

*Verbundvorhaben SoHMuSDaSS: State-of-Health-Modellierung und Simulation, sowie Diagnose an Brennstoffzellen, -stapeln und Systemen;
Teilprojekt: Alterungseffekte an automobilnahen Einzelzellen und Kurzstacks*

Förderkennzeichen: 03ET6057C

Abschlussbericht

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Bewilligungszeitraum: 01.08.2015 – 31.12.2018
Berichtsautoren: Matthias Messerschmidt; Dr. Joachim Scholta
Projektpartner: Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme FHG ISE
Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH ZBT
Bosch Engineering GmbH

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Ulm, 27. September 2019

Inhalt

| | |
|---|----|
| 1. Aufgabenstellung-Voraussetzungen-Planung..... | 3 |
| 1.1. Aufgabenstellung | 3 |
| 1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde..... | 3 |
| 1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens..... | 4 |
| 1.4. Wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde | 5 |
| 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen | 8 |
| 2. Eingehende Darstellung – Arbeiten im Projekt und erzielte Ergebnisse..... | 9 |
| 2.1. Künstliche Alterung | 10 |
| 2.2. Vortests mit dem 6-Zellen Stack (#0983)..... | 22 |
| Vorarbeiten: Konstruktion | 23 |
| Vorarbeiten: Lastprofil..... | 26 |
| Vorarbeiten: 6-Zellen Stack-Test (Betriebsparameter; GDL-Orientierung; SMP-Test)..... | 28 |
| 2.3. Langzeitversuche: 5-Zellen Stack-Tests | 33 |
| Spannungsdegradation..... | 33 |
| Stromdichteverteilungen | 38 |
| Zyklische Voltammetrie (CV) | 47 |
| H ₂ -Crossover | 49 |
| Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) Messung..... | 52 |
| Postmortem Untersuchungen der Softgoods – Wasser Sprühversuche | 57 |
| Beschädigung der Stromdichtemessplatte (SMP) bei Stack #1063 | 60 |
| 2.4. Konditionierungseffekte..... | 62 |
| 2.5. Modellierung..... | 64 |
| Basisfall | 65 |
| Variation alterungsrelevanter Parameter | 68 |
| Berechnungen mit dem Cathode Particle Model | 71 |
| 2.6. Verwendung der Zuwendungen – Gegenüberstellung der erzielten Ergebnisse mit den vorgegebenen Zielen..... | 74 |
| 2.7. Zahlenmäßiger Nachweis..... | 75 |
| 2.8. Koordination, Berichterstellung, Ergebnistransfer | 75 |
| 2.9. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit..... | 76 |
| 2.10. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse | 76 |
| 2.11. Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen..... | 77 |
| 2.12. Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse..... | 77 |
| Abbildungsverzeichnis | 81 |
| Tabellenverzeichnis | 83 |

1. Aufgabenstellung-Voraussetzungen-Planung

1.1. Aufgabenstellung

Mit der Markteinführung von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMBZ) wird ein genaueres Verständnis ihres Alterungsverhaltens immer wichtiger. Für die Anwendung ist hier insbesondere die zeitliche Veränderung des Leistungsverhaltens der PEMBZ relevant. Für den PEMBZ Entwickler stellt sich die Frage, wodurch die Änderung des Leistungsverhaltens hervorgerufen wird und wie durch günstige Betriebsführung die Lebens- und damit die Nutzungsdauer der PEMBZ verlängert werden kann. Dabei ergibt sich das Alterungsverhalten einer PEMBZ als Wechselwirkung sehr komplexer physikalischer Mechanismen, die für eine Untersuchung in ihrer vollen Komplexität nur sehr schwer zugänglich sind. Weshalb die Anwendung geeigneter Diagnosemethoden sehr wichtig ist. Die dominanten Mechanismen können bei der Alterung der PEMBZ je nach Anwendungsfall variieren. Deshalb wurden im Rahmen des Projektes SoHMUSDaSS von den drei beteiligten Instituten jeweils unterschiedliche Zelldesigns bei Verwendung derselben Gasdiffusionslagen (GDL) und Membran-Elektrode-Einheiten (MEA) untersucht. Am ISE wurde mit kleinen Laborzellen, am ZBT mit Kleinzellen mit 50 cm² und am ZSW mit automobilnahen Zellen mit 300 cm² gearbeitet.

Das Projekt gliederte sich thematisch in drei Schwerpunktsbereiche:

- Diagnose
- Konditionierung
- SoH-Modellierung

Die Schwerpunkte Diagnose und Konditionierung wurden parallel während der Stackmessungen durchgeführt, indem verschiedene Diagnosemethoden zum Einsatz kamen und ihre Eignung für die Beurteilung des Alterungsverhaltens untersucht wurde. Im täglichen Belastungsprofil waren Konditionierungsphasen eingebaut, deren Auswirkungen auf das Leistungsverhalten der PEMBZ mit den Diagnosemethoden detektiert werden konnten. Die Modellierung und Simulation wurde für die Auslegung der Stacks zum Erreichen des MS1 eingesetzt. Als SoH-Modellierung kam sie durch die Variation alterungsrelevanter Parameter, deren Werte aus den Ergebnissen der Diagnosemethoden der Stackmessungen und den ex-situ Untersuchungen stammten, zum Einsatz. Die Ergebnisse dieser Modellierungen und Simulationen wurden anschließend mit den Ergebnissen der Diagnosemethoden während des Stackbetriebes verglichen.

Die Ziele des ZSW innerhalb des Projektes waren damit, Alterungsversuche mit Kurzstacks eines automobilnahen 300 cm² Designs durchzuführen und dabei Diagnoseverfahren zu entwickeln, anzuwenden und weiterzuentwickeln, die relevante Aussagen bezüglich des Alterungsverhaltens und –zustandes dieser Stacks liefern können. Außerdem sollten in das für die Alterung gewählte Belastungsprofil Konditionierungsphasen eingebaut werden, deren Auswirkungen mit den angewendeten Diagnosemethoden gemessen und beurteilt werden konnten. Parallel dazu sollten SoH-Modellierungen und Simulationen durchgeführt und mit den Experimenten verglichen werden.

1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Am ZSW ist das Wissen und die Erfahrung für die Konstruktion, den Bau und den Betrieb von PEMBZ über Jahrzehnte vorhanden. Insbesondere besitzt das ZSW ein eigenes automobilnahes 300 cm² Design, das für das Projekt nach Anpassungen verwendet werden konnte. Außerdem sind am ZSW Teststände und die benötigte Gasinfrastruktur vorhanden, um 300 cm² Stacks in höheren Strombereichen betreiben zu können.

Das ZSW ist zu einem großen Teil drittmittelfinanziert, deshalb konnte das ZSW die Finanzierung der im Rahmen des Projektes durchgeführten Arbeiten nicht aus eigenen Mitteln aufbringen und war

für die Erreichung der Projektziele auf die im Rahmen des Projektes gewährte Zuwendung angewiesen.

Das Projekt wurde in enger Zusammenarbeit mit anderen renommierten Brennstoffzellenforschungsinstituten und einem bedeutenden Industriepartner unter Beteiligung von weiteren assoziierten Industriepartnern ausgeführt. Es wurden Workshops unter starker Beteiligung von weiteren Industrieunternehmen durchgeführt. Deshalb kann das Projekt SoHMuSDaSS als gelungenes Beispiel für die Zusammenarbeit und den Wissenstransfer zwischen Forschungsinstituten und der Industrie angesehen werden.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Ursprünglich sollte das Projekt im zweiten Quartal 2015 starten. Es startete im dritten Quartal 2015. Der ursprüngliche Arbeits- und Zeitplan ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Projektpartner ISE, ZBT und ZSW sollten in allen drei Schwerpunktsbereichen arbeiten, der Projektpartner Bosch nur im Bereich SoH-Modellierung. Um die für die Kalibrierung der Bosch SoH-Modelle notwendigen Messwerte zu erhalten, war es geplant, während der Versuche am ZBT und ZSW die von Bosch benötigten Messdaten mit einem parallel mitlaufenden Bosch Steuergerät aufzuzeichnen.

Das Projekt wurde bis Ende 2018 kostenneutral verlängert.

Bei den Arbeiten des ZSW konnten die drei angegebenen Meilensteine erreicht werden, wenn auch mit Zeitverzögerungen, welche unplanbaren Ereignissen wie Lieferschwierigkeiten, Personalwechsel sowie Geräteausfällen geschuldet waren. Der Meilenstein MS1: „Aufbau/Umrüstung des Teststandes, Bereitstellung der Teststacks“ verzögerte sich am deutlichsten von Anfang 2016 auf das vierte Quartal 2016 aufgrund von Verzögerungen bei der Beschaffung der Stromdichtemessplatine (SMP) und der MEA, sowie bei den konstruktiven Änderungen am Stack und der Fertigung der Bipolarplatten. Weiterhin nahm die Anpassung des Teststandes für die Messungen mit der SMP mehr Zeit als ursprünglich geplant in Anspruch. Die weiteren Meilensteine verzögerten sich entsprechend um ca. ein halbes bis ein dreiviertel Jahr. MS2: „Erste Reproduzierbare Ergebnisse; Konditionierung definiert; Modelle ausgearbeitet und konvergieren“ wurde im zweiten bis dritten Quartal 2017 erreicht. MS3: „Alterungstests abgeschlossen; Auswertung; Modelle validiert“ wurde im dritten und vierten Quartal 2018 erreicht. Durch die beschriebenen anfänglichen Verzögerungen war die kostenneutrale Verlängerung damit für die Erreichung der Projektziele notwendig, aber auch auszeichnend.

Im Rahmen der ZSW-Teilprojekt-Aktivitäten wurden Untersuchungen zum Betriebs- und Degradationsverhalten von automobilnahen 5-Zell BZ-Stacks durchgeführt. Einen weiteren Schwerpunkt bildeten ex-situ Untersuchungen zur künstlichen GDL-Alterung. Die aus den künstlichen Alterungsuntersuchungen und den 5-Zell Stack Tests gewonnenen Ergebnisse wurden für alterungsrelevante CFD (Computational Fluid Dynamics) Rechnungen genutzt und deren Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Im chronologischen Ablauf gliederte sich das Projekt in konstruktive Arbeiten an dem automobilnahen Stack Design, parallel dazu erste Vorversuche zur künstlichen Alterung mit am ZSW verwendeten Referenz-GDLs. Daran anschließend wurden künstliche Alterungsversuche mit den im Projekt verwendeten GDLs durchgeführt nachdem diese und die MEAs von den Projektpartnern festgelegt worden sind. Nach der Anpassung des Teststandes für die Messungen mit der Stromdichtemessplatine (SMP) wurde zunächst ein erster Vortest mit einem 6-Zellen Stack durchgeführt, um die Diagnosemethoden zu testen, sowie um die Betriebsbedingungen und die Ausrichtung der GDL festzulegen. Anschließend wurden mehrere Langzeitversuche mit zum Teil mehr als 2.000 Betriebsstunden mit 5-Zellen Stacks durchgeführt. Parallel zu den experimentellen Untersuchungen mit den 5-Zellen Stacks erfolgte die Modellierung mit CFD (Computational Fluid Dynamics). Hierzu wurde die kommerzielle Software Fluent™ verwendet. Die Schnittstelle zwischen den Experimenten und

den CFD-Simulationen stellte die Simulation mit alterungsrelevanten Parametern aus den Experimenten wie der aus den CV-Messungen bestimmten Reduktion der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) oder des GDL-Kontaktwinkels für Wasser dar. Außerdem wurden die berechneten und gemessenen Stromdichteverteilungen verglichen. Bei den beiden letzten 5-Zellen Stack Versuchen wurden die Daten mit einem Bosch Steuergerät für die Arbeiten des Projektpartners Bosch mitgeschrieben.

