omega = \infty \rightarrow Z = R_E = HFR$$

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie ermöglicht somit eine Unterscheidung der verschiedenen Verlustarten.

4.3 Zyklische Voltammetrie

Die Zyklische Voltammetrie dient der Ermittlung der aktiven Platinoberfläche. Dazu wird die Stromantwort auf ein dreieckförmiges Spannungssignal gemessen. Die Spannung pendelt zwischen Obergrenze V_1 und Untergrenze V_2 mit konstantem Vorschub $\Delta U / \Delta t$ hin und her (Abbildung 9).

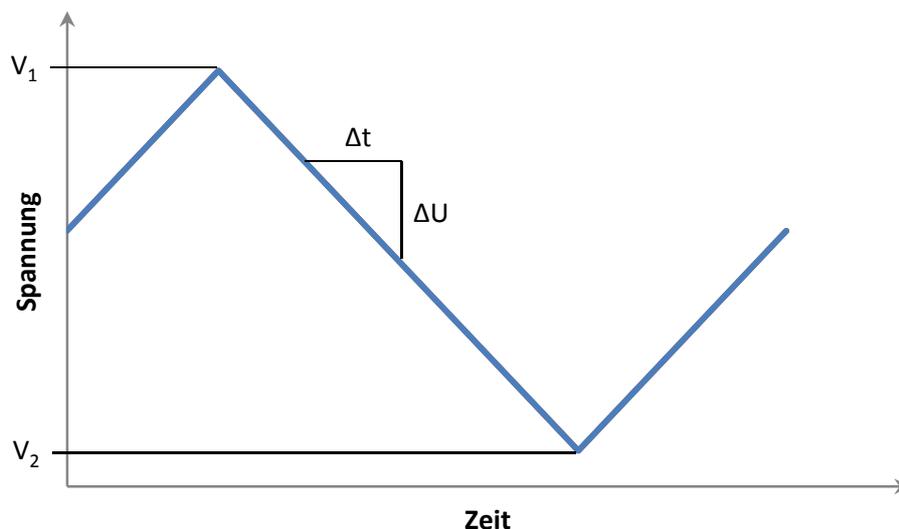


Abbildung 9: Spannungssignal bei der Zyklischen Voltammetrie

Während der Messung wird die Kathode (Arbeitselektrode) mit Stickstoff gespült, wobei die Anode (Referenzelektrode) mit Wasserstoff betrieben wird. Durch die aufgeprägte Spannung wandern die Protonen über die Membran und die Elektronen über den Stromkreis auf die Anodenseite. Hier findet die Adsorption des Wasserstoffs gemäß folgender Reaktion statt:

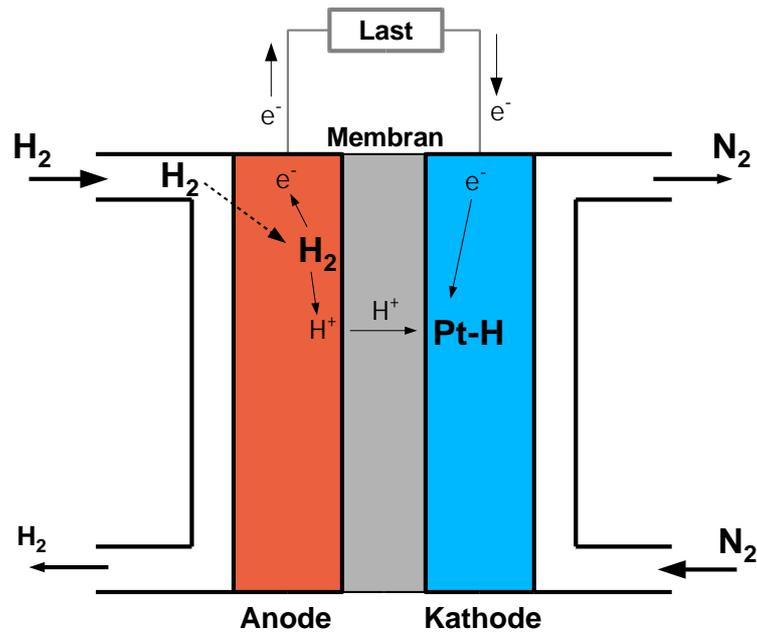
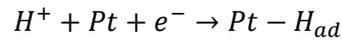


Abbildung 10: Wasserstoffadsorption bei CV-Messung

Der dabei gemessene Strom gibt also Auskunft über die adsorbierte Wasserstoffmenge am Katalysator. Geht man von der Adsorption einer Monolage Wasserstoff aus, so lässt sich die aktive Platinoberfläche A_{Pt} berechnen:

$$A_{Pt} = \frac{Q_H}{Q_m \cdot L_K \cdot A_{Zelle}} 10^5$$

mit $Q_H = \int (I - I_C) \cdot dt \quad [As]$

A_{Pt} Aktive Platinoberfläche [m_{Pt}^2/g_{Pt}]

Q_m Ladungsdichte von Platin bei Adsorption einer Monolage Wasserstoff [$\mu C/cm_{Pt}^2$]

L_K Platinbeladung der Kathode [mg_{Pt}/cm^2]

A_{Zelle} Geometrische Zellfläche [cm^2]

I_C Kapazitiver Ladestrom [A]

In Abbildung 11 ist der kapazitive Ladestrom I_C dargestellt, welcher sich durch Aufladung der Doppelschichtkapazität ergibt.

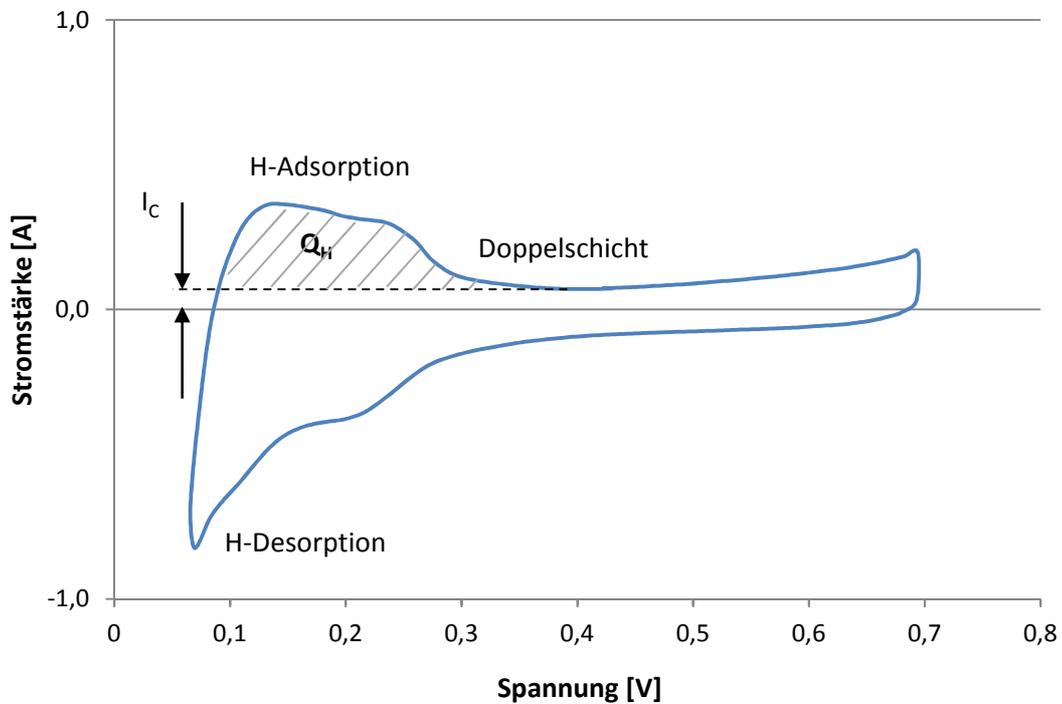


Abbildung 11: CV-Diagramm mit kapazitivem Ladestrom I_C

4.4 Wasserstoffdiffusionsstrommessung

Bei der Wasserstoffdiffusionsstrommessung wird die Zelle anodenseitig mit Wasserstoff und kathodenseitig mit Stickstoff gespült. Durch eine gewisse Gasundichtheit der Membran diffundiert molekularer Wasserstoff auf die Kathodenseite, wo er durch den Katalysator in Protonen und Elektronen zerlegt wird. Durch die angelegte Spannung wandern die Protonen durch die Membran zur Anode und die Elektronen über den Stromkreis (Abbildung 12). Der gemessene Strom entspricht dem Wasserstoffdiffusionsstrom.

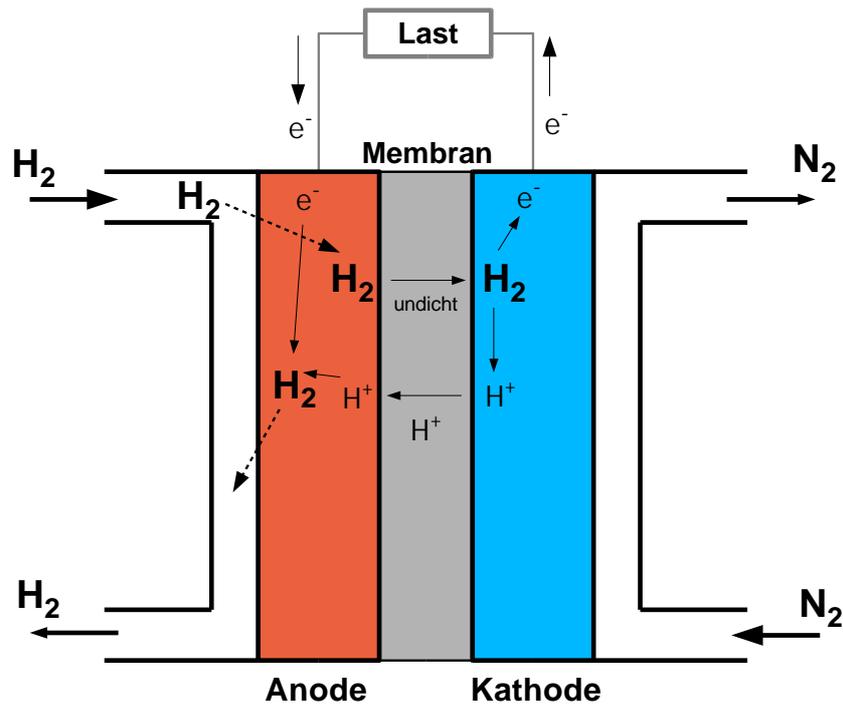


Abbildung 12: Prinzip der Wasserstoffdiffusionsstrommessung

Eine unbeschädigte Membran weist, abhängig von der Dicke, einen geringen Diffusionsstrom auf. Nach der Bildung von Pinholes in der Membran gelangt deutlich mehr Wasserstoff auf die Kathodenseite und der Diffusionsstrom steigt an (Abbildung 13).

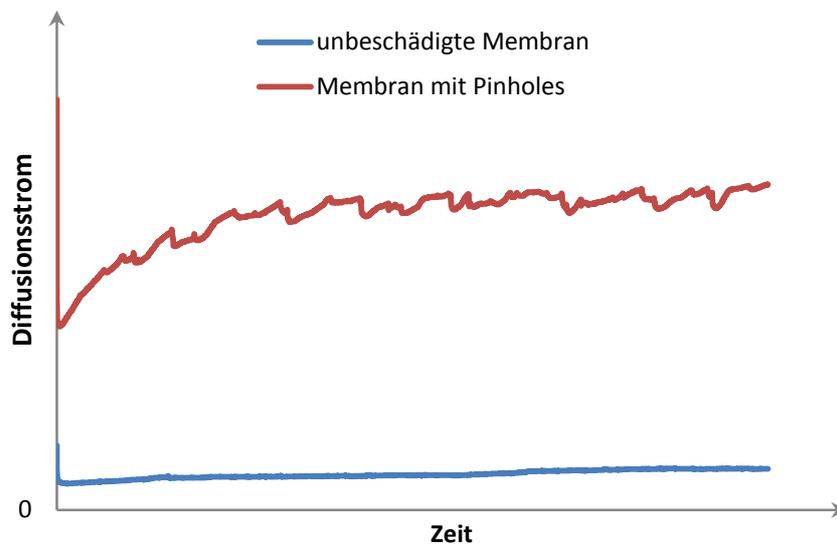


Abbildung 13: Stromverlauf bei der Wasserstoffdiffusionsmessung

5 Versuchsdurchführung

5.1 Aufbau des Teststands

Die Versuche werden am Fünfzellenteststand des Labors für Brennstoffzellen an der TU Graz durchgeführt. Das vereinfachte Fließschema des Testaufbaus ist in Abbildung 14 zu sehen. Details sind der Diplomarbeit von Babette Hebenstreit [29] zu entnehmen.

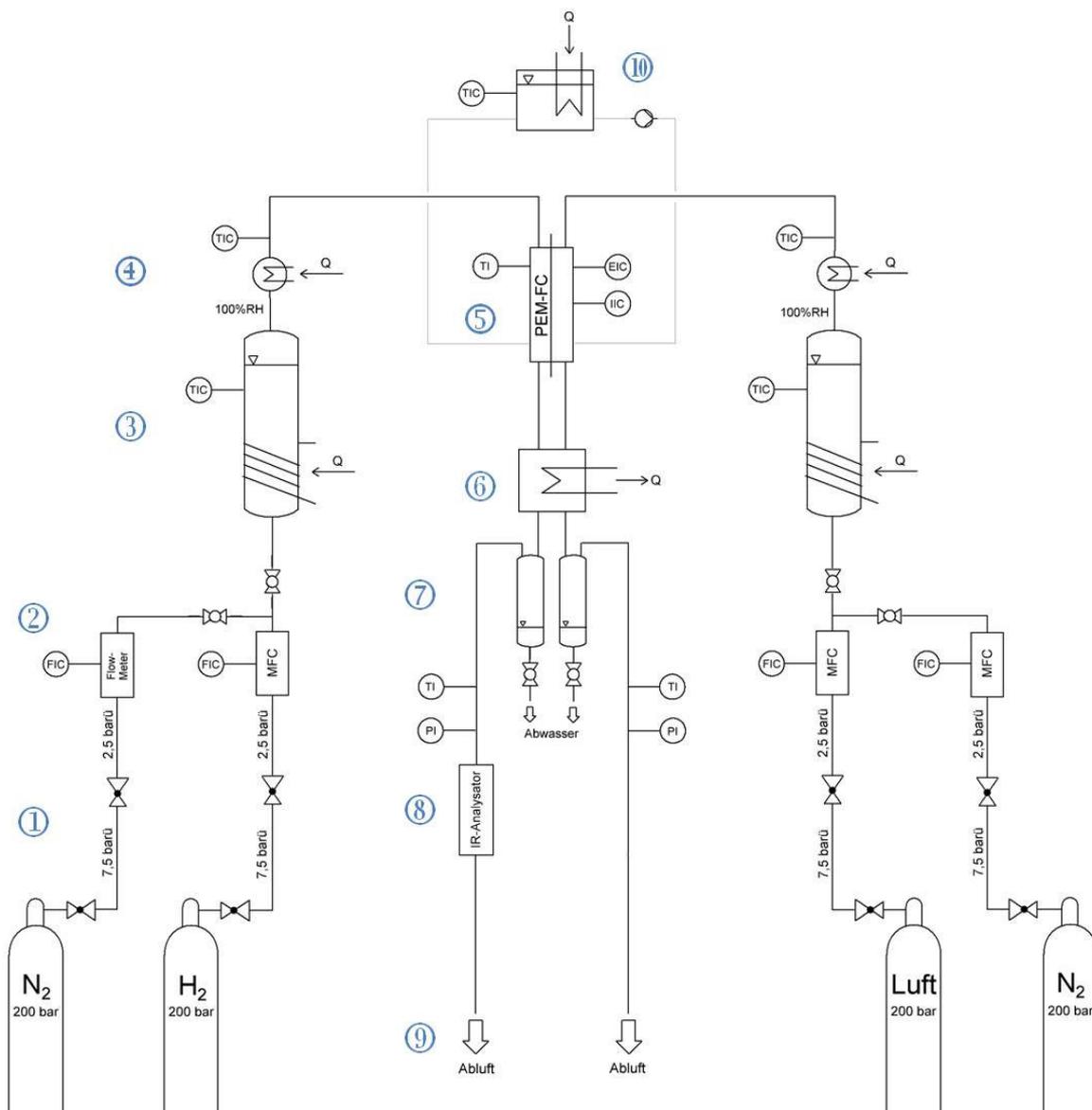


Abbildung 14: Fließschema des Teststands

- 1 Das Gas aus den Druckflaschen wird mittels Druckminderer auf 2,5 bar Überdruck entspannt.
- 2 Mittels Massflowcontroller (MFC) wird der gewünschte Gasfluss eingestellt.
- 3 Im wassergefüllten und beheizten Befeuchter wird das Gas mit Wasser gesättigt.
- 4 Die Begleitheizung bringt das Gas auf Zelltemperatur.
- 5 Die Gase werden durch die beheizte Brennstoffzelle geführt.
- 6 Im Kühlschrank wird das Gas abgekühlt, sodass der Großteil des Wasserdampfs auskondensiert.
- 7 Das Abwasser wird in einem Behälter aufgefangen und kann, falls notwendig, zur Analyse entnommen werden.
- 8 Anodenseitig gelangt das Abgas in einen Infrarot-Analysator, der die Erkennung einer CO- und CO₂-Entwicklung ermöglicht.
- 9 Das Gas wird mittels Abzug über das Dach gefahren.
- s Die Beheizung der Zelle erfolgt mittels Warmwasserkreislauf.

5.2 Aufbau der Zellen

Jede Versuchsreihe wird mit je einer MEA des Herstellers „A“ und „B“ durchgeführt.

MEA „A“

Membrandicke:	18 µm
Beladung Anode:	0,4 mg Pt/cm ²
Beladung Kathode:	0,4 mg Pt/cm ²
GDL Dicke:	235 µm

MEA „B“

Membrandicke:	40 µm
Beladung Anode:	0,3 mg PtRu/cm ²
Beladung Kathode:	0,5 mg Pt/cm ²
GDL Dicke:	325 µm

Dichtung

Material: PTFE

Dicke: 0,15 mm

Die Membran und GDL der MEA „A“ wird selbst zugeschnitten, während die MEA „B“ als bereits einbaufähige MEA geliefert wird.

Alle Zellen werden mittels Drehmomentschlüssel mit 3,2 Nm verschraubt.

Bipolarplatten

Um die orts aufgelöste Stromverteilung bestimmen zu können, wird kathodenseitig eine segmentierte Bipolarplatte verwendet. Dazu wird die Kohlenstoffplatte in 30 voneinander elektrisch isolierte Segmente unterteilt. Jedem Segment ist ein Shunt-Widerstand nachgeschaltet, über dessen gemessenen Spannungsabfall auf die Stromstärke geschlossen werden kann. Die Segmentnummerierung ist in Abbildung 15 dargestellt.

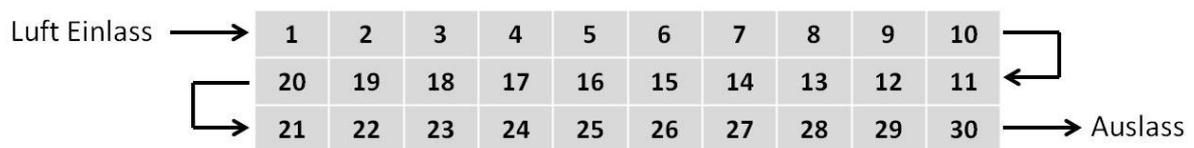


Abbildung 15: Segmentnummerierung Kathode

Da die Zelle üblicherweise im Gegenstrom betrieben wird, entspricht Segment 1 dem Einlassbereich der Kathodenseite sowie dem Auslassbereich der Anodenseite.

5.3 Versuchsparemeter

Um die Auswirkungen verschiedener Betriebsbedingungen zu ermitteln, werden die Zellbefeuchtung sowie die Stromdichte variiert. In Tabelle 1 sind die Parameter für die jeweilige Versuchsreihe dargestellt.

Tabelle 1: Versuchsparameter

		A 1	B 1	A 2	B 2	A 3	B 3
Temperatur	[°C]	85	85	85	85	85	85
Befeuchtung	[% RH]	40	40	80	80	40	40
Erholungsstromdichte	[mA/cm ²]	400	400	400	400	200	200
Starvationstromdichte	[mA/cm ²]	667	667	667	667	333	333

5.4 Versuchsablauf

Jede Versuchsreihe wird nach folgendem Schema durchgeführt:

- 1) MEA-Einbau
- 2) Konditionierung
- 3) BoL-Charakterisierung
- 4) Starvation-Zyklen
- 5) MoL-Charakterisierung
- 6) Starvation-Zyklen
- 7) EoL-Charakterisierung

Nach dem Einbau und der Konditionierung der MEA wird die BoL-Charakterisierung (Beginning of Lifetime) durchgeführt. Anschließend wird die Zelle mit Wasserstoffunterversorgung betrieben und wieder charakterisiert (MoL, Middle of Lifetime). Ist die MEA noch nicht ausreichend geschädigt, wird Punkt 5 und 6 solange wiederholt bis die Zelle bei der vorgegebenen Stromdichte nicht mehr betrieben werden kann oder der Diffusionsstrom den dreifachen Wert gegenüber der BoL-Messung erreicht. Die letzte Charakterisierung wird als EoL-Charakterisierung (End of Lifetime) bezeichnet.

5.4.1 Konditionierung

Die Konditionierung einer neuen MEA ist notwendig, um die Zelle bei konstanter Spannung betreiben zu können. Dazu wird die Zelle 24 Stunden lang bei konstanter Temperatur, Befeuchtung und Stromstärke betrieben.

Tabelle 2: Betriebsbedingungen – Konditionierung

Anodengas	H ₂
Anodenstöchiometrie	1,5
Kathodengas	Luft
Kathodenstöchiometrie	3
Zelltemperatur	65 °C
Gasbefeuchtung	80 % RH
Stromdichte	400 mA/cm ²

5.4.2 Starvation-Zyklen

Am Teststand gibt es zwei Möglichkeiten um Wasserstoffunterversorgung einer Zelle zu erreichen:

- Verringerung des Gasflusses (bei konstanter Stromdichte)
- Erhöhung der Stromdichte (bei konstantem Gasfluss)

Aufgrund der einfachen Durchführbarkeit wird die Variante mit konstantem Gasfluss und variabler Stromdichte gewählt.

Ein Fuel Starvation-Zyklus besteht aus einem 3-minütigem Erholungsintervall und einem 10-sekündigem Starvationintervall, bei dem die Stromdichte erhöht wird (Abbildung 16).

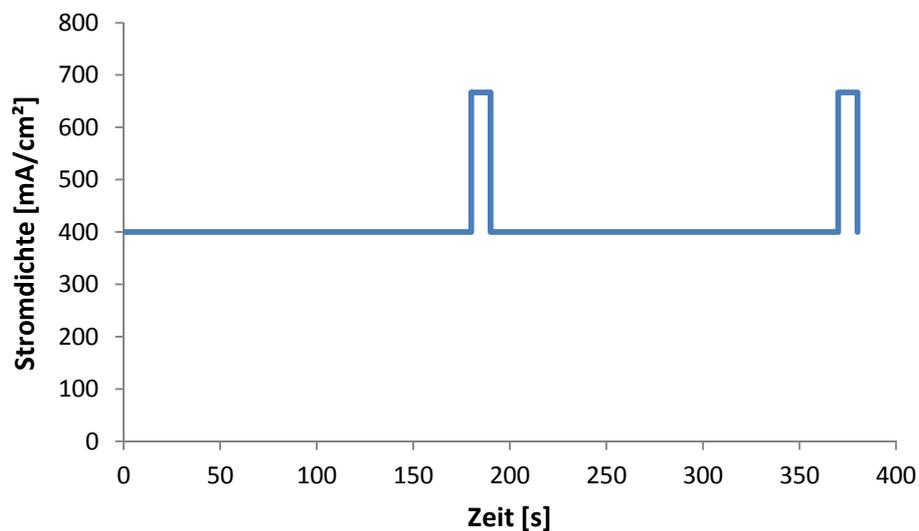


Abbildung 16: Stromverlauf zweier Starvation- und Erholungsintervalle

Die Erhöhung der Stromdichte hat sowohl anoden- als auch kathodenseitig eine Verringerung der Stöchiometrie zur Folge. Die Luftseite wird mit großem Überschuss ($\lambda=3$) betrieben, sodass auch im Starvationintervall noch ausreichend Sauerstoff ($\lambda=1,8$) vorhanden ist. Die Anodenseite jedoch wird im Starvationintervall mit $\lambda=0,9$ unterstöchiometrisch betrieben (Tabelle 3). Dadurch ist die Wasserstoffunterversorgung gewährleistet und die Sauerstoffunterversorgung ausgeschlossen.

Tabelle 3: Gaseinstellungen während des Starvation-Zyklus

	Erholungsintervall	Starvationintervall
Stromdichte [mA/cm ²]	200 bzw. 400	333 bzw. 667
Anodengas	H ₂ +N ₂	H ₂ +N ₂
Anodenstöchiometrie	1,5	0,9
Kathodengas	Luft	Luft
Kathodenstöchiometrie	3	1,8
Dauer	180 s	10 s

Dem Anodengas wurden ca. 350 ml/min Stickstoff beigemischt um einen Mindestgasfluss für die Gasanalyse zu erreichen.

Die Gasbefeuchter haben konstruktionsbedingt ein Totvolumen, welches die Zelle während des Starvationintervalls mit Wasserstoff versorgt und somit die Unterversorgung verzögert. Die Beimischung des Stickstoffs bewirkt eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit, was zu einer schnelleren Reaktion der Spannung auf die Erhöhung der Stromdichte führt.

Während der Starvationzyklen wird das Anodenabgas durch einen Infrarot-Gasanalysator geführt, um die Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidentwicklung während der Wasserstoffunterversorgung zu detektieren.

