

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SOLARE ENERGIESYSTEME, ISE

ABSCHLUSSBERICHT ZUR VERÖFFENTLICHUNG „ENTWICKLUNG VON LEBENSDAUERPROGNOSEMODELLEN VON BRENNSTOFFZELLEN IN REALEN ANWENDUNGEN (LDP)

Teilvorhaben Fraunhofer ISE

Förderkennzeichen: 03ET2007B

Berichtszeitraum: Januar 2011 – April 2014

Laufzeit: 01.01.2011 – 30.04.2013

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

ABSCHLUSSBERICHT ZUR VERÖFFENTLICHUNG

LDP - Teilvorhaben des Fraunhofer ISE

Christian Sadeler, Ulf Groos

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
in Freiburg

Projektnummer: 03ET2007B

Projektpartner:

- Energie-Forschungszentrum Niedersachsen EFZN, Goslar
- Technische Universität Berlin TUB, Berlin
- Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH, Duisburg
- Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg ZSW, Ulm

Inhalt

0	Zusammenfassung	6
1	Aufgabenstellung des Teilvorhabens am Fraunhofer ISE.....	7
2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	8
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	10
3.1	Zusammenfassung der geplanten Arbeiten sowie kurze Ergebnisdarstellung	10
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	12
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	13
6	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse	14
6.1	Aufbau und Inbetriebnahme der Einzelzellteststände	14
6.2	Konditionierungsprotokolle	14
6.3	Schnellalterungsprotokolle	15
7	Bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens	35
8	Veröffentlichung der Ergebnisse	36

ABBILDUNGEN

Abbildung 1: Labor zur Durchführung der Versuche in LDP. Auf der linken Seite sind die beiden in LDP eingesetzten Teststände sowie die Testzellen erkennbar.	14
Abbildung 2: Auflistung definierter Alterungsversuche der Membran-Elektroden-Einheit ...	15
Abbildung 3: Auflistung realer Alterungsversuche	16
Abbildung 4: U-I Kennlinien aller Versuche zu Beginn der jeweiligen Alterungsuntersuchungen	18
Abbildung 5: relativer Verlauf der elektrochemisch aktiven Oberfläche der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklanzahl	18
Abbildung 6: relativer Verlauf der Doppelschichtkapazität der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklanzahl	19
Abbildung 7: relativer Verlauf des Wasserstoffcrossovers der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklanzahl	19
Abbildung 8: relativer Verlauf der Spannung der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklanzahl	21
Abbildung 9: relativer Verlauf des Hochfrequenzwiderstands der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklanzahl	21
Abbildung 10: relativer Verlauf des Niederfrequenzwiderstands der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklanzahl	22
Abbildung 11: relative Verläufe ECSA des rechteckigen und des trapezförmigen Lastprofils über der Zyklanzahl und der Betriebsdauer sowie der Start Stopp Alterung mit und ohne skalierte Zyklanzahl	23
Abbildung 12: relativer Verlauf der Spannung aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer	24
Abbildung 13: relativer Verlauf der Hochfrequenzimpedanz aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer	24
Abbildung 14: relativer Verlauf der Niederfrequenzimpedanz aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer	25
Abbildung 15: relativer Verlauf der elektrochemisch aktiven Oberfläche aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer	25
Abbildung 16: relativer Verlauf der Doppelschichtkapazität aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer	25
Abbildung 17: relativer Verlauf des Wasserstoffcrossover aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer	26
Abbildung 18: Modellierung der Membranelektrodeneinheit nach Kulikovsky	28
Abbildung 19: Modellierung der Austauschstromdichte im Vergleich zum Experiment	29
Abbildung 20: Modellierung der effektiven Sauerstoff-Diffusivität im Vergleich zum Experiment	30
Abbildung 21: Modellierung der Protonenleitfähigkeit	31
Abbildung 22: Betrachtung der Veränderung der Impedanzspektren über die Zyklanzahl (Experiment)	32
Abbildung 23: Veränderung der Modellparameter Doppelschichtkapazität (oben) und Protonenleitfähigkeit (unten) im Modell	33
Abbildung 24: Simulation der Impedanzspektren mit lokal angepassten Modellparametern	33
Abbildung 25: Ergebnis der Simulation der Schnellalterung mit einem Modellansatz nach Kulikovsky	33

0 Zusammenfassung

Im Rahmen von LDP konnte das Fraunhofer ISE durch Langzeitexperimente an Labor-Einzelzellen den Einfluss bestimmter Betriebsvorgänge auf die Alterung einzelner Brennstoffzellen-Komponente bzw. Lagen innerhalb einer CCM (Catalyst Coated Membrane) bestimmen. Die grundlegenden Erkenntnisse aus dem Teilvorhaben mit Bezug zu den wesentlichen Aufgaben des Fraunhofer ISE werden in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

#	Kenntnisstand zu Projektbeginn	Erkenntnisgewinn durch LDP
	Keine Teststände mit hinreichender Reproduzierbarkeit für Langzeitmessungen an Einzelzellen am Fraunhofer ISE vorhanden.	Reproduzierbarkeit und wissenschaftliche Belastbarkeit der Ergebnisse zur Alterung von Einzelzellen am Fraunhofer ISE nachgewiesen.
	Alterungsprozesse und –protokolle nur aus der Literatur bekannt und nur für definierte Ereignisse. Die experimentelle Umsetzung hinsichtlich Langzeittests ist noch unbekannt.	Alterungsphänomene durch eigene Experimente erkannt und reproduzierbar beschrieben. Zur Beschreibung der Alterung im realen Brennstoffzellenbetrieb fehlen noch Erkenntnisse zur Degradation bei kombinierten Alterungsereignissen.
	Keine verwendbaren Protokolle zur reproduzierbaren Konditionierung von Einzelzellen bekannt.	Eigenes in-house Konditionierungsprotokoll am Fraunhofer ISE entwickelt, um reproduzierbar zu messen.

1

Aufgabenstellung des Teilvorhabens am Fraunhofer ISE

Übergeordnetes Ziel des Gesamtvorhabens war die Entwicklung von Modellen, welche die Entwicklung in der Brennstoffzellenwirtschaft vorantreiben.

Das wesentliche Ziel des Teilvorhabens am Fraunhofer ISE war die exakte Charakterisierung von Degradationsprozessen aufgrund der Betriebsweise. Hierzu wurden Messungen unter definierten Bedingungen durchgeführt, d.h. es konnten alle Parameter definiert eingestellt werden und gemessen werden (z.B. Feuchte, Temperatur, Druck, Gasfluss). Dabei wurden homogene Betriebsbedingungen in Labor-Einzeltestzellen hergestellt (z.B. gleiche Gaskonzentrationen über die gesamte Zellfläche, gleiche Strömungsgeschwindigkeiten, gleiche Strom-/Spannungsbelastung), damit alle Einflussgrößen exakt bekannt sind. Darüber hinaus wurden diese Messungen an mehreren Zellen redundant durchgeführt, damit Sonder- und Einzelfälle ausgeschlossen werden konnten.

Auf Grundlage dieser experimentellen Untersuchungen war es ein weiteres Ziel des Teilvorhabens, die Modellierung der Degradation durch die Projektpartner beratend zu unterstützen. Die physikalischen Modelle sollten eine komplette Beschreibung der wesentlichen Prozesse enthalten:

- Materialparameter
- Reaktionen
- Massentransport
- Wärmetransport
- Ladungsträgertransport
- Betriebsstrategien

2

Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Voraussetzungen, unter denen
das Vorhaben durchgeführt
wurde

Für das Teilprojekt waren die folgenden Vorarbeiten des Fraunhofer ISE relevant:

- Die Degradation von NT-PEM-Brennstoffzellen, speziell die Alterung durch Kaltstartzyklen, wurde für ausgewählte Betriebsbedingungen untersucht und als Degradationsmechanismus konnte das Aufbrechen der Elektrode, einer Strukturänderung, welche den Wassertransport entscheidend verändert, identifiziert werden [1].
- Im Rahmen des BMBF-geförderten Projekts „Langlebige PEFC als Voraussetzung für eine Wasserstoffenergiewirtschaft“ (Förderkennzeichen: 01SF0051) wurden über eine Betriebsdauer von 2000 h ein Aktivitätsverlust der Elektroden mittels CV und EIS Messung infolge einer deutlich veränderten Elektrodenstruktur festgestellt. Es kam zur Ausdünnung der Elektroden und zur Partikelagglomeration an der Kathode [2], [3].
- Es wurden bereits Erfahrungen über die Messung und die Herkunft von Verunreinigungen in Brennstoffzellensystemen mittels ICP-MS gewonnen. Insbesondere auch Ablösungen von Katalysatorkomponenten (Pt, Ru) konnten nachgewiesen und quantifiziert werden [9].
- Das Verfahren der Laser-Ablation, welches für die Referenzzellenmessung notwendig ist, wurde am ISE entwickelt und angewandt [4]. Mit diesem Verfahren werden MEAs präpariert, so dass die Elektrodenkanten der Anode und Kathode exakt aufeinander liegen und es zu keiner Verfälschung der Messung kommen kann [5], [6].
- Aufgrund von Referenzelektrodenmessungen konnte bei Strom-Abschaltmessungen erstmalig die Relaxationskurve der Zellspannung in die Anteile der Kathode und Anode aufgeteilt werden [7].
- Die Methode der Impedanzspektroskopie wird am Fraunhofer ISE u.a. für die Detektion von Flutungserscheinungen [8] angewandt. Zur Auswertung von gemessenen Spektren ist ein mathematisches Modell entwickelt worden [5].

[1] Alink, R., Gerteisen, D., Oszcipok, M., Degradation effects in PEM Fuel Cell Stacks by sub-zero operation - an in-situ and ex-situ analysis, Journal of power sources, Vol.182 (2008), No.1, pp.175-18

[2] Smolinka, T., Wittstadt, U., Abschlussbericht zum Vorhaben Erneuerbare Energien: Langlebige PEFC als Voraussetzung für eine Wasserstoffenergiewirtschaft, 2006

[3] Smolinka, T., Wittstadt U., Grünerbel M., Lehnert W., Performance and Endurance of PEFC Single Cells and Stacks Fed with Hydrogen and Reformate, 3rd European PEFC Forum, Lucerne 2005

[4] Schmitz, A., Wagner, S., Hahn, R., Weil, A., Schneiderlöchner, E., Tranitz, M. Hebling, C., MEA segmentation using LASER ablation, Fuel Cells, Vol.4 (2004), No.3, pp.190-195

[5] D. Gerteisen, Realising a reference electrode in a polymer electrolyte fuel cell by laser ablation, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.37 (2007), No.12, pp.1447-1454.