Die Projektziele konnten innerhalb der kostenneutralen Verlängerung des Projekts erreicht werden.

| Schwerpunkt | Partner | 2015 | | | | | | | | | | | | 2016 | | | | | | | | | | | | 2017 | | | | | | | | | | | | 2018 | | | | | |
|-----------------------|---------|------------------------------|---|---|----|----|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|---|---|---|---|---|---|------|---|---|----|----|----|---|---|---|---|---|---|------|--|--|--|--|--|
| | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | | | |
| 1 Konditionierung | ISE | Vorbereitung der Experimente | | | | | | | | | | | | Konditionierung von Laboreinzelzellen und Systemen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | ZBT | | | | | | | | | | | | | Konditionierung von portablen Einzelzellen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | ZSW | | | | | | | | | | | | | Konditionierung von automobilen Einzelzellen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 Diagnose | ISE | Vorbereitung der Experimente | | | | | | | | | | | | Alterungsexperimente an Laboreinzelzellen und Systemen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | ZBT | | | | | | | | | | | | | Alterungsexperimente an portablen Einzelzellen und Kurzstacks | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | ZSW | | | | | | | | | | | | | Alterungsexperimente an automobilen Einzelzellen und Kurzstacks | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 SoH-Modellierung | ISE | | | | | | | | | | | | | ereignisbasierte SoH-Modellierung an Laboreinzelzellen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | ZBT | | | | | | | | | | | | | ortsaufgelöste SoH- und Strömungsmodellierung an portablen Brennstoffzellen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | ZSW | | | | | | | | | | | | | ortsaufgelöste SoH-Modellierung an automobilen Brennstoffzellen mit Fluent | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | BEG | | | | | | | | | | | | | Modellimplementierung in Steuergerät | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Im Projektverlauf sind drei Meilensteine vorgesehen:

- MS1 / Januar 2016: Alle Teststände und Testvorrichtungen wurden aufgebaut und die Inbetriebnahme ist erfolgt. Alle Testobjekte (Labor-Einzelzellen, portable Einzelzellen, automobilen Einzelzellen, Kurzstacks und Brennstoffzellen-Systeme) liegen vor und sind einsatzbereit.
- MS2 / Januar 2017: Es liegen erste, reproduzierbare Ergebnisse aus den Alterungstests zu Labor-Einzelzellen, portablen Einzelzellen, automobilen Einzelzellen, Kurzstacks und Systemen vor. Die Konditionierung von Zellen, Stacks und Systemen ist definiert. Die Modelle wurden ausgearbeitet und konvergieren.
- MS3 / Januar 2018: Die Alterungstests sowie die Experimente zur Konditionierung wurden weitgehend abgeschlossen und die Ergebnisse werden bis Projektende ausgewertet. Die SoH-Modelle wurden weitestgehend validiert. Einzelne Experimente werden zur weitergehenden Modellvalidierung fortgeführt.

Abbildung 1: Arbeits- und Zeitplan für das Projekt SoHMUSDaSS zu Projektstart

1.4. Wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Das ZSW besitzt jahrelange Expertise bei der Auslegung, dem Bau und dem Betrieb von PEMBZ Stacks in verschiedenen Leistungsklassen. Insbesondere ist am ZSW auch ein eigenes automobilnahes 300 cm² Design vorhanden, mit dem im Projekt SoHMUSDaSS der obere Leistungsbereich abgedeckt werden konnte. Außerdem war das ZSW an Untersuchungen zum Alterungsverhalten von PEMBZ in verschiedenen Projekten beteiligt, in welchen meist kleinere oder stationäre Zelldesigns verwendet wurden und der Schwerpunkt nicht, wie bei SoHMUSDaSS, auf der Diagnose, Konditionierung und Modellierung lag, sondern z.B. Fragestellungen wie der Einfluss der Betriebsbedingungen oder von Schadgasen untersucht wurden. Außerdem war das ZSW auch an Projekten, die der standardisierten Festlegung von Betriebsbedingungen dienen, beteiligt.

Einige Projekte, die am ZSW bearbeitet wurden und als Voraussetzungen für SoHMUSDaSS relevant waren sind:

- Untersuchungen an PAFC-Systemen unter Einschluß von Lebensdauerbetrachtungen des Kathoden-Elektroden-GDL-Verbunds Rahmen des Projekts "Testbetrieb einer 2 kW-Modell-PAFC mit Erfassung BHKW-relevanter Betriebszustände", Stiftung Engergieforschung Baden-Württemberg, Laufzeit 01.05.1993 bis 31.12.1994, Förderkennzeichen A 043 92)

- Untersuchungen an PEMFC-Systemen unter Einschluß von Degradationsuntersuchungen im Rahmen des Projekts "Entwicklung und Bau eines hochdynamischen leistungselektronischen Prüfstands für PEM-Brennstoffzellen", Stiftung Engergieforschung Baden-Württemberg, Laufzeit 01.04.2002 - 31.03.2004, Förderkennzeichen FKZ A 16602 b)
- Projekt "Erneuerbare Energien: Langlebige PEMFC als Voraussetzung für eine Wasserstoffenergiewirtschaft" Laufzeit: 1.10.2000 bis 30.9.2003, BMBF FKZ: 01SF0048
- Visualisierung von BZ mit schwerpunktmäßiger Betrachtung des Wasserhaushalts (RuN-PEM, Laufzeit 01.07.2007 bis 31.12.2010, Förderkennzeichen 03SF0324A)
- Untersuchungen zur natürlichen und künstlichen Alterung von GDL im Rahmen des Projekts DECODE, (Understanding of Degradation Mechanisms to Improve Components and Design of PEFC, Laufzeit 01.01.08 bis 31.12.2010, Agreement No. 213295)
- Entwicklung von NT-PEMFC-Stacks für Druckbetrieb (Stiftung Engergieforschung, Laufzeit 01.07.2008 - 31.12.2009, Förderkennzeichen A 263 07)
- Entwicklung von Lebensdauerprognosemodellen von Brennstoffzellen in realen Anwendungen (LDP); Laufzeit: 01.01.2011 bis 30.04.2014; BMWi FKZ: 03ET2007D
- Stacktest (Propose and validate harmonized, and industrially relevant test procedures for PEFC stacks; 01.09.2012 – 31.08.2015; Agreement No.: 303445)
- Auto-Stack CORE; 01.05.2013 – 31.07.2017; FCH JU Grant Agreement number: 325335

Für die Durchführung des Projektes SoHMuSDaSS konnte am ZSW damit auf einer breiten Basis aufgebaut werden.

Die folgenden wissenschaftlichen Veröffentlichungen sind für die im Vorhaben durchgeführten Arbeiten relevant:

Alterungsuntersuchungen:

- Felix N. Büchi, Minoru Inaba, Thomas J. Schmidt. Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability. Springer Science+Business Media, LLC 2009.
- DOE Cell Component Accelerated Stress Test Protocols for PEM Fuel Cells, 2007.
- D. Seo, J. Lee, S. Park, J. Rhee, S. W. Choi, Y.-G. Shul. Investigation of MEA degradation in PEM fuel cell by on/off cyclic operation under different humid conditions. International Journal of Hydrogen Energy, 36: 1828 – 1836, 2011.
- M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel, M.-C. Pera. Oxygen starvation analysis during air feeding faults in PEMFC. International Journal of Hydrogen Energy, 35: 12295 – 12307, 2010.
- L. Jörissen, W. Lehnert, J. Garche, W. Tillmetz, Lifetime of PEMFCs, Materials Science Forum, Vols. 539-543, pp 1303-1308, 2007
- S. Kundu, M. Fowler, L. C. Simon, R. Abouatallah. Reversible and irreversible degradation in fuel cells during Open Circuit Voltage durability testing. Journal of Power Sources, 182: 254–258, 2008.
- Liu et al. „A polymer electrolyte fuel cell life test using accelerating degradation technique“, international journal of hydrogen energy (2013)
- K. Panha, M. Fowler, X.-Z. Yuan, H. Wang. Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells. Applied Energy, In Press, Corrected Proof, 2011.
- J. Scholta, W. Lehnert, M. Grünerbel, L. Jörissen, Untersuchungen der Degradation von PEMFC Riesaer Brennstoffzellenworkshop, "Neueste Entwicklungen in der Brennstoffzellentechnologie", 24. Januar 2006
- Sugawara et al. „Performance decay of proton-exchange membrane fuel cells under open circuit conditions induced by membrane decomposition“, Journal of Power Sources 187 (2009) 324–331
- S. Vengatesan, M. W. Fowler, X.-Z. Yuan, H. Wang. Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling. Journal of Power Sources 196: 5045–5052, 2011.

- Xu et al. „Investigation of Platinum Oxidation in PEM Fuel Cells at Various Relative Humidities“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (1) B1-B5 (2007)
- Yuyan Shao et al; Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 558–566
- Zhang et al. „Recoverable Performance Loss due to Membrane Chemical Degradation in PEM Fuel Cells“, *ECS Transactions*, 41 (1) 1471-1485 (2011)
- J. Scholta, J. Pawlik, N. Chmielewski, L. Jörissen, Longevity test results for reformat polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, *J. Power Sources* 196 (12), 5264-5271 (2011)
- S. Enz, T. A. Dao, M. Messerschmidt, J. Scholta, Investigation of degradation effects in polymer electrolyte fuel cells under automotive-related operating conditions, *J. Power Sources* 274 (15), 521-535 (2015)

Diagnose:

- M.F. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert, Diffusion media materials and characterization, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, chap. 42, 517-537, 2003
- J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 1735-1746, 2008.

Modellierung und Prognose:

- Dietmar Gerteisen, Timothy Heilmann, Christoph Ziegler, Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, Volume 187, Issue 1, 1 February 2009, Pages 165-181
- Jouin et al. „Prognosis of PEM fuel cell in a particle filtering framework“, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014), 481-94
- Jouin et al. „Prognostics and Health Management of PEMFC - State of the art and remaining challenges“, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), 15307-17
- A. Kulikovskiy: A Physically–Based Analytical Polarization Curve of a PEM Fuel Cell (10.1149/2.028403jes *J. Electrochem. Soc.* 2014 volume 161, issue 3)
- James Larminie, Andrew Dicks: *Fuel Cell Systems Explained (Second Edition)* ISBN-13: 978-0470848579
- Sönke Gößling, Daniel Herfert: Entwicklung von modellbasierten und intelligenten Zustandsklassifikatoren zur sensoreduzierten Führung von Brennstoffzellenstacks; GFAI, 1.10.2009 - 29.02.2012 (16160 BG)
- Springer, T.E., Zawodzinski, T.A., Gottesfeld, S.: Polymer electrolyte fuel cell model - *Journal of the Electrochemical Society* Volume 138, Issue 8, August 1991, Pages 2334-2342
- Hao Wu, Xianguo Li, Peter Berg, On the modeling of water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, Volume 54, Issue 27, 30 November 2009, Pages 6913-6927

Untersuchungen zu PEMFC-Wasserhaushalt und Stackentwicklung:

- N. Akhtar, A. Qureshi, J. Scholta, C. Hartnig, M. Messerschmidt, W. Lehnert, Investigation of water droplet kinetics and optimization of channel geometry for PEM fuel cell cathodes, 2009 *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (7), pp. 3104-3111
- J. Pawlik, N. Chmielewski, J. Scholta, W. Lehnert, Analysis and optimization of the cell design of a PEMFC-stack, *ECS Trans.* 17 (1), 305 (2009)
- J. Scholta, N. Berg, P. Wilde, L. Jörissen, J. Garche, Development and performance of a 10 kW PEMFC stack, 2004 *Journal of Power Sources* 127 (1-2), pp. 206-212 24

- J. Scholta, F. Häussler, W. Zhang, L. Küppers, L. Jörissen, W. Lehnert, Development of a stack having an optimized flow field structure with low cross transport effects 2006 Journal of Power Sources 155 (1), pp. 60-65 9
- J. Scholta, G. Escher, W. Zhang, L. Küppers, L. Jörissen, W. Lehnert, Investigation on the influence of channel geometries on PEMFC performance. 2006 Journal of Power Sources 155, pp 66–71

1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Teilvorhaben des ZSWs wurde in enger Abstimmung mit den Projektpartnern

- Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg
- Zentrum für Brennstoffzellen-Technik ZBT, Duisburg
- Bosch Engineering GmbH, Abstatt

durchgeführt.