5.4.3 Charakterisierung

Die Zellcharakterisierung beinhaltet folgende Messungen:

- UI-Kennlinie
- EIS-Messungen
- Diffusionsstrommessung
- Zyklische Voltammetrie

5.4.3.1 UI-Kennlinie

Die UI-Kennlinie wird galvanostatisch gemessen. Die Stromdichte wird stufenweise vom Maximum (1000mA/cm²) auf das Minimum (5mA/cm²) gesenkt, und anschließend wieder auf das Maximum gehoben. Jeder Stromdichtewert wird drei Minuten lang gehalten, wobei nur die letzte Minute zur Auswertung herangezogen wird. Die Aufnahme der Messpunkte erfolgt mit einer Frequenz von einem Hertz.

Die zur Verfügung gestellte Gasmenge ergibt sich aus der vorgegebenen Stöchiometrie und Stromdichte, entspricht jedoch mindestens dem Gasfluss bei 300 mA/cm², sodass auch bei kleinen Stromdichten eine ausreichende Wasserstoffversorgung gegeben ist. Die Erhöhung der Stromdichte ab 200 mA/cm² erfolgt kontinuierlich innerhalb von 30 Sekunden, um Spannungseinbrüche auf Grund verzögerter Gaszufuhr zu vermeiden.

Der Stromverlauf während der Messung der UI-Kennlinie ist in Abbildung 17 grafisch dargestellt. Die dazugehörigen Werte für Stromdichte und Stromstärke sind in Tabelle 4 aufgelistet. Bei fortgeschrittener Degradation (MoL, EoL) wird das Maximum der Stromdichte so gewählt, dass die Spannung dabei nicht unter 0,15V fällt.

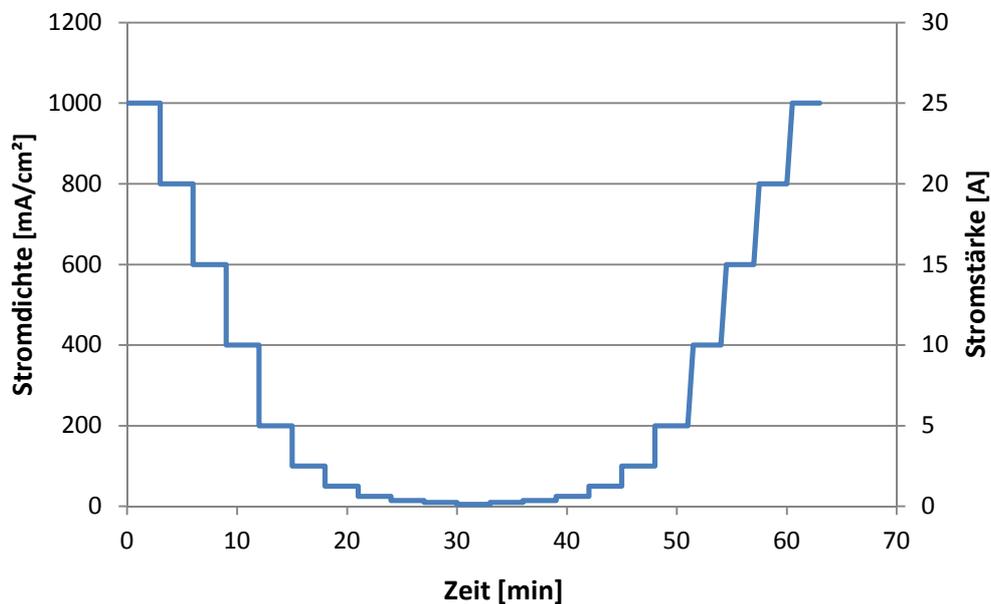


Abbildung 17: Strom- bzw. Stromdichteverlauf der UI-Kennlinienmessung

Tabelle 4: Stromwerte für die Messung der UI-Kennlinie

Zeit [min]	Stromdichte [mA/cm ²]	Stromstärke [mA]
0	1000	25
3	800	20
6	600	15
9	400	10
12	200	5
15	100	2,5
18	50	1,25
21	25	0,625
24	15	0,375
27	10	0,250
30	5	0,125
33	10	0,250
36	15	0,375
39	25	0,625
42	50	1,25
45	100	2,5
48	200	5
51	400	10
54	600	15
57	800	20
60	1000	25

Die Aufnahme der UI-Kennlinie erfolgt bei folgenden Betriebsbedingungen:

Tabelle 5: Betriebsbedingungen bei Aufnahme der UI-Kennlinie

Anodengas	H ₂
Anodenstöchiometrie	1,5
Kathodengas	Luft
Kathodenstöchiometrie	3
Zelltemperatur	65 °C
Gasbefeuchtung	80 % RH

5.4.3.2 Elektrochemische Impedanzmessung

Die EIS-Messung wird bei 200 mA/cm² durchgeführt, wobei vor der Messungen 15 Minuten lang konstant 200 mA/cm² Strom gezogen wird, um eine Stabilisierung der Spannung zu erreichen.

Tabelle 6: Betriebsbedingungen bei EIS-Messung

Anodengas	H ₂
Gasfluss Anode	87 ml/min
Kathodengas	Luft
Gasfluss Kathode	413 ml/min
Zelltemperatur	65 °C
Gasbefeuchtung	80 % RH

Tabelle 7: Einstellungen für EIS-Messungen

Start-Frequenz	50 kHz
Stopp-Frequenz	1 Hz
Skala	Logarithmisch
Stufen pro Dekade	7
Gemittelte Messungen	5
Stromamplitude	entsprechend 5 mV

5.4.3.3 Diffusionsstrommessung

Vor Beginn der Diffusionsstrommessung muss die Kathode ausreichend mit Stickstoff gespült werden, sodass der Sauerstoff größtenteils aus der Zelle entfernt wird. Erst wenn die Zellspannung unter 0,13 V gefallen ist, wird die Messung gestartet.

Tabelle 8: Betriebsbedingungen bei Diffusionsstrommessung

Anodengas	H ₂
Gasfluss Anode	87 ml/min
Kathodengas	N ₂
Gasfluss Kathode	413 ml/min
Zelltemperatur	65 °C
Gasbefeuchtung	80 % RH
Spannung	0,43 V
Dauer	1 h

5.4.3.4 Zyklische Voltammetrie

Die CV-Messung kann gleich im Anschluss an die Diffusionsstrommessung durchgeführt werden, da die Kathode bereits ausreichend mit Stickstoff gespült ist. Es werden drei Zyklen durchgeführt, wobei nur der zweite für die Auswertung verwendet wird (Abbildung 18).

Tabelle 9: Betriebsbedingungen bei CV-Messungen

Anodengas	H ₂
Gasfluss Anode	87 ml/min
Kathodengas	N ₂
Gasfluss Kathode	413 ml/min
Zelltemperatur	65 °C
Gasbefeuchtung	80 % RH

Tabelle 10: Einstellungen bei CV-Messung

Startpotential	0,43 V
Oberes Potential	0,7 V
Unteres Potential	0,06 V
Spannungsvorschub	50 mV/s
Zyklenanzahl	3

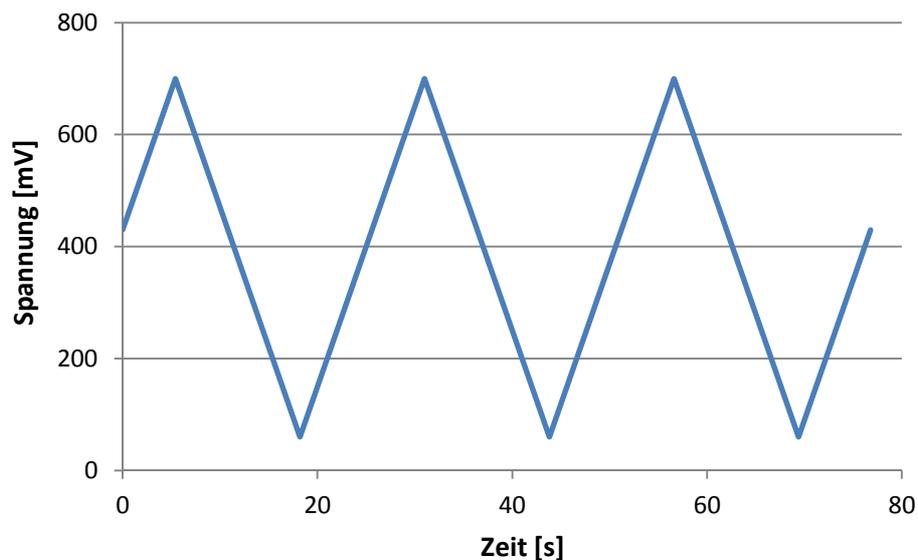


Abbildung 18: Spannungsverlauf bei CV-Messung

6 Messergebnisse & Diskussion

6.1 Versuchsreihe „A 1“

Diese Versuchsreihe wird mit einer MEA des Typs „A“ bei niedriger Gasbefeuchtung (40 % RH) und hoher Stromdichte (400 mA/cm² im Erholungsintervall; 667 mA/cm² im Starvation-Intervall) durchgeführt. In Abbildung 19 ist der Spannungsverlauf der Versuchsreihe dargestellt. Ab Zyklus 80 sinkt die Zellspannung im Erholungsintervall deutlich ab, sodass die Versuchsreihe nach 100 Zyklen beendet wird.

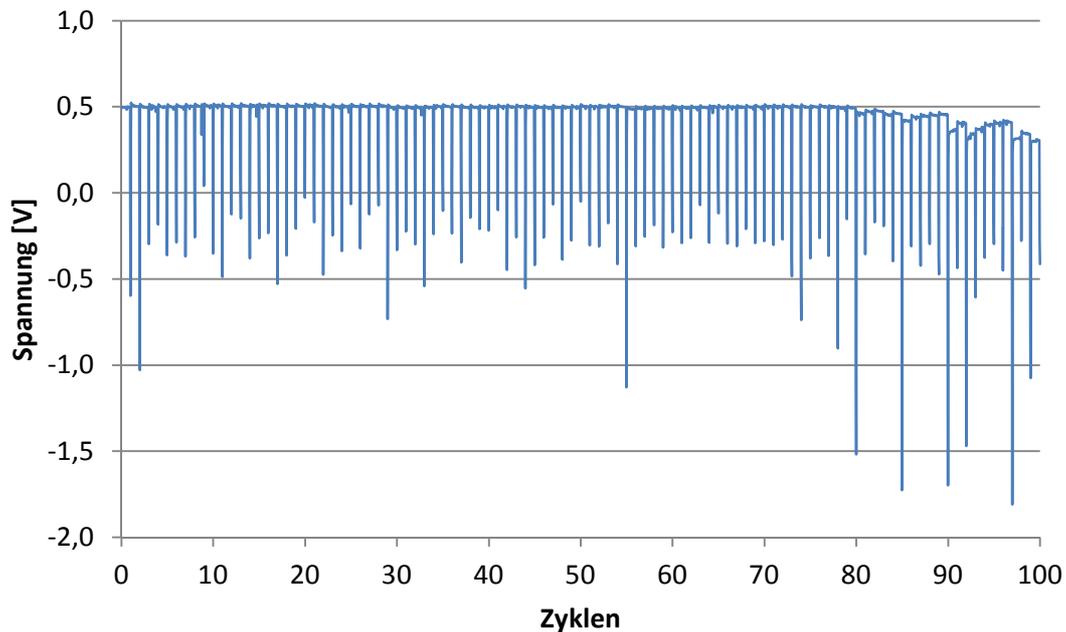


Abbildung 19: Versuchsreihe „A 1“: Spannungsverlauf während Fuel Starvation-Zyklen

Die Abgasmessung in Abbildung 20 zeigt unregelmäßige, hohe CO₂-Konzentrationen bis zu 2700 ppm in den Starvation-Intervallen. Die CO-Entwicklung (bis 700 ppm) tritt während der ersten 80 Zyklen nur vereinzelt auf. Während der letzten 20 Zyklen kommt es zu erhöhter CO-Bildung.

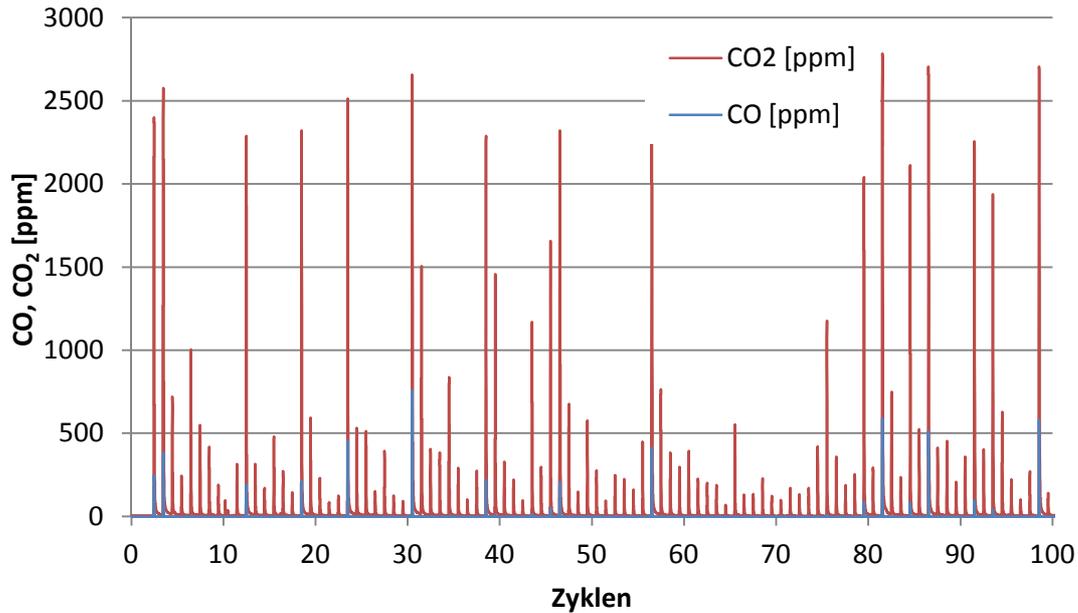


Abbildung 20: Versuchsreihe „A 1“: Abgasmessung während Fuel Starvation-Zyklen

Abbildung 21 bis Abbildung 25 zeigen die Messergebnisse der BoL- bzw. EoL-Charakterisierung. Der Spannungsverlust nach 100 Zyklen ist bereits bei geringen Stromdichten erheblich und steigt bis zur maximalen Stromdichte auf 0,25 V an. Aus dem Nyquist-Diagramm in Abbildung 23 ist eine Erhöhung des Membranwiderstands von 16 mΩ auf 20 mΩ zu erkennen. Die Erhöhung des Diffusionsstroms von 6 mA/cm² auf 20 mA/cm² (Abbildung 24) deutet auf die Bildung von Pinholes hin. Aus dem CV-Diagramm in Abbildung 25 wird die aktive Platinoberfläche der Kathodenseite berechnet. Sie beträgt 91,7 m²/g vor den Starvation-Zyklen; die Berechnung der Fläche für die EoL-Charakterisierung ist auf Grund der Pinholebildung nicht möglich.

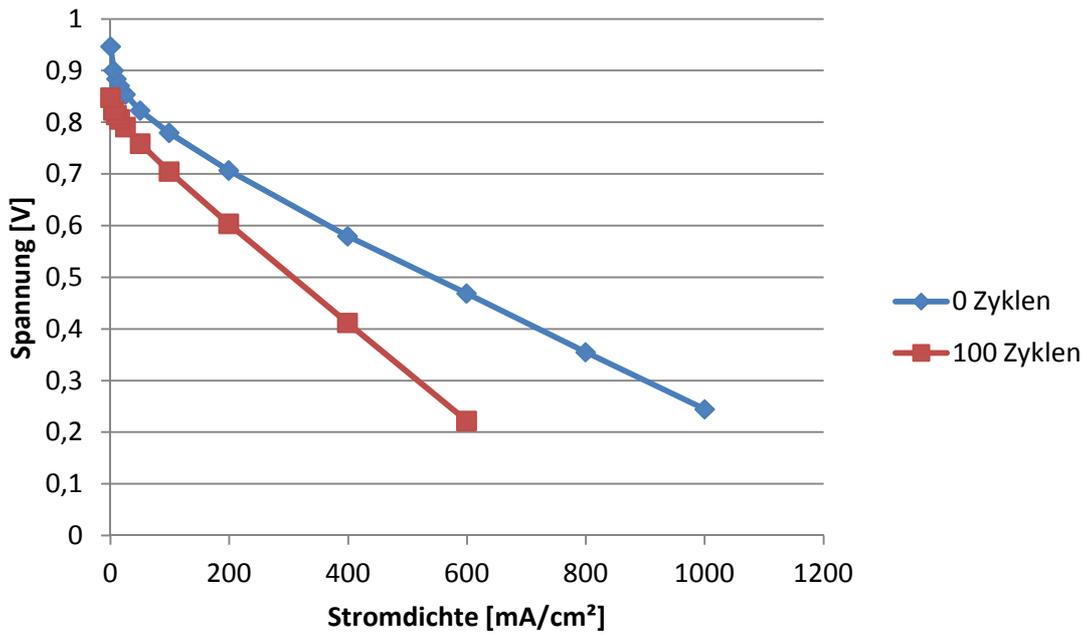


Abbildung 21: Versuchsreihe „A 1“: UI-Kennlinie

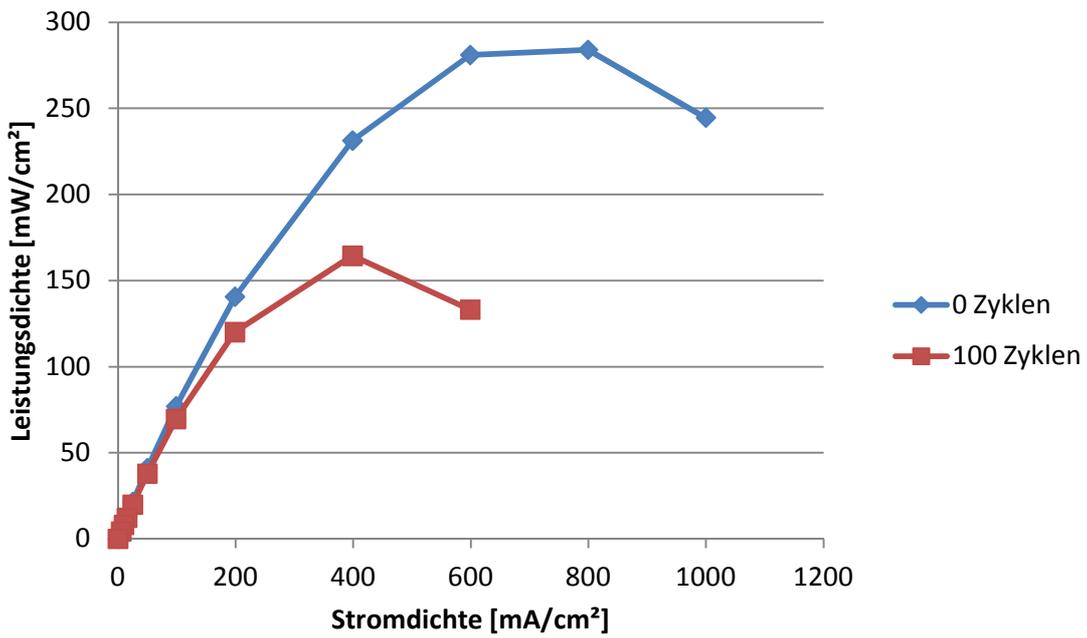


Abbildung 22: Versuchsreihe „A 1“: Leistungsdichte

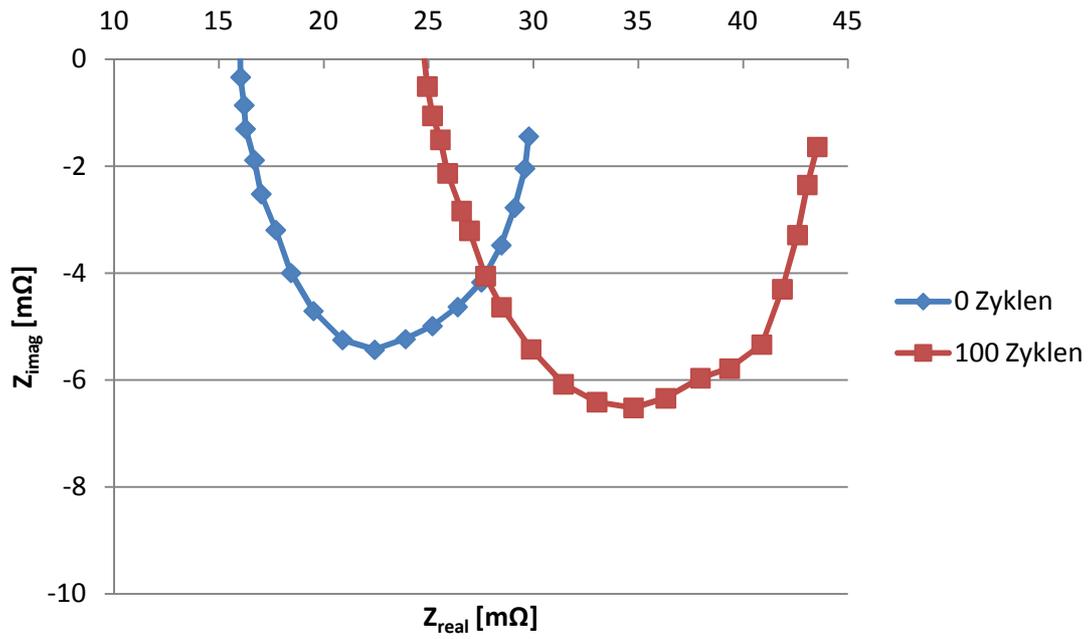


Abbildung 23: Versuchsreihe „A 1“: EIS-Messung

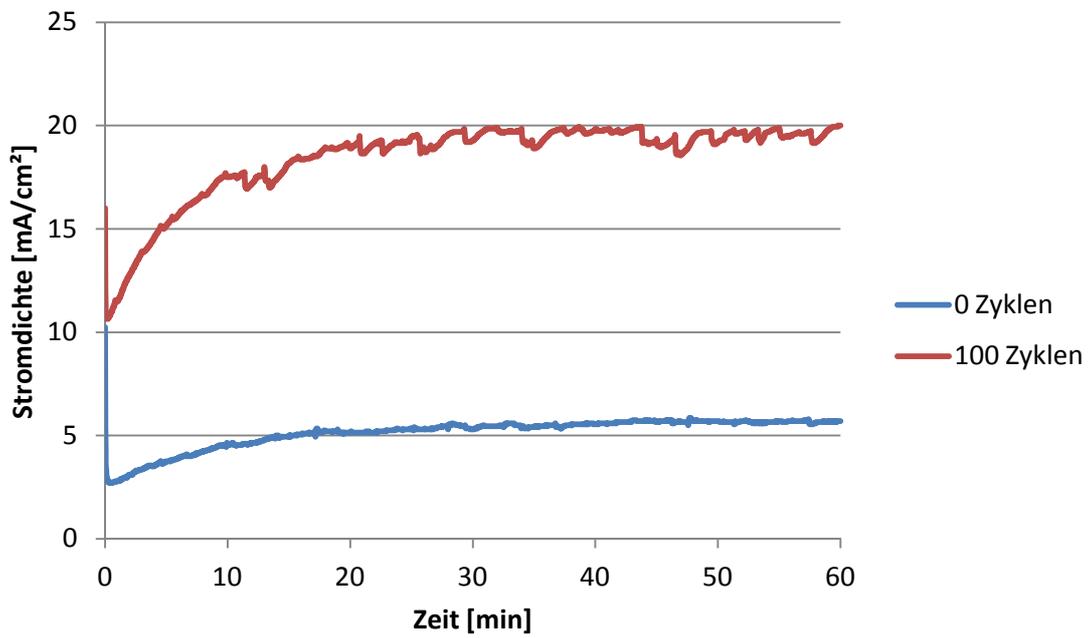


Abbildung 24: Versuchsreihe „A 1“: Diffusionsstrommessung

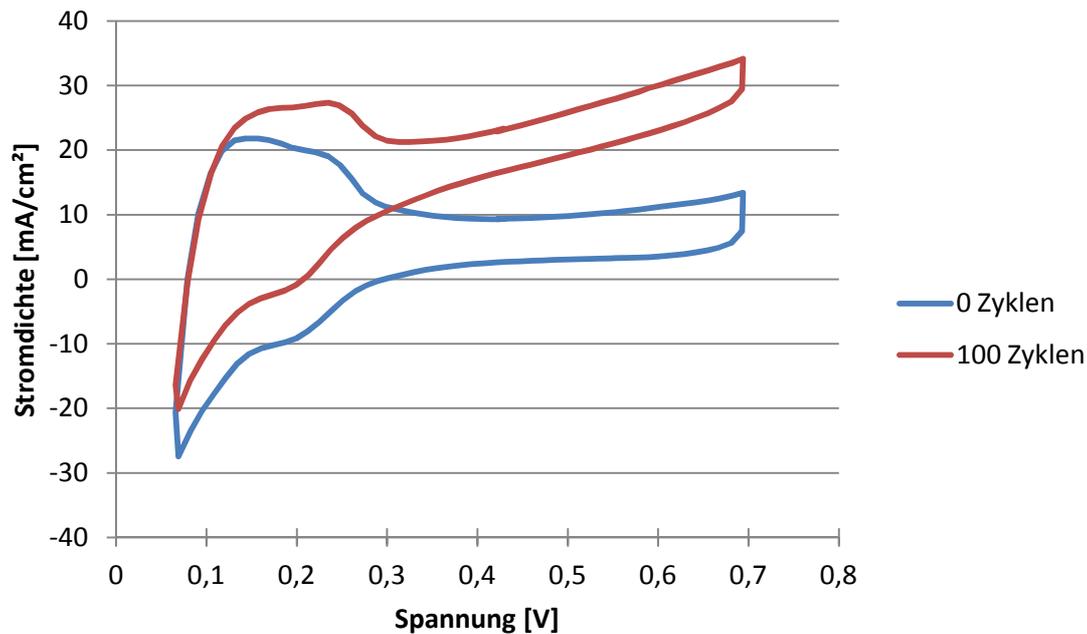


Abbildung 25: Versuchsreihe „A 1“: CV-Messung

Die orts aufgelöste Stromverteilung wird während der gesamten Versuchsdauer gemessen. In Abbildungen 26 bis 31 sind ausgewählte Momentaufnahmen während der Messung der UI-Kennlinie, des Diffusionsstroms und der Starvation-Zyklen zu sehen. Die Stromverteilungen zu den UI-Kennlinien werden bei 400 mA/cm^2 aufgenommen. Diese Stromdichte entspricht dem größten gemeinsamen Teiler sämtlicher Versuchsreihen.