[6] Eccarius, S., Manurung, T., Ziegler, C., On the reliability of measurements including a reference electrode in DMFCs, Journal of the Electrochemical Society, Vol.154 (2007), No.8, pp.B852-B864

[7] Kurz, T., Hakenjos, A., Krämer, J., Zedda, M., Agert, C., An impedance-based predictive control strategy for the state-of-health of PEM fuel cell stacks, Journal of power sources, Vol.180 (2008), No.2, pp.742-747

- [8] Gerteisen, D., Hakenjos, A., Schumacher, J.O., AC impedance modelling study on porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using an agglomerate model, Journal of power sources, Vol.173 (2007), No.1, pp.346-356
- [9] Georg, A., Jungmann, T., Tian, X., Alink, R., Meyer, S., Dyck, A., Impurities originating from fuel cell and system components, Presentation at the International Workshop on the Effects of Fuel & Air Quality to the Performance of Fuel Cells, Berlin, 9.-11. September 2009

Voraussetzungen, unter denen
das Vorhaben durchgeführt
wurde

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Gegenüber der ursprünglichen Zeitplanung ergaben sich Verzögerungen dadurch, dass der Aufbau einer Testumgebung zur Durchführung von wissenschaftlich reproduzierbaren Messungen erheblich umfangreicher war als ursprünglich angenommen. Zudem stellte sich im Projektverlauf heraus, dass keine zufriedenstellenden Versuchsprotokolle zur gezielten und reproduzierbaren Konditionierung von Brennstoffzellen bekannt waren. Gleichzeitig zeigten die ersten Experimente und Charakterisierungen aber die hohe Bedeutung der Konditionierung auf, um reversible Effekte zu minimieren. Daher mussten eigene Konditionierungsprotokolle entwickelt und getestet werden. Schließlich zeigte sich, dass die Schnellalterungstests erheblich länger durchgeführt werden mussten als in den DOE-Protokollen vorgegeben, damit wesentliche Aussagen für die Modellierung der Lebensdauer getroffen werden konnten. So wurden im Projekt bis zu 80 000 Zyklen durchgeführt anstatt 10 000 wie sie teilweise nach DOE-Protokoll ausreichend wären. Durch eine kostenneutrale Projektverlängerung konnten diese Verzögerungen kompensiert werden, so dass die wesentlichen Ziele des Teilvorhabens erreicht wurden.

3.1 Zusammenfassung der geplanten Arbeiten sowie kurze Ergebnisdarstellung

In der Teilvorhabensbeschreibung des Fraunhofer ISE waren folgende Arbeiten vorgesehen. Nachfolgend werden die Ergebnisse tabellarisch zusammengefasst:

AP	Geplantes Testprogramm	Erzieltes Ergebnis
1	Analyse von Betriebs- und Testdaten	Die zu Projektbeginn verfügbaren Daten wurden analysiert und dem EFZN zur Verfügung gestellt. Ebenso wurden die im Projekt erzielten Ergebnisse aufbereitet und dem EFZN übermittelt.
2	Erstellung eines ereignisbasierten Lebensdauer-modells	Das EFZN wurde beratend hinsichtlich der Modellierung von Brennstoffzellen unterstützt. Insbesondere wurde eine ausführliche Literaturliste erstellt.
3	Bewertung der lebensdauer-relevanten Ereignisse	Durch ausführliche Diskussion im Konsortium sowie die Literaturstudie wurden die relevanten Ereignisse identifiziert. Dies wurde durch die eigenen Experimente (s. 4) verifiziert.
4	Detailunter-suchung der gefundenen physikalisch-chemischen Prozesse	
4-1	Dauerbelastung	Es wurden entsprechende Langzeitversuche nach DOE durchgeführt (s. Kap. 6). Dabei handelte es sich im Gegensatz zu den Planungen nicht um eine, sondern um drei Versuchsreihen (DOE catalyst support, DOE catalyst, DOE membrane), welche gemäß Protokoll mit Stickstoff auf der Anode durchgeführt werden. Der Aufwand inklusive Beschaffung und Inbetriebnahme der Teststände war erheblich höher als in dem Arbeitspaket vorgesehen.

4-2	Schnelle Last- und Potenzialwechsel	Es wurden entsprechende Langzeitversuche mit realen Betriebsbedingungen (H ₂ /Luft) durchgeführt (s. Kap. 6). Entgegen der Planungen wurde nicht nur ein Versuch durchgeführt (Rechteckprofil), sondern zusätzlich ein zweiter Versuch (Trapezprofil). Damit wurden Unterschiede zwischen unterschiedlichen Belastungsdynamiken untersucht. Aufgrund der zusätzlichen Versuchsreihe war auch hier der Aufwand höher als geplant.
4-3	Reaktandenverarmung	Im Gegensatz zu den Planungen wurde im Konsortium entschieden, dass andere Versuche prioritär waren. Dementsprechend wurden die Ressourcen dazu verwendet, reproduzierbare Konditionierungsprotokolle für die Laboreinzelzellen zu entwickeln und Start-Stopp-Zyklen durchzuführen. Mit den Start-Stopp-Zyklen wird auch der Fall Reaktandenverarmung näherungsweise abgebildet. Der Aufwand entsprach den Planungen.
4-4	Kaltstartzyklen	
4-5	Lokale Degradation	
5	Übersetzung der Degradations-kinetik in Modelle (z.B. Ersatzschaltbilder)	Es wurde ein Modellansatz von Kulikovsky genutzt, um die Kathodendegradation zu studieren (s. Kap. 6).
6	Verifikation	Die Modelle des Projektpartners EFZN wurden mit eigenen Daten überprüft. Die entsprechenden Simulationsergebnisse wurden mit dem EFZN diskutiert.
7	Koordination, Berichterstellung und Ergebnis-transfer	Die entsprechenden Berichte wurden erstellt, sowie die Projekttreffen unterstützt. Ein Industrieworkshop wurde durch das Fraunhofer ISE organisiert und durchgeführt.

Planung und Ablauf des
Vorhabens

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Wissenschaftlicher und
technischer Stand, an den
angeknüpft wurde

Der allgemeine Stand von Wissenschaft und Technik zu Beginn des Vorhabens kann folgendermaßen beschrieben werden:

Verschiedene Übersichtsartikel haben Untersuchungen über Alterungsprozesse zusammengefasst und Erklärungen für die zugrunde liegenden Mechanismen und Abhängigkeiten von externen Faktoren wie Temperatur und Stromdichte gegeben werden. Viele Artikel sind zusammengefasst in "Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability" (edited by F.N. Büchi, M. Inaba, Th.J. Schmidt), Springer. New York, 2009. Verschiedene Autoren aus aller Welt beschreiben die wichtigsten Alterungsprozesse der verschiedenen Komponenten von unterschiedlichen Brennstoffzellentechnologien. Weitere Übersichtsartikel waren z.B. auch:

- Yokokawa, H., Tu H., Iwanschitz B., Mai A.: Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability; Journal of Power Sources 182 (2008) 400 – 412
- Zhang, S., Yuan X., Wang H., Mérida W., Zhu H., Shen Y., Wu S., Zhang J.: A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells; International Journal of Hydrogen Energy 32 (2009) 388-404.

Zusammenfassend konnte als bekannt angenommen werden, dass die folgenden Mechanismen einen erheblichen Einfluss auf die Leistung und Lebensdauer von PEFC haben:

- Auflösung von Pt und Wachstum von Pt-Nanopartikeln
- Wasserhaushalt von Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) und Gasdiffusionslage (GDL); Verlust an Hydrophobizität
- Korrosion der kohlenstoffhaltigen Katalysatorträger durch hohe Betriebsspannungen oder Reaktandenunterversorgung
- Katalysatorvergiftung durch Spurenverunreinigungen in den Reaktanden (Wasser-stoff, Luft) oder auch aus Systembauteilen
- Chemischer Abbau der Ionomermaterialien (Membran und Ionomer-Netzwerke in den Katalysatorschichten)
- Membranblockade durch Einbau von Fremdionen (Leitfähigkeit für H⁺)
- Mechanische Belastung der Ionomermembran durch Einspannung sowie Quellung und Schrumpfung
- Versprödung von Dichtungen

Im Hinblick auf die Arbeiten des Fraunhofer ISE war relevant, dass durch das Department of Energy (DOE) einige Schnellalterungsprotokolle für Einzelzelluntersuchungen beschrieben wurden. Allerdings bestand vor Projektbeginn am Fraunhofer ISE keine Erfahrung in der Durchführung dieser Schnellalterungstests und auch die erforderliche Testinfrastruktur in Bezug auf Teststände und Testzellen war nicht im erforderlichen Umfang hinsichtlich wissenschaftlicher Reproduzierbarkeit vorhanden.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Teilvorhaben wurde in enger Abstimmung mit den Projektpartnern

- Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT, Duisburg
- Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg ZSW, Ulm
- Energieforschungszentrum Niedersachsen EFZN
- Technische Universität Berlin

durchgeführt.

Während des Vorhabens wurden drei Industrieworkshops mit zahlreichen Unternehmensvertretern veranstaltet und die Projektergebnisse diskutiert. In Bezug auf die Modellierungsarbeiten der Projektpartner wurde eine engere Zusammenarbeit mit der Industrie hinsichtlich eines Austausches Daten von Feldtestsystemen gesucht.

6 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentlichen Ereignisse

6.1 Aufbau und Inbetriebnahme der Einzelzellteststände

Zu Beginn des Projektes wurden die Ausschreibungen für die benötigten Investitionsmittel getätigt, welche einer längeren Lieferzeit unterlagen. Hierbei handelte es sich um die Einzelzellen zur Untersuchung der Degradationseffekte sowie die Teststände, an denen diese Versuche durchgeführt werden. Die Ausschreibung und Vergabe wurde im August 2011 beendet und die Teststände konnten noch Ende 2011 im Werk des Teststandherstellers FuelCon abgenommen werden.



Abbildung 1: Labor zur Durchführung der Versuche in LDP. Auf der linken Seite sind die beiden in LDP eingesetzten Teststände sowie die Testzellen erkennbar.

6.2 Konditionierungsprotokolle

Ein wichtiger Punkt vor der Durchführung der Versuche war die Entwicklung geeigneter Versuchsabläufe, um die reversiblen Verluste, welche ausführlich im ersten Zwischenbericht des Fraunhofer ISE beschrieben wurden, während der Charakterisierungsintervalle so gering wie möglich zu halten. Dieser Ablauf besteht im Wesentlichen aus einer definierten Wartezeit, in der die Brennstoffzelle nicht betrieben wird und einer Konditionierung auf einem definierten Lastpunkt vor jeder Charakterisierungsmethode. Somit wird gewährleistet, dass der Wasserhaushalt in der Zelle zu jedem Charakterisierungsintervall identisch ist.