Projektbegleitend waren außerdem die folgenden Unternehmen mit unterschiedlich starker Beteiligung während der Projektlaufzeit und fallweiser Teilnahme an den Projekttreffen am Projekt beteiligt:

- Audi AG / VW AG
- Daimler AG
- ElringKlinger AG
- Greenerity GmbH
- Proton Motor Fuel Cell GmbH

Während des Vorhabens wurden zwei Industrieworkshops mit zahlreichen Unternehmensvertretern veranstaltet. Hierbei wurden die Projektergebnisse vorgestellt und diskutiert. Die große Anzahl an Teilnehmern aus Industrieunternehmen und die regen Diskussionen während der Workshops zeigten, dass die Untersuchung von Alterungsphänomenen in PEMBZ, die Entwicklung von dafür geeigneten Diagnosemethoden und die mit dem Experiment vergleichende Modellierung momentan bei der Industrie auf starkes Interesse stößt.

2. Eingehende Darstellung – Arbeiten im Projekt und erzielte Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Arbeiten und die erzielten Ergebnisse des Projektes detailliert vorgestellt. Zunächst wird auf die Arbeiten zur künstlichen Alterung eingegangen, dann auf die experimentellen Ergebnisse der Kurzstackversuche mit besonderem Schwerpunkt auf den Diagnoseverfahren. Anschließend werden die Überlegungen und Ergebnisse zur Konditionierung vorgestellt. Darauf folgt die Vorstellung der Arbeiten zur Modellierung und Simulation. Schließlich wird in relativ kurzen Kapiteln noch auf die Positionen des zahlenmäßigen Nachweises, die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten, den voraussichtlichen Nutzen und die Verwertbarkeit, den während des Vorhabens bekannt gewordenen projektrelevanten Fortschritt bei anderen Stellen und erfolgte oder geplante Veröffentlichungen eingegangen.

Bei der künstlichen GDL (Gas Diffusion Layer) -Alterung wurden jeweils zwei Proben der im Projekt verwendeten GDL mit MPL (Micro Porous Layer) und alle ihre Vorstufen (PTFE beschichtet; unbeschichtet) für jeweils drei Alterungszeiten (4, 8, 12 h) in H_2O_2 -Lösung gealtert.

Hauptsächlich wurden Stackversuche mit dem 300 cm^2 Design durchgeführt. Hier lag das Hauptaugenmerk auf der Diagnose. Das wichtigste Diagnose-Werkzeug, das im Projekt eingesetzt wurde, war die Stromdichtemessplatte (SMP). Die SMP besteht aus 300 je 1 cm^2 großen Segmenten zur Messung des elektrischen Stroms und überlagert aus 150 je 2 cm^2 großen Segmenten zur Messung der Temperatur, die gleichmäßig über die aktive Zellfläche verteilt sind. Die SMP wurde in den Shortstacks immer zwischen der Zelle 1 und Zelle 2 eingebaut. Die Daten der SMP wurden während der Versuche kontinuierlich aufgezeichnet. Die SMP lieferte damit ständig eine 2-D Messung der Stromdichte- und der Temperaturverteilung. Außerdem wurde die Stromdichtemessplatte auch zur Ermittlung der Verteilung des Hochfrequenzwiderstandes (HFR), der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) und des H_2 -Crossovers während der jeweiligen Charakterisierungsintervalle (ca. alle 500 Betriebsstunden) verwendet. Während des Charakterisierungsintervalls wurde der Stack nicht mit dem Tageslastprofil betrieben. Ein vollständiges Charakterisierungsintervall dauerte bis zu 2,5 Tage.

Im Einzelnen wurden folgende Diagnosemethoden während der Stackmessungen verwendet:

- Automatisierte Aufnahme der charakteristischen U-i-Kennlinie ca. alle 100 h
- Stromdichte- und Temperaturverteilungsmessung kontinuierlich während dem laufenden Stackbetrieb
- Zyklische Voltammetrie (CV) Messung; daraus kann die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) ermittelt werden; mit SMP orts aufgelöst möglich; ca. alle 500 h während des Charakterisierungsintervalls außerhalb des laufenden Stackbetriebs
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS); daraus kann der Hochfrequenzwiderstand (HFR) ermittelt werden; mit SMP orts aufgelöst möglich; ca. alle 500 h während des Charakterisierungsintervalls außerhalb des laufenden Stackbetriebs
- H_2 -Crossover; mit SMP orts aufgelöst möglich; ca. alle 500 h während des Charakterisierungsintervalls außerhalb des laufenden Stackbetriebs

Die U-i-Kennlinien ergeben sich als Summe aller Alterungsmechanismen und zeigen eine Tendenz der Alterung. Die SMP liefert zusätzlich noch eine Verteilung der Stromdichte zu verschiedenen Alterungszeiten und damit einen Geometriebezug, der bereits eine erste Zuordnung der Alterung zu bestimmten Mechanismen zulässt. Die CV-Messung liefert Aussagen über die Katalysatoralterung. Die EIS-Messung liefert Aussagen über die Membran- und Katalysatoralterung und die H_2 -Crossover-Messung liefert Aussagen über die Membranalterung. Mithilfe der SMP konnten bei der EIS, der CV und der H_2 -Crossover-Messung jeweils auch orts aufgelöst gemessen werden, bei den letzten beiden Methoden an den zwei der SMP benachbarten Zellen (die SMP befand sich immer zwischen Zelle 1 und 2). Durch diese orts aufgelösten Messungen konnten die relevanten Alterungsmechanismen weiter aufgeklärt werden.

Das Benetzungsverhalten der GDL-Substrate der einzelnen Zellen wurde post mortem mit Wasser Sprühversuchen qualitativ untersucht.

Bei zwei der getesteten Stacks wurden während der Messungen mit einem Bosch Steuergerät Daten für die Modellierung bei Bosch aufgezeichnet.

Die Konditionierung erfolgte während der Stackmessungen durch definierte Pausen im Tageslastprofil, bei denen das Ab- und Anfahren so gestaltet wurde, dass unerwünschte Alterungseffekte vermieden wurden. Die Konditionierung durch Pausen wurde gewählt, weil sie sich in einer Anwendung, ohne weiteren Aufwand realisieren lässt. Darüber hinaus entspricht der Betrieb mit Pausen auch einem alltagsnahen Belastungsprofil. Der positive Effekt der Konditionierung konnte mit der SMP nachgewiesen werden.

Viele Effekte, wie z.B. die Reaktandenverteilung in den einzelnen funktionellen Schichten, sind den analytischen Messungen nicht zugänglich. Hier kann die Simulation unter Berücksichtigung brennstoffzellenspezifischer physikalischer Modelle einen wertvollen Beitrag leisten. Am ZSW wurde hierfür die kommerzielle CFD (Computational Fluid Dynamics) Software Fluent verwendet. CFD Berechnungen haben den Vorteil, dass unter Berücksichtigung der realen Geometrie gerechnet werden kann. Das Verhalten einer PEMBZ ist immer von ihrer Geometrie abhängig. Die Wechselwirkung zwischen Experiment und Simulation besteht darin, dass zum einen für die Simulation alterungsrelevante Parameter aus den Ergebnissen der Experimente verwendet werden und zum anderen die Simulationsergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen abgeglichen werden.

Für die im Folgenden wiedergegebenen Ergebnisse wurden die in Tabelle 1 zusammengefassten Stacks verwendet. Die Stacks werden in Tabelle 1 mit den am ZSW vergebenen Nummern gekennzeichnet. In der Tabelle sind außerdem die verwendeten Diagnose-Methoden angegeben

Tabelle 1: Stackübersicht

| Stacknummer | Zellzahl | Betriebsstunden | Diagnose |
|-------------|----------|-----------------|--|
| #0983 | 6 | ca. 1000 | SMP; U-i; H ₂ -Crossover Verteilung |
| #1039 | 5 | ca. 2300 | SMP; U-i; CV; EIS-Verteilung; H ₂ -Crossover Verteilung |
| #1063 | 5 | ca. 2000 | (SMP); U-i; CV; EIS; H ₂ -Crossover Verteilung; Bosch Steuergerät |
| #1088 | 5 | ca. 1850 | SMP; U-i; CV; EIS; H ₂ -Crossover Verteilung; Bosch Steuergerät |

Bei den Stacks #1063 und #1088 wurden zur Auslegung des Bosch Steuergerätes (siehe Bericht des Projektpartners Bosch Engineering GmbH) ein Bosch Steuergerät zur Datenaufzeichnung während der Versuche verwendet. Die aufgezeichneten Daten wurden an Bosch übergeben.

Beim Stack #1063 fiel die Stromdichtemessplatine aus (siehe unten). Deshalb liegen für den Stack #1063 keine SMP Ergebnisse vor. Außerdem wurde eine EIS Verteilung nur beim Stack #1039 gemessen.

2.1. Künstliche Alterung

Zu Beginn des Projekts wurde, während für die Stackmessungen noch Komponenten beschafft, Konstruktionen geändert und der Teststand angepasst werden musste, zunächst mit den künstlichen Alterungsexperimenten der GDL gestartet.

Aufbauend auf der am ZSW vorhandenen Alterungsapparatur aus dem Projekt LDP wurde auch im Projekt SoHMUSDaSS die künstliche Alterung von GDL mit Wasserstoffperoxid durchgeführt. H₂O₂

wird verwendet, weil es auch für Alterungsmechanismen im Betriebe einer PEMBZ relevant ist (J. Scholta, K. Seidenberger, F. Wilhelm, Gas Diffusion Layer (GDL) degradation in polymer electrolyte fuel cells, 2nd CARISMA International Conference on Progress in MEA Materials for Medium and High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells, La Grande Motte, 19.-22. Sept. 2010).

Die Alterung erfolgte im Flüssigalterungsreaktor (siehe Abbildung 2) in ca. 35 %-iger Wasserstoffperoxidlösung bei 90 °C mit definierten Einwirkungszeiten von 4, 8 und 12 Stunden. Der Flüssigalterungsreaktor wird während der Alterung kontinuierlich mit einem Stickstoffstrom durchflossen und das CO₂ im Stickstoffstrom gemessen. Damit die H₂O₂-Konzentration im Reaktor annähernd konstant bleibt, durchströmt das Abgas einen auf ca. 5 °C geregelten Kühler, in dem die Dämpfe weitestgehend kondensieren.

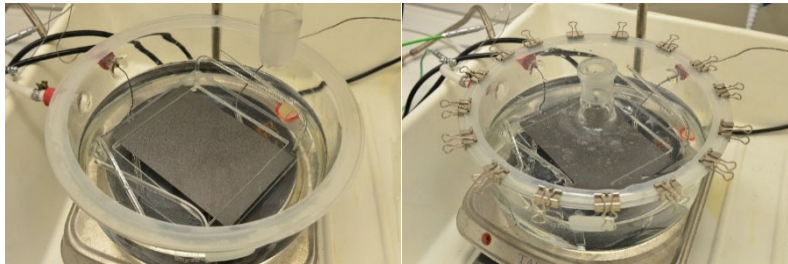


Abbildung 2: GDL im Alterungsreaktor (35 %-ige H₂O₂ Lösung; 90 °C; 4, 8, 12 Stunden)

Um die Alterungsapparatur wieder in Betrieb zu nehmen, wurden zunächst Vorversuche mit SGL 25 BC Material und dessen Vorstufen durchgeführt, das bereits im LDP Projekt verwendet wurde. Daran anschließend folgten die Versuche mit der SoHMuSDaSS Projekt GDL.