Die Zelle weist bei der BoL-Charakterisierung während der Aufnahme der UI-Kennlinie eine gleichmäßige Stromverteilung auf (Abbildung 26). Der Diffusionsstrom ist in jedem Segment kleiner als 6 mA und nahezu gleichverteilt (Abbildung 27). Während bzw. nach den Starvation-Zyklen ist eine Verringerung der Stromdichte im Bereich um Segment 10 zu sehen (Abbildungen 28 und 29). In diesem Bereich ist auch eine deutliche Erhöhung des Diffusionsstroms zu erkennen (Abbildung 31). Dies ist auf die Bildung von kleinen Pinholes in diesen Segmenten zurückzuführen.

Die Stromdichte während der Wasserstoffunterversorgung (Abbildung 29) hat ein Maximum im Bereich des Wasserstoffeinlasses (Segment 30) und nimmt bis Segment 21 kontinuierlich ab. Segmente 20 bis 1 sind wieder annähernd gleichverteilt. Hier ist bereits der gesamte Wasserstoff aufgebraucht, sodass die Elektronen durch Kohlenstoffkorrosion bereitgestellt werden.

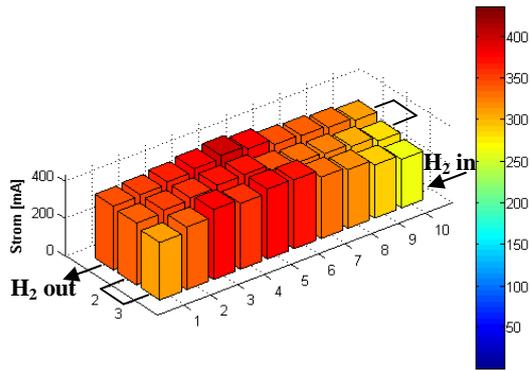


Abbildung 26: Versuchsreihe „A 1'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei $400\text{mA}/\text{cm}^2$

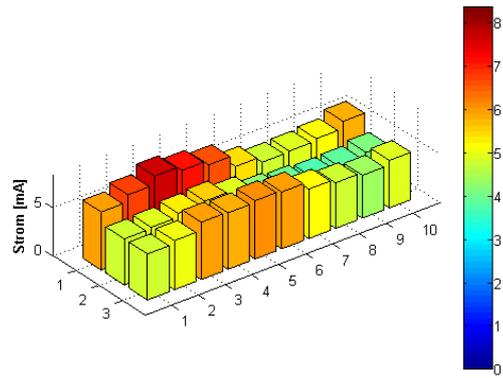


Abbildung 27: Versuchsreihe „A 1'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

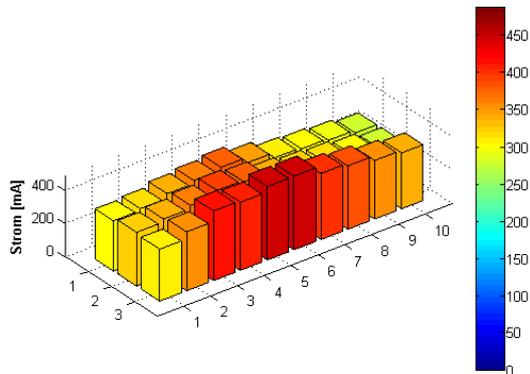


Abbildung 28: Versuchsreihe „A 1'': Stromverteilung während eines Erholungsintervalls bei Zyklus 0 bis 100

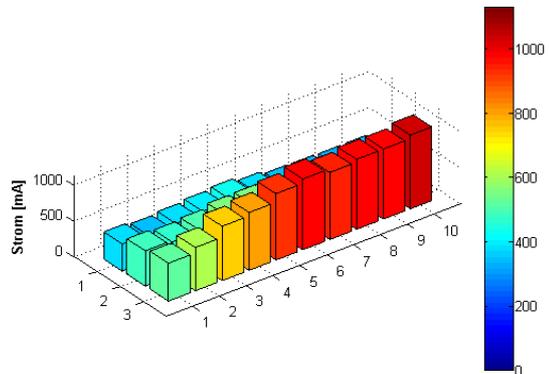


Abbildung 29: Versuchsreihe „A 1'': Stromverteilung während eines Starvation-Intervalls bei Zyklus 0 bis 100

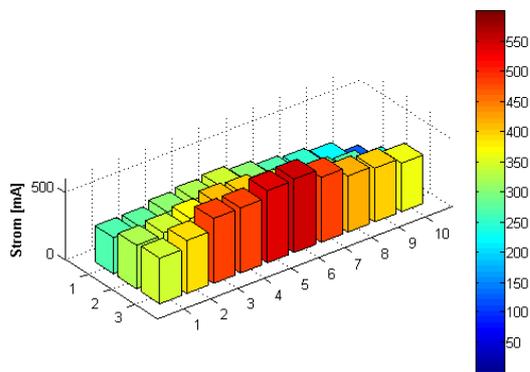


Abbildung 30: Versuchsreihe „A 1'': 100 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei $400\text{mA}/\text{cm}^2$

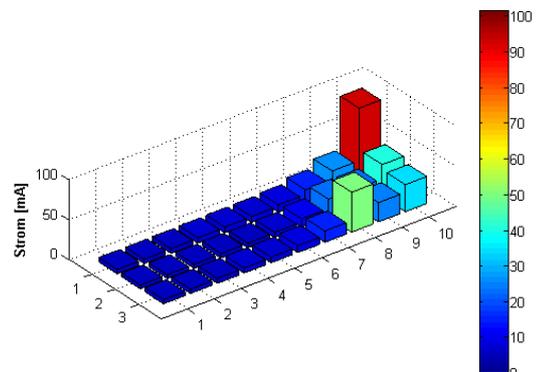


Abbildung 31: Versuchsreihe „A 1'': 100 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

6.2 Versuchsreihe „B 1“

Die Versuchsreihe „B 1“ wird wie Versuchsreihe „A 1“ mit niedriger Gasbefeuchtung und hoher Stromdichte durchgeführt, um die Auswirkungen der Wasserstoffunterversorgung auf verschiedene MEAs zu untersuchen.

Abbildung 32 zeigt den Spannungsverlauf der Versuchsreihe. Hier ist ein kontinuierlicher Spannungsabfall im Erholungsintervall über die gesamte Versuchsdauer zu beobachten. Nach 100 Starvation-Zyklen beträgt der Verlust rund 50 mV. Die Analyse des Abgases (Abbildung 33) ergibt unregelmäßige, starke CO₂-Entwicklung (bis 1800 ppm), sowie geringe CO-Entwicklung (bis 100 ppm).

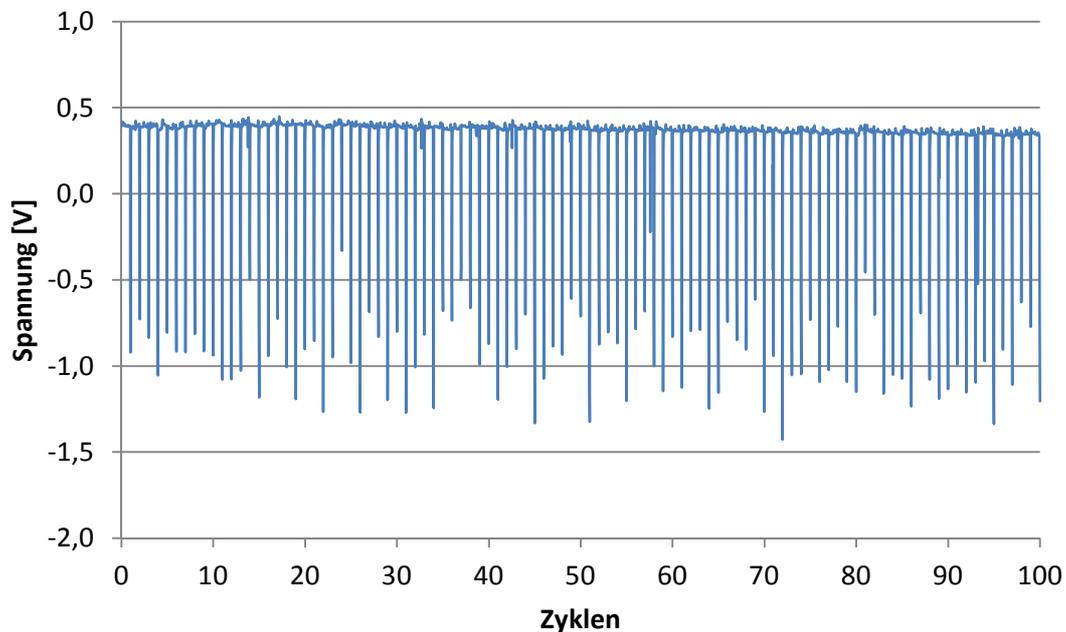


Abbildung 32: Versuchsreihe „B 1“: Spannungsverlauf während Fuel Starvation-Zyklen

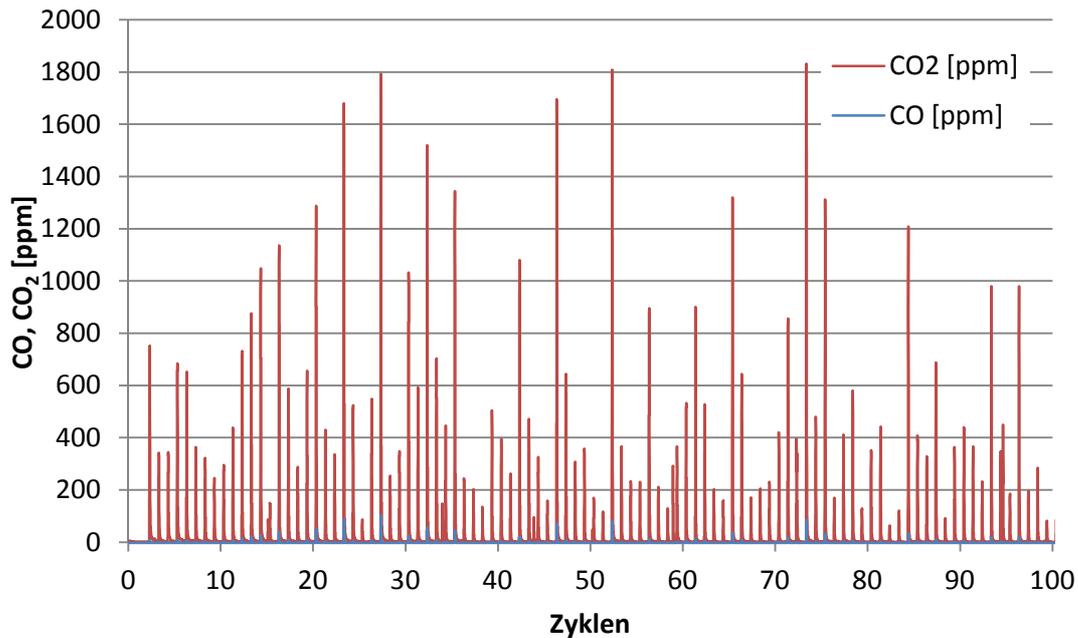


Abbildung 33: Versuchsreihe „B 1“: Abgasmessung während Fuel Starvation-Zyklen

Die UI-Kennlinien der EoL- und BoL-Charakterisierung (Abbildung 34) unterscheiden sich nur im Bereich kleiner Stromdichten voneinander. Der Spannungsverlust ist durch Bildung eines Mischpotentials an der Kathode aufgrund erhöhter Wasserstoffdurchlässigkeit (Pinholes) erklärbar. Die EIS-Messungen (Abbildung 36) ergeben einen etwas geringeren Membranwiderstand nach 100 Zyklen, was auf eine Ausdünnung der Membran und/oder auf eine nicht ausreichend lange Konditionierung hindeutet. Der Diffusionsstrom nach 100 Zyklen beträgt das 10-fache des Diffusionsstroms zu Beginn der Versuchsreihe, was als klarer Hinweis für Pinholebildung gilt. Vergleicht man die unbeschädigten MEAs miteinander, so ist ein deutlich geringerer Diffusionsstrom bei der „B“-MEA zu beobachten. Dieser ist auf die größere Dicke der Membran zurückzuführen, was sich jedoch auch durch eine Verringerung der Protonenleitfähigkeit und somit der Leistung (Vergleich Abbildungen 22 und 35) bemerkbar macht. Die Berechnung der aktiven Platinoberfläche vor der Wasserstoffunterversorgung aus Abbildung 38 ergibt 18,5 m²/g. Die Ermittlung der Fläche nach 100 Zyklen kann, wie in Versuchsreihe „A 1“, nicht mehr durchgeführt werden.

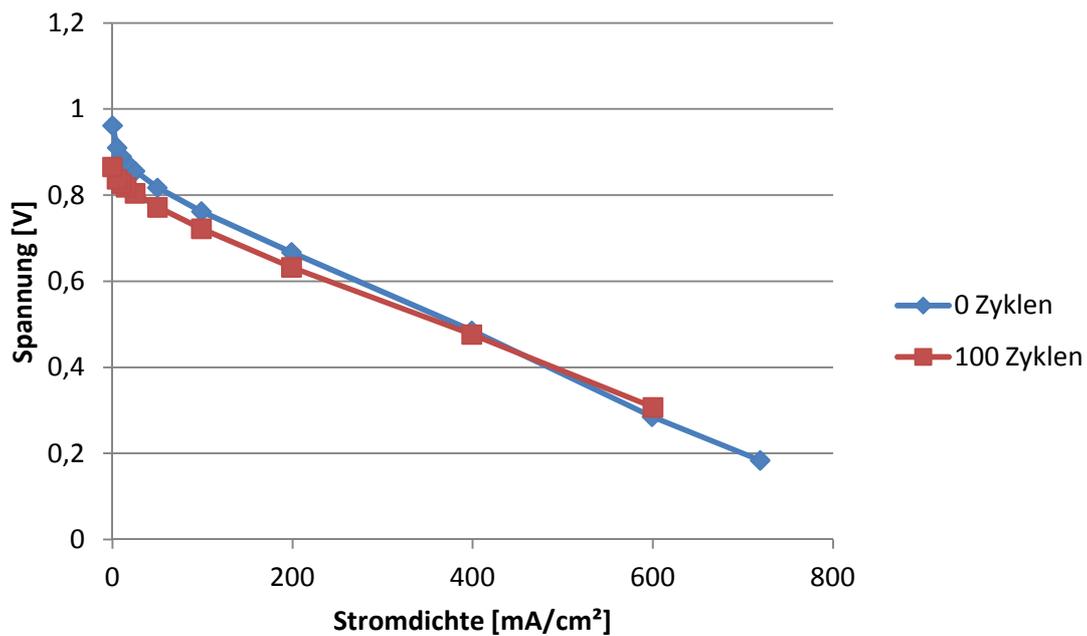


Abbildung 34: Versuchsreihe „B 1“: UI-Kennlinie

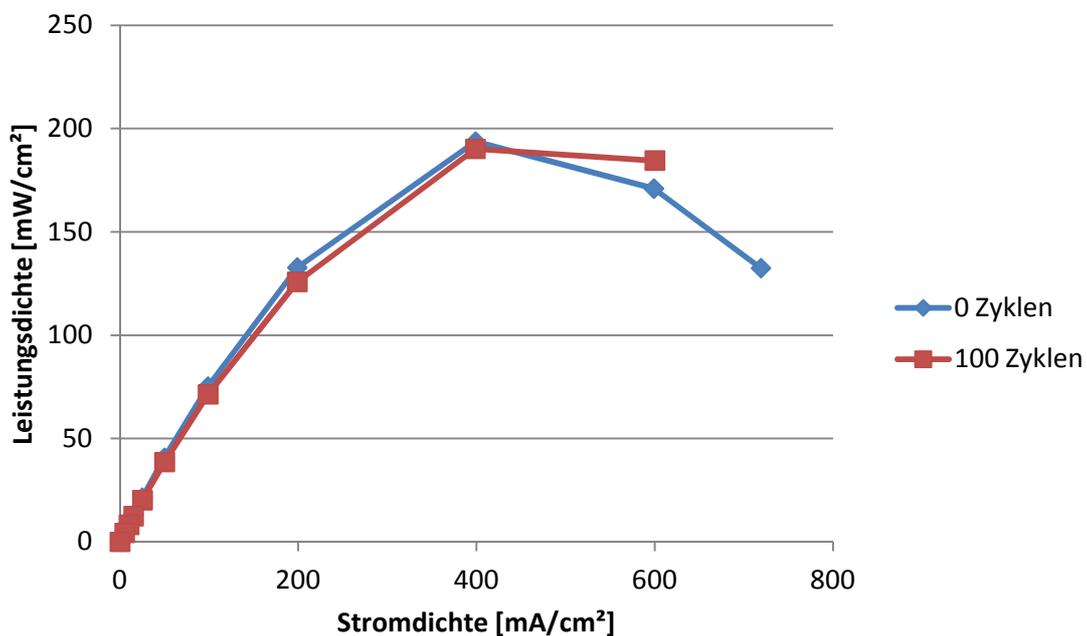


Abbildung 35: Versuchsreihe „B 1“: Leistungsdichte

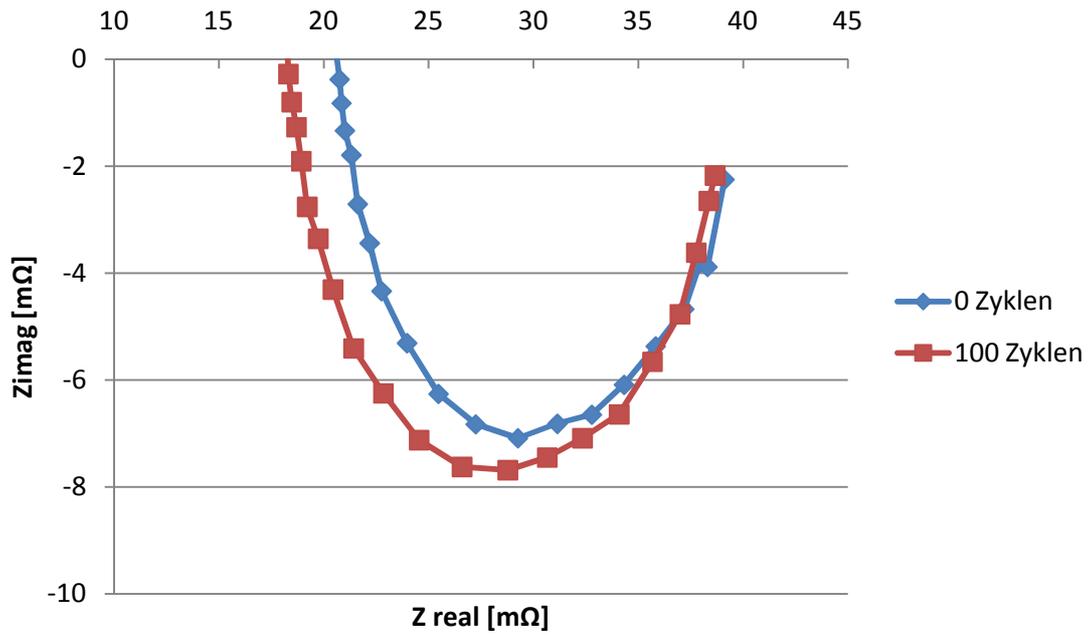


Abbildung 36: Versuchsreihe „B 1“: EIS-Messung

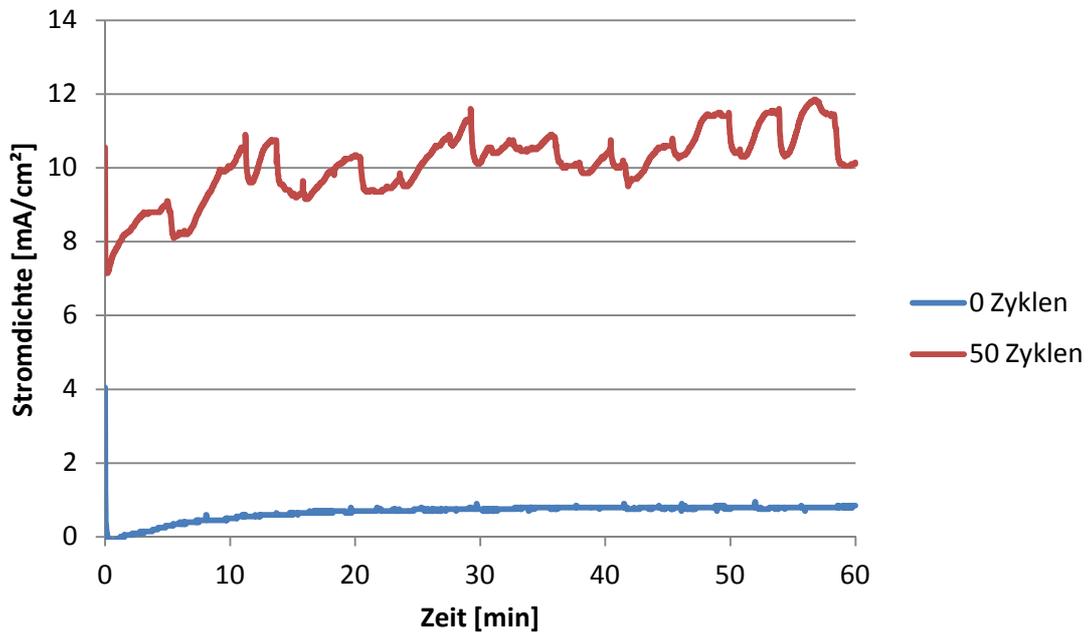


Abbildung 37: Versuchsreihe „B 1“: Diffusionsstrommessung

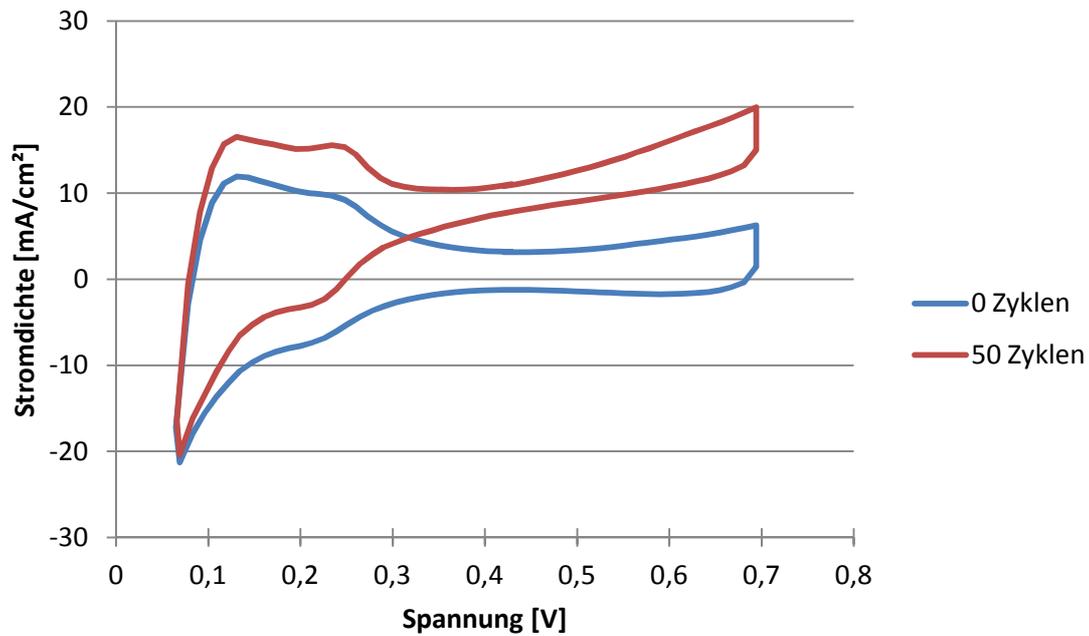


Abbildung 38: Versuchsreihe „B 1“: CV-Messung

Die Auswertung zur ortsaufgelösten Stromverteilung der Versuchsreihe „B 1“ ist in Abbildung 39 bis Abbildung 44 zu sehen. Hier zeigt sich ein geringfügig erhöhter Diffusionsstrom (2 mA) im Segment 8 bei der BoL-Charakterisierung (Abbildung 40). Nach 100 Zyklen beträgt der Diffusionsstrom in diesem Segment bereits über 50 mA (Abbildung 44). Es ist anzunehmen, dass sich bereits vorhandene Pinholes in der Membran (Produktionsfehler oder Beschädigung beim Einbau) durch den Betrieb bei Wasserstoffunterversorgung vergrößern.