An dieser Stelle muss festgehalten werden, dass es derzeit keine einheitlichen und allgemein anerkannten Konditionierungsprotokolle gibt. Im Rahmen von LDP wurden daher eigene Vorschläge durch das Fraunhofer ISE entwickelt und angewandt.

Die Bedeutung dieses Arbeitspakets wurde bei Antragstellung nicht in dem notwendigen Maß erkannt. Dementsprechend war hier im Verlauf des Vorhabens ein erheblich größerer Arbeitsaufwand erforderlich als geplant. Erfreulicherweise gelang es aber, reproduzierbare Konditionierungsprotokolle für die im Projekt verwendeten Einzelzellen zu entwickeln.

6.3 Schnellalterungsprotokolle

Ein entscheidender Aspekt, welcher durch die Literaturrecherche sichtbar wurde, war die Aussage, dass es sehr schwierig ist einzelne Alterungsphänomene den einzelnen Schichten einer MEA zuzuordnen. Einen Ansatz bieten hier die Testprotokolle vom Department of Energy (DOE). In diesen Protokollen werden 4 Tests beschrieben, in welchen der Katalysatorsupport, der Katalysator und die Membran (chemisch, mechanisch) gealtert werden. Diese Protokolle werden auch oft in der Literatur angegeben als Schnellalterungstests (AST) zur Materialcharakterisierung. Im Projekt wurden diese Protokolle angewendet. Vordergründig dienten diese aber nicht zur schnellen Alterung, sondern um die Auswirkung definierter Alterung im Hinblick auf die Messergebnisse verschiedener Charakterisierungsmethoden sichtbar zu machen. Dadurch sollte die Interpretation von Alterung in realer Brennstoffzellenumgebung erleichtert werden.

Vom Fraunhofer ISE wurde die definierte Alterung von einzelnen Schichten der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) untersucht.

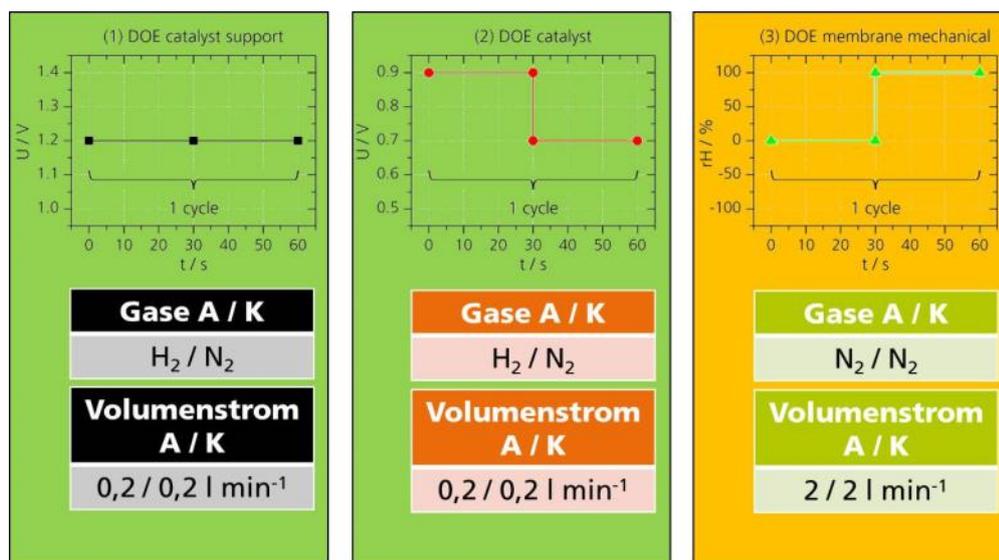


Abbildung 2: Auflistung definierter Alterungsversuche der Membran-Elektroden-Einheit

Die in Abbildung 2 dargestellten Versuche sind an die Schnellalterungsprotokolle des DOE [1] angepasst. In diesen Protokollen geht es vorrangig um die schnelle Alterung einzelner Schichten, zum Teil bei höheren Temperaturen als im normalen Brennstoffzellenbetrieb. Für dieses Projekt wurden die Betriebsparameter Temperatur und relative Feuchte angepasst, um einen Vergleich mit den Versuchen bei realem Betrieb zu ermöglichen. Nachfolgend sind die Hauptalterungsphänomene aufgelistet welche diesen Protokollen zugrunde liegen:

- (1) DOE catalyst support
 - Alterung des Katalysatorträgers durch Oxidation des Kohlenstoffs.
 - Zyklusdauer: 1 min

- (2) DOE catalyst
 - Alterung des Katalysators durch Agglomeration der Platinpartikel
 - Zyklusdauer: 1 min

- (3) DOE membrane mechanical
 - Mechanische Alterung der Membran durch Quellen und Schrumpfen
 - Zyklusdauer: 1 min

Neben den definierten Untersuchungen wurden auch Alterungsuntersuchungen unter realem Brennstoffzellenbetrieb durchgeführt, welche nachfolgend in Abbildung 3 aufgelistet sind

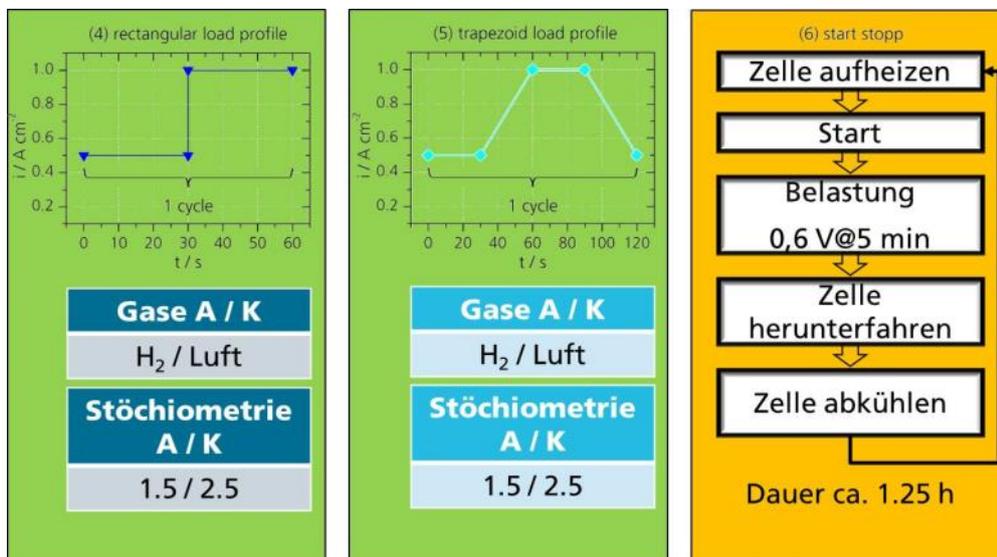


Abbildung 3: Auflistung realer Alterungsversuche

- (4) Rectangular Loadprofile
 - Stöchiometrischer Betrieb mit rechteckförmigem Lastprofil
 - Gasdurchflüsse wurden vor dem Lastwechsel erhöht, um Unterversorgung zu vermeiden
 - Zyklusdauer: 1 min

- (5) Trapezoid load profile
 - Stöchiometrischer Betrieb mit trapezförmigen Lastprofil
 - Gasdurchflüsse wurden vor dem Lastwechsel erhöht, um Unterversorgung zu vermeiden
 - Zyklusdauer: 2 min

(6) Start stopp

- Realer Start Stopp Zyklus
- Keine Verwendung bekannter Maßnahmen zur Minimierung der Alterungseffekte aufgrund Start Stopp, sondern Durchführung mit einfachsten Mitteln
- Zyklusdauer: ca. 1,25 h

Für die Charakterisierung der Alterung wurden die folgenden Methoden verwendet:

- Zyklovoltammetrie → Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) und der Doppelschichtkapazität (C_{DL})
- Linear-Sweep-Voltammetrie → Bestimmung des Wasserstoffcrossovers (J_{X-Over})
- U-I-Kennlinie → Bestimmung des Leistungsverlusts
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie → Bestimmung des Hochfrequenz- (HFR) und Niederfrequenzwiderstandes (LFR)

Zusätzlich wurden Elementanalysen des Produktwassers mit Hilfe eines ICP-MS (inductively coupled plasma – mass spectroscopy) durchgeführt. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass sich weder in den Testständen, noch in den Testzellen Korrosionsprodukte bilden, welche eine Kontamination der Testzellen darstellen könnten. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Alterung der Testzellen nur durch die Betriebsbedingungen erfolgen und eine externe Kontamination ausgeschlossen werden kann. Außerdem zeigten die Messungen mit ICP-MS keine auffälligen Konzentrationen an Platin, so dass auch keine Auswaschungen des Katalysators erkennbar waren.

Weitere ex-situ-Messverfahren wie REM oder TEM wurden nicht eingesetzt, da dies nach Durchführung der Experimente nicht erforderlich schien.

Für eine Vergleichbarkeit aller Versuche ist es notwendig, dass zu Beginn jeder Messung die Leistungscharakteristik aller aufgebauten Zellen identisch ist.

In Abbildung 4 sind die U-I Kennlinien zu Beginn der jeweiligen Alterungsuntersuchungen für alle Versuche aufgezeigt, welche bis zum Ende des Projektjahres 2013 durchgeführt wurden.

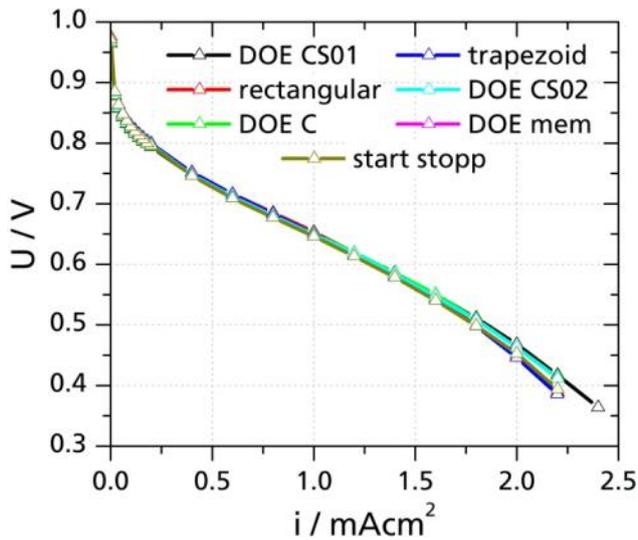


Abbildung 4: U-I Kennlinien aller Versuche zu Beginn der jeweiligen Alterungsuntersuchungen

Alle Kennlinien liegen in dem für die Auswertung betrachteten Bereich bis maximal $1,0 \text{ A/cm}^2$ aufeinander, wodurch eine reproduzierbare Leistungscharakteristik aller Versuche gegeben ist.