Diese Vorversuche wurden in Zusammenarbeit mit Gastwissenschaftlern der Uni Toronto durchgeführt, die die gealterten Materialien dann außerhalb des Projektes in Kanada mit bildgebenden Verfahren (Synchrotron) in Einzelzellen eingebaut weiter untersuchten. Für das Projekt ergab sich daraus ein definierter Stand der Alterungsapparatur, an den anschließend mit Verbesserungen angeknüpft werden konnte.

Während der Versuche wurde festgestellt, dass es günstiger ist, statt des ursprünglich verwendeten GDL-Formates von 14 cm x 14 cm ein GDL-Format von 10 cm x 14 cm zu verwenden, so dass Gasblasen, die sich auf der Unterseite der GDL ansammeln, besser abtransportiert werden können und nicht am Glasrahmen zurückgehalten werden.

Bei der SGL 25-er Serie stellt das Material SGL 25 AA das unbeschichtete Kohlenstofffaser-Substrat dar. Das Material SGL 25 BA ist das PTFE-beschichtete GDL-Substrat. Bei dem Material SGL 25 BC handelt es sich schließlich um die fertige GDL, bei der die Kohlestofffasern des Substrates mit PTFE beschichtet sind sowie einseitig eine MPL (Micro Porous Layer), hauptsächlich bestehend aus Kohlenstoffruß, aufgetragen ist. Die Seite mit der MPL ist im Betrieb der Reaktionsschicht zugewandt und ebenfalls mit PTFE beschichtet.

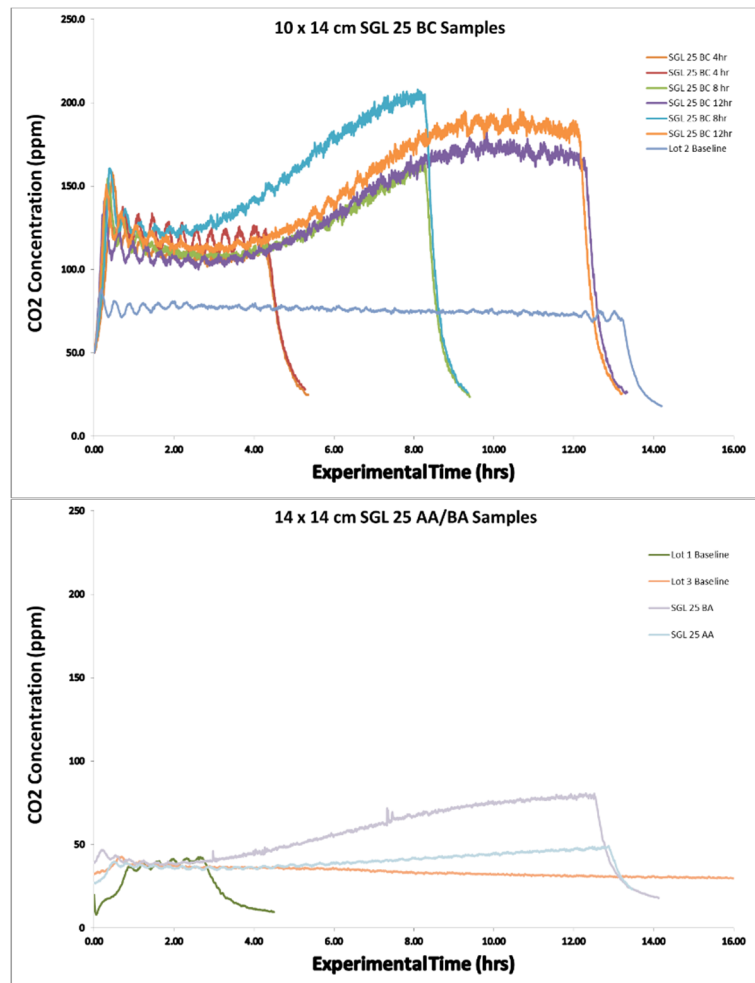


Abbildung 3: CO₂-Molanteil während der Alterung für SGL 25 BC bei 4, 8 und 12 h Alterungszeit (oben) bzw. von SGL 25 BA und 25 AA bei 12 h Alterungszeit (unten)

Abbildung 3 zeigt die Verläufe der CO₂-Molanteile, die in einem den Alterungsreaktor kontinuierlich durchströmenden Stickstoffstrom während der Alterungsexperimente gemessen wurden. Für SGL 25 BC wurden jeweils zwei Proben für je 4, 8 bzw. 12 Stunden gealtert. Bei den 4 und 12 Stunden Alterungsversuchen ergaben sich vergleichbare Verläufe bei beiden Proben. Bei den 8 Stunden Versuchen kam es zu Abweichungen. Proben mit derselben Alterungszeit zeigten vergleichbares Verhalten. Für SGL 25 BA und 25 AA wurde jeweils eine Probe für 12 Stunden gealtert. Es ist deutlich der Einfluss der PTFE-Beschichtung (AA zu BA) und der MPL (BA zu BC) zu erkennen. Mit der PTFE-Beschichtung steigt die CO₂-Freisetzung und dann nochmal sehr stark mit der MPL, was aufgrund der sehr starken Oberflächenvergrößerung und des Kohlenstoffrußes als Hauptbestandteil der MPL erwartet werden konnte. Bei der PTFE-Beschichtung hätte man aufgrund der Stabilität des PTFE zuerst eher eine geringere Oxidation erwartet. Allerdings steigt auch hier die Oberfläche und evtl. werden noch andere organische Verbindungen eingetragen, die oxidiert werden können, bzw. es liegen Effekte der CO₂-Löslichkeit vor.

Nach der Durchführung der Vorversuche wurde die Alterungsapparatur mit einer neuen geregelten Heizplatte mit glasummanteltem Thermoelement ausgerüstet. Bei der alten Anordnung befand sich ein edelstahlummanteltes Thermoelement direkt in der Wasserstoffperoxidlösung. Für die Aufnahme des Thermoelementes musste im Deckel des Alterungsreaktors ein Glasanschluss eingearbeitet werden. Außerdem wurde die Datenerfassung durch ein bedienerfreundlicheres auf LabView basierendes Betriebsprogramm ersetzt. Die Unterschiede zwischen beiden Aufbauten sind aus dem Vergleich von Abbildung 4 und Abbildung 5 zu erkennen.



Abbildung 4: Alter Aufbau für die künstliche GDL Alterung. Mitte: Glasreaktor mit Probe in 35 %-iger H_2O_2 -Lösung bei 90 °C und Glaskühler. Rechts: Kryothermostat bei 5 °C. Links: Temperaturregelung, CO_2 -Sensor und Volumenstrommessung. Rechts: Druckminderer für N_2 und Kühlthermostat.

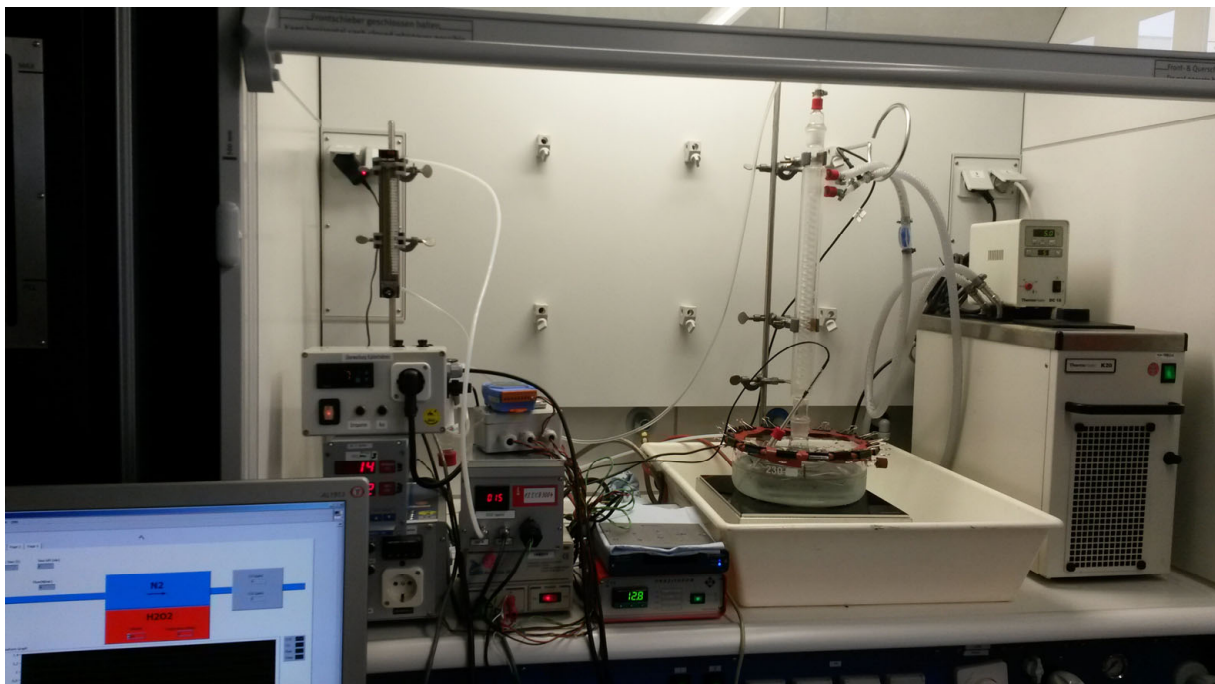


Abbildung 5: Neuer Aufbau für die künstliche GDL Alterung: Alterungsapparatur mit neuer Heizplatte, neuem Temperaturregler, neuem Betriebsprogramm und verändertem Alterungsgefäß mit glasummanteltem Temperatursensor.

Das neue Alterungsgefäß und die neue Heizplatte sind in Abbildung 6 dargestellt. Die Lage der GDL Probe im Alterungsgefäß zeigt Abbildung 7.

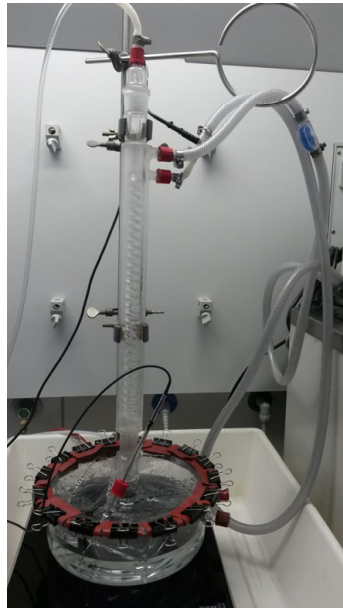


Abbildung 6: Alterungsgefäß auf neuer Heizplatte, mit glasummanteltem Thermoelement.

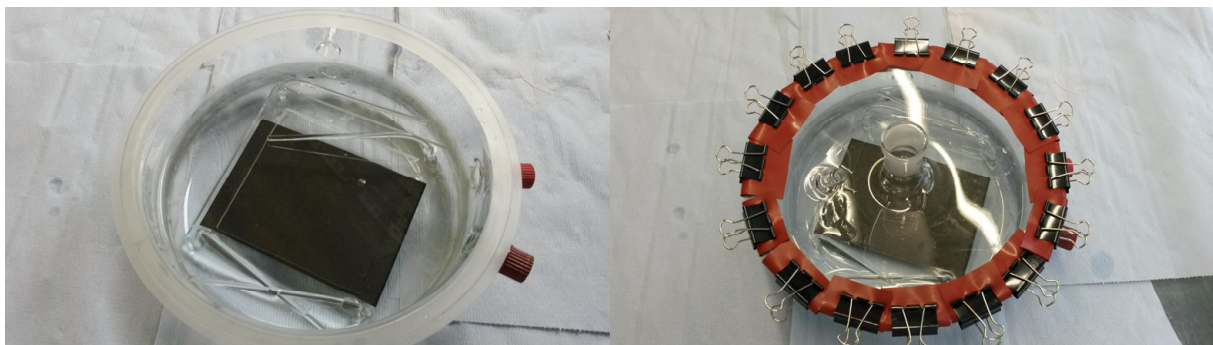


Abbildung 7: GDL Probe im Alterungsreaktor: links: geöffnet mit Dichtung; rechts: geschlossen

Mit den durchgeführten Änderungen wurden anschließend die GDL, die auch in den Kurzstacks verbaut waren und ihre Vorstufen gealtert. Im Folgenden wird die vollständige GDL als GDL mit MPL, das PTFE-beschichtete Substrat als „beschichtet“ und das unbeschichtete Substrat als „unbeschichtet“ bezeichnet.