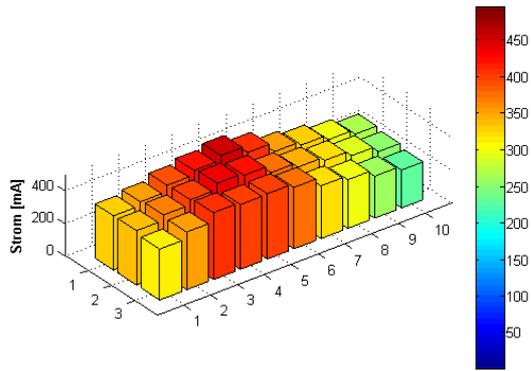


Abbildung 39: Versuchsreihe „B 1'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei $400\text{mA}/\text{cm}^2$

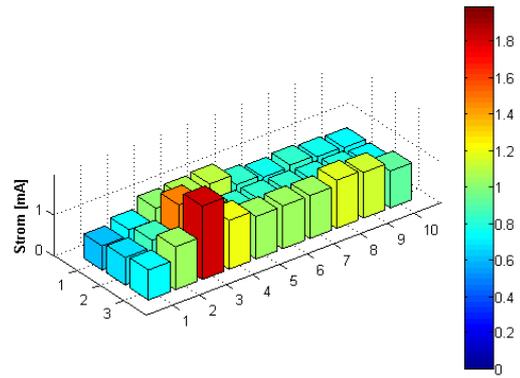


Abbildung 40: Versuchsreihe „B 1'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

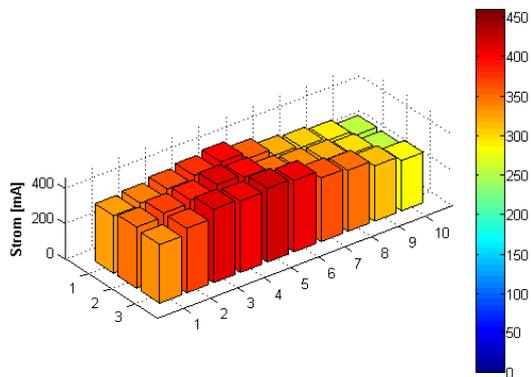


Abbildung 41: Versuchsreihe „B 1'': Stromverteilung während eines Erholungsintervalls bei Zyklus 0 bis 100

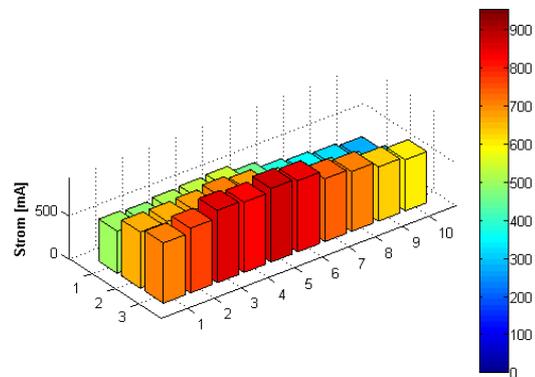


Abbildung 42: Versuchsreihe „B 1'': Stromverteilung während eines Starvation-Intervalls bei Zyklus 0 bis 100

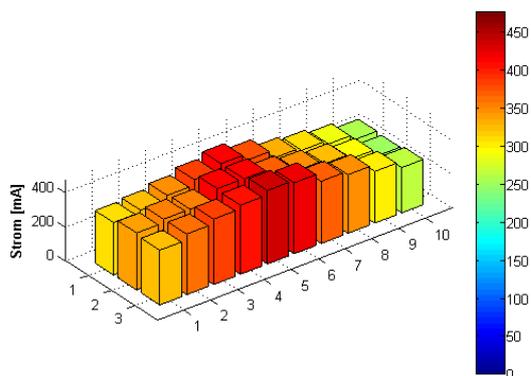


Abbildung 43: Versuchsreihe „B 1'': 100 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei $400\text{mA}/\text{cm}^2$

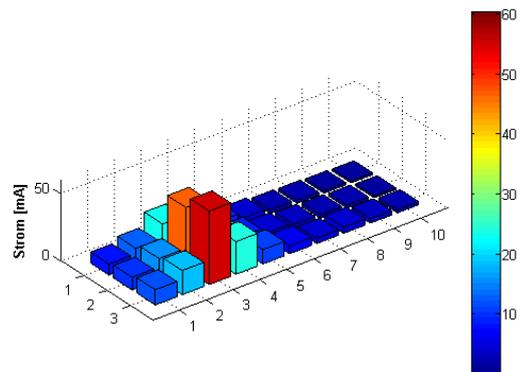


Abbildung 44: Versuchsreihe „B 1'': 100 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

6.3 Versuchsreihe „A 2“

Die Betriebsbedingungen für die Versuchsreihe „A 2“ sind hohe Stromdichte (400 mA/cm^2) und hohe Befeuchtung (80% RH). Der Spannungsverlauf dieser Versuchsreihe ist in Abbildung 45 dargestellt. Es zeigt sich ein deutlicher Abfall der Spannung mit zunehmender Zyklenzahl, sodass der Versuch bereits nach 50 Starvation-Zyklen beendet wird. Im Abgas (Abbildung 46) sind große CO_2 -Konzentrationen (meist über 2500 ppm) nachweisbar. Die CO-Entwicklung ist ebenfalls bemerkenswert (bis zu 1500 ppm).

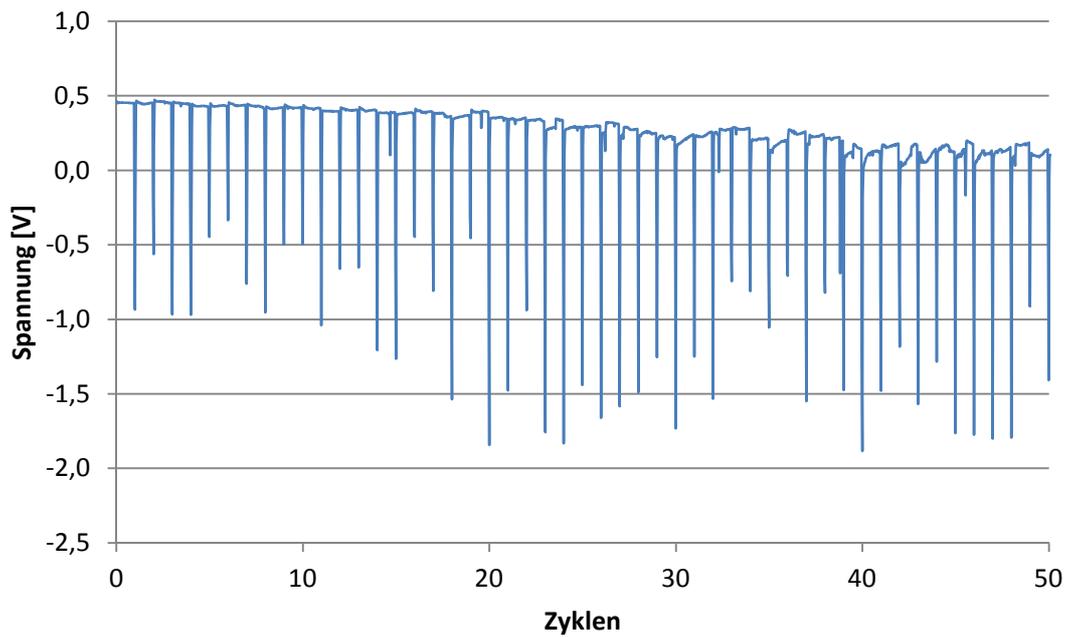


Abbildung 45: Versuchsreihe „A 2“: Spannungsverlauf während Fuel Starvation-Zyklen

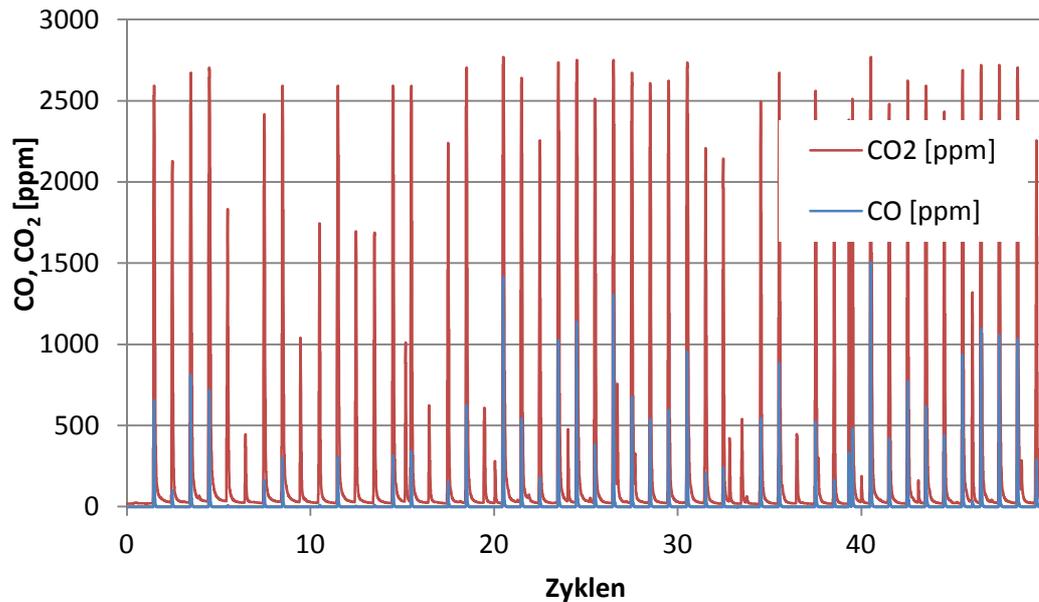


Abbildung 46: Versuchsreihe „A 2“: Abgasmessung während Fuel Starvation-Zyklen

Beim Vergleich der UI-Kennlinien (Abbildung 47) ist der große Spannungsverlust im Ohm'schen Bereich auffallend. Die EIS-Messung (Abbildung 49) ergibt eine Vergrößerung des Membranwiderstands von 16 mΩ auf 25 mΩ. Der Diffusionsstrom (Abbildung 50) bleibt nach 50 Zyklen unverändert bei 5,5 mA/cm². Die Zyklische Voltammetrie (Abbildung 51) zeigt eine deutliche Verkleinerung des Wasserstoffadsorptionspeaks. Die aktive Platinoberfläche verringert sich von 85,2 m²/g (0 Zyklen) auf 52,4 m²/g (50 Zyklen). Dies ist auf die Zerstörung der Katalysatorträgerstruktur durch Kohlenstoffkorrosion zurückzuführen.

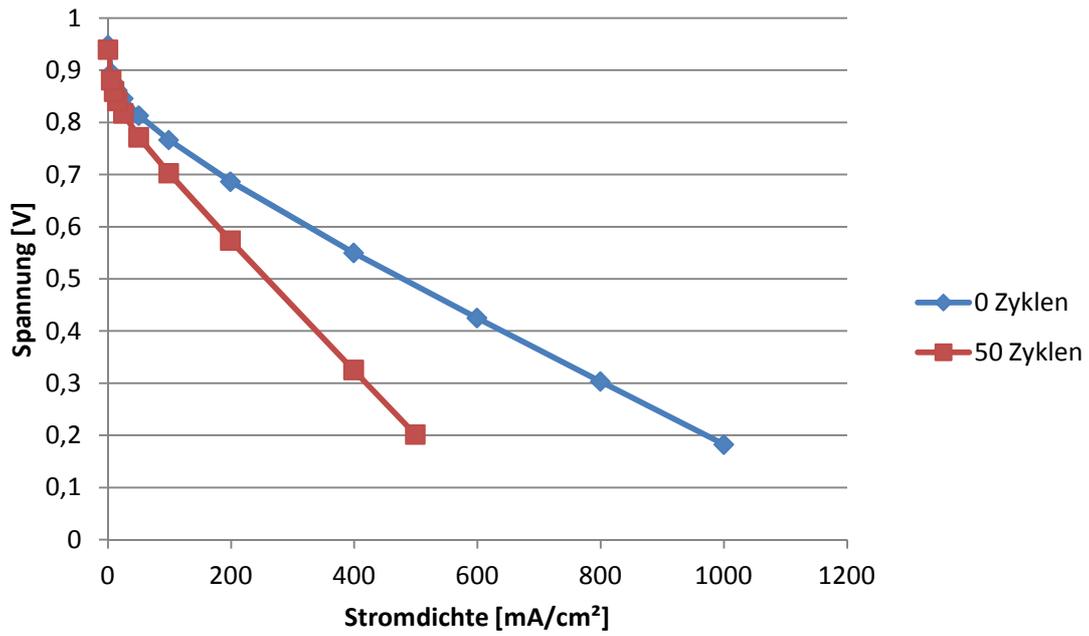


Abbildung 47: Versuchsreihe „A 2“: UI-Kennlinie

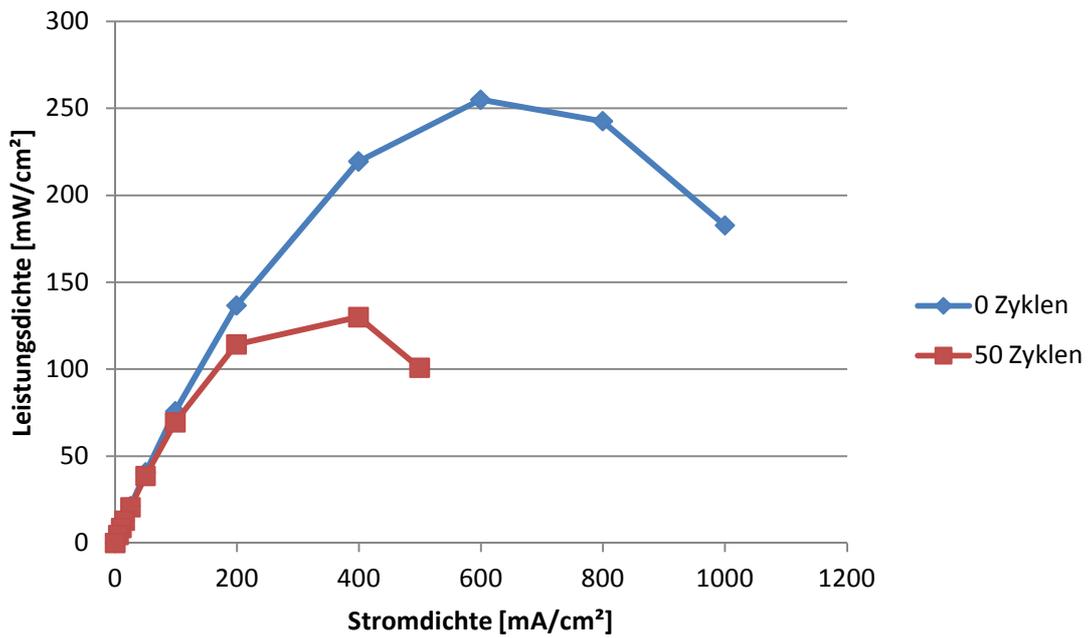


Abbildung 48: Versuchsreihe „A 2“: Leistungsdichte

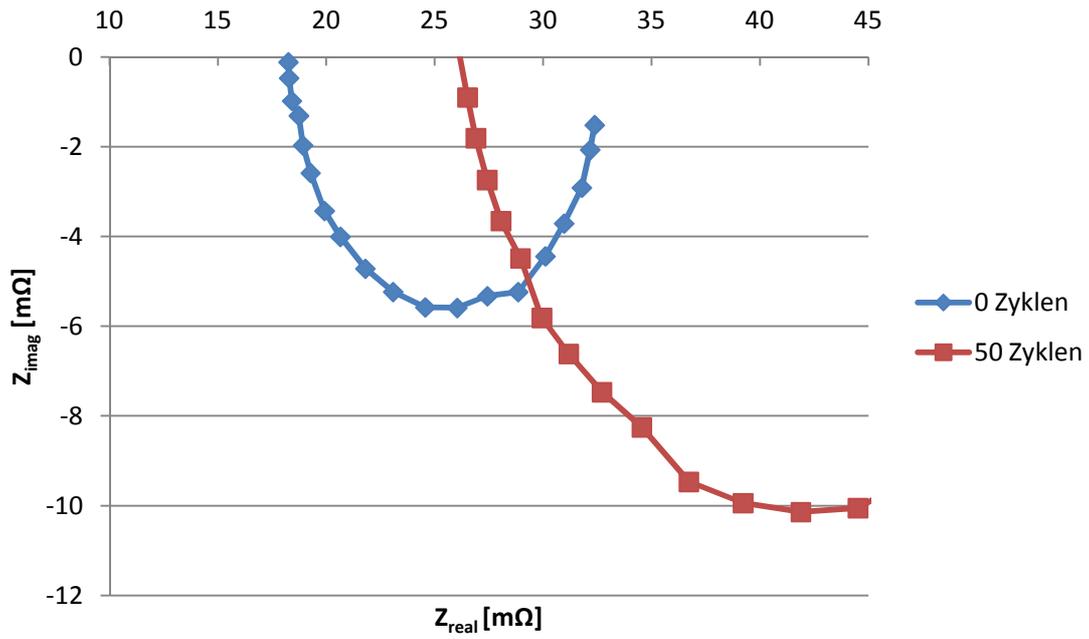


Abbildung 49: Versuchsreihe „A 2“: EIS-Messung

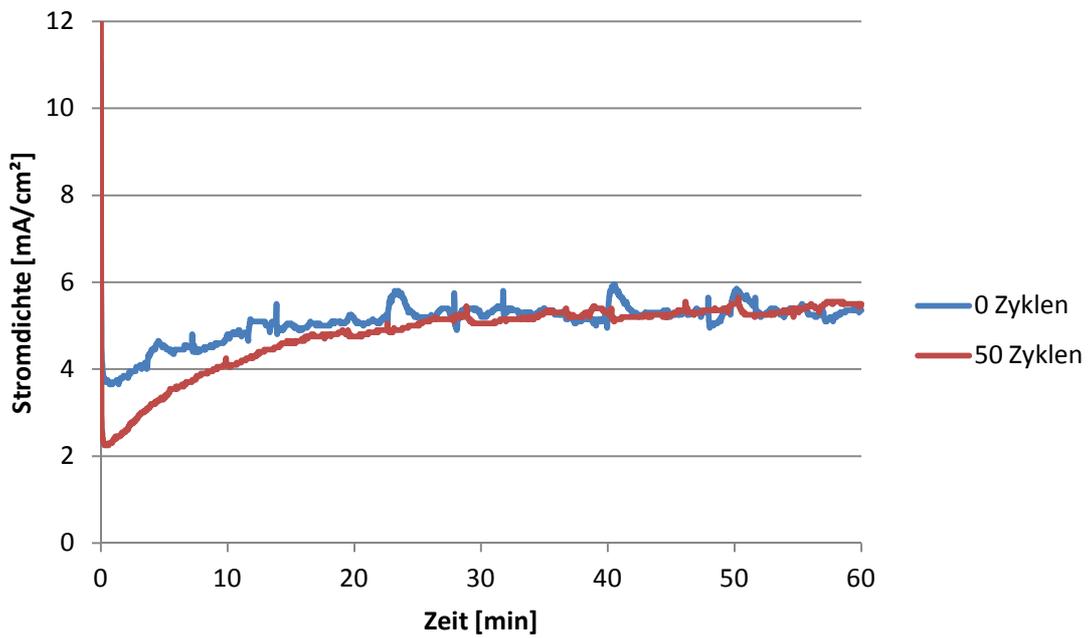


Abbildung 50: Versuchsreihe „A 2“: Diffusionsstrommessung

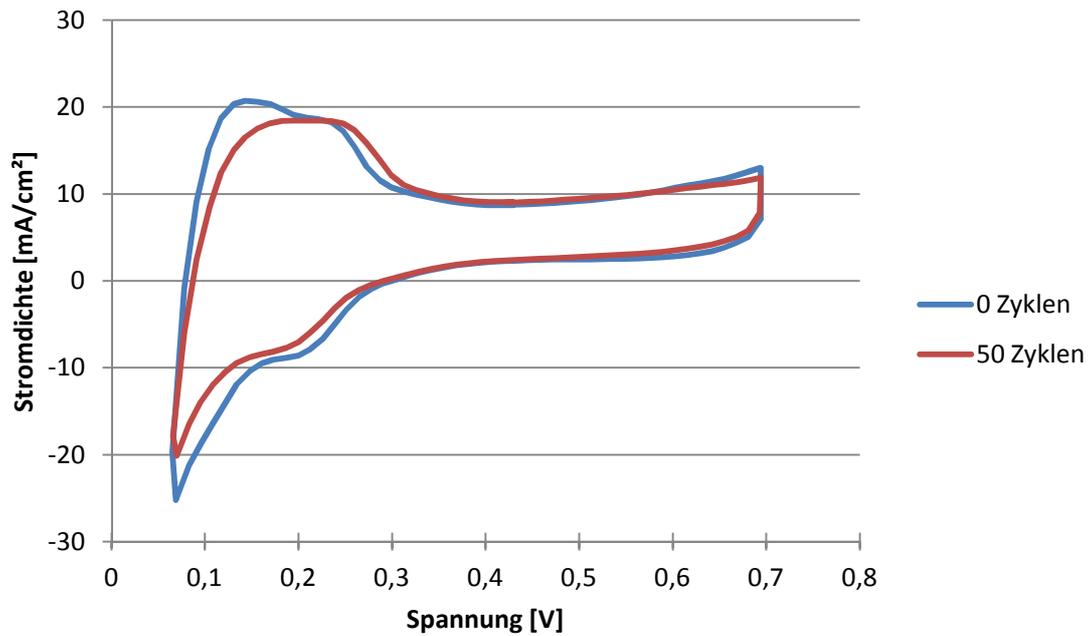


Abbildung 51: Versuchsreihe „A 2“: CV-Messung

Die Stromverteilung im Normalbetrieb zu Beginn der Versuchsreihe ist annähernd gleichverteilt (Abbildung 52). Während der BoL- und EoL-Diffusionsstrommessung ist eine leichte Stromerhöhung in den Segmenten 1 bis 10 zu erkennen (Abbildungen 53 und 57). In Abbildung 56 ist die Stromverteilung am Ende der Versuchsreihe dargestellt. Hier ist ein deutlich verringerter Strom in den Segmenten 21-1 zu erkennen.

Aufgrund der nahezu identen Stromverteilungen während den Diffusionsstrommessungen ist die Pinholebildung auszuschließen. Der Leistungsverlust ist somit auf Kohlenstoffkorrosion und der damit verbundenen Katalysatorvergiftung durch hohe CO-Konzentrationen zurückzuführen. Dies macht sich besonders in den von der Wasserstoffunterversorgung betroffenen Segmenten (21-1) bemerkbar.

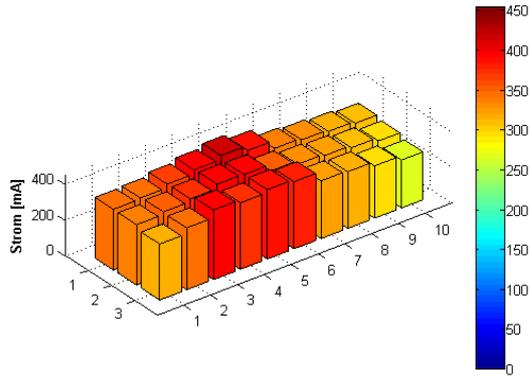


Abbildung 52: Versuchsreihe „A 2'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

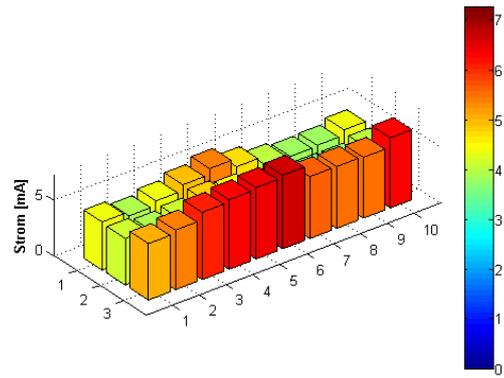


Abbildung 53: Versuchsreihe „A 2'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

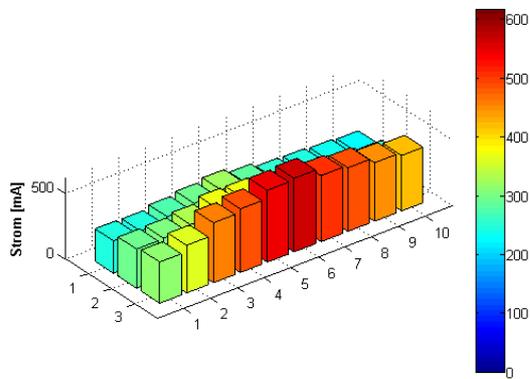


Abbildung 54: Versuchsreihe „A 2'': Stromverteilung während eines Erholungsintervalls bei Zyklus 0 bis 50

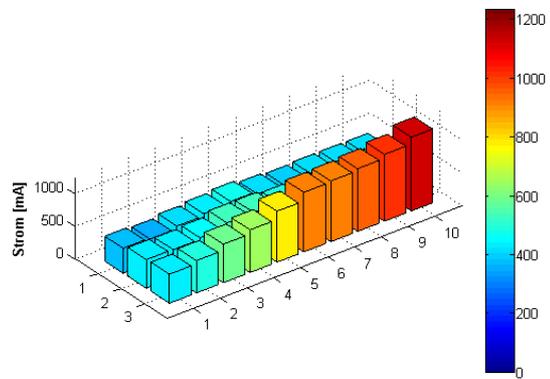


Abbildung 55: Versuchsreihe „A 2'': Stromverteilung während eines Starvation-Intervalls bei Zyklus 0 bis 50

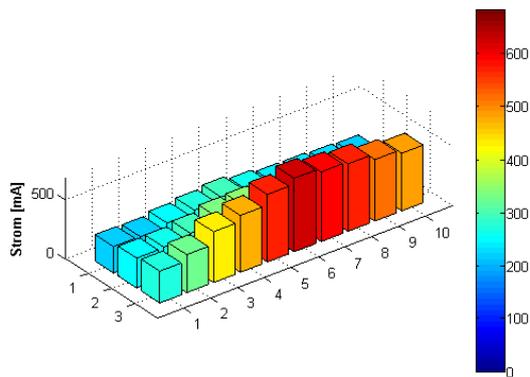


Abbildung 56: Versuchsreihe „A 2'': 50 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

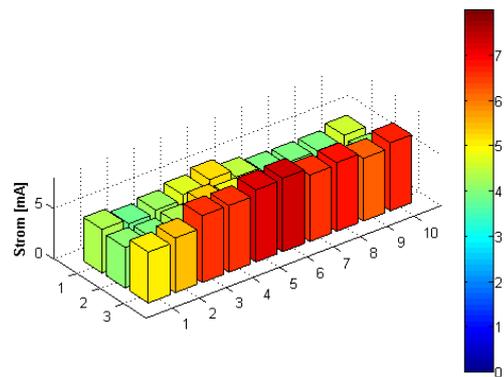


Abbildung 57: Versuchsreihe „A 2'': 50 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

6.4 Versuchsreihe „B 2“

Der Spannungsverlauf der Versuchsreihe „B 2“ zeigt, wie Versuchsreihe „A 2“, einen kontinuierlichen Spannungsabfall im Erholungsintervall mit fortschreitender Versuchsdauer (Abbildung 58). Die CO₂-Konzentrationen (meist um 2000 ppm) sind deutlich höher als bei Versuchsreihe „B 1“. Eine erhebliche CO-Entwicklung (bis 500 ppm) kann ebenso festgestellt werden (Abbildung 59). Die Zelle kann nach der Charakterisierung bei 50 Zyklen nicht mehr bei den gegebenen Bedingungen (85 °C, 80 %RH, 400 mA/cm²) betrieben werden, da die Zelle bereits im Erholungsintervall umpolt. Aus diesem Grund wird die Versuchsreihe nach 50 Zyklen beendet.