Nachfolgend werden zuerst die Ergebnisse der definierten Alterung einzelner Schichten betrachtet und zum Schluss des Berichts wird ein erster Vergleich zu Alterung unter realen Brennstoffzellenbetrieb gezogen.

Abbildung 5, Abbildung 6 und Abbildung 7 zeigen die relativen Verläufe der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA), der Doppelschichtkapazität (C_{DL}) und des Wasserstoffcrossovers (J_{X-Over}).

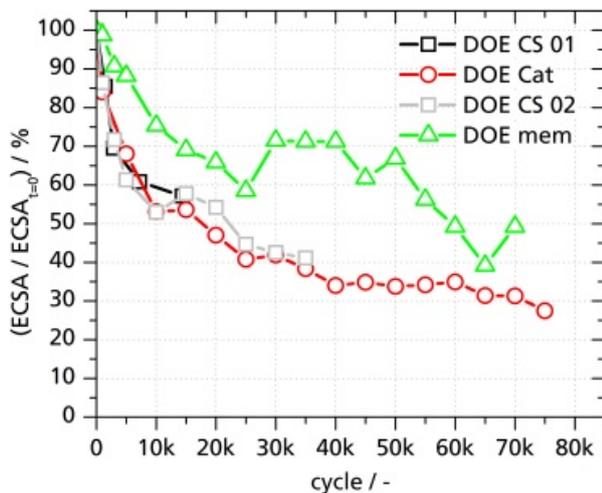


Abbildung 5: relativer Verlauf der elektrochemisch aktiven Oberfläche der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklenanzahl

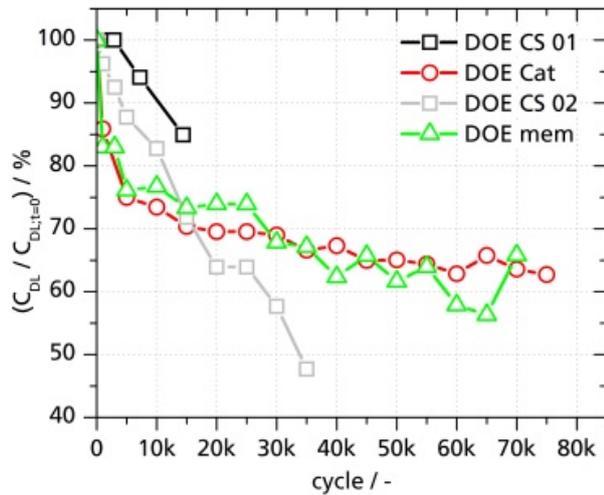


Abbildung 6: relativer Verlauf der Doppelschichtkapazität der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklanzahl

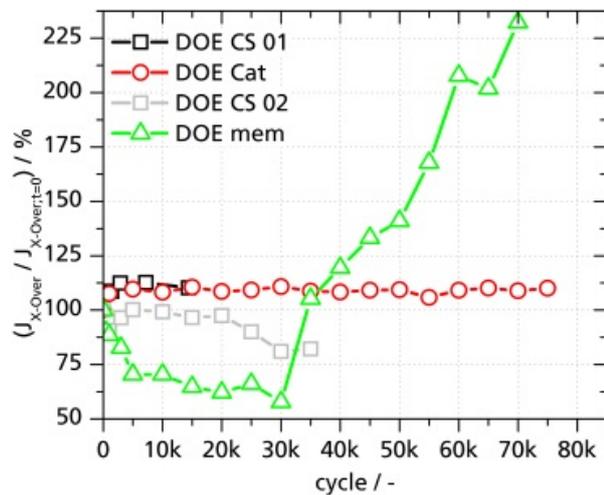


Abbildung 7: relativer Verlauf des Wasserstoffcrossovers der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklanzahl

Auf den ersten Blick sind sowohl Gemeinsamkeiten in den Verläufen, als auch Unterschiede in der Abhängigkeit der gealterten Schichten einer MEA zu erkennen. Die wichtigsten Punkte sind nachfolgend stichpunktartig aufgelistet

ECSA Verlauf für gezielte Alterung

- Die Alterung des Katalysators (DOE Cat) und des Kohlenstoffs (DOE CS 01 und DOE CS 02) zeigen keinen Unterschied. Der Verlauf folgt hier einem exponentiellen Trend.
- Bei der Membranalterung fällt die ECSA zu Beginn etwas langsamer ab als in den restlichen definierten Alterungsuntersuchungen. Nach 25.000 Zyklen steigt diese an und bleibt bis 40.000 Zyklen auf einem annähernd konstanten Niveau, um anschließend wieder kontinuierlich zu sinken. Bei Versuchsende ist der Wert der ECSA bei mechanisch gealterter Membran wieder in der Größenordnung wie für den gealterten Katalysator
- Der Unterschied zwischen DOE CS01 und 02 ist nur die Versuchsdauer
→ die Alterung und der Verlauf der ECSA konnten reproduziert werden

C_{DL} Verlauf für gezielte Alterung

- Die Alterung des Kohlenstoffs in der Elektrode führt zu linearem Abfall der Doppelschichtkapazität (DOE CS 01 und 02).
- Die Alterung des Katalysators folgt einem exponentiellen Verlauf, welcher in direktem Zusammenhang mit der Agglomeration der Platinpartikel steht.
- Die Doppelschichtkapazität bildet sich an Platin und an Kohlenstoff aus.
- Der Verlauf der Doppelschichtkapazität bei der Membranalterung folgt dem Verlauf der Katalysatoralterung, was im wesentlichen dadurch begründet werden kann, dass beim Wechsel zwischen trockenem und feuchtem Gas die Agglomeration der Platinpartikel begünstigt wird, ähnlich wie bei den Potentialzyklen für die Katalysatoralterung

J_{X-Over} Verlauf für gezielte Alterung

- Es wurde eine größere Änderung des Wasserstoffcrossovers zu Beginn aller Messreihen festgestellt → dies ist vermutlich auf eine Membranaktivierung zurückzuführen.
- Es gibt einen konstanten Verlauf bzw. eine geringe Abnahme des Wasserstoffcrossovers bei dem Versuch zur Elektrodenalterung → dies ist eine Bestätigung, dass in diesen Versuchen die Membran nicht gealtert wird.
- Es ist eine Abnahme des Wasserstoffcrossovers zu Beginn der mechanischen Alterung der Membran erkennbar. Nach 30.000 _Zyklen steigt der Crossover kontinuierlich an und erreicht zu Versuchsende mehr als den doppelten Wert wie zu Versuchsbeginn.

Zusammenfassend zu den drei Kennzahlen können die folgenden Aussagen getroffen werden:

- Exponentielle Abnahme der ECSA bei „DOE Cat“ aufgrund des Partikelwachstums
- Verläufe von ECSA und C_{DL} sind nicht miteinander gekoppelt
- C_{DL} zeigt Unterschied zwischen Kohlenstoffoxidation und Partikelwachstum
- Keine elektrochemisch messbare Schädigung der Membran für Elektrodenalterungsversuche.
- Abfallender X-Over für Membranalterung bis 30.000 Zyklen kann nicht abschließend geklärt werden
- Anstieg der ECSA bei Membranalterung vermutlich durch reversible Effekte zu begründen.
- Feuchte- und Potentialzyklen haben gleiche Auswirkung auf die Doppelschichtkapazität, was vermutlich auf die Agglomeration der Platinpartikel zurückzuführen ist, welche bei beiden Versuchen gefördert wird

Da diese Kennzahlen aber keine eindeutigen Zusammenhänge bzw. Abhängigkeiten zeigen, ist es notwendig, diese mit den relativen Verläufen der Spannung, des HFR und des LFR zu vergleichen. Dieser Vergleich ist in Abbildung 8, Abbildung 9 und Abbildung 10 aufgezeigt.

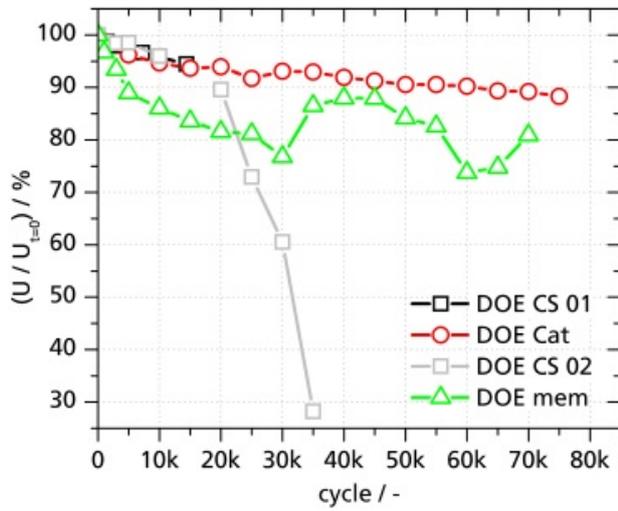


Abbildung 8: relativer Verlauf der Spannung der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklanzahl

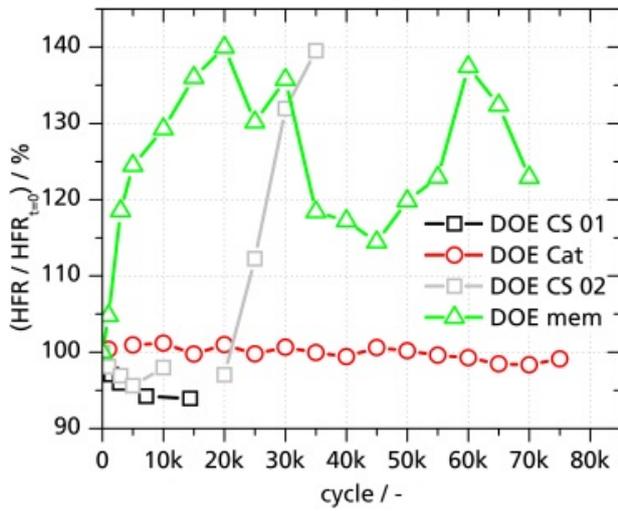


Abbildung 9: relativer Verlauf des Hochfrequenzwiderstands der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklanzahl

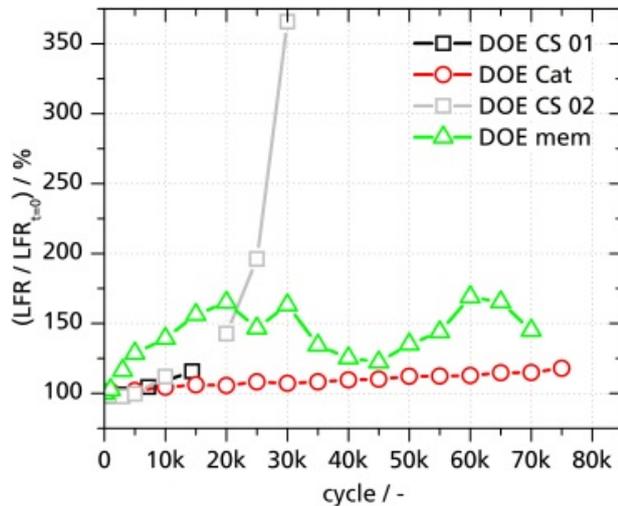


Abbildung 10: relativer Verlauf des Niederfrequenzwiderstands der definierten Alterungsversuche aufgetragen über die Zyklenanzahl

Betrachtet man den Spannungsverlust der vier Versuche, so zeigt sich für die verschiedenen Elektrodenalterungsversuche bis zu 25.000 Zyklen kein großer Unterschied. Erst danach kommt es zu einem rapiden Spannungsverlust in dem Alterungsversuch des Katalysatorträgers (DOE CS 02). Diese Unterschiede sind ebenfalls im Verlauf des HFR und des LFR sichtbar. Deutliche Unterschiede sind auch schon im Verlauf zwischen Elektrodenalterung und Membranalterung zu sehen. Anhand dieser Verläufe wird ebenfalls sichtbar, dass es sinnvoll war, den Versuch mit der Alterung des Katalysatorträgers zu wiederholen, da in den ersten Alterungszyklen keine merklichen Unterschiede zur Alterung des Katalysators erkennbar sind.