Mit jedem der drei Materialien wurden für 4, 8 und 12 Stunden Alterungszeit jeweils 2 Proben gealtert (Messdurchlauf 1 und Messdurchlauf 2). Während der Alterung wurde die CO₂-Emission gemessen.

Abbildung 8, Abbildung 9 und Abbildung 10 zeigen die Verläufe der CO₂-Entwicklung während der Messungen. Es ist jeweils auch eine Referenzkennlinie angegeben, die ohne GDL-Probe gemessen wurde. Die CO₂-Emission ist proportional zur chemischen Kohlenstoffoxidation. Die CO₂-Entwicklung steigt die erste halbe Stunde der Messungen stark an. Diese Zeit wird benötigt, um die 90 °C Alterungstemperatur zu erreichen, danach wird die Alterungstemperatur durch die Regelung stabilisiert. Wie man erkennen kann, ist der Effekt bei der GDL mit MPL am stärksten. Die Verläufe der CO₂-Molanteile zeigen bei der GDL mit MPL nach anfänglich stärkerer Zunahme auch bei längeren Alterungszeiten immer noch eine, wenn auch schwächere Zunahme. Die Leermessung zeigt hingegen eine ständige Abnahme des CO₂ (siehe Abbildung 8). Einzelne kurzzeitige starke CO₂-Peaks ergeben sich durch CO₂-Blasen, die sich unter der GDL eine Zeit lang ansammeln und vergrößern

können und dann abrupt ausgetragen werden. Bei der beschichteten GDL (Abbildung 9) kann man noch eine CO₂-Entwicklung etwas über der Referenzmessung erkennen, allerdings bereits mit der fallenden Tendenz der Referenzmessung. Bei der unbeschichteten GDL (Abbildung 10) lässt sich praktisch keine CO₂-Entwicklung über dem Niveau der Referenzmessung mehr feststellen. Die Verläufe des ersten und zweiten Messdurchlaufes sind für alle Messungen vergleichbar.

Die stärkste CO₂-Entwicklung bekommt man also mit MPL. Die MPL besteht zum größten Teil aus Ruß und hat eine im Vergleich zum Substrat deutlich größere Oberfläche. Deshalb ergibt sich hier auch eine sehr viel stärkere chemische Kohlenstoffoxidation, die über die gesamte Alterungszeit zunimmt. Bei den Messungen mit den Projekt GDL ergab sich eine Abweichung zu der Tendenz aus den Vorversuchen (Abbildung 3), bei denen auch für die beschichtete GDL (25 BA) und sogar für unbeschichtete GDL (25 AA) noch eine relativ große und steigende CO₂-Entwicklung festgestellt werden konnte. Für unterschiedliche GDL Materialien können sich also unterschiedliche Tendenzen ergeben.

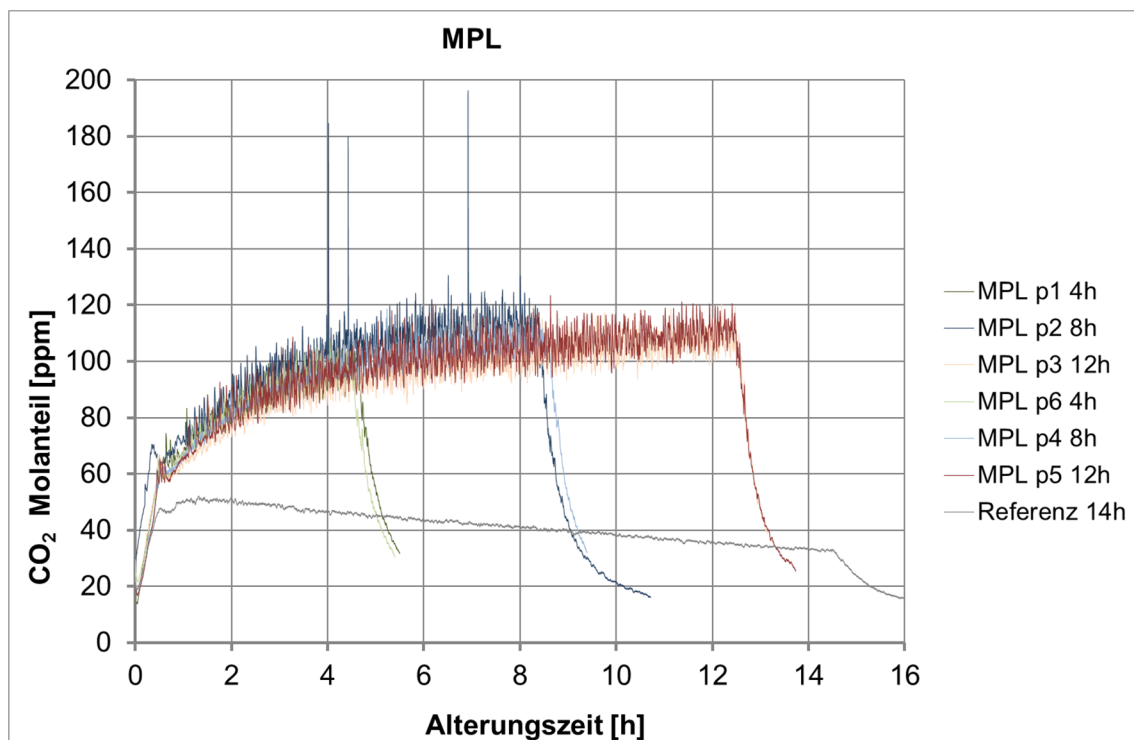


Abbildung 8: CO₂-Molanteile bei Alterung der GDL mit MPL für jeweils drei Alterungszeiten (4, 8, 12 h) und Leermessung.

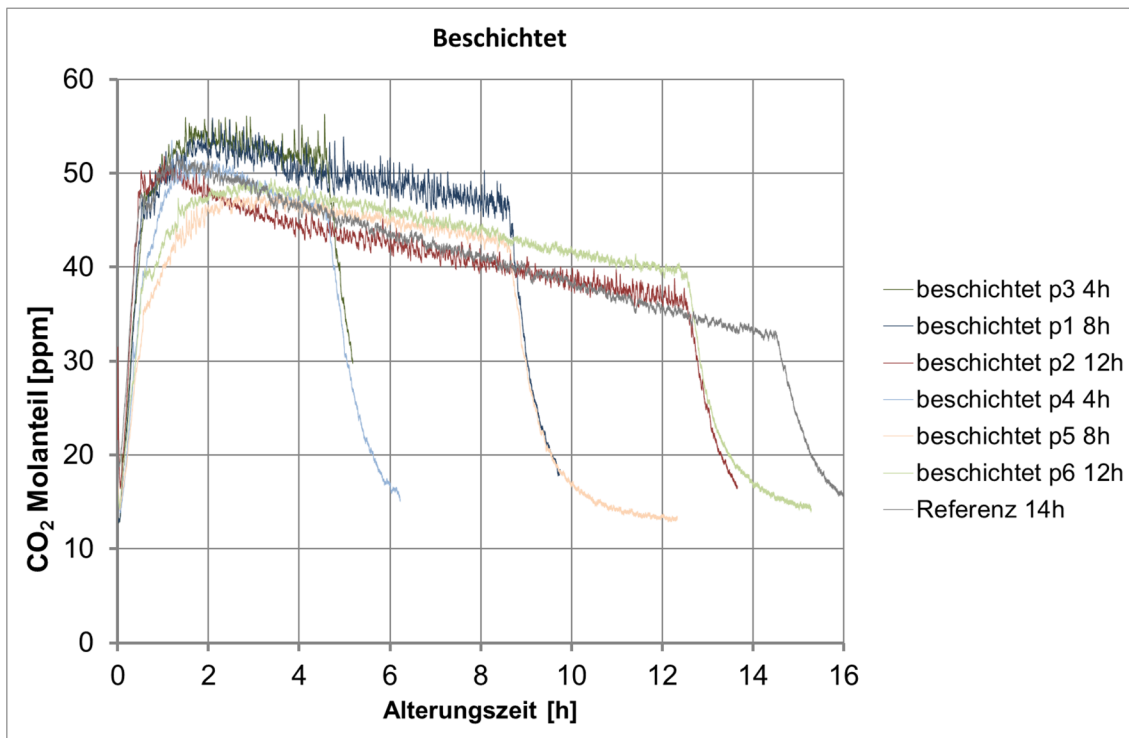


Abbildung 9: CO₂-Molanteile bei Alterung der beschichteten GDL für jeweils drei Alterungszeiten (4, 8, 12 h) und Leermessung.

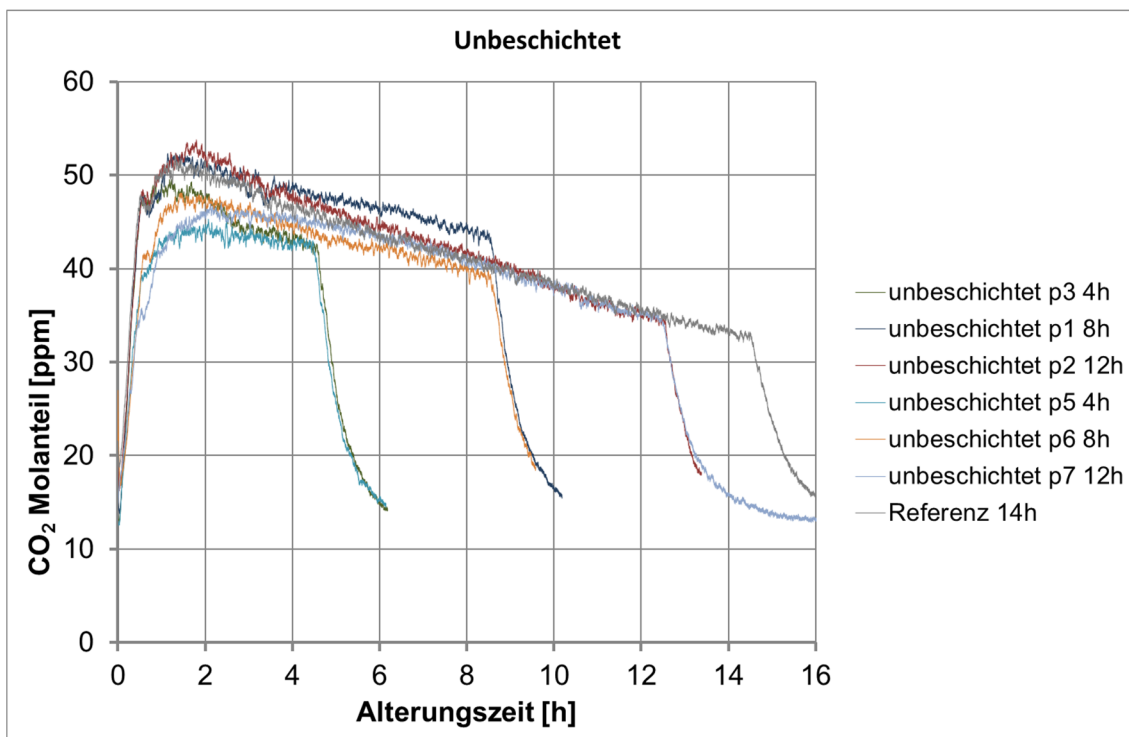


Abbildung 10: CO₂-Molanteile bei Alterung der unbeschichteten GDL für jeweils drei Alterungszeiten (4, 8, 12 h) und Leermessung.