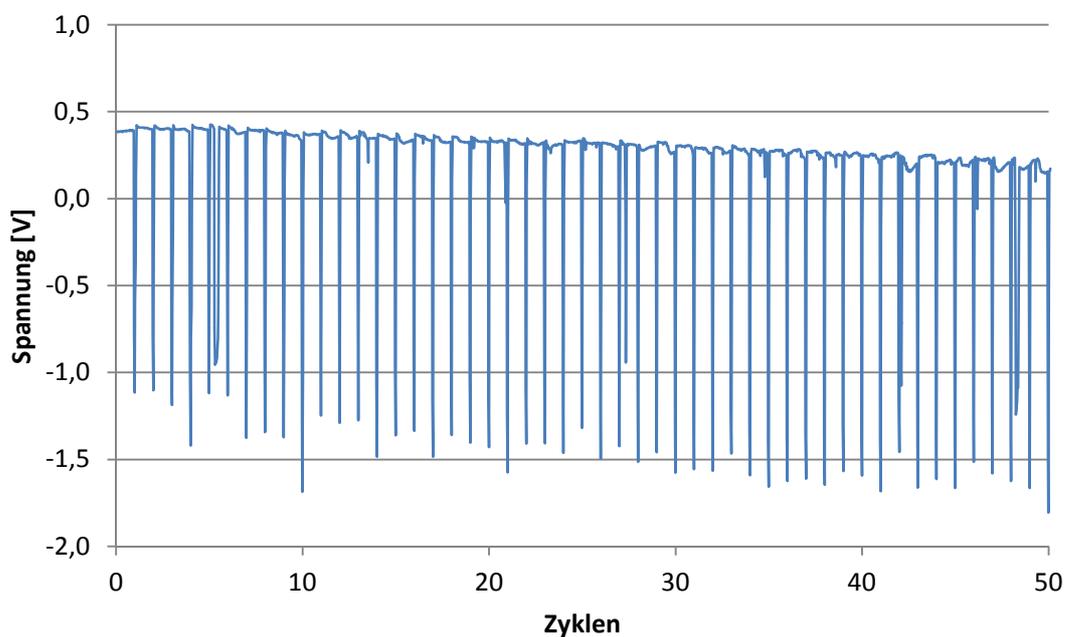


Abbildung 58: Versuchsreihe „B 2“: Spannungsverlauf während Fuel Starvation-Zyklen

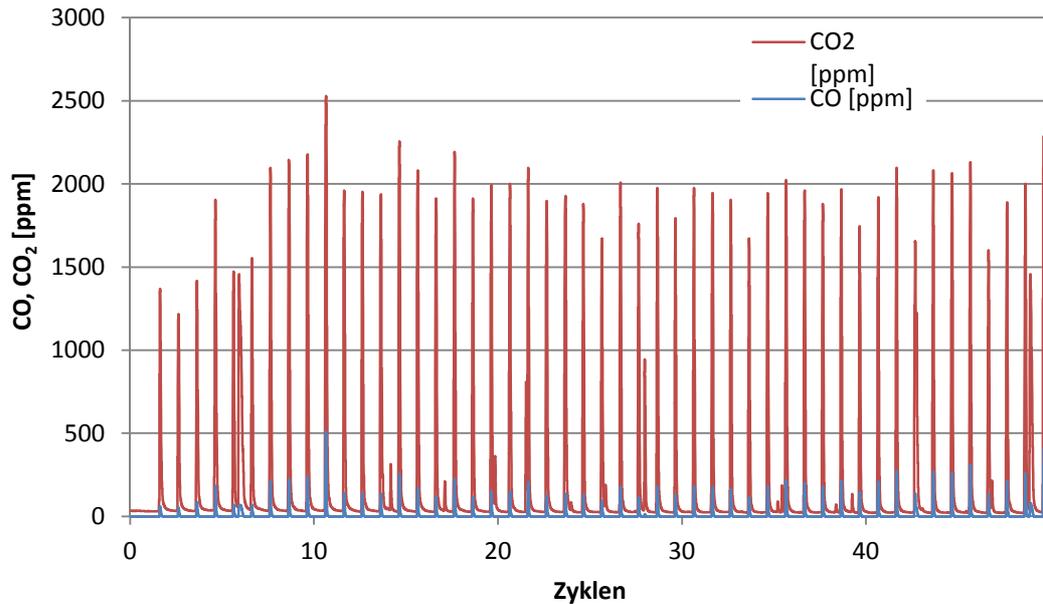


Abbildung 59: Versuchsreihe „B 2“: Abgasmessung während Fuel Starvation-Zyklen

Der Leistungsverlust (Abbildung 60) tritt auch hier nur Ohm'schen Bereich auf, ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der vorigen Versuchsreihe. Die Messungen zum Diffusionsstrom in Abbildung 63 geben aufgrund des unverändert niedrigen Stroms keinen Hinweis auf Pinholebildung. Auch der Membranwiderstand bleibt nach 50 Starvation-Zyklen konstant (Abbildung 62). Die CV-Messung ergibt eine Verringerung der aktiven Katalysatorfläche von 56,1 m²/g auf 49,4 m²/g (Abbildung 64).

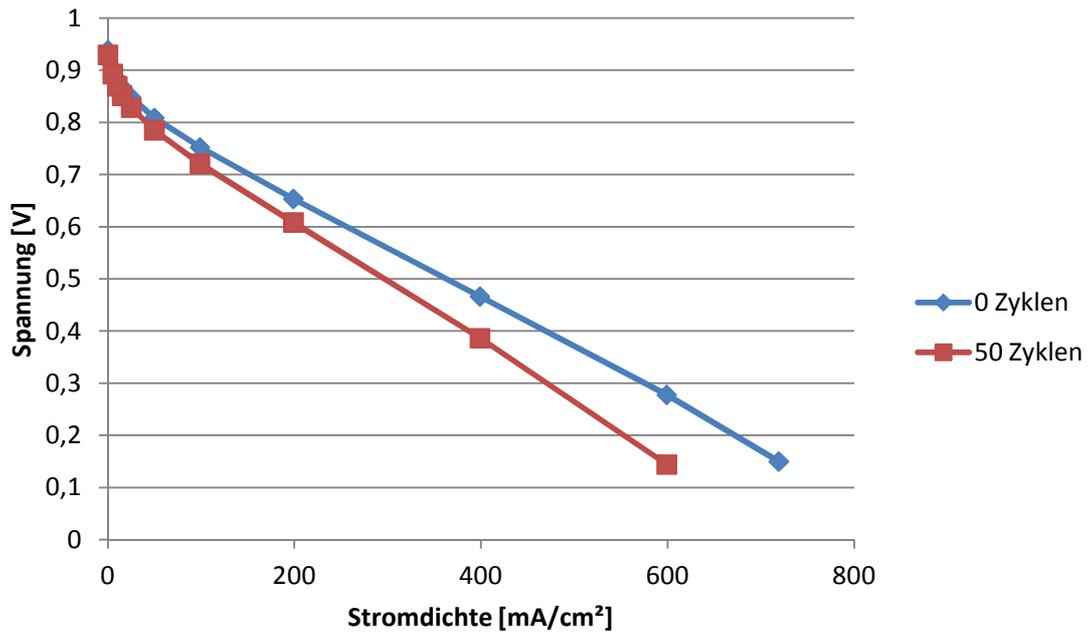


Abbildung 60: Versuchsreihe „B 2“: UI-Kennlinie

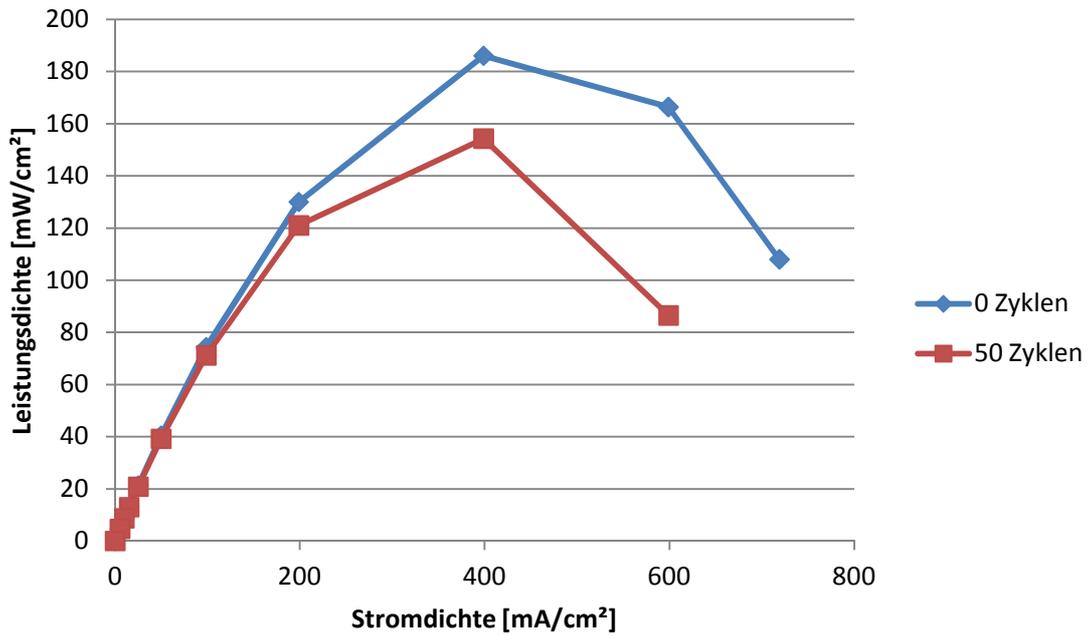


Abbildung 61: Versuchsreihe „B 2“: Leistungsdichte

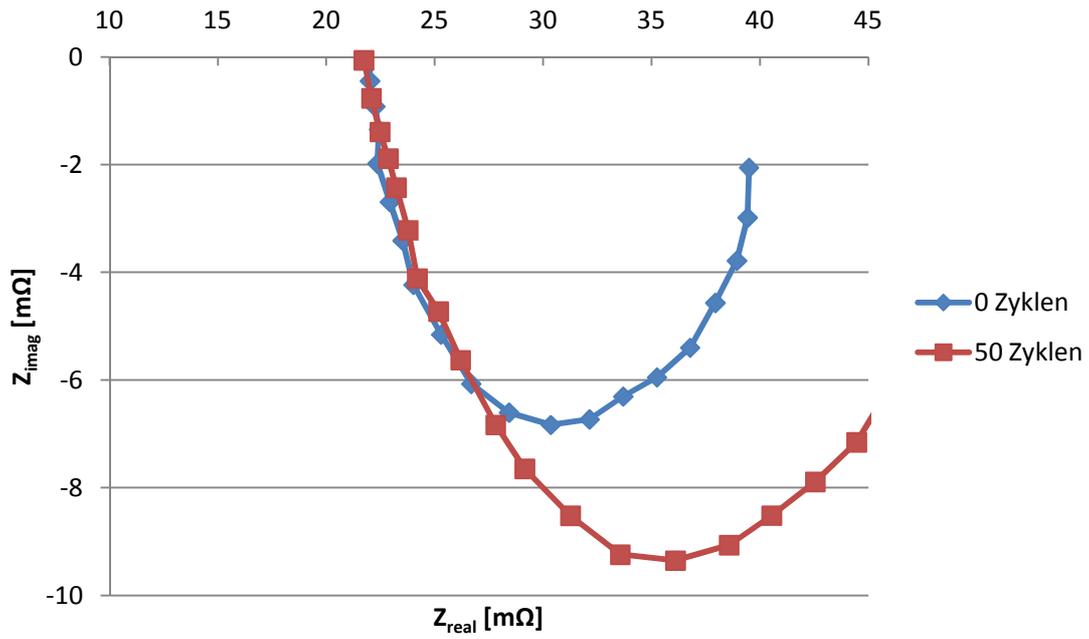


Abbildung 62: Versuchsreihe „B 2“: EIS-Messung

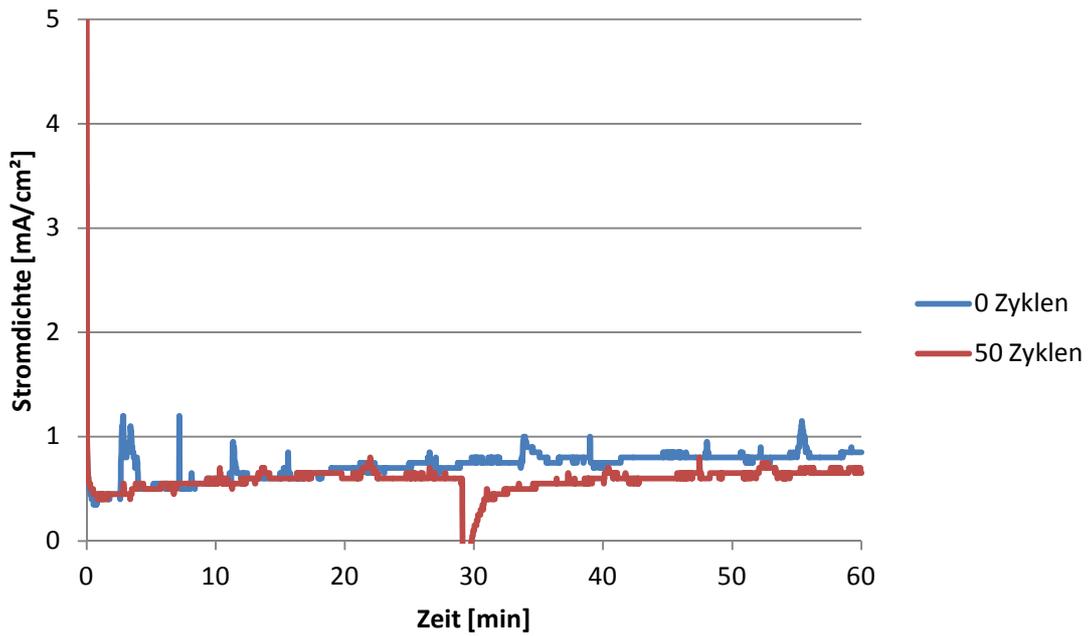


Abbildung 63: Versuchsreihe „B 2“: Diffusionsstrommessung

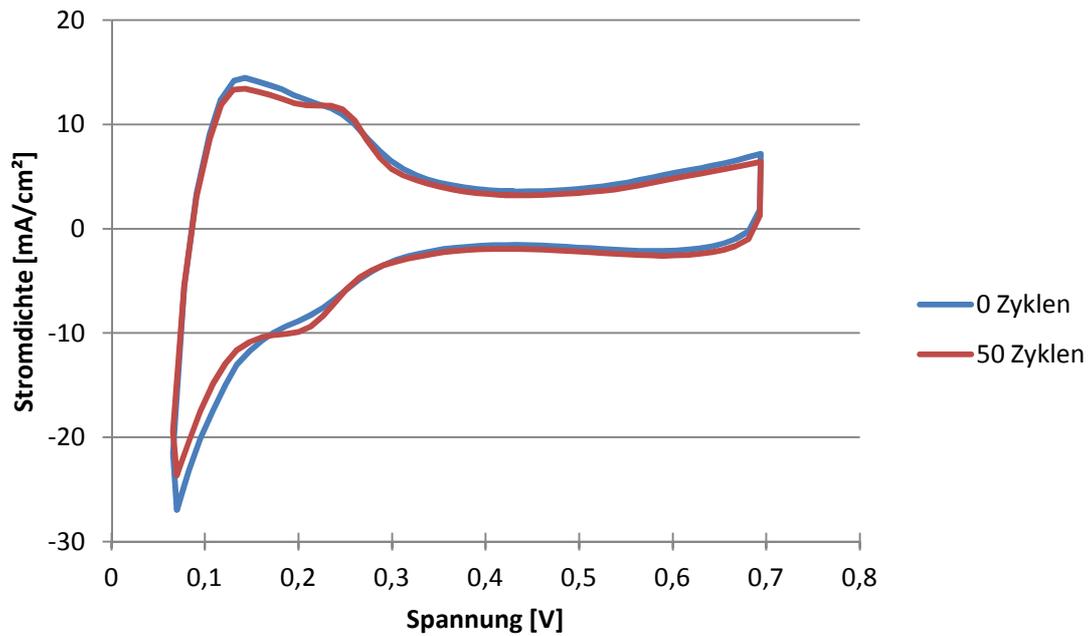


Abbildung 64: Versuchsreihe „B 2“: CV-Messung

Die Stromverteilungen zu den Diffusionsstrommessungen vor und nach den Starvation-Zyklen sind nahezu ident. Hier ist eine leichte Erhöhung des Stroms in Segment 10 zu erkennen (Abbildungen 66 und 70). Die Segmente 21-1 weisen, ähnlich wie bei Versuchsreihe „A 2“, nach 50 Zyklen geringere Werte auf, während die Segmente am Wasserstoffeinlass unbeschädigt bleiben (Abbildung 69).

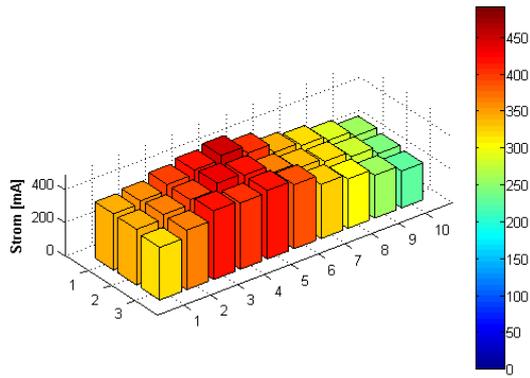


Abbildung 65: Versuchsreihe „B 2'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

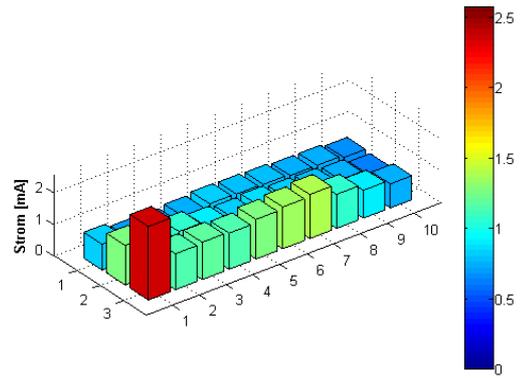


Abbildung 66: Versuchsreihe „B 2'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

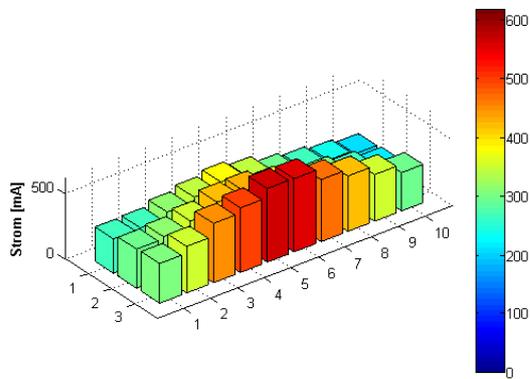


Abbildung 67: Versuchsreihe „B 2'': Stromverteilung während eines Erholungsintervalls bei Zyklus 0 bis 50

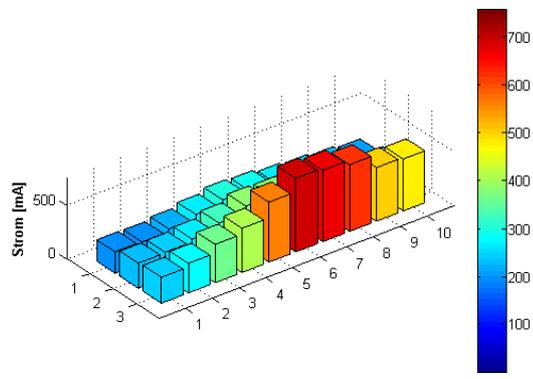


Abbildung 68: Versuchsreihe „B 2'': Stromverteilung während eines Starvation-Intervalls bei Zyklus 0 bis 50

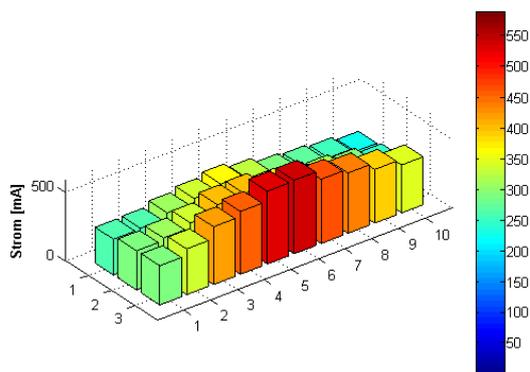


Abbildung 69: Versuchsreihe „B 2'': 50 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

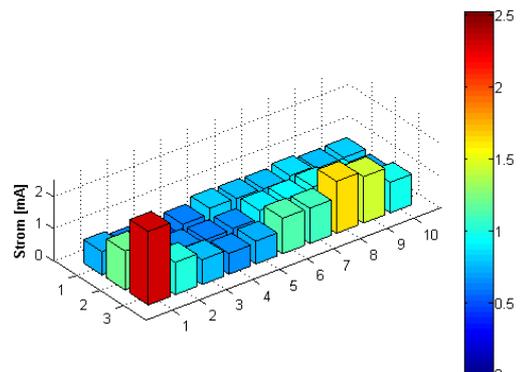


Abbildung 70: Versuchsreihe „B 2'': 50 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

6.5 Versuchsreihe „A 3“

Versuchsreihe „A 3“ wird bei niedriger Befeuchtung und niedriger Stromdichte durchgeführt. Im Spannungsverlauf ist ersichtlich, dass die Degradation bei diesen Bedingungen deutlich langsamer voranschreitet als in den vorigen Versuchsreihen. Die Spannung im Erholungsintervall sinkt erst ab 700 Zyklen signifikant (Abbildung 71). Der Versuch wird nach 850 Zyklen beendet, da die Zelle bei Erholungsstromdichte auf Grund von Zellenumpolung nicht mehr betrieben werden kann. Die Abgasmessung zeigt die mäßige CO₂-Entwicklung bis Zyklus 620. Danach treten vermehrt Spitzen bis 1500 ppm auf (Abbildung 72). Die CO-Entwicklung, mit vereinzelt Konzentrationen bis 50 ppm, kann als gering eingestuft werden.

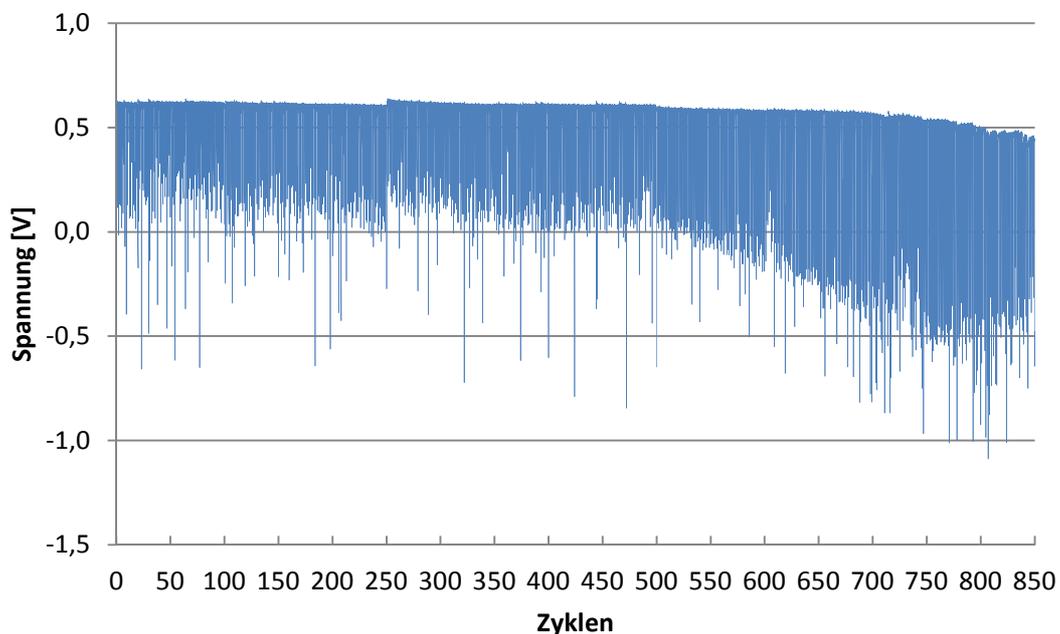


Abbildung 71: Versuchsreihe „A 3“: Spannungsverlauf während Fuel Starvation-Zyklen

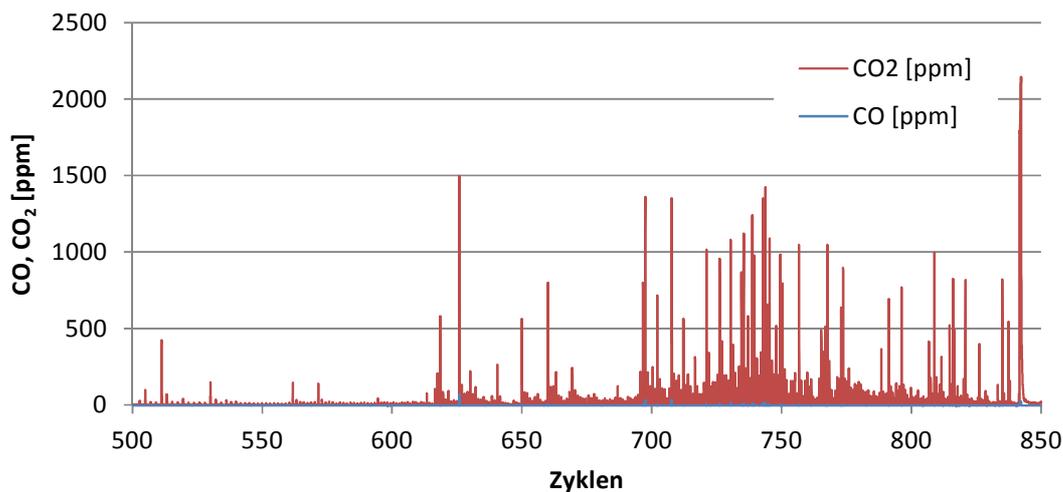


Abbildung 72: Versuchsreihe „A 3“: Abgasmessung während Fuel Starvation-Zyklen 500-850

Der Vergleich der UI-Kennlinien zeigt die geringen Spannungsverluste während der ersten 500 Zyklen. Nach 850 Zyklen treten jedoch große Leistungsverluste auf (Abbildung 73 und 74). Das Nyquist-Diagramm zeigt, dass der Membranwiderstand erst bei der letzten Charakterisierung erhöht ist (Abbildung 75). Der Diffusionsstrom steigt innerhalb der ersten 100 Zyklen von 6 mA/cm^2 auf 17 mA/cm^2 an (Abbildung 76), was auf die Bildung von kleinen Pinholes hindeutet. Die CV-Messung ergibt eine aktive Platinoberfläche von $87,1 \text{ m}^2/\text{g}$ zu Beginn der Versuchsreihe. Die Auswertungen für spätere Charakterisierungen können auf Grund der Pinholebildung nicht durchgeführt werden.