Eine Erklärung zum jetzigen Zeitpunkt, warum die Spannung bei der Alterung des Katalysatorträgers so stark einbricht, obwohl der Verlauf der elektrochemisch aktiven Oberfläche keine Abweichung zeigt und warum der HFR ansteigt, obwohl der Verlauf des Crossovers keine messbare Membranschädigung aufweist, liegt vermutlich in der reduzierten Anbindung der Kohlenstoffstruktur an den Elektrolyten mit zunehmender Alterung.

Der Spannungsverlauf im Versuch mit der Membranalterung fällt direkt zu Beginn der Messreihe rapide ab. Im gleichen Maße steigt der HFR an. Der Spannungsverlust ist scheinbar auf eine schlechtere Protonenleitung der Membran zurückzuführen. Wie auch die ECSA zeigt der Spannungsverlauf ab einem gewissen Punkt eine Erholung, welche sich ebenfalls im HFR und LFR zeigt. Allerdings sind der Anstieg der ECSA und der der Spannung um 5.000 Zyklen zeitlich versetzt. Es steigt erst die ECSA zwischen 25.000 auf 30.000 Zyklen an, während der Spannungsanstieg zwischen 30.000 auf 35.000 Zyklen erfolgt. Dieser zeitliche Versatz konnte bisher nicht geklärt werden. Eine wichtige Erkenntnis aus diesem Versuch sind allerdings die reversiblen Effekte, welche in dem Versuch der mechanischen Membranalterung deutlich zu sehen sind. Wie zu Beginn erläutert, wurde sehr viel Zeit in die Entwicklung eines Konditionierungsprotokolls gesteckt. Wie aber zum Abschluss des Projektes dieser Versuch zeigt, konnten dadurch nicht alle reversiblen Effekte beseitigt werden. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

Zusätzlich wurden noch Versuche unter realem Brennstoffzellenbetrieb durchgeführt.

Für die Alterung unter normalen Brennstoffzellenbedingungen wurden als erstes zwei verschiedene Lastprofile untersucht, welche in Abbildung 3 näher beschrieben wurden.

Zum Abschluss der Messungen wurde eine letzte Versuchsreihe mit Start-Stopp Zyklen durchgeführt.

Die Vermutung zu Beginn des zweiten Versuchs war, dass eine geringere Stromanstiegsrate auch eine geringere Alterung hervorrufen sollte. Abbildung 11 zeigt die ECSA-Verläufe der beiden Lastprofile. Der Verlauf für das trapezförmige Profil wurde über die Zyklenzahl und der realen Betriebsdauer dargestellt.

Der Versuche für die Start-Stopp Untersuchung erreichte nur 750 Zyklen. Damit dieser Versuch vom Verlauf mit den restlichen Versuchen verglichen werden kann, werden die Zyklen mit einem Faktor von 100 multipliziert um so den Trend vergleichen zu können, was ebenfalls in Abbildung 11 dargestellt ist. Es ist aber noch zu erwähnen, dass 50 Zyklen für Start-Stopp eine ähnliche Versuchsdauer aufweisen wie bspw. 5000 Zyklen bei der Membranalterung. Allerdings wird die Zelle nicht während des gesamten Start-Stopp Zyklus mit Gas beaufschlagt.

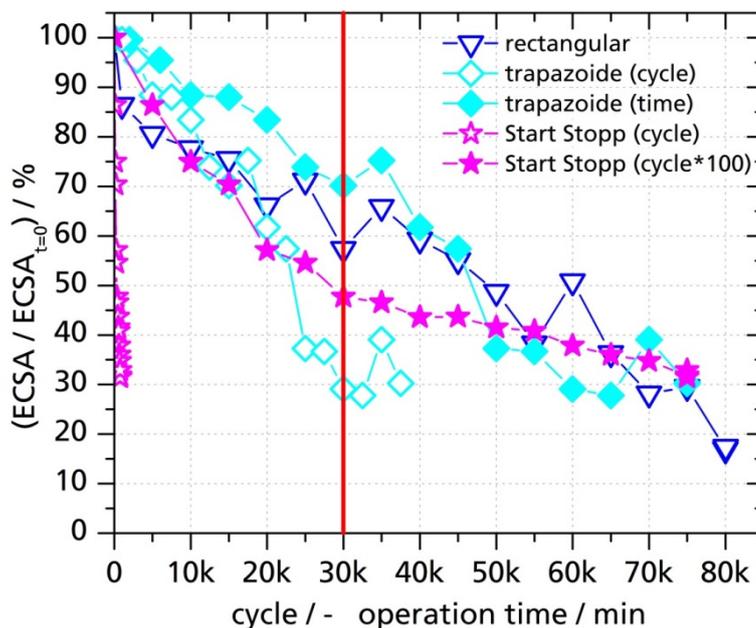


Abbildung 11: relative Verläufe ECSA des rechteckigen und des trapezförmigen Lastprofils über der Zyklenzahl und der Betriebsdauer sowie der Start Stopp Alterung mit und ohne skalierte Zyklenzahl

Betrachtet man zu Beginn beide Versuche nur anhand der durchlaufenen Lastzyklen, so stellt man fest, dass das Trapezprofil nur knapp die Hälfte der Zyklen erreicht hat. Tendenziell zeigen aber beide Versuche einen annähernd linearen Trend für die ECSA. Da die Zyklendauer für das Trapezprofil doppelt so lange ist, ergibt sich aber für den Vergleich der beiden Versuche annähernd die gleiche Betriebsdauer. Es macht den Anschein, dass für die hier eingesetzte Materialkonfiguration der Einfluss über die Betriebsdauer dominiert und der Einfluss der Lastwechsel geringer ausfällt.

Dies ist aber ein Effekt, der so nicht erwartet wurde. Auch in der Literatur sind hierzu gegenteilige Ergebnisse aufgezeigt. In [2] wurden rechteckige und dreieckige Lastprofile untersucht mit zwei verschiedenen Zykluszeiten von 10 s und 5 s. Es konnte in diesen Untersuchungen gezeigt werden, dass die dreieckigen Profile eine geringere Degradation pro Zyklus aufzeigen, was gegenläufig ist zu den oben gezeigten Ergebnissen. Aber in dem gleichen Versuch aus [2] wurde auch gezeigt, dass die Degradationsrate bei dreieckigem Lastprofil mit einer Zyklendauer von 5 s eine nur geringfügig geringere Degradationsrate pro Zyklus aufweist. Wird das Ganze aber über

die Betriebsdauer betrachtet, zeigt sich eine etwas höhere Degradationsrate für das Profil mit dem schnelleren Lastwechsel. Die Ergebnisse auf Abbildung 11 und [2] stehen demnach im Widerspruch, zeigen aber gleichzeitig, dass es auch von der Materialkonfiguration abhängig ist. Es darf bei der oben gezeigten Messung also nicht der Anschein entstehen, dass Lastprofile keinen Einfluss haben, sondern dass diese stark von der Materialauswahl und Betriebsführung abhängen. Für die weitere Betrachtung und den Vergleich aller Versuche werden diese folgend nur über die Betriebsdauer betrachtet. Da die vorhergehenden Versuche für einen Zyklus eine Dauer von einer Minute hatten, ergeben sich für die schon gezeigten Verläufe demnach keine Änderung.

Abschließend ist in Abbildung 12, Abbildung 13, Abbildung 14, Abbildung 15, Abbildung 16 und Abbildung 17 noch der Vergleich aller Kennzahlen und aller Versuche dargestellt.

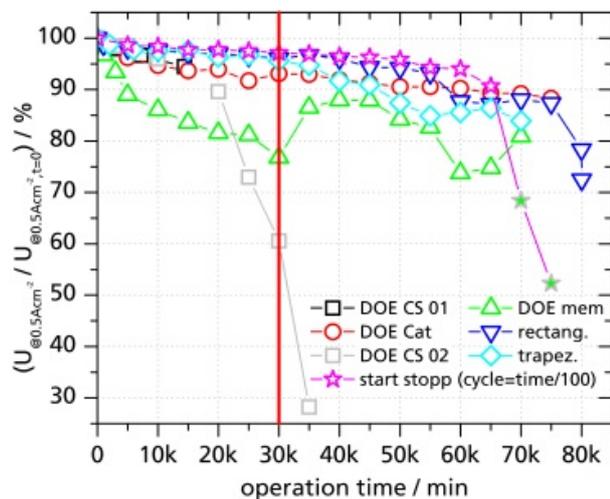


Abbildung 12: relativer Verlauf der Spannung aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer

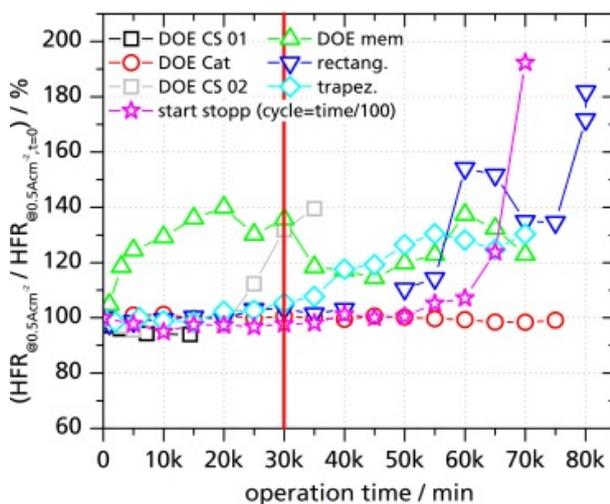


Abbildung 13: relativer Verlauf der Hochfrequenzimpedanz aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer

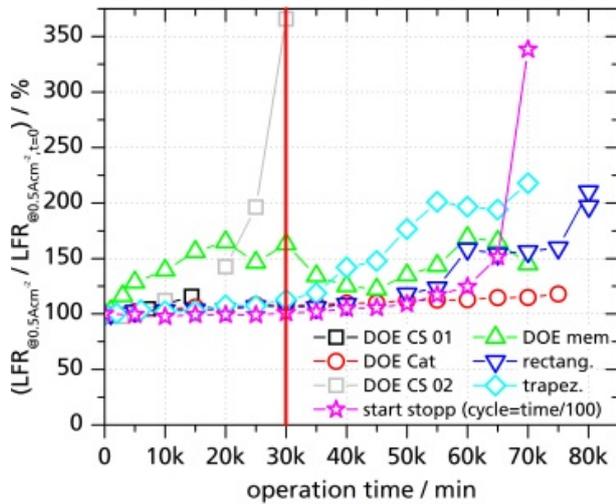


Abbildung 14: relativer Verlauf der Niederfrequenzimpedanz aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer

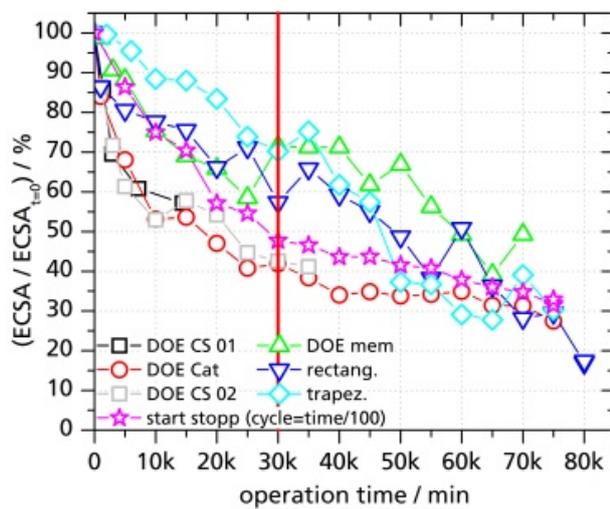


Abbildung 15: relativer Verlauf der elektrochemisch aktiven Oberfläche aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer

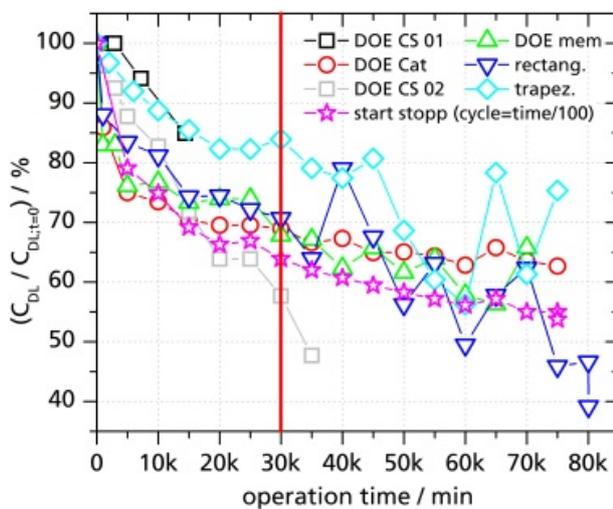


Abbildung 16: relativer Verlauf der Doppelschichtkapazität aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer

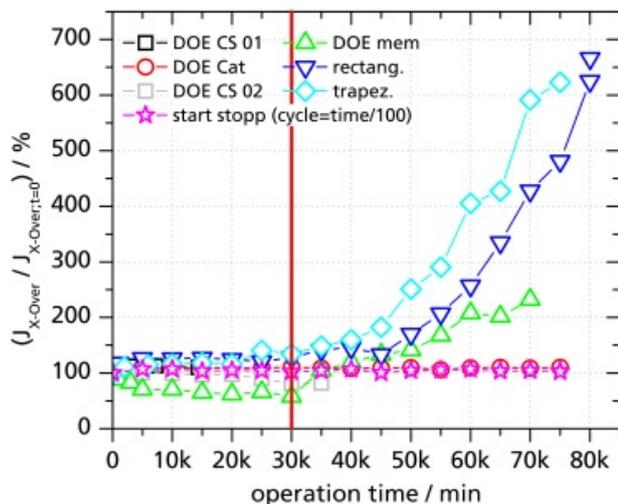


Abbildung 17: relativer Verlauf des Wasserstoffcrossover aller Alterungsversuche aufgetragen über die Betriebsdauer

Folgend sind die wichtigsten Ergebnisse für den Vergleich aller Versuche stichpunktartig und gegliedert nach der jeweiligen Kennzahl, aufgelistet:

Wasserstoffcrossover:

- Bis 30.000 Minuten/Zyklen ist kein merklicher Anstieg im Crossover für die beiden Lastprofile sowie den Start-Stopp Zyklus erkennbar. Mit zunehmender Betriebsdauer zeigt sich aber ein exponentieller Zuwachs im Wasserstoffcrossover im Vergleich zu den definierten Alterungsversuchen.
- Ein ansteigender Crossover führt auch zu starken Schwankungen in der ECSA und der Doppelschichtkapazität, da die Zyklovoltammetrie negativ von diesem Effekt beeinflusst wird.
- Sobald die Membran messbar geschädigt ist, verstärkt sich dieser Effekt und führt zu einem schnellen Ausfall der Zelle. Beide Versuche unter Brennstoffzellenbedingungen wurden aufgrund des hohen Crossover und der somit nicht mehr zu gewährleistenden Betriebssicherheit abgebrochen.
- Für den Start-Stopp Versuch war keine messbare Membranschädigung zu verzeichnen

ECSA (Betrachtung nur bis 30.000 Zyklen, da danach Schwankung bei „normalem“ Betrieb zu stark):

- Eher lineare Abnahme für beide Lastprofile und geringere Abnahme der ECSA im Vergleich zu den Versuchen mit definierter Alterung
- Der Trend für den Start-Stopp-Versuch folgt dem Trend der Katalysator- und Katalysatorsupport-Alterung, allerdings mit einer schnelleren Alterungsgeschwindigkeit, wenn man den Verlauf rein über die Zyklenanzahl betrachtet.

Doppelschichtkapazität (Betrachtung nur bis 30.000 Zyklen da danach Schwankung bei „normalem“ Betrieb zu stark):

- Tendenziell ebenfalls eher lineare Abnahme für beide Lastprofile, aber Rechteckprofil zeigt größere Abnahme im Vergleich zu Trapezprofil.
- Bei Start-Stopp ist der Verlauf eher an den Verlauf der Katalysatoralterung angegliedert und weist keine starken Einbrüche zu Versuchsende auf, wie es bei der Katalysatorsupportalterung der Fall ist. Prinzipiell war aber vor Versuchsbeginn eher die Vermutung, dass sich der Verlauf mit dem der

Supportalterung deckt, da der Hauptalterungsmechanismus im Start-Stopp-Betrieb die hohen Zellspannungen sind, welche zur Alterung des Kohlenstoffs führen.

Spannungsverlust, HFR, LFR:

- Weitestgehend linearer Spannungsabfall für beide Lastprofile ähnlich dem Verlauf der Katalysatoralterung
- Bis 30.000 min kein signifikanter Unterschied der Lastprofile im HFR und LFR im Vergleich zu den bisherigen Untersuchungen. Erst mit steigendem Crossover steigen auch diese Kennzahlen an und weichen von dem Verlauf der Katalysatoralterung ab.
- Linearer Spannungsabfall bei Start-Stopp bis 600 Zyklen. Danach rapider Spannungseinbruch, vergleichbar mit dem der Supportalterung. Die Messdaten nach 650 Zyklen sind nur linear aus den jeweiligen Kennlinien approximiert, da die Kennlinie nur noch mit max. 200 mA/cm² aufgenommen werden konnte.
- Spannungs-, HFR-, und LFR-Verlauf folgen genau dem der Katalysatoralterung, allerdings wieder mit viel schnellerer Alterungsgeschwindigkeit bei einer Betrachtung über der Zyklenanzahl. Die Vermutung für die schnellere Alterungsgeschwindigkeit liegt hier in der Verwendung von H₂ und Luft bei dem Start-Stopp-Versuch, welcher in der Zelle anscheinend höhere Potentiale und evtl. auch Nebenreaktionen hervorruft im Vergleich zum Versuch zur Katalysatoralterung unter Beaufschlagung mit H₂ und N₂ und einem aufgeprägten Potential von 1,2 V.

Zusammenfassend können folgende Aussagen zu den Versuchen getroffen werden:

- Unterschiede im Alterungsverlauf sind in einigen Kennzahlen erkennbar in Abhängigkeit der definiert gealterten Schicht.
- Die Kennzahlen des „normalen“ Brennstoffzellen-Betriebs zeigen teilweise Ähnlichkeiten zu den DOE-Protokollen.
- Die Membrandegradation spielt gegen Versuchsende eine entscheidende Rolle und kann schnell zum Totalversagen führen.
- Das „End of Life“ Kriterium der untersuchten Lastprofile im Brennstoffzellen-Betrieb wird durch die Betriebsdauer und nicht durch die Zyklenzahl beschrieben.
- Der Start-Stopp-Versuch folgt im tendenziellen Verlauf dem der Katalysatorsupportalterung bei den Kennzahlen ECSA, HFR, LFR, X-Over und Spannung. Nur die Trends der Verläufe der Doppelschichtkapazität mit dem rapiden Einbruch bei der Supportalterung konnten für diesen Versuch nicht aufgezeigt werden.

Ein weiteres wichtiges und zeitintensives Arbeitspaket war die Unterstützung des EFZN bei dem Test der entwickelten Software. Hierzu wurden in mehreren gemeinsamen Onlinemeetings und Projekttreffen die Funktionalität der Software getestet und Änderungsvorschläge aufgezeigt.

Zusätzlich wurden eigene Modellierungsarbeiten durchgeführt. Hierzu wurde ein Ansatz von Kulikovskiy [3] verwendet, der detaillierter auf den Aufbau der Membranelektrodeneinheit eingeht. Im Vergleich zu dem vom EFZN verwendeten Modellansatz von Larminie war dadurch eine modellbasierte Analyse der experimentellen Ergebnisse des Fraunhofer ISE möglich, da die Experimente gerade auf die Alterung der einzelnen Schichten in einer CCM abzielten.