Neben der CO₂ Messung während der Alterung wurden die Probe vor und/oder nach der Alterung mit folgenden Methoden untersucht:

- Lichtmikroskop vor und nach der Alterung
- Wiegen vor und nach der Alterung
- Bestimmung des Oberflächenkontaktwinkels (Goniometer)
- Bestimmung des inneren Kontaktwinkels (SEA)

Bei den Lichtmikroskop-Messungen wurde jeweils dieselbe Stelle der Probe vor und nach der Alterung betrachtet. Dabei konnten keine Unterschiede erkannt werden. Deshalb werden diese Ergebnisse hier nicht wiedergegeben.

Das Wiegen der Proben wurde mit dem Kohlenstoffverlust aus den CO₂-Messungen verglichen die Ergebnisse sind in Tabelle 2 für die GDL mit MPL wiedergegeben. Es zeigte sich ein mit der Alterungszeit zunehmender Gewichtsverlust, sowohl beim Wiegen der Proben als auch bei der Auswertung der CO₂-Messungen. Außerdem sind die ermittelten Gewichtsabnahmen für beide Proben mit derselben Alterungszeit vergleichbar. Es ergab sich aber eine Differenz zwischen den Gewichtsverlusten durch Wiegen und denen aus den CO₂-Messungen. Die Massenänderung aus der CO₂-Messung war deutlich größer als die durch Wiegen ermittelte. Das kann daran liegen, dass sich beim Wiegen, trotz definierter Trocknung, nach der Alterung noch Restwasser in den GDL-Poren befand und sich dadurch die Massendifferenz reduzierte.

Bei der beschichteten und unbeschichteten GDL liegen die Verläufe der CO₂-Messung nur wenig über der Referenzmessung. Beim Wiegen gab es auch keine eindeutige Tendenz. Es wurden manchmal für längere Alterungszeiten kleinere Gewichtsverluste ermittelt. Deshalb wurde die Ermittlung der Gewichtsänderung für diese Proben nicht als verwertbar angesehen.

Tabelle 2: Gewichtsreduktion bei der künstlichen Alterung der GDL mit MPL. Gewichtsverlust gewogene Werte; Kohlenstoffmasse aus CO₂-Molanteilsverläufen berechnete Werte.

| Probe | Alterungszeit | Gewichtsverlust gewogen | C-Masse aus CO ₂ Messung | Differenz |
|-------|---------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------|
| | h | mg | mg | mg |
| 1 | 4 | 3,19 | 5,06 | 1,87 |
| 2 | 8 | 8,07 | 13,51 | 5,44 |
| 3 | 12 | 14,43 | 20,49 | 6,06 |
| 6 | 4 | 3,28 | 4,85 | 1,57 |
| 4 | 8 | 7,99 | 12,95 | 4,96 |
| 5 | 12 | 13,79 | 21,63 | 7,84 |

Das Benetzungsverhalten der neuen und künstlich gealterten GDL-Proben wurde quantitativ mittels eines Goniometers (siehe Abbildung 11) untersucht. In Abbildung 12 bis Abbildung 17 sind die entsprechenden Oberflächenkontaktwinkel mit Wasser wiedergegeben. Es ergibt sich eine deutliche Abnahme des Kontaktwinkels mit zunehmender Alterungszeit. Der Effekt schwächt sich aber mit längeren Alterungszeiten ab. Aus dem Vergleich von Abbildung 12 und Abbildung 13 kann man erkennen, dass der Kontaktwinkel des ungealterten Materials auf der MPL-Seite größer ist als auf der Substratseite. Durch die Alterung erhält man aber auf der Substratseite eine größere Kontaktwinkelabnahme als auf der MPL-Seite. Bei der beschichteten GDL liefert die absolute Kontaktwinkelabnahme auf Seite 2 (Abbildung 15) einen der Substratseite der GDL mit MPL (Abbildung 12) vergleichbaren Wert, wobei die Kontaktwinkelabnahme auf der Seite 1 (Abbildung 14) geringer ist. Dies lässt vermuten, dass die Seite 1 diejenige Seite ist, auf die die MPL aufgebracht wurde. Aller-

dings ergibt sich bei der Alterung der beschichteten GDL auf Seite 2 ein anderer Verlauf der Kontaktwinkelabnahme als bei der GDL mit MPL. Letztere zeigt eine sich gleichmäßig abschwächende Kontaktwinkelabnahme über die Alterungszeit, bei ersterer kommt es in den ersten 8 Stunden zu einer starken Kontaktwinkelabnahme, die sich dann bei 12-stündiger Alterung nicht mehr stark ändert.

Die unbeschichtete GDL zeigt einen sehr starken Effekt der Alterung auf den Kontaktwinkel (Abbildung 16 und Abbildung 17). Hier kann bereits bei 8 Stunden Alterungszeit kein Kontaktwinkel mehr gemessen werden, weil der Wassertropfen in die GDL gesaugt wird. Da der Effekt bei der PTFE-beschichteten GDL geringer ist, wirkt die PTFE-Beschichtung wohl schützen gegen den Angriff durch H_2O_2 . Die starken Kontaktwinkelleffekte bei der beschichteten und unbeschichteten GDL, die jeweils keine MPL besitzen, ergeben sich trotz den sehr geringen CO_2 -Emissionen während der Alterungsversuche (Abbildung 9 und Abbildung 10).

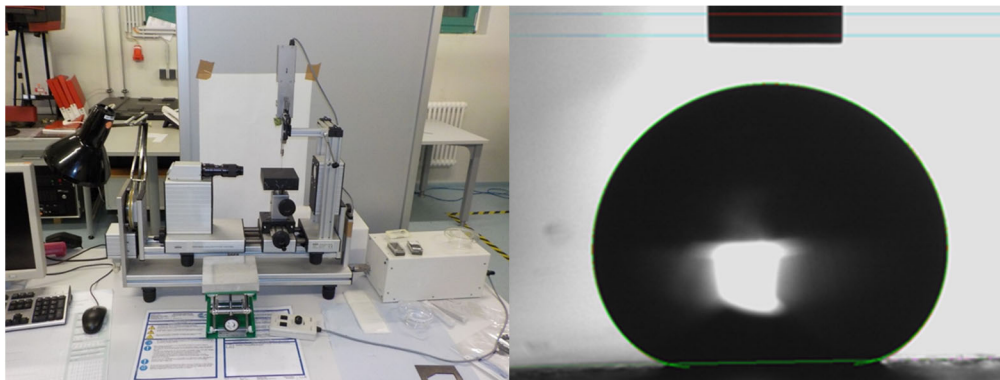


Abbildung 11: Goniometer zur Messung des Oberflächenkontaktwinkels mit Wasser; Tropfen auf Probe

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass es sich bei den GDL Materialien mit MPL und den Vorstufen: beschichtet/unbeschichtet um Material derselben Typen, nicht jedoch um Materialien derselben Chargen handelt, was auch gewisse Abweichungen erklären kann.

Aus den durchgeführten Messungen mit den Projekt GDL-Materialien kann geschlossen werden, dass

- Unbeschichtete Substrate eine erheblich höhere Empfindlichkeit gegenüber peroxidinduzierten Alterungsmechanismen zeigen.
- In diesem Zusammenhang auch Alterungsmechanismen existieren, welche nicht oder fast nicht mit einer Freisetzung von CO_2 gekoppelt sind.

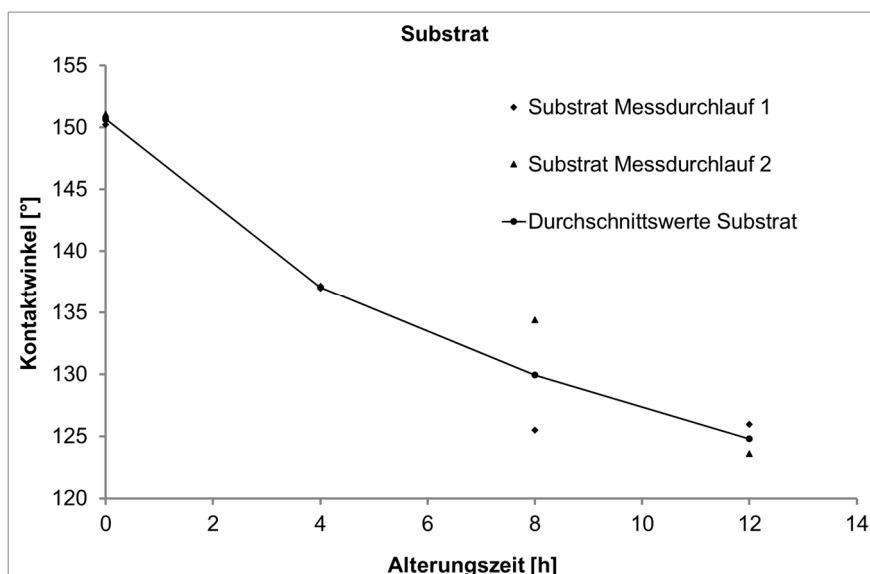


Abbildung 12: Oberflächenkontaktwinkel GDL mit MPL Substratseite für acht Proben und vier Alterungszeiten

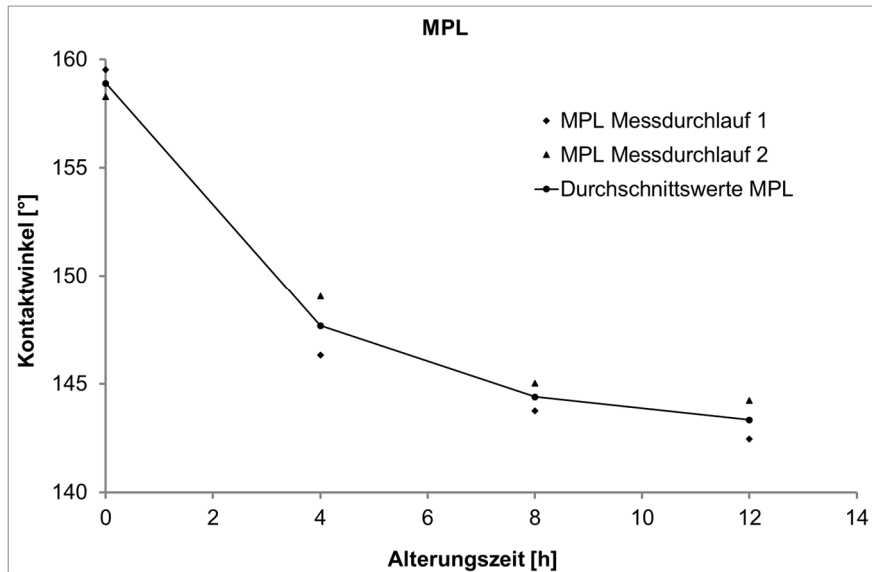


Abbildung 13: Oberflächenkontaktwinkel GDL mit MPL MPL-Seite für acht Proben und vier Alterungszeiten