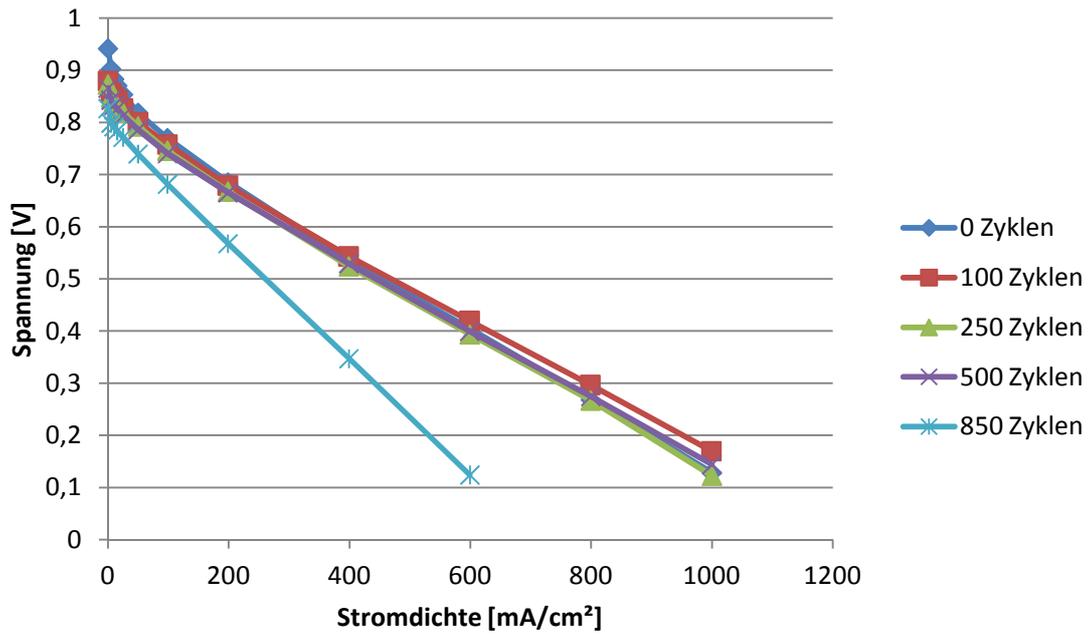


Abbildung 73: Versuchsreihe „A 3“: UI-Kennlinie

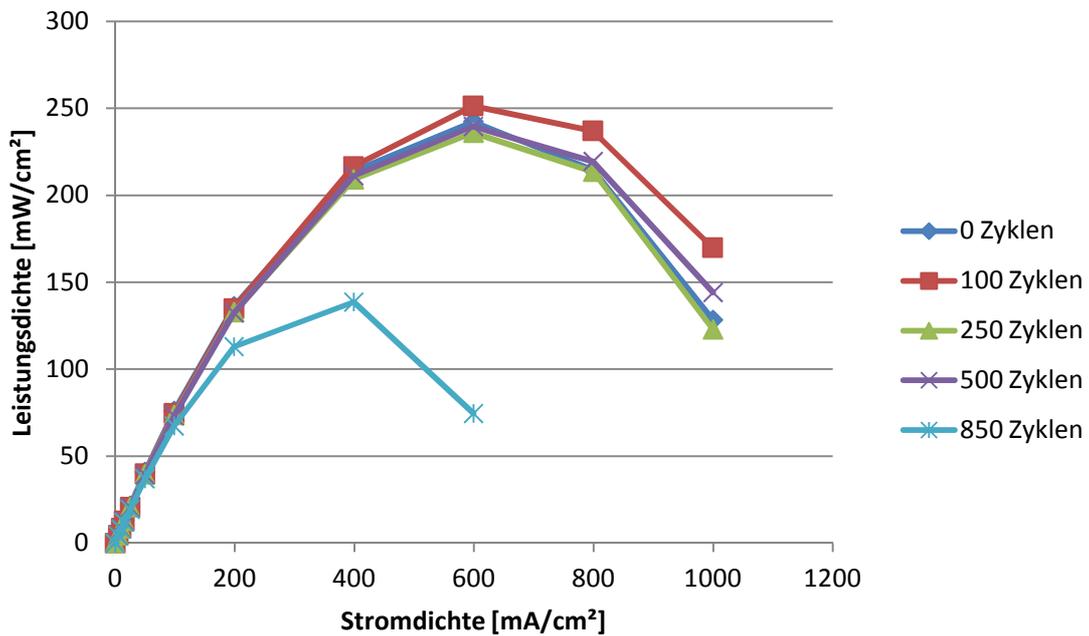


Abbildung 74: Versuchsreihe „A 3“: Leistungsdichte

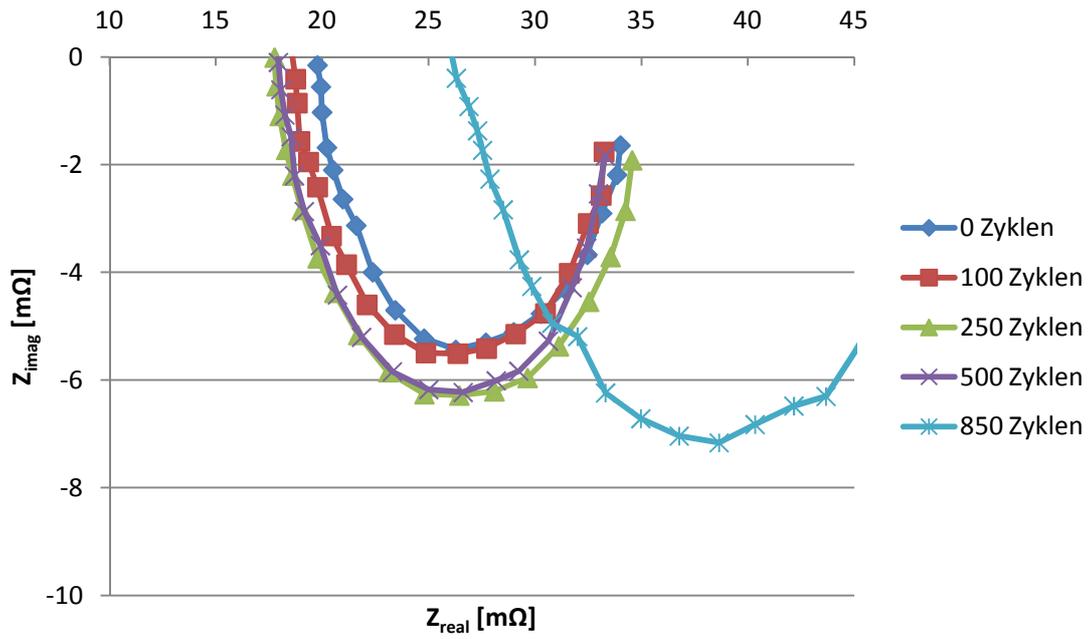


Abbildung 75: Versuchsreihe „A 3“: EIS-Messung

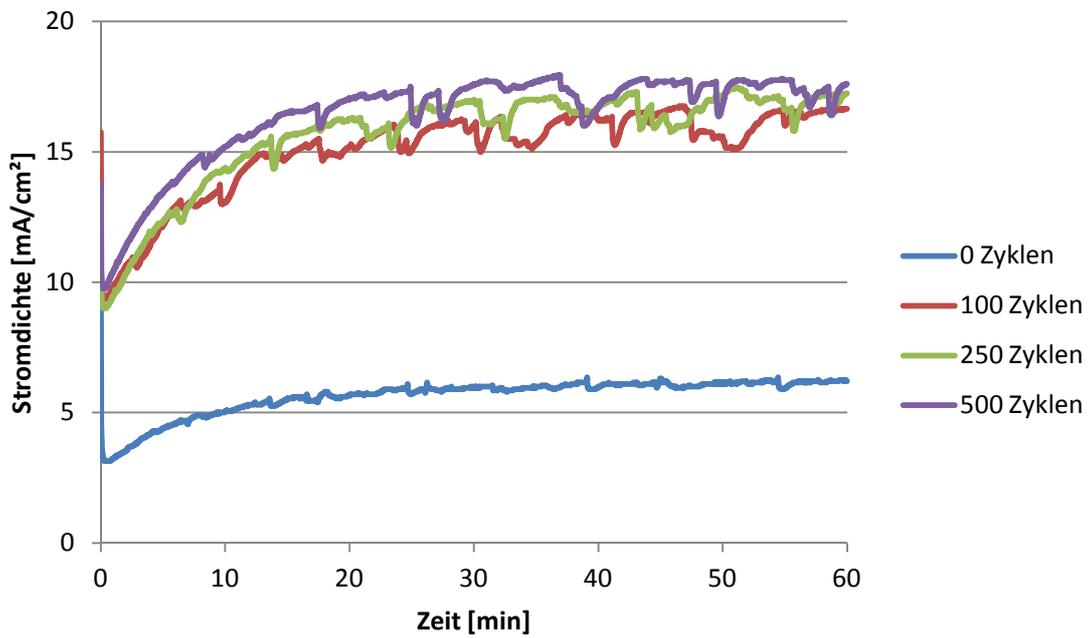


Abbildung 76: Versuchsreihe „A 3“: Diffusionsstrommessung

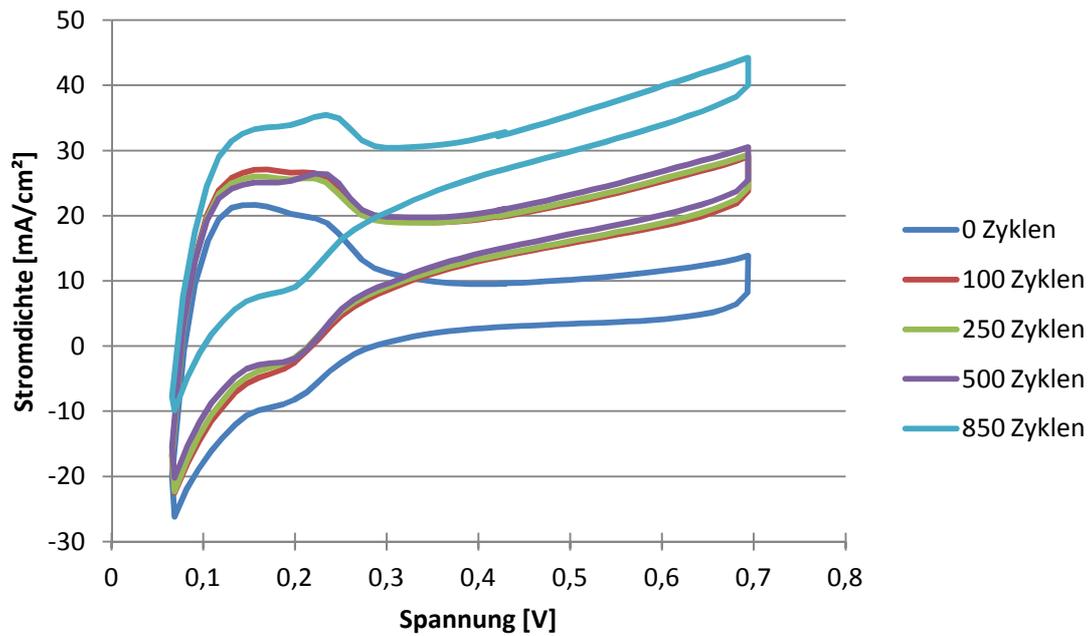


Abbildung 77: Versuchsreihe „A 3“: CV-Messung

Die Stromverteilung vor Beginn der Starvation-Zyklen ist gleichverteilt (Abbildung 78). Die Verteilung des Diffusionsstroms weist ab Zyklus 100 eine Erhöhung in und um Segment 14 auf (Abbildungen 83, 87, 91). Bei Zyklus 850 ist eine weitere Erhöhung in Segment 28 zu beobachten (Abbildung 95). In diesen Bereichen ist auch eine Verringerung des Stroms im Normalbetrieb zu erkennen (Abbildungen 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94).

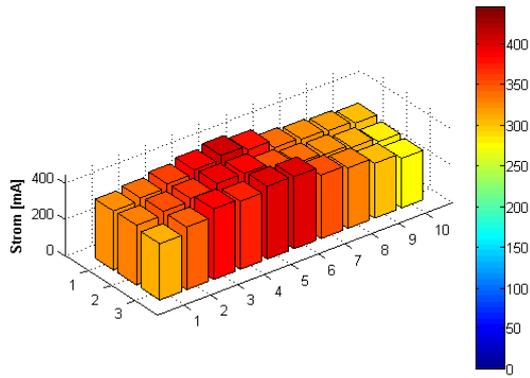


Abbildung 78: Versuchsreihe „A 3'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

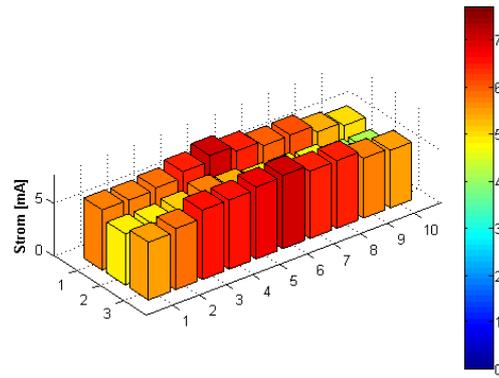


Abbildung 79: Versuchsreihe „A 3'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

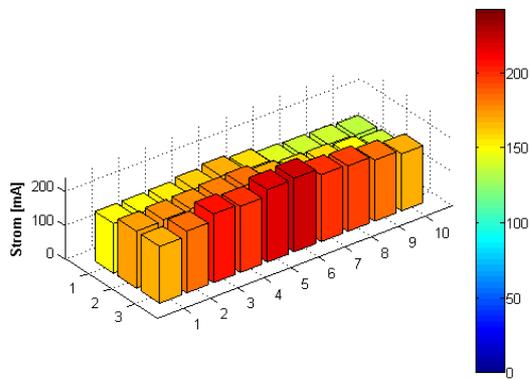


Abbildung 80: Versuchsreihe „A 3'': Stromverteilung während eines Erholungsintervalls bei Zyklus 0 bis 100

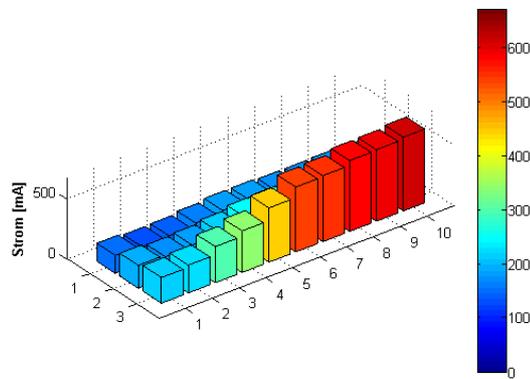


Abbildung 81: Versuchsreihe „A 3'': Stromverteilung während eines Starvation-Intervalls bei Zyklus 0 bis 100

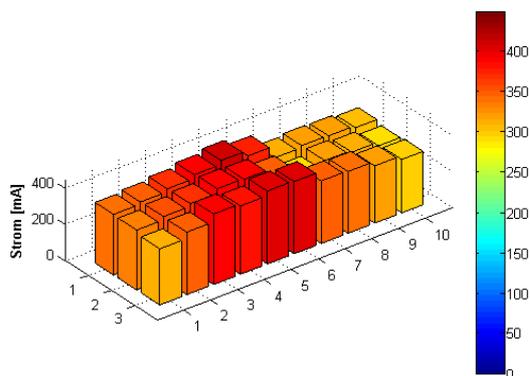


Abbildung 82: Versuchsreihe „A 3'': 100 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

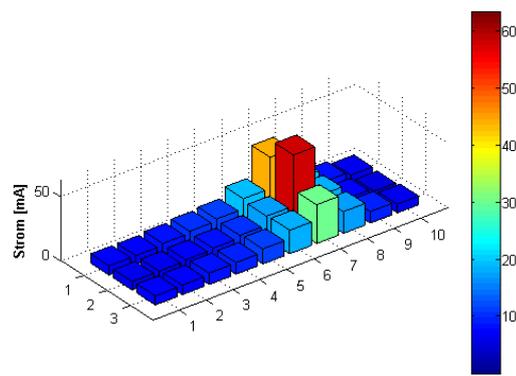


Abbildung 83: Versuchsreihe „A 3'': 100 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

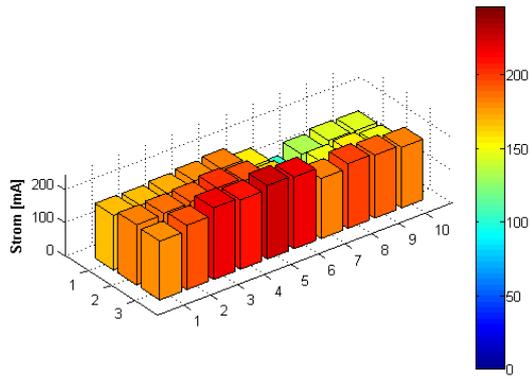


Abbildung 84: Versuchsreihe „A 3“:
Stromverteilung während eines
Erholungsintervalls bei Zyklus 101 bis 250

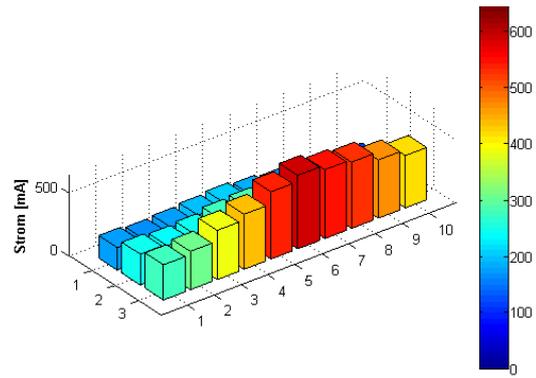


Abbildung 85: Versuchsreihe „A 3“:
Stromverteilung während eines Starvation-
Intervalls bei Zyklus 101 bis 250

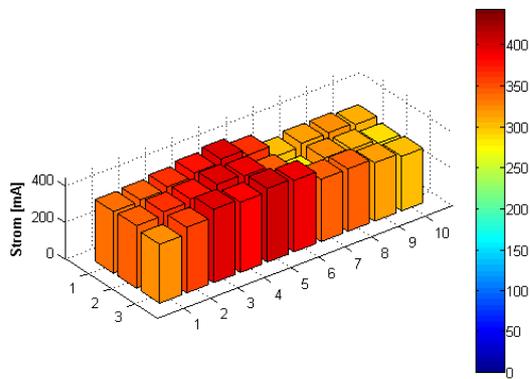


Abbildung 86: Versuchsreihe „A 3“:
250 Zyklen: Stromverteilung während der
Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

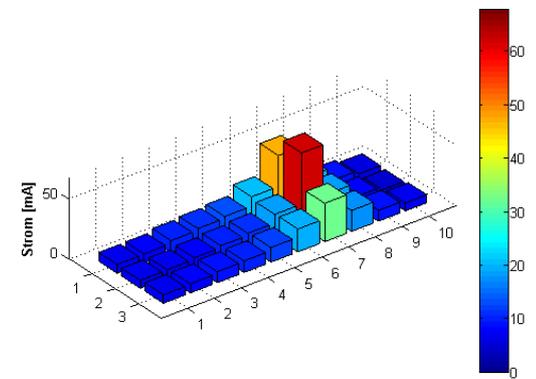


Abbildung 87: Versuchsreihe „A 3“:
250 Zyklen: Stromverteilung während der
Diffusionsstrommessung

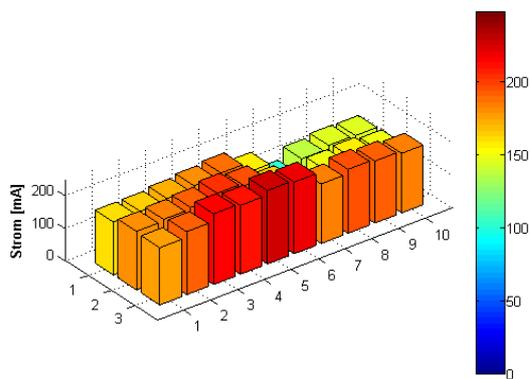


Abbildung 88: Versuchsreihe „A 3“:
Stromverteilung während eines
Erholungsintervalls bei Zyklus 251 bis 500

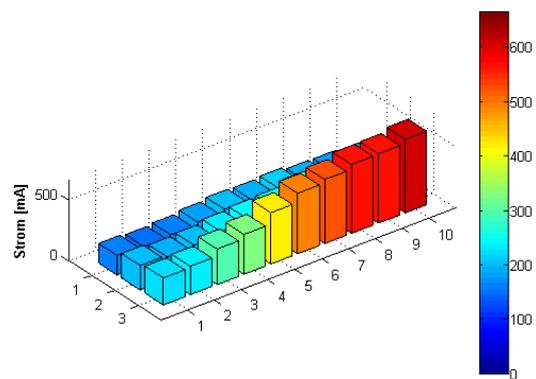


Abbildung 89: Versuchsreihe „A 3“:
Stromverteilung während eines Starvation-
Intervalls bei Zyklus 251 bis 500

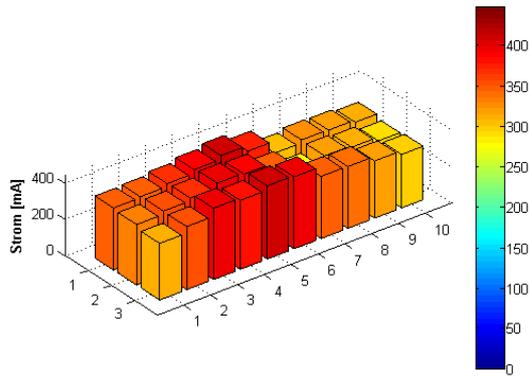


Abbildung 90: Versuchsreihe „A 3“:
500 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

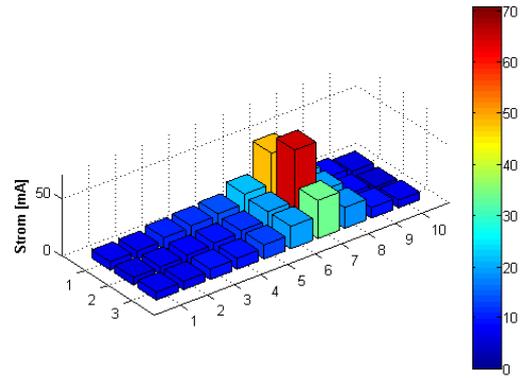


Abbildung 91: Versuchsreihe „A 3“:
500 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

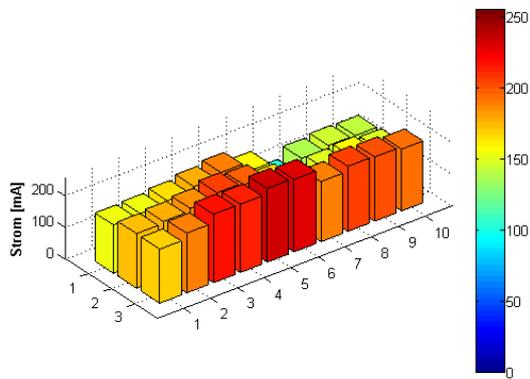


Abbildung 92: Versuchsreihe „A 3“:
Stromverteilung während eines Erholungsintervalls bei Zyklus 501 bis 850

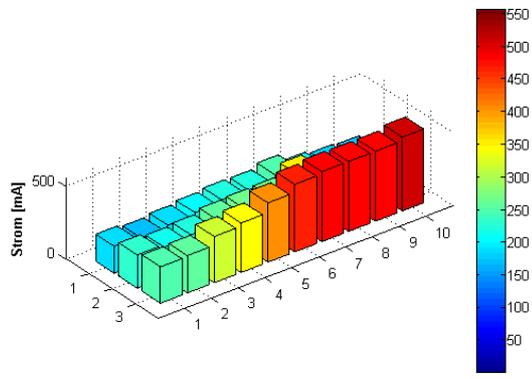


Abbildung 93: Versuchsreihe „A 3“:
Stromverteilung während eines Starvation-Intervalls bei Zyklus 501 bis 850

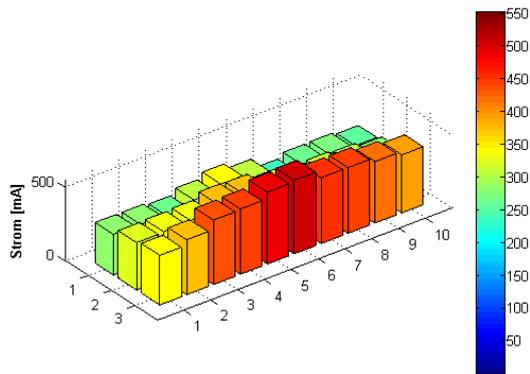


Abbildung 94: Versuchsreihe „A 3“:
850 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

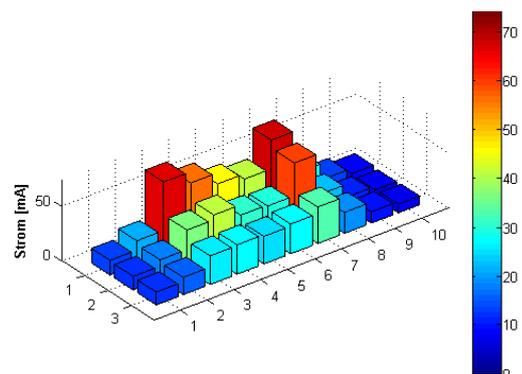


Abbildung 95: Versuchsreihe „A 3“:
850 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

6.6 Versuchsreihe „B 3“

Aus dem Spannungsverlauf der Versuchsreihe „B 3“ ist ein kontinuierlicher Abfall der Spannung im Erholungsintervall zu erkennen (Abbildung 96). Die CO₂-Konzentrationen des Abgases der ersten 150 Zyklen während der Unterversorgung betragen durchschnittlich 500 ppm. Die Spitzen ab Zyklus 200 betragen rund 100 ppm. Die CO-Entwicklung während dieser Versuchsreihe liegt im Bereich weniger ppm.