Es lagen folgende Modellannahmen zugrunde:

- Isothermische Bedingungen
- Keine 2-Phasen-Strömung
- Homogener Elektrodenaufbau

Das Modell setzt folgende Bedingungen an:

- Inhomogen Stromerzeugung:

$$\frac{\partial j[x]}{\partial x} = -2i_* \left(\frac{c[x]}{c_{ref}} \right) \sinh \left(\frac{\eta[x]}{b} \right)$$
- Ohmsches Gesetz:

$$j = -\sigma \frac{\partial \eta}{\partial x}$$
- Fick'sche Diffusion:

$$D \frac{\partial c[x]}{\partial x} = \frac{j_0 - j[x]}{4F}$$

Das Modell kann somit folgendermaßen dargestellt werden (Abbildung 18):

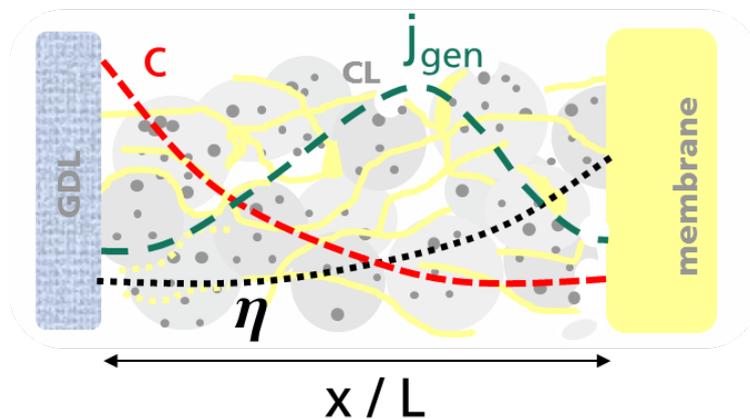


Abbildung 18: Modellierung der Membranelektrodeneinheit nach Kulikovsky

Dabei wird angenommen, dass die Modellparameter über die Dicke der Elektrode konstant sind.

Dieses Modell kann nun zum Fitten von experimentell ermittelten Polarisationskurven verwendet werden:

- Dabei wird das Zellpotential beschrieben durch

$$V_{cell} = V_{OC} - \eta_0 - R_{\Omega} j_0$$
 Der Zellstrom j_0 wird korrigiert durch den Crossover-Strom. R_{Ω} kann während der Polarisationskurve durch den Hochfrequenzwiderstand bei 1 kHz ermittelt werden.
- Dabei gilt:

$$\eta_0 = b \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\left(\frac{j_0}{j_*} \right)^2}{2 \left(\frac{c_h}{c_{ref}} \right) \left(1 - \exp \left(-\frac{j_0}{2j_*} \right) \right)} \right) + \frac{\sigma b^2}{4FDc_h} \left(\frac{j_0}{j_*} - \ln \left(1 + \frac{j_0^2}{j_*^2 \beta^2} \right) \right)$$

$$\left(1 - \frac{j_0}{j_{lim}^* \left(\frac{c_h}{c_{ref}} \right)} \right)^{-1} - b \ln \left(1 - \frac{j_0}{j_{lim}^* \left(\frac{c_h}{c_{ref}} \right)} \right)$$

Der erste Term beschreibt das Aktivierungs- und Überpotential der Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction – ORR) sowie die Protonentransportverluste. Der zweite Term gibt den Sauerstofftransport durch

die Elektrode wieder. Der dritte Term modelliert den Sauerstofftransport in der GDL.

- Hierbei ist:

$$j_{\sigma} = \sqrt{2 i_{*} \sigma b}$$

Zur Analyse von Polarisationskurven mit dem Kulikovsky-Modell wird nun der Zusammenhang zwischen i_{*} und der experimentell ermittelten ECSA, σ und dem Ionomernetzwerk sowie D_{eff} und der Elektrodenstruktur und Befeuchtung genutzt. Es wird angenommen, dass die Eigenschaften der GDL konstant bleiben.

Abbildung 19 zeigt die Simulationsergebnisse für die Austauschstromdichte i_{*} im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen und gibt eine gute Korrespondenz wieder:

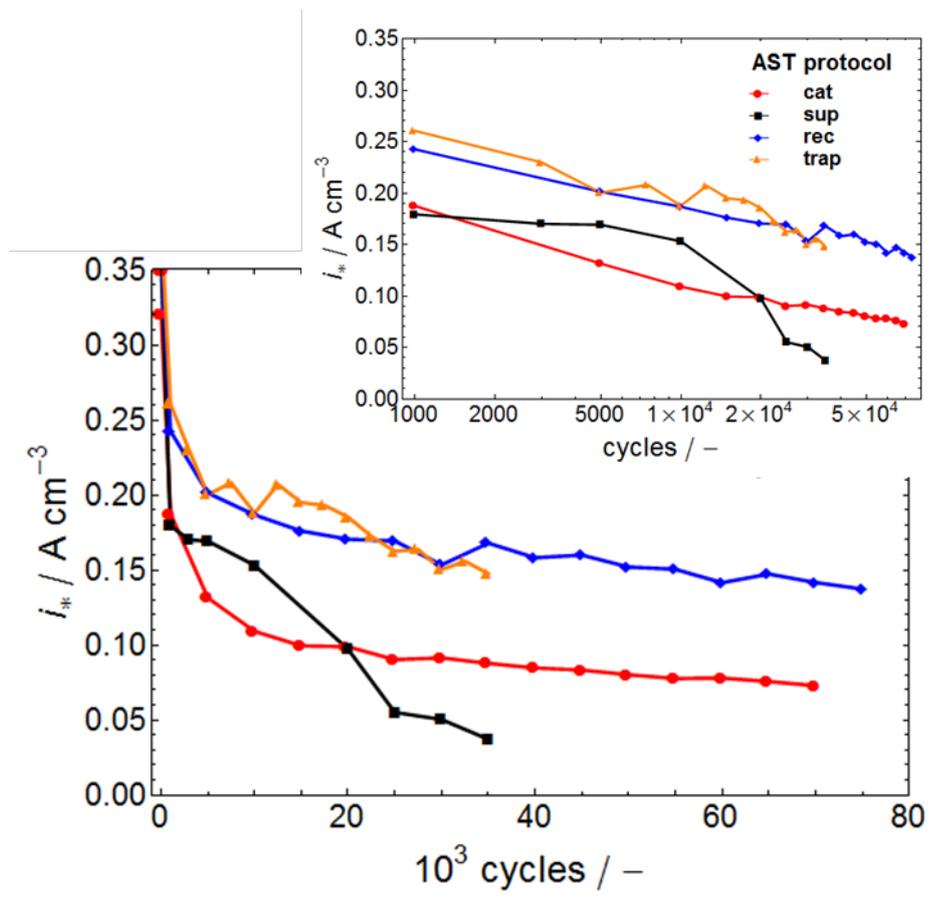


Abbildung 19: Modellierung der Austauschstromdichte im Vergleich zum Experiment

Das Modell gibt die Charakteristik mit dem exponentiellen Abfall der Austauschstromdichte zu Beginn der Schnellalterungstests gut wieder. Dabei ist die Schnellalterung nach den Protokollen für Katalysator und Katalysatorsupport am schädlichsten für die Austauschstromdichte. Für DOE cat support ist keine Sättigung über die Versuchsdauer erkennbar.

Abbildung 20 zeigt die Simulation für die effektive Sauerstoff-Diffusivität im Vergleich zum Experiment.

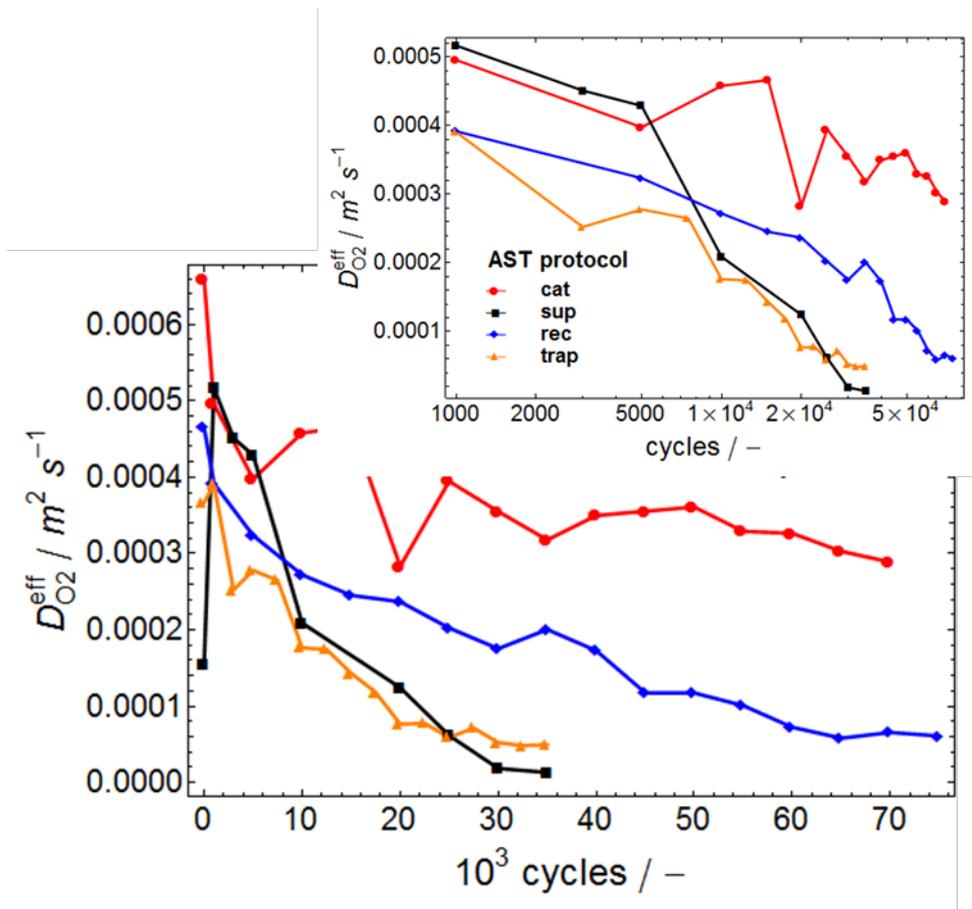
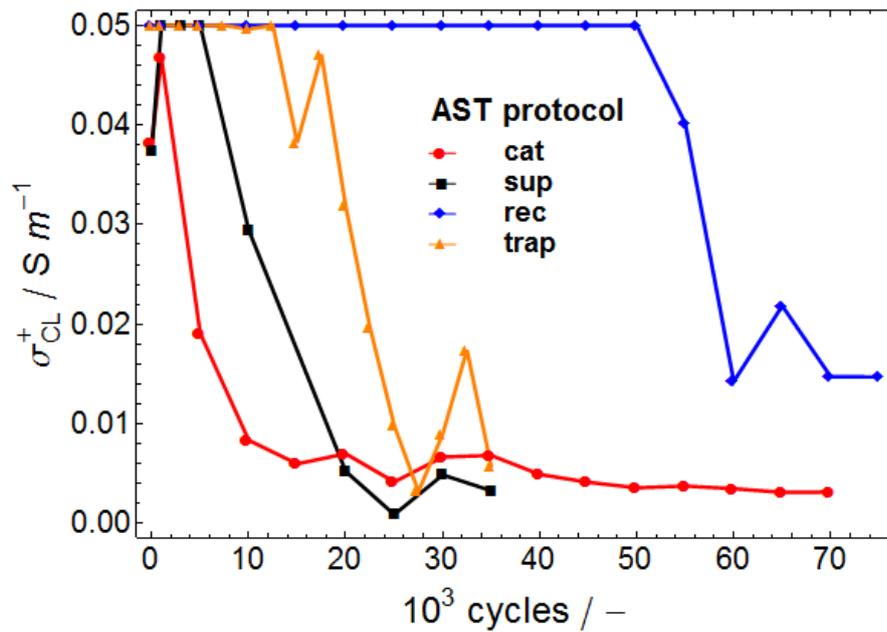


Abbildung 20: Modellierung der effektiven Sauerstoff-Diffusivität im Vergleich zum Experiment

Hier wird ein starker Abfall von D_{eff} festgestellt, insbesondere für die Support-Alterung. Letzteres könnte durch eine Änderung in der Porengrößenverteilung oder durch einen veränderten Wasserhaushalt erklärt werden.