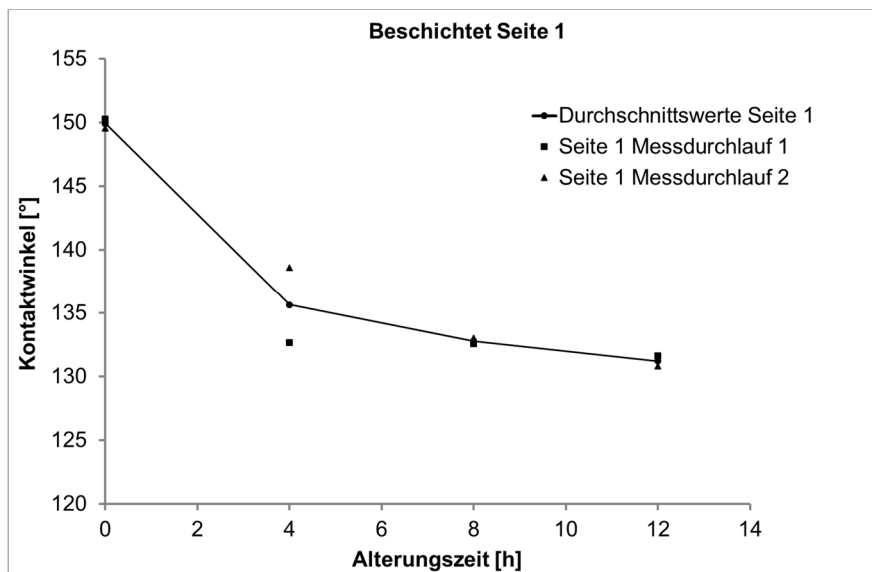


Abbildung 14: Oberflächenkontaktwinkel der beschichteten GDL auf der Seite 1 bei vier Alterungszeiten für jeweils 2 Proben

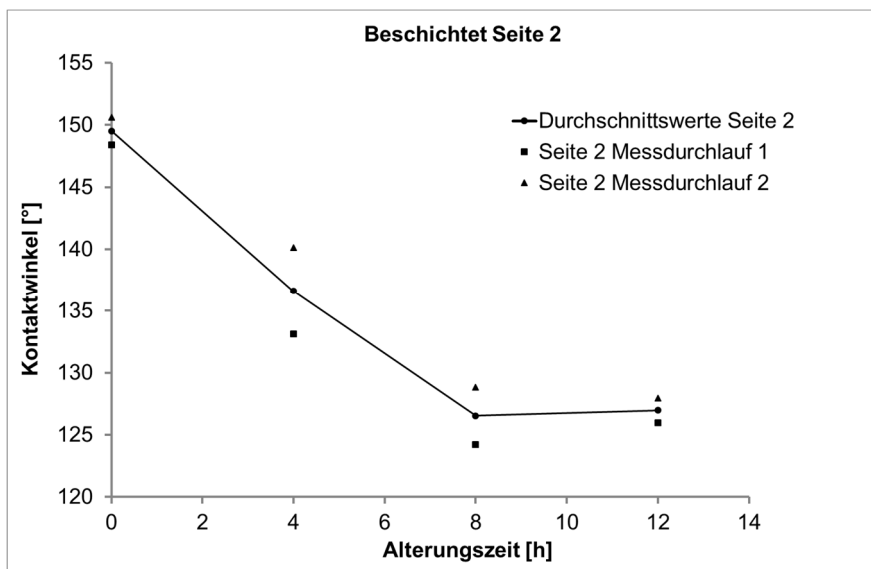


Abbildung 15: Oberflächenkontaktwinkel der beschichteten GDL auf der Seite 2 bei vier Alterungszeiten für jeweils 2 Proben

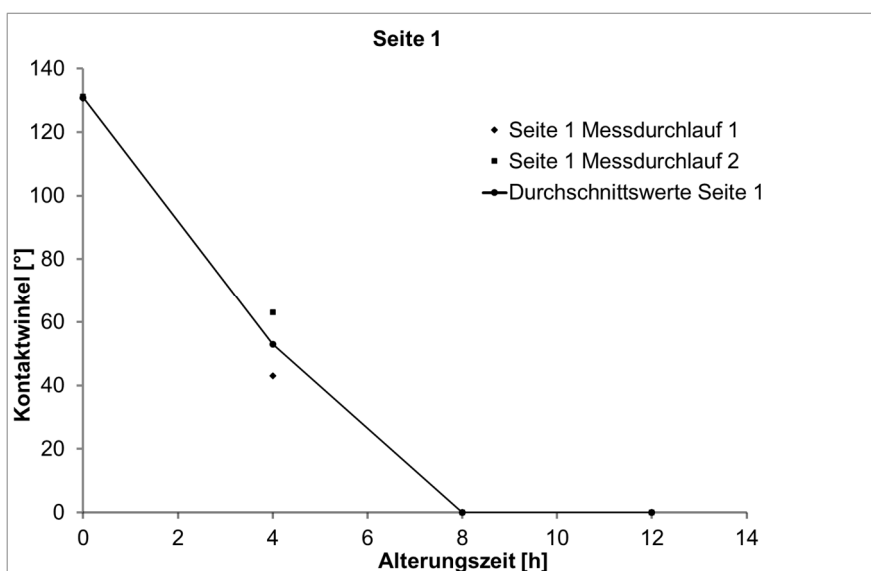


Abbildung 16: Oberflächenkontaktwinkel der unbeschichteten GDL auf Seite 1 bei drei Alterungszeiten für jeweils 2 Proben

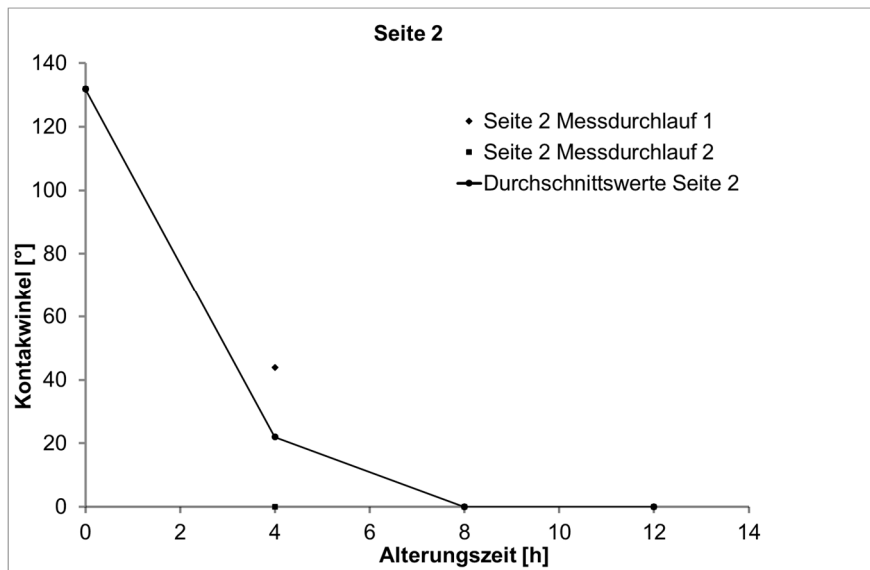


Abbildung 17: Oberflächenkontaktwinkel der unbeschichteten GDL auf Seite 2 bei drei Alterungszeiten für jeweils 2 Proben

In Abbildung 19 ist der mit der inversen Gaschromatographie (Abbildung 18) gemessene innere Kontaktwinkel für eine Messserie (0, 4, 8, 12 h Alterungszeit) der GDL mit MPL wiedergegeben. In den ersten acht Stunden ist ein deutlicher Effekt erkennbar, bei 12 Stunden Alterungszeit ergibt sich keine große Änderung mehr. Beim inneren Kontaktwinkel ergeben sich kleinere absolute Reduktionen als beim äußeren, bei dem neben dem Material der Oberfläche auch dessen Struktur eine große Rolle spielt.



Abbildung 18: Inverse Gaschromatographie (SEA)

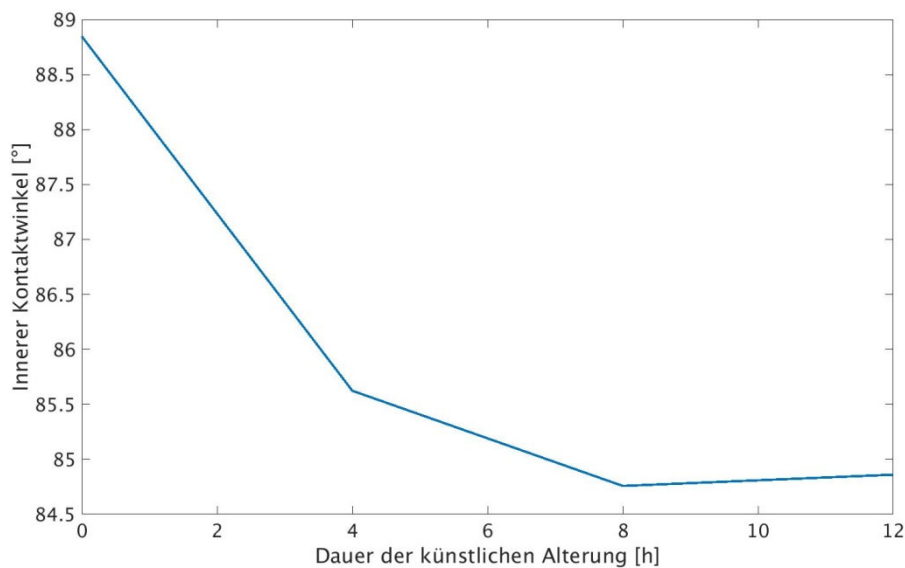


Abbildung 19: Innerer Kontaktwinkel der GDL mit MPL; Messdurchlauf 1; inverse Gaschromatographie (SEA)

Zusammenfassend lässt sich zu den künstlichen Alterungsexperimenten sagen, dass teilweise sehr starke Einflüsse der Alterung auf die Oberflächenkontaktwinkel ermittelt werden konnten, wobei noch nicht alle Mechanismen geklärt sind. Insbesondere ist hier die sehr geringe CO₂-Entwicklung bei der Alterung des unbeschichteten Materials kombiniert mit dem sehr großen Kontaktwinkel Effekt zu nennen. Außerdem ergibt sich auch eine Abnahme des inneren Kontaktwinkels mit der Alterungszeit, deren absoluter Effekt aber geringer ausfällt als beim äußeren Kontaktwinkel.

2.2. Vortests mit dem 6-Zellen Stack (#0983)

Wie oben bereits geschrieben, wurde für das Projekt SoHMuSDaSS 300 cm² Kurzstacks mit einem automobilnahen Design getestet.

Als Vorarbeiten musste ein vorhandenes 300 cm² Design und ein vorhandener PEMBZ Teststand angepasst werden.

Dann wurde zunächst ein Vorversuch mit einem 6-Zellen Stack (#0983) durchgeführt, um das ausgewählte Lastprofil, die Betriebsbedingungen, die Diagnosemethoden und die Orientierung der GDL zu testen.

Anschließend wurden mehrere Langzeittests mit 5-Zellen Stacks durchgeführt, bei denen die beschriebenen Diagnosemethoden zum Einsatz kamen.

In Abbildung 20 ist der 300 cm² Stack auf dem verwendeten ZSW Teststand gezeigt, wie er für den 6-Zeller Vorversuch und den ersten 5-Zeller Test verwendet wurde. Die vorne zu sehende Steckbuchsenheit dient der orts aufgelösten Impedanzmessung.



Abbildung 20: SoHMuSDaSS Stack auf dem ZSW Teststand

Vorarbeiten: Konstruktion

Bevor mit den eigentlichen Messungen begonnen werden konnte, wurde zunächst ein am ZSW vorhandenes 300 cm² Stackkonzept und ein vorhandener PEMBZ Teststand angepasst und die Softgoods (MEA; GDL) sowie die Betriebsbedingungen festgelegt.

Bei der Anpassung des Zellkonzeptes waren Neukonstruktionen und strukturmechanische Berechnungen notwendig. Außerdem wurden begleitend CFD Berechnungen durchgeführt, um die Gleichmäßigkeit der Reaktanden- und Kühlwasserverteilung zu überprüfen.

Zu diesem Zwecke erfolgte zunächst die konstruktive Anpassung des im Rahmen des Projektes verwendeten automobiltauglichen Designs mit 300 cm² aktiver Zellfläche an erhöhte Anforderungen für präzise definierte Verpressungseinstellung sowie für die Durchführung orts aufgelöster Stromdichtemessungen. Das Design wurde mit Druckkissen ausgeführt, welches eine genaue Variation der Stackverpressung erlaubt.