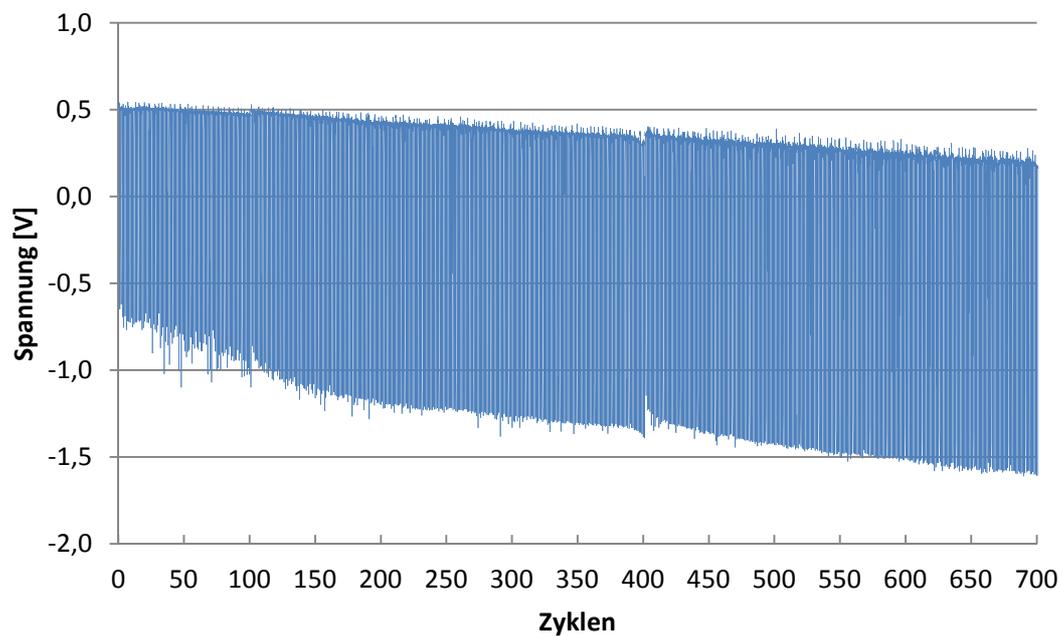


Abbildung 96: Versuchsreihe „B 3“: Spannungsverlauf während Fuel Starvation-Zyklen

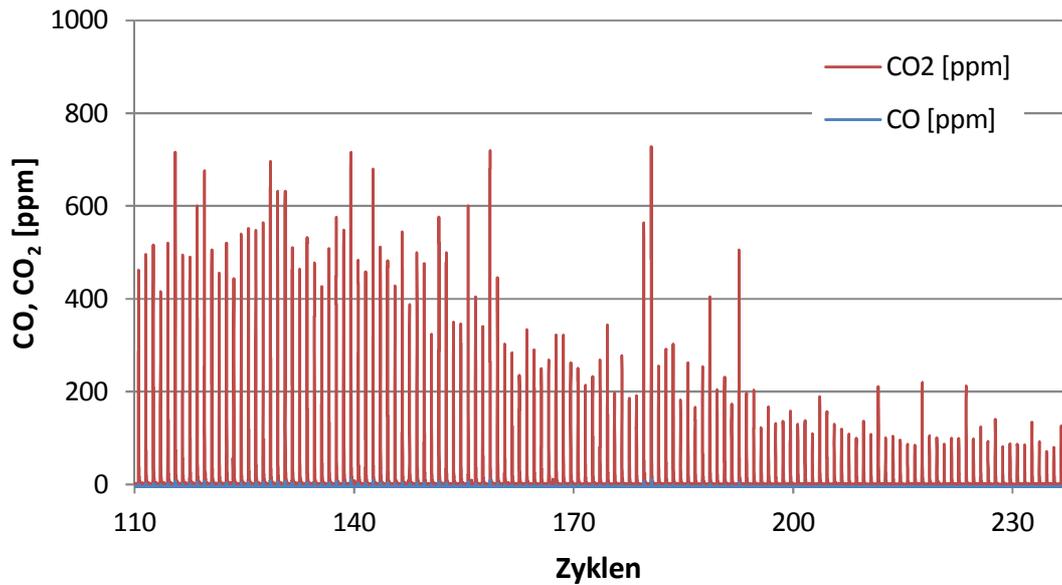


Abbildung 97: Versuchsreihe „B 3“: Abgasmessung während Fuel Starvation-Zyklen

Die Spannungsverluste sowie der Membranwiderstand steigen mit zunehmender Zyklenzahl (Abbildungen 98 und 100). Der Diffusionsstrom beträgt während der gesamten Versuchsreihe rund 4 mA/cm^2 . Die CV-Messung zeigt eine Verkleinerung des Wasserstoffadsorptionspeaks nach 700 Zyklen (Abbildung 102).

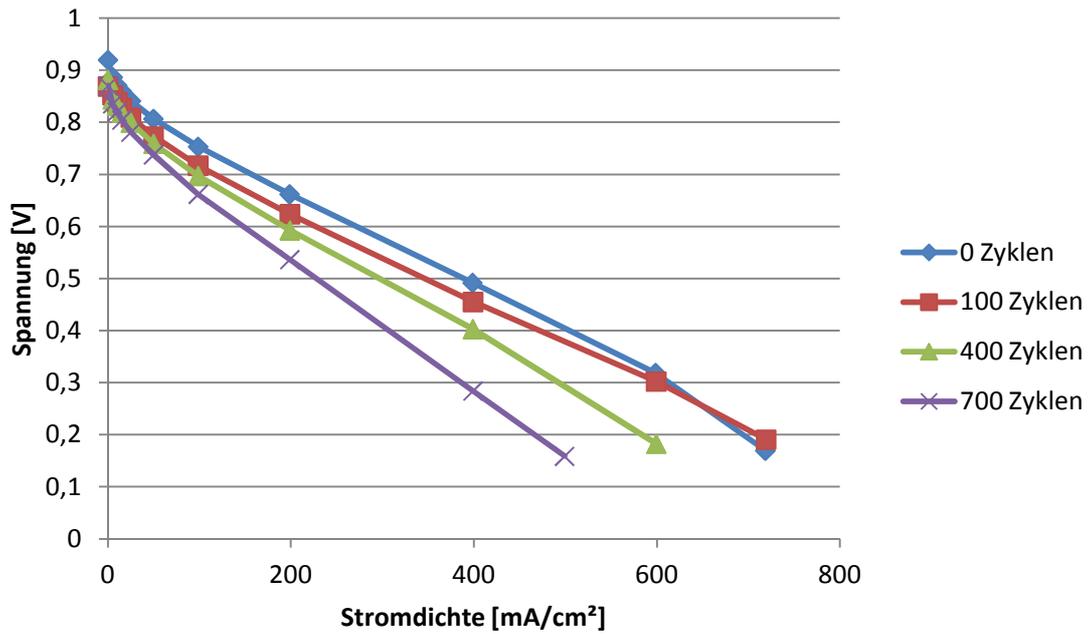


Abbildung 98: Versuchsreihe „B 3“: UI-Kennlinie

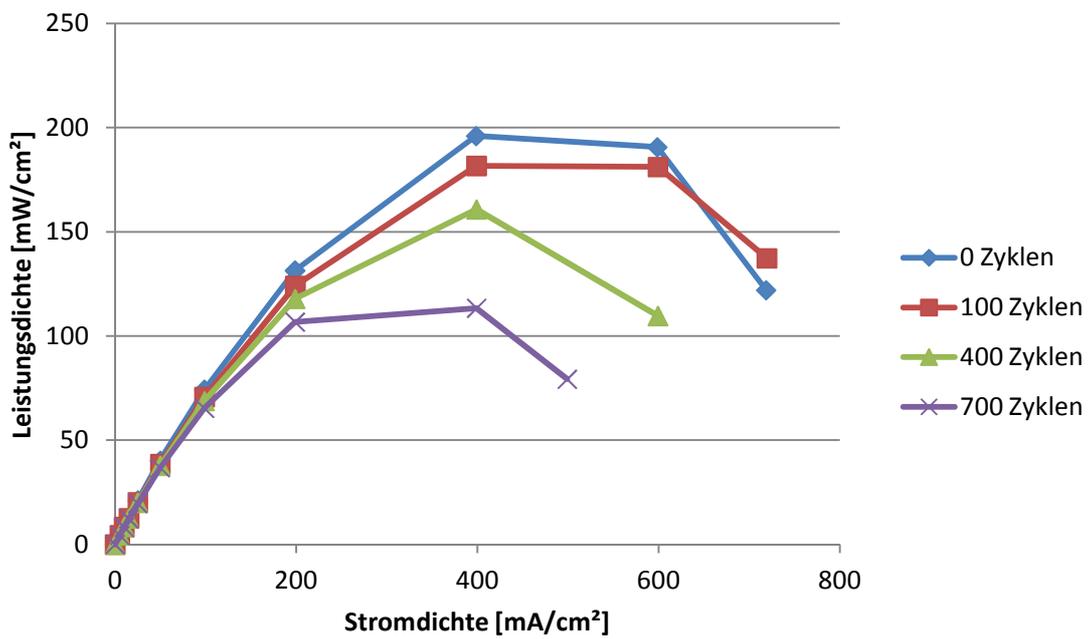


Abbildung 99: Versuchsreihe „B 3“: Leistungsdichte

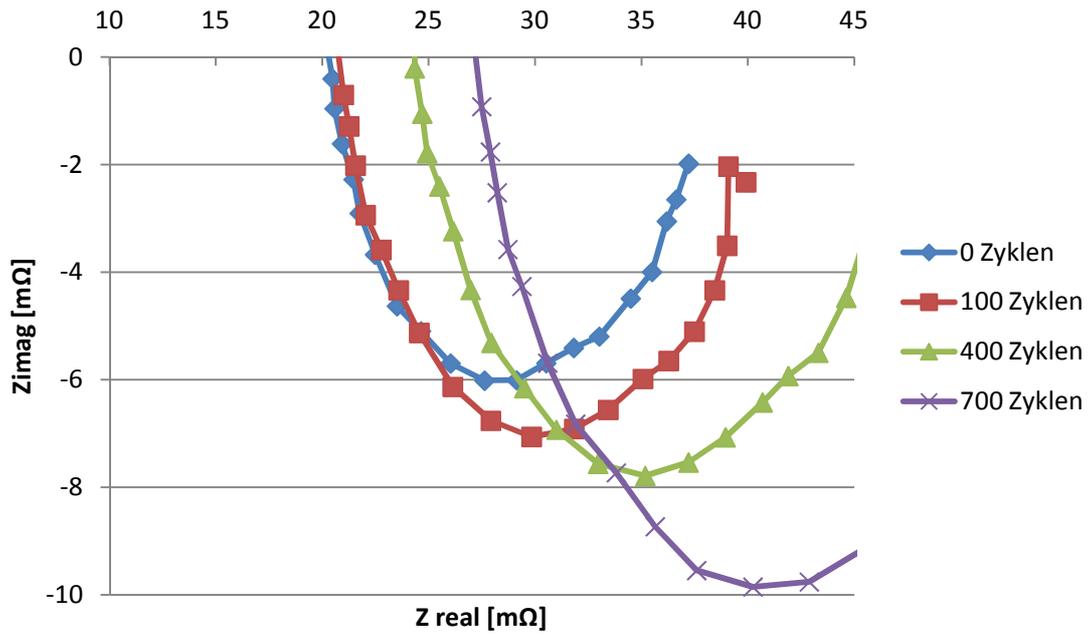


Abbildung 100: Versuchsreihe „B 3“: EIS-Messung

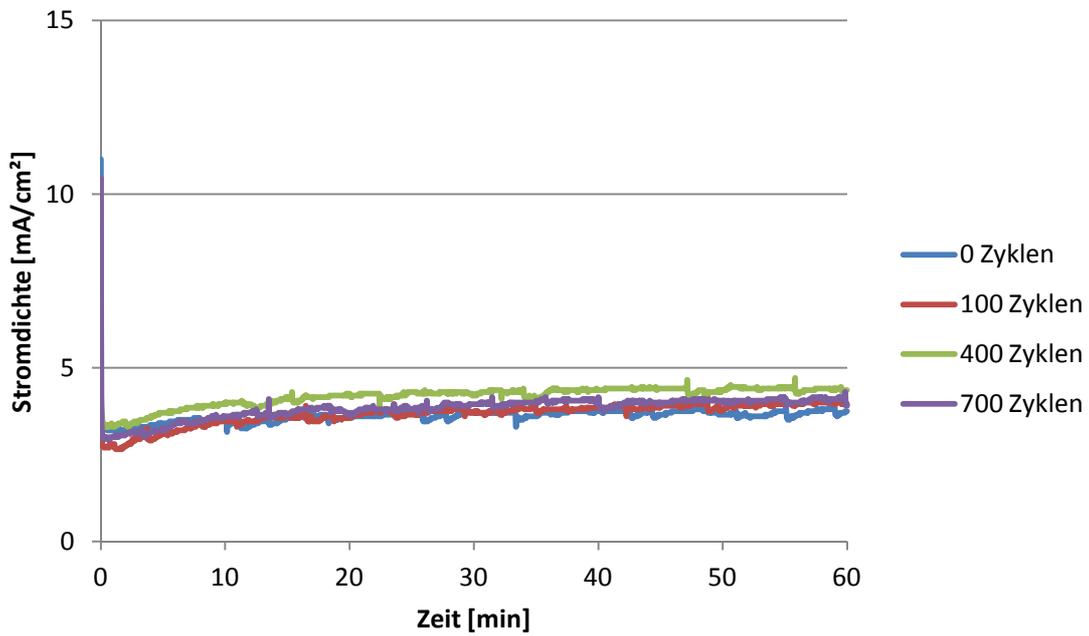


Abbildung 101: Versuchsreihe „B 3“: Diffusionsstrommessung

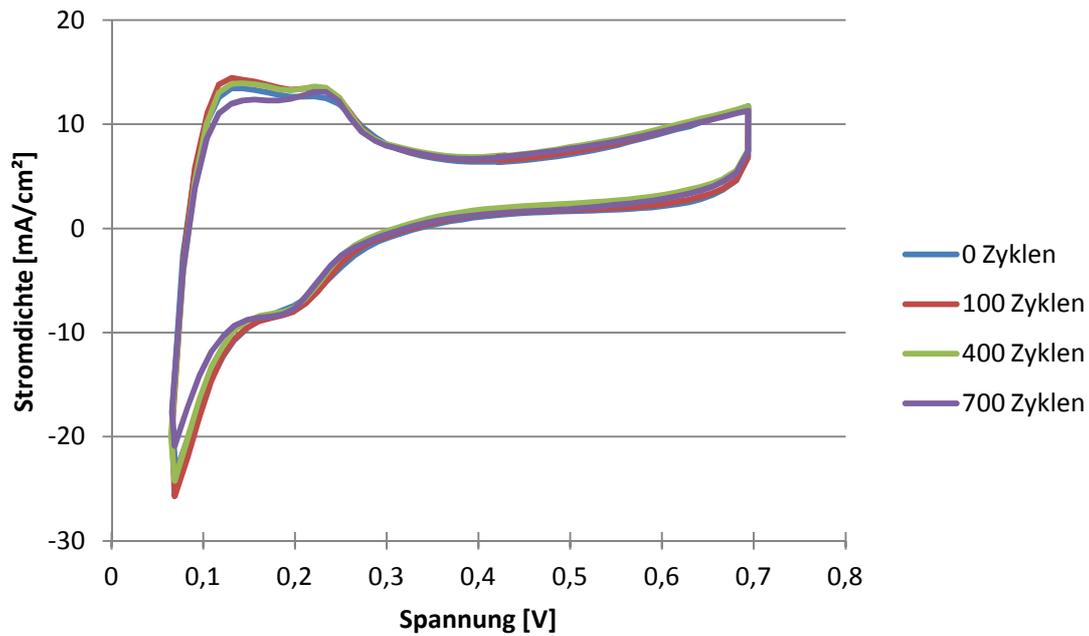


Abbildung 102: Versuchsreihe „B 3“: CV-Messung

Die Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung ist bei allen Charakterisierungen ähnlich (Abbildungen 79, 83, 87, 91). Eine Degradation in Folge von Pinholes ist somit auszuschließen. Segmente 30-21 weisen während des Normalbetriebs keine nennenswerte Veränderung auf. Die Stromdichten der nachfolgenden Segmente (21-1) sinken jedoch mit zunehmender Zyklenzahl, was auf eine Schädigung durch Kohlenstoffkorrosion zurückzuführen ist.

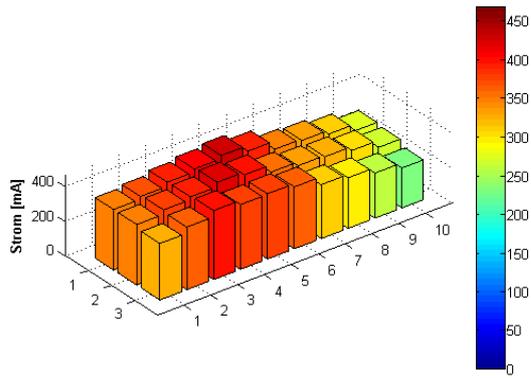


Abbildung 103: Versuchsreihe „B 3'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

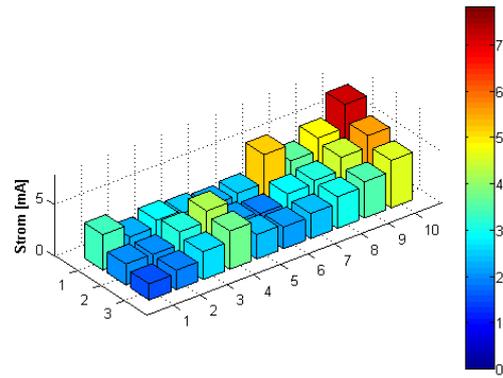


Abbildung 104: Versuchsreihe „B 3'': 0 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

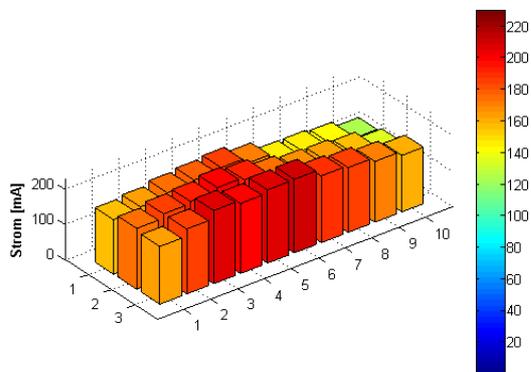


Abbildung 105: Versuchsreihe „B 3'': Stromverteilung während eines Erholungsintervalls bei Zyklus 0 bis 100

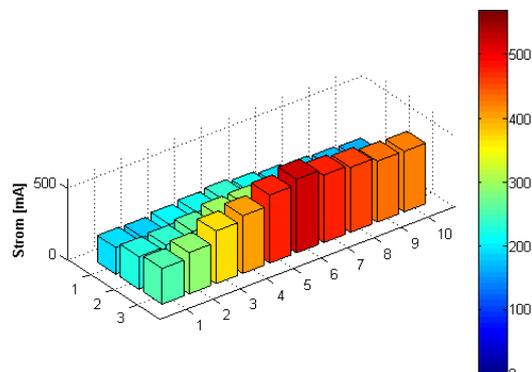


Abbildung 106: Versuchsreihe „B 3'': Stromverteilung während eines Starvation-Intervalls bei Zyklus 0 bis 100

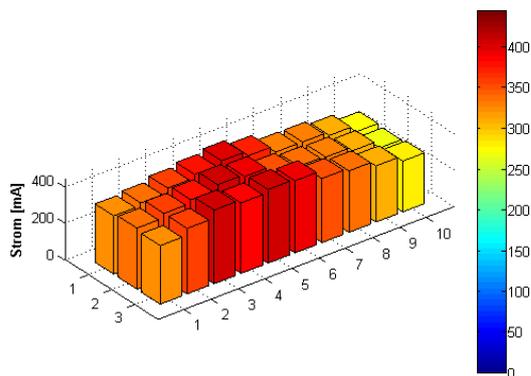


Abbildung 107: Versuchsreihe „B 3'': 100 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

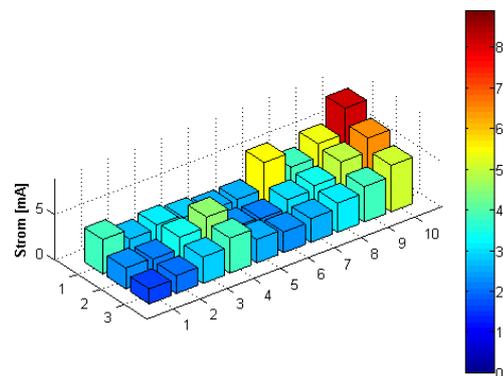


Abbildung 108: Versuchsreihe „B 3'': 100 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

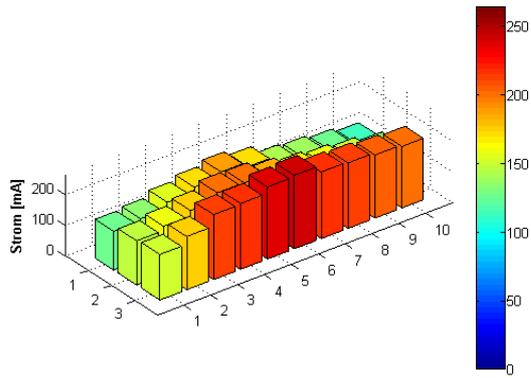


Abbildung 109: Versuchsreihe „B 3“: Stromverteilung während eines Erholungsintervalls bei Zyklus 101 bis 400

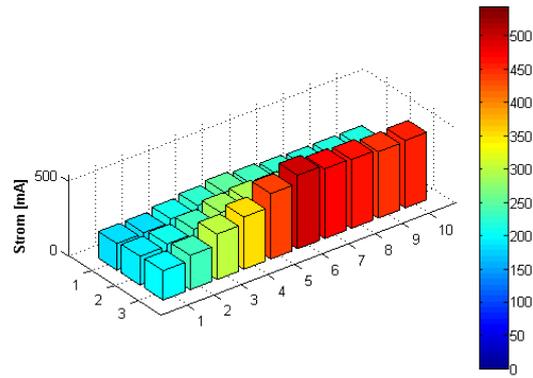


Abbildung 110: Versuchsreihe „B 3“: Stromverteilung während eines Starvation-Intervalls bei Zyklus 101 bis 400

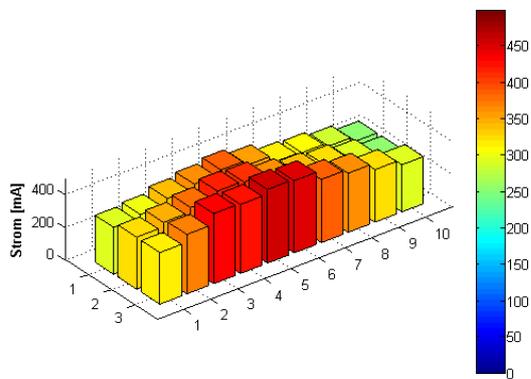


Abbildung 111: Versuchsreihe „B 3“: 400 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei 400mA/cm²

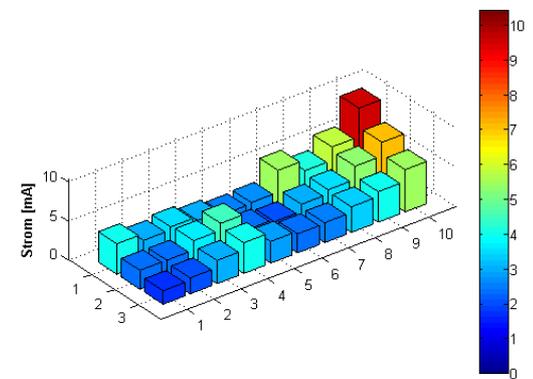


Abbildung 112: Versuchsreihe „B 3“: 400 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

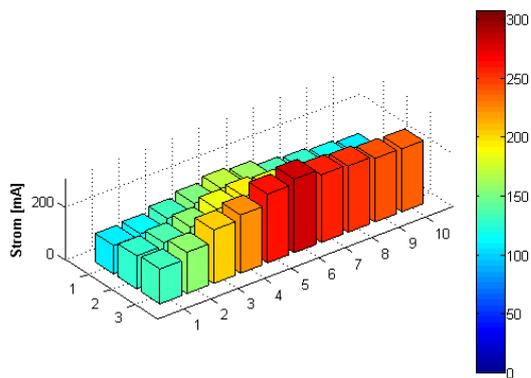


Abbildung 113: Versuchsreihe „B 3“: Stromverteilung während eines Erholungsintervalls bei Zyklus 401 bis 700

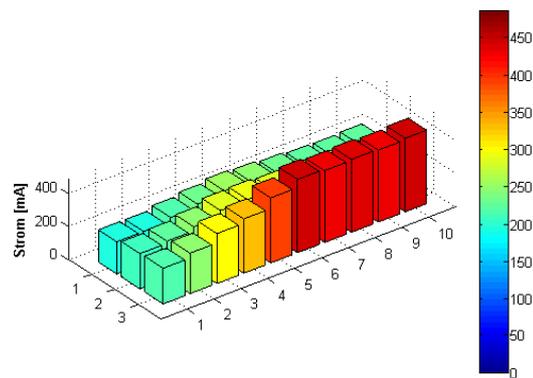


Abbildung 114: Versuchsreihe „B 3“: Stromverteilung während eines Starvation-Intervalls bei Zyklus 401 bis 700

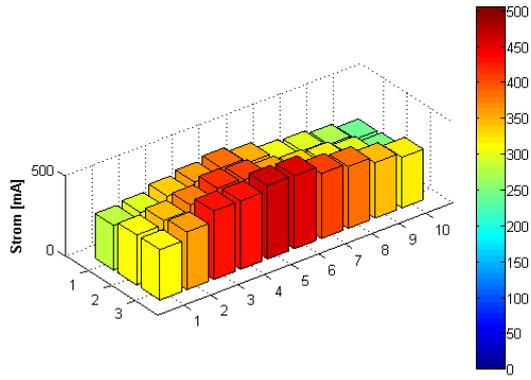


Abbildung 115: Versuchsreihe „B 3“: 700 Zyklen: Stromverteilung während der Aufnahme der UI-Kennlinie bei $400\text{mA}/\text{cm}^2$

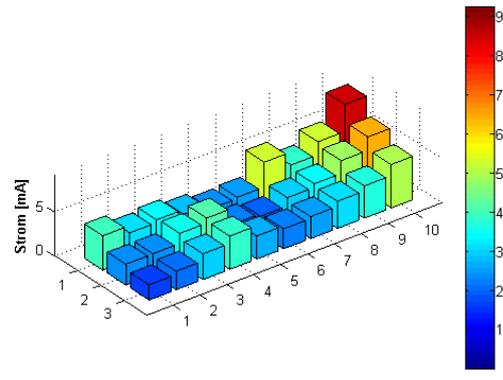


Abbildung 116: Versuchsreihe „B 3“: 700 Zyklen: Stromverteilung während der Diffusionsstrommessung

6.7 Zusammenfassung der Versuchsreihen

6.7.1 Maximale Leistungsdichte

Abbildung 117 zeigt den Verlauf der maximalen Leistungsdichte in Abhängigkeit der Zyklenzahl. Die Versuchsreihen 1 und 2 mit hoher Stromdichte verzeichnen einen starken Leistungsabfall innerhalb der ersten 100 bzw. 50 Zyklen. Die MEAs der Versuchsreihe 3 mit niedriger Stromdichte degradieren deutlich langsamer. Somit wird die Degradation durch hohe Stromdichten begünstigt.