Des Weiteren wurde die Veränderung der Protonenleitfähigkeit modelliert (Abbildung 21).



Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentlichen Ereignisse

Abbildung 21: Modellierung der Protonenleitfähigkeit

Dabei musste festgestellt werden, dass die Protonenleitfähigkeit nur nach einer hohen Zyklenzahl extrahiert werden konnte. Es scheint aber so zu sein, dass die Protonenleitfähigkeit bei „frischen“ MEAs unproblematisch ist. Nach der Alterung kann sie jedoch auf 20% ihres Ursprungswertes sinken.

Wenn man nun den 45°-Ast in den Impedanzspektren bei den Schnellalterungstests betrachtet, kann man einen Zusammenhang zur Veränderung der Protonenleitfähigkeit herstellen.

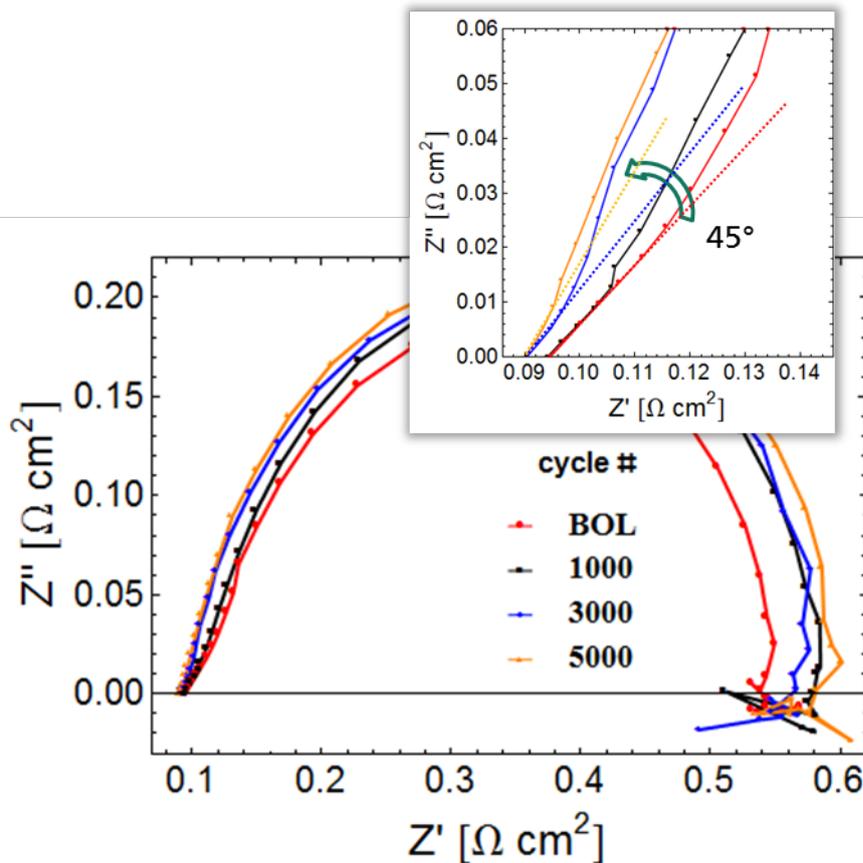


Abbildung 22: Betrachtung der Veränderung der Impedanzspektren über die Zyklenzahl (Experiment)

Dabei wurde beobachtet, dass Begin of Life der Winkel bei der Hochfrequenzimpedanz 45° beträgt, aber mit steigender Zyklenzahl steigt. Des Weiteren wird die Länge des Astes mit der Zyklenzahl verkürzt.

Dieses Verhalten kann nur durch eine lokale Veränderung der Elektrodenparameter erklärt werden (im Gegensatz zu den ursprünglichen Modellannahmen nach Kulikovskiy). Wenn man jedoch annimmt, dass sich die Protonenleitfähigkeit und die Doppelschichtkapazität in der Kathode von Membran in Richtung GDL durch die Schnellalterungstests verringert (Abbildung 23), kann dieses Verhalten auch im Modell beschrieben werden (Abbildung 24).

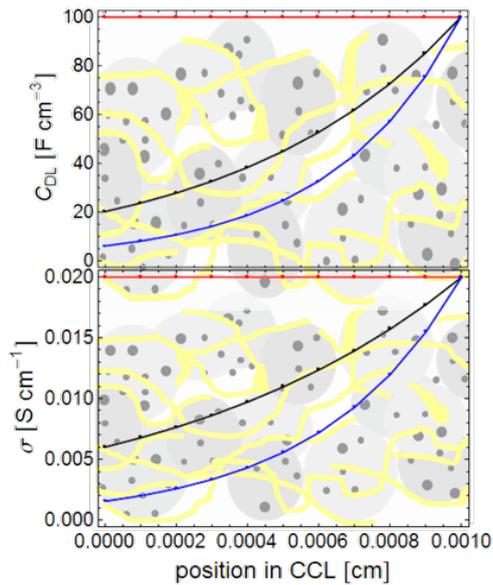


Abbildung 23: Veränderung der Modellparameter Doppelschichtkapazität (oben) und Protonenleitfähigkeit (unten) im Modell

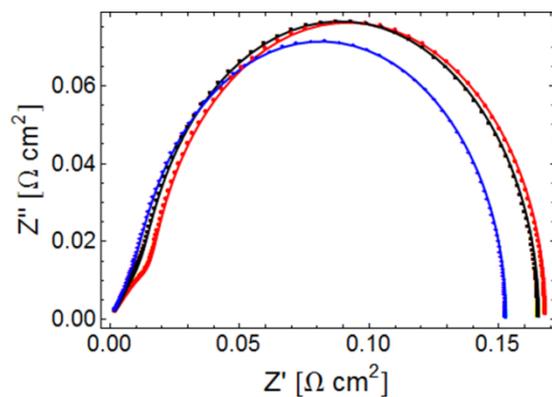


Abbildung 24: Simulation der Impedanzspektren mit lokal angepassten Modellparametern

Zusammenfassend konnte mit Hilfe der Modellierung nach dem Ansatz von Kulikovsky aufgezeigt werden, dass hiermit ein wertvolles Werkzeug zur Analyse der Alterung von Elektroden zur Verfügung steht. Durch Analyse der Impedanzspektren mit dem Modell konnte nachgewiesen werden, dass sich durch die Alterung die physikalischen Eigenschaften der Kathode lokal verändern (Abbildung 25).

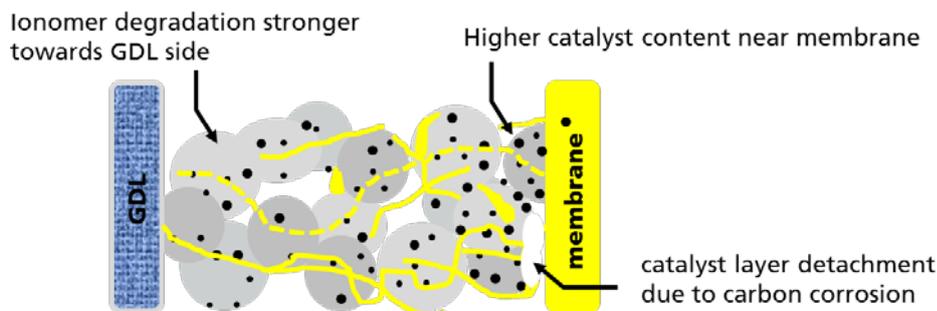


Abbildung 25: Ergebnis der Simulation der Schnellalterung mit einem Modellansatz nach Kulikovsky

Literatur:

1. DOE cell component accelerated stress test protocols for PEM fuel cells. DOE, 2007.
2. Uchimura, M. and S.S. Kocha, *The Impact of Cycle Profile on PEMFC Durability*. ECS Transactions, 2007. **11**(1): p. 1215-1226.
3. A.A. Kulikovsky, JES, 161 (3), F263-F270; 2014

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentlichen Ereignisse

7

Bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens

Bekannt gewordene Fortschritte
auf dem Gebiet des Vorhabens

Im Rahmen der letzten durchgeführten Workshops wurden die Ergebnisse der Promotionen von Dr. Frieder Herb (ehemals ZSW, heute Daimler) und Dr. Konstantin Jonas (ehemals Fraunhofer IVI, heute Volkswagen) vorgestellt. Die dadurch gewonnenen Anregungen konnten noch in das Projekt einfließen. Weitere Erkenntnisse hinsichtlich einer Lebensdauerabschätzung von Brennstoffzellen durch Dritte sind nicht bekannt.

Hinsichtlich der Arbeiten des Fraunhofer ISE ist festzustellen, dass keine vergleichbaren, ausführlichen Messkampagnen publiziert wurden.

8

Veröffentlichung der Ergebnisse

- drei Vorträge im Rahmen der Industrie-Workshops
- Poster
 - 5th Conference on Fundamentals and Developments of Fuel Cells
 - In Karlsruhe 16.04 - 18.04.2013
 - Titel: Influence of load profile on PEM fuel cell degradation
- Approaches and Methodology on Accelerated Stress Tests in Fuel Cells, First International Workshop on Durability and Degradation Issues in PEM Electrolysis Cells and its Components, Freiburg, 12./13. März 2013
- Analyzing the temporal development of the CCL properties during Accelerated Stress Tests, Fuel Cell Symposium auf der 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Vancouver, 3. Juni 2014
- eine wissenschaftliche Publikation ist in Arbeit