Bemerkenswert ist, dass die Leistungsdichte der „A“-MEAs generell besser ist als die der „B“-MEAs.

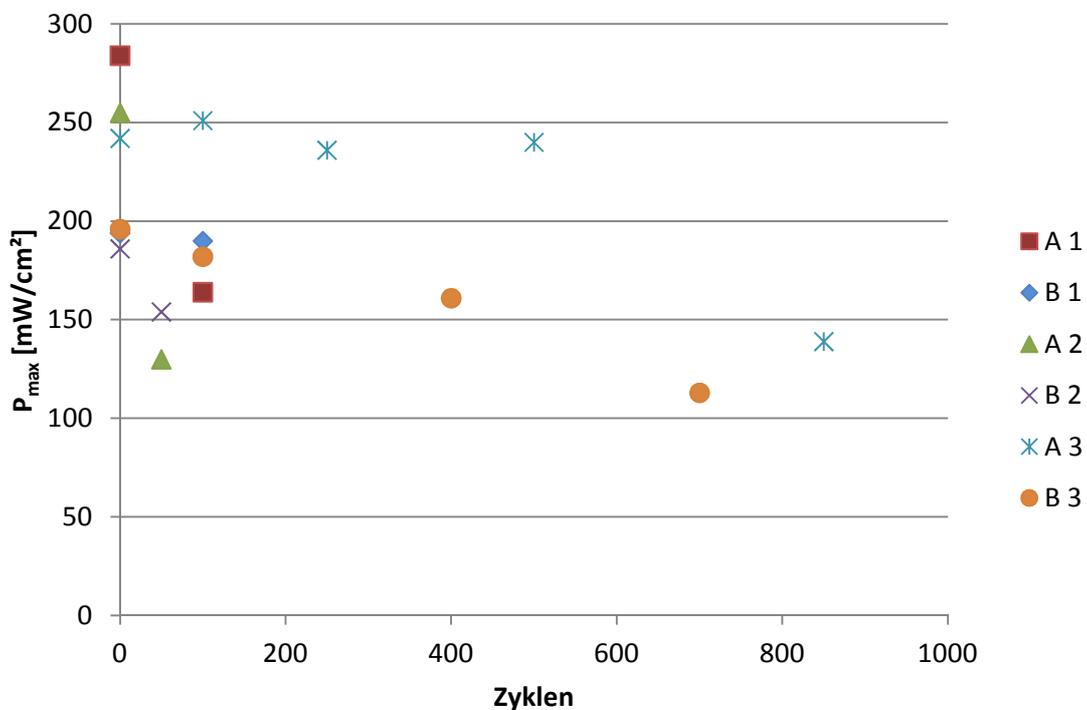


Abbildung 117: Vergleich der maximalen Leistungsdichte

6.7.2 Membranwiderstand

Beim Vergleich der Hochfrequenzwiderstände (Abbildung 118) fällt auf, dass die „A“-MEAs mit zunehmender Zyklenzahl einen erhöhten Membranwiderstand aufweisen, während der Widerstand bei den „B“-MEAs nahezu unverändert bleibt. Das bedeutet, dass die Membrandegradation vor allem bei

den Membranen des Typs „A“ eine Rolle spielt. Niedrige Stromdichten (A 3, B 3) bewirken eine langsame Erhöhung des HFR.

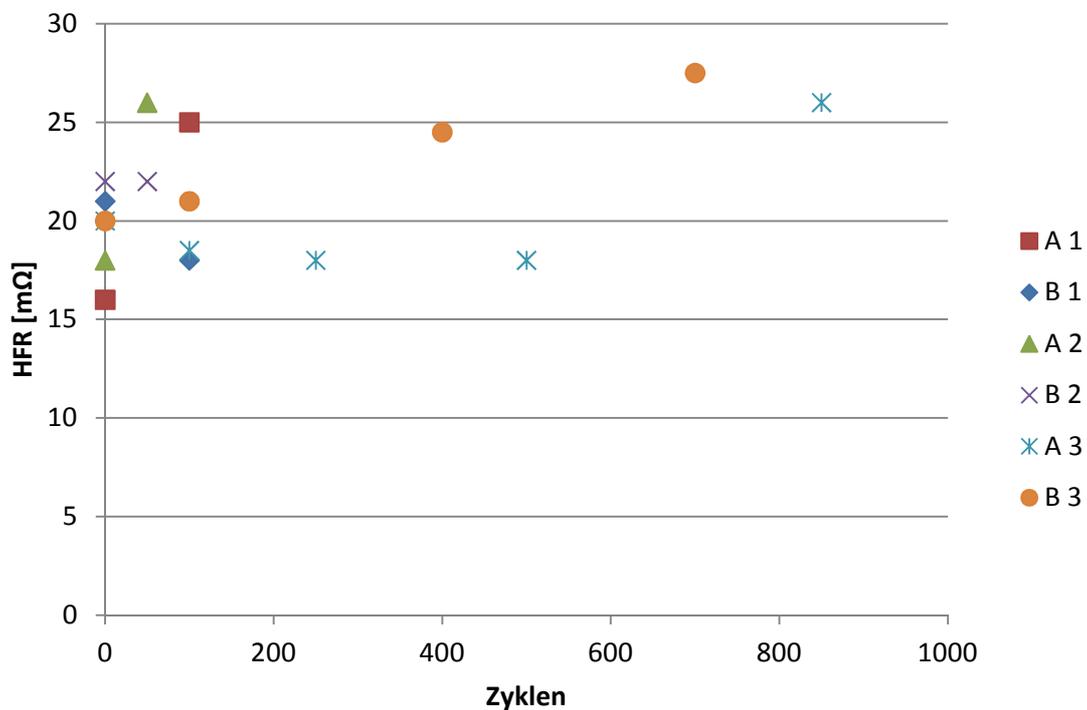


Abbildung 118: Vergleich des Hochfrequenzwiderstands

6.7.3 Wasserstoffdiffusionsstrom

Die Diffusionsstromdichte der Versuchsreihen mit niedriger Befeuchtung und hoher Stromdichte („A 1“, „B 1“) steigt nach 100 Zyklen deutlich an (Abbildung 119). Hierfür ist die Bildung von Pinholes verantwortlich. Die Versuchsreihen „A 2“ und „B 2“ zeigen, dass bei hoher Befeuchtung kein erhöhter Diffusionsstrom auftritt. Die Degradation ist hierbei nicht auf Pinholes zurückzuführen. Die Versuchsreihe „A 3“ und „B 3“ mit niedriger Stromdichte zeigen unterschiedliche Ergebnisse. Während der Diffusionsstrom der „B“-MEA während der gesamten Versuchsdauer unverändert bleibt, treten bei der MEA „A“ bereits nach 100 Zyklen erste Pinholes, nach 500 Zyklen weitere Pinholes auf. Die Anfälligkeit der „A“-Membran auf Pinholes ist in deren geringen Dicke von 18 μm begründet.

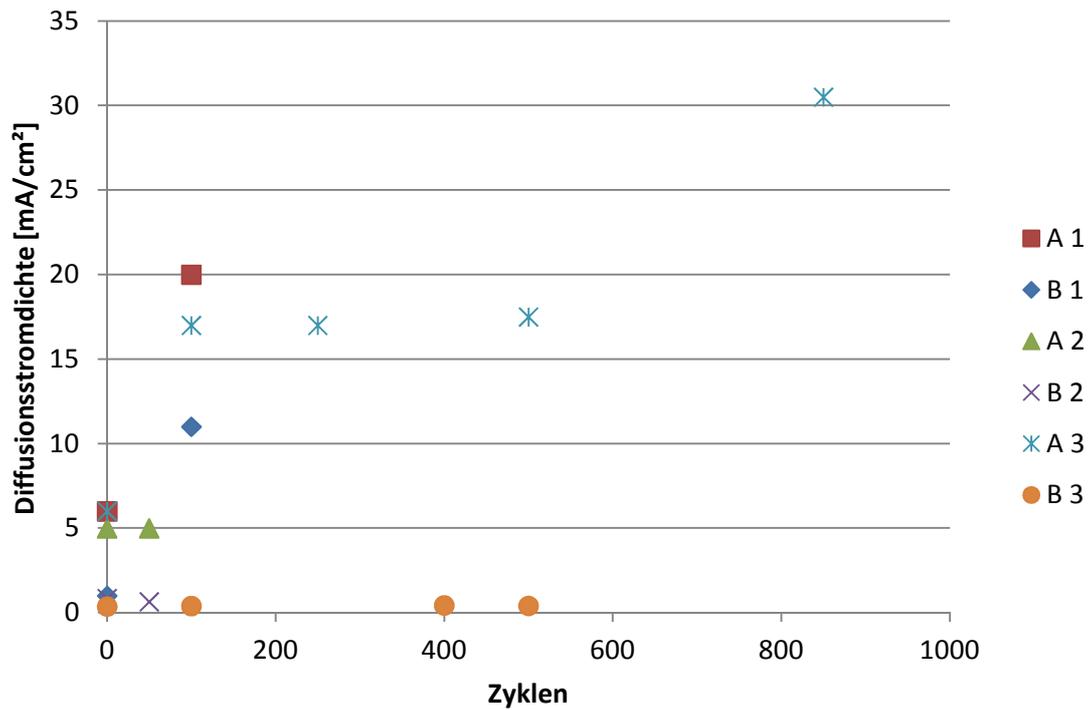


Abbildung 119: Vergleich der Diffusionsstromdichte

In Abbildungen 120 bis 122 sind die Stromverteilungen während der EoL-Diffusionsstrommessung der drei Versuchsreihen mit Pinholebildung gegenübergestellt. Versuchsreihe „A 1“ weist bei Segment 10, Versuchsreihe „B 1“ bei Segment 23 und Versuchsreihe „A 3“ bei Segment 3 und 7 erhöhten Diffusionsstrom auf. Es gibt also keinen Zellenbereich, indem bevorzugt Pinholes auftreten.

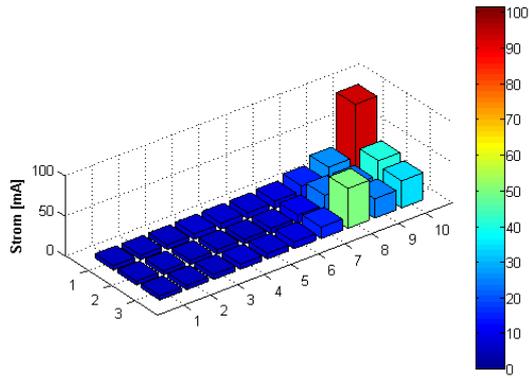


Abbildung 120: Pinholes bei Versuchsreihe „A 1“

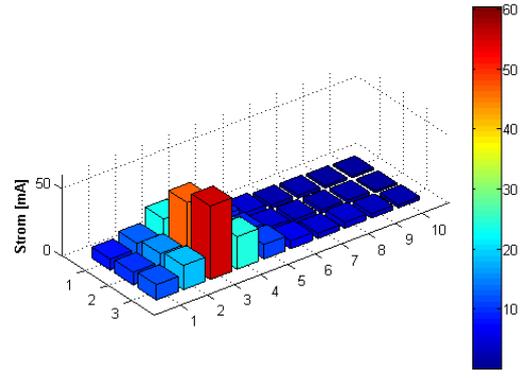


Abbildung 121: Pinholes bei Versuchsreihe "B 1"

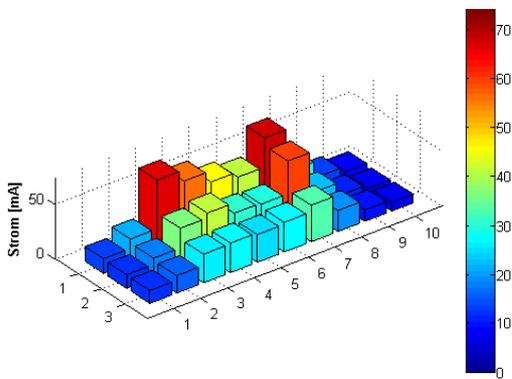


Abbildung 122: Pinholes bei Versuchsreihe "A 3"

6.7.4 Aktive Katalysatoroberfläche

Die aktive Katalysatorfläche der unbeschädigten „A“-MEAs ist trotz geringerer Beladung stets höher als die der „B“-MEAs (Abbildung 123). Hohe Befeuchtung und hohe Stromdichte („A 2“, „B 2“) begünstigen die Kohlenstoffkorrosion am Katalysatorträger und führen somit zu einer raschen Verringerung der aktiven Platinfläche. Die Katalysatorfläche bei Versuchsreihe „B 3“ fällt auf Grund der niedrigen Stromdichte nur langsam ab.

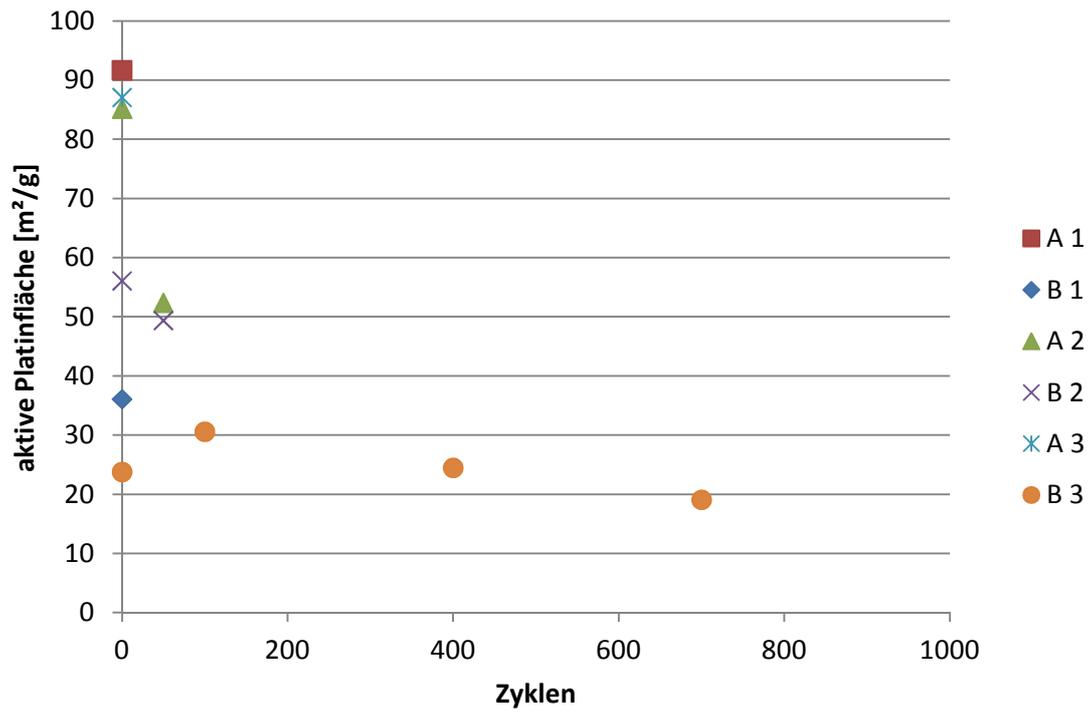


Abbildung 123: Vergleich der aktiven Platinoberfläche

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit werden beschleunigte Stresstests (AST, engl. Accelerated Stress Tests) bei verschiedenen Betriebsbedingungen an PEM-Brennstoffzellen durchgeführt. Durch pulsartige Erhöhung der Stromdichte bei konstanter Gasversorgung wird eine Wasserstoffunterversorgung (Fuel Starvation) in Teilbereichen der Zelle bewirkt. Die für die Reaktion benötigten Elektronen werden in diesen Bereichen durch Kohlenstoffkorrosion am Katalysatorträger zur Verfügung gestellt.

Zu Beginn jeder Versuchsreihe wird die unbeschädigte Zelle charakterisiert. Um den Fortschritt der MEA-Degradation bestimmen zu können, werden während bzw. am Ende der Fuel-Starvation-Zyklen weitere Charakterisierungen durchgeführt und miteinander verglichen. Die Charakterisierung besteht aus Strom-Spannungs-Kennlinie, elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS), Zyklischer Voltammetrie (CV), und Diffusionsstrommessung. Während des Betriebs bei Wasserstoffunterversorgung wird das Anodenabgas auf CO und CO₂ analysiert. Sämtliche Versuche werden mit einer segmentierten Zelle durchgeführt, die eine Messung der orts aufgelösten Stromdichte ermöglicht.

Die Versuchsreihen bei niedriger Befeuchtung und hoher Stromdichte werden bereits nach 100 Starvation-Zyklen auf Grund fortgeschrittener Membranschädigung beendet. Mittels Wasserstoffdiffusionsmessung ist ein erhöhter Diffusionsstrom in Teilbereichen der Zelle zu erkennen. Dies ist ein Anzeichen für die Entstehung von kleinen Löchern in der Membran (Pinholes).

Bei hoher Gasbefeuchtung ist kein erhöhter Diffusionsstrom mit fortschreitender Versuchsdauer zu beobachten. Die Degradation auf Grund von Pinholes kann hier ausgeschlossen werden. Der schnelle Leistungsabfall und damit die kurze Versuchsdauer (50 Zyklen) sind auf die Korrosion des Katalysatorträgermaterials zurückzuführen. Es kommt zu starker CO- und CO₂-Entwicklung während den Starvation-Intervallen. Die Abnahme der aktiven Katalysatorfläche kann mittels CV-Messungen nachgewiesen werden. Messungen zur Stromverteilung zeigen, dass der Bereich des Wasserstoffeinlasses am wenigsten von der Degradation betroffen ist. Hier bleibt die Stromdichte nahezu unverändert. Die übrigen Bereiche weisen gegen Ende der Versuchsreihe niedrigere Werte auf. Diese sind auf Grund des zur Gänze aufgebrauchten Wasserstoffs am stärksten von der Kohlenstoffkorrosion beschädigt.

Niedrige Befeuchtung und niedrige Stromdichte führen zu einer langsamen Degradation der MEA, sodass die Versuche erst nach mehreren hundert Zyklen beendet werden. Hierbei ist eine Erhöhung des Membranwiderstands aus EIS-Messungen zu erkennen. Die Abgasmessungen zeigen deutlich

niedrigere CO- und CO₂-Konzentrationen als bei den vorigen Versuchsreihen. Der Leistungsabfall ist vermutlich durch die chemische Alterung der Membran bedingt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Veränderung der Betriebsbedingungen einen erheblichen Einfluss auf die Lebensdauer der MEA hat. Hohe Befeuchtung verhindert die Bildung von Pinholes, begünstigt jedoch die Degradation auf Grund von Kohlenstoffkorrosion. Der Betrieb bei niedriger Stromdichte erhöht die Lebensdauer.

8 Abkürzungsverzeichnis

CL	Katalysatorschicht, engl. Catalyst Layer
CV	Zyklische Voltammetrie, engl. Cyclic Voltammetry
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FC	Brennstoffzelle , engl. Fuel Cell
GDL	Gasdiffusionsschicht, engl. Gas Diffusion Layer
HFR	Hochfrequenzwiderstand, engl. High Frequency Resistance
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion, engl. Hydrogen Oxidation Reaction
LFR	Niederfrequenzwiderstand, engl. Low Frequency Resistance
MEA	Membranelektrodeneinheit (MEE), engl. Membrane Electrode Assembly
OCV	offene Zellspannung, engl. Open Circuit Voltage
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion, engl. Oxygen Reduction Reaction
PEM	Polymerelektrolytmembran, engl. Proton Exchange Membrane
PFSA	Perfluorsulfonsäure, engl. Per Fluoro Sulfonic Acid
PTFE	Polytetrafluorethylen
RH	Relative Feuchte, engl. Relative Humidity

9 Literaturverzeichnis

- [1] V. Hacker, M. Siebenhofer, S. Mitsushima, T. Araki, and K. Ota, "Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *5th International Summer School*, 2012.
- [2] L. Maldonado, J.-C. Perrin, J. Dillet, and O. Lottin, "Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties," *Journal of Membrane Science*, vol. 389, pp. 43-56, Feb. 2012.
- [3] M. N. Tsampas, A. Pikos, S. Brosda, A. Katsaounis, and C. G. Vayenas, "The effect of membrane thickness on the conductivity of Nafion," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 13, pp. 2743-2755, Mar. 2006.
- [4] C. H. Harmann and W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4th ed. John Wiley, 2005.
- [5] W. R. Baumgartner, *Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen*. Dissertation, TU Graz, 2007.
- [6] C. Kreuz, *PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefülltem Graphit-Compound*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2008.
- [7] C.-W. Lin, C.-H. Chien, J. Tan, Y. J. Chao, and J. W. Van Zee, "Chemical degradation of five elastomeric seal materials in a simulated and an accelerated PEM fuel cell environment," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 1955-1966, Feb. 2011.
- [8] J. Tan, Y. J. Chao, M. Yang, W.-K. Lee, and J. W. Van Zee, "Chemical and mechanical stability of a Silicone gasket material exposed to PEM fuel cell environment," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 1846-1852, Jan. 2011.
- [9] Z. Liu, L. Yang, Z. Mao, W. Zhuge, Y. Zhang, and L. Wang, "Behavior of PEMFC in starvation," *Journal of Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 166-176, Jun. 2006.
- [10] S. Espiari and M. Aleyaasin, "Transient response of PEM fuel cells during sudden load change," *2010 IEEE International Energy Conference*, pp. 211-216, Dec. 2010.
- [11] W. R. Baumgartner, P. Parz, S. D. Fraser, E. Wallnöfer, and V. Hacker, "Polarization study of a PEMFC with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions," *Journal of Power Sources*, vol. 182, no. 2, pp. 413-421, Aug. 2008.
- [12] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, and Y. Miyazaki, "Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation," *Journal of Power Sources*, vol. 130, no. 1-2, pp. 42-49, May 2004.
- [13] S. Zhang et al., "A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 388-404, Jan. 2009.

- [14] K. Panha, M. Fowler, X.-Z. Yuan, and H. Wang, "Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells," *Applied Energy*, vol. 93, pp. 90-97, May 2012.
- [15] S. Vengatesan, M. W. Fowler, X.-Z. Yuan, and H. Wang, "Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 11, pp. 5045-5052, Jun. 2011.
- [16] A. Collier, H. Wang, X. Ziyuan, J. Zhang, and D. Wilkinson, "Degradation of polymer electrolyte membranes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 13, pp. 1838-1854, Oct. 2006.
- [17] R. Borup et al., "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation.," *Chemical reviews*, vol. 107, no. 10, pp. 3904-51, Oct. 2007.
- [18] Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, "Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 558-566, Sep. 2007.
- [19] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, and M. a. Inbody, "PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements," *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 1, pp. 76-81, Dec. 2006.
- [20] P. J. Ferreira et al., "Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 11, p. A2256, 2005.
- [21] X. Cheng et al., "A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation," *Journal of Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 739-756, Mar. 2007.
- [22] A. L. Dicks, "The role of carbon in fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 128-141, Jun. 2006.
- [23] D. Spornjak, J. Fairweather, R. Mukundan, T. Rockward, and R. L. Borup, "Influence of the microporous layer on carbon corrosion in the catalyst layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 214, pp. 386-398, Sep. 2012.
- [24] S. C. Ball, S. L. Hudson, D. Thompsett, and B. Theobald, "An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2V potentiostatic hold regimes at a range of temperatures," *Journal of Power Sources*, vol. 171, no. 1, pp. 18-25, Sep. 2007.
- [25] R. A. Antunes, M. C. Lopes de Oliveira, and G. Ett, "Investigation on the corrosion resistance of carbon black-graphite-poly(vinylidene fluoride) composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 19, pp. 12474-12485, Sep. 2011.
- [26] R. Borup, J. Davey, F. Garzon, D. Wood, P. Welch, and K. More, "PEM Fuel Cell Durability With Transportation Transient Operation," *ECS Transactions*, vol. 3, no. 1, pp. 879-886, 2006.

- [27] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2nd ed. John Wiley, 2003.
- [28] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. G. Colella, and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 2nd ed. John Wiley, 2009.
- [29] B. Hebenstreit, *Entwicklung und Charakterisierung eines Brennstoffzellenstapels*. Diplomarbeit, TU Graz, 2007.