Zur Erzielung einer gleichmäßigen Krafteinleitung über den gesamten Verpressungsbereich erfolgte eine neue Endplattenkonstruktion, welche auch unter Nutzung einer FEM-basierten strukturmechanische Auslegung durchgeführt wurde (siehe Abbildung 21 und Abbildung 22).

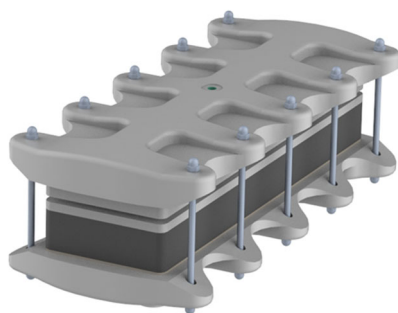


Abbildung 21: CAD Konstruktion des 300 cm² Stacks

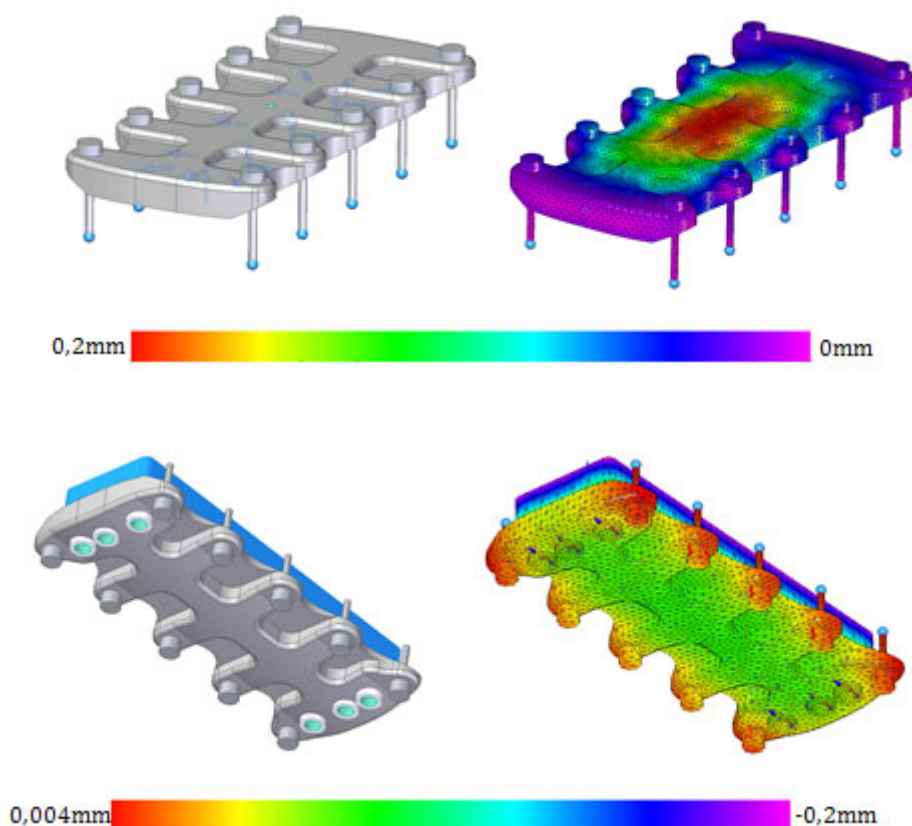


Abbildung 22: Strukturmechanische Berechnung: Verformung der anoden- (oben) und kathodenseitigen (unten) Endplatte für das 300 cm² Design

Um die Konstruktion zu validieren und zu optimieren, wurden während des Konstruktionsprozesses zusätzlich CFD Halbzellsimulationen durchgeführt. Halbzellsimulation bedeutet, dass als Komponenten die Strömungsbereiche der BPP, die sogenannten Flowfields, die GDL (Substrat und MPL) über den Flowfields und die Reaktionsschichten berücksichtigt wurden. Es wurde eine konstante Temperatur innerhalb der PEMBZ vorgegeben. Die elektrochemische Reaktion wurde nach Faraday entsprechend der gewählten Stromdichte als konstant in jedem Diskretisierungselement der Reaktionsschicht angenommen. Die Gaszufuhr erfolgte entsprechend den gewählten Betriebsparametern.

Halbzellsimulationen sind sehr gut geeignet für die tendenzielle Auslegung von PEMBZ Flowfields (Anode, Kathode sowie Kühlwasser), da sie im Vergleich zu Vollzellsimulationen deutlich weniger Aufwand (Rechenzeit, Konvergenz) bedeuten. Die Auslegung von Flowfields mit Hilfe von Halbzellsimulationen ist ein bewährtes Mittel.

Da die endgültigen Betriebsparameter zu diesem Zeitpunkt noch nicht feststanden, wurden zunächst für die Anoden- und Kathodenseite mit den DOE Parametern ($\lambda_A = 1,5$; $\lambda_K = 1,8$; $T_Z = 80 \text{ °C}$; $TP_A = TP_K = 59 \text{ °C}$) für eine Stromdichte von 1 A/cm^2 gerechnet. Dabei ergaben sich sehr homogene Reaktandenverteilungen (siehe Abbildung 23).

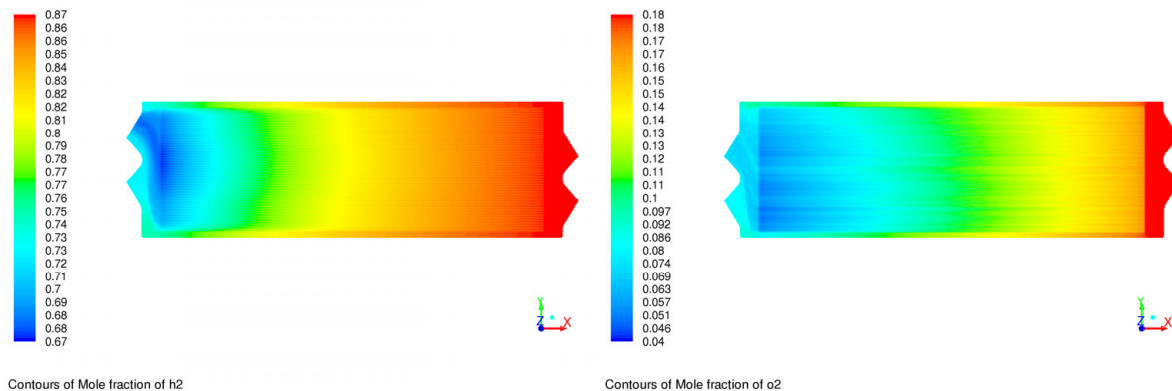


Abbildung 23: Halbzellsimulationen: Molanteile H_2 und O_2 in der Mitte des GDL Substrates bei 1 A/cm^2 ; $\lambda_A = 1,5$; $\lambda_K = 1,8$; $T_Z = 80 \text{ °C}$; $TP_A = TP_K = 59 \text{ °C}$ nach DOE. Zuströmung jeweils rechts unten; Abströmung links oben.

Die Verläufe der relativen Feuchte nach Abbildung 24 zeigen, dass zum Zellausgang hin relativ geringe Bereiche mit Übersättigung und damit Auskondensation von flüssigem Wasser vorhanden sind. Aus den Verläufen des statischen Druckes nach Abbildung 25 kann man erkennen, dass sich über das gesamte Flowfield (ca. 30 cm Länge) Druckgradienten von ca. 100 mbar/m bzw. 330 mbar/m ergeben, die nach den Kondensataustragskriterien des ZSW sicher für den Kondensataustrag ausreichend sind, weshalb es bei der betrachteten Stromdichte zu keinen Limitierungen mit flüssigem Wasser kommen sollte.

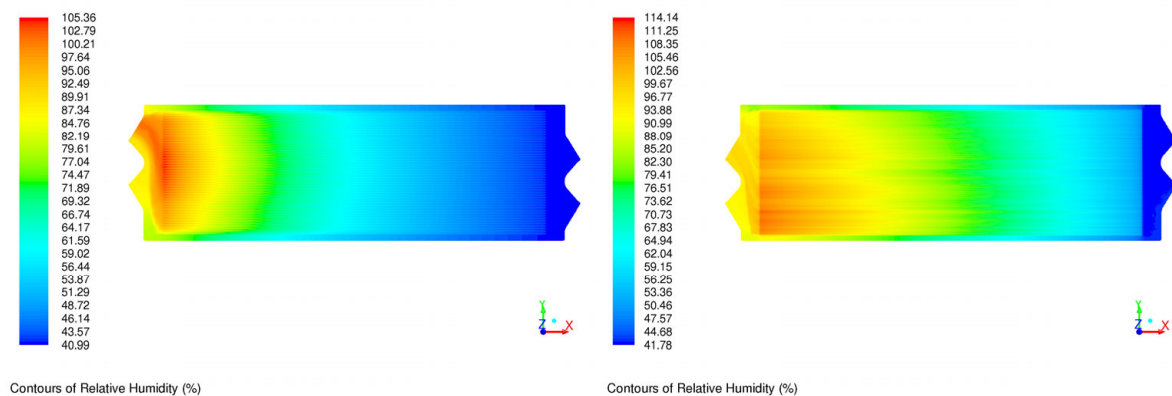


Abbildung 24: Halbzellsimulationen: Relative Feuchte in der Mitte des GDL Substrates auf der Anoden- und Kathodenseite bei 1 A/cm^2 ; $\lambda_A = 1,5$; $\lambda_K = 1,8$; $T_Z = 80 \text{ °C}$; $TP_A = TP_K = 59 \text{ °C}$ nach DOE. Zuströmung jeweils rechts unten; Abströmung links oben.

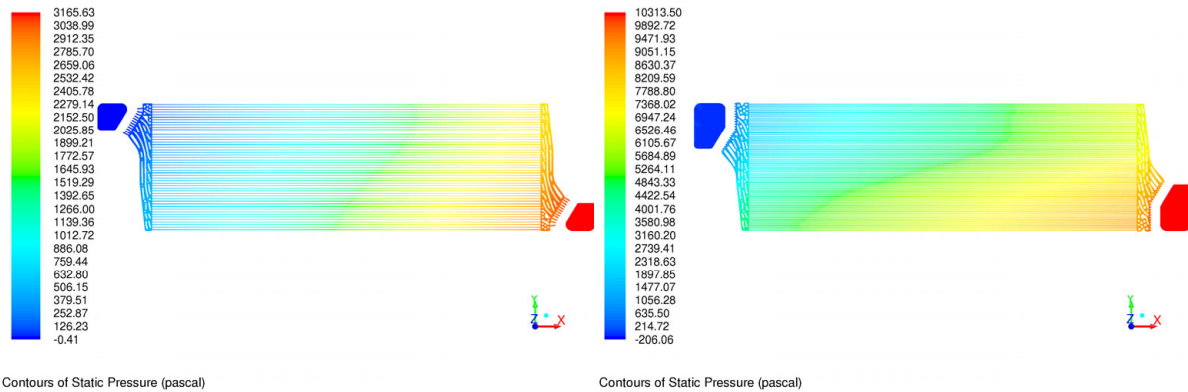


Abbildung 25: Halbzellsimulationen: Statischer Druck in der Mitte des Kanals auf der Anoden- und Kathodenseite bei 1 A/cm^2 ; $\lambda_A = 1,5$; $\lambda_K = 1,8$; $T_Z = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $TP_A = TP_K = 59 \text{ }^\circ\text{C}$ nach DOE. Zuströmung jeweils rechts unten; Abströmung links oben.

Insgesamt konnte durch die CFD-Halbzellsimulationen eine prinzipielle Eignung des 300 cm^2 Designs nachgewiesen werden, die sich bei den späteren Versuchen bestätigt hat.

Ein fertiger Stack für das Projekt SoHMuSDaSS ist in Abbildung 26 gezeigt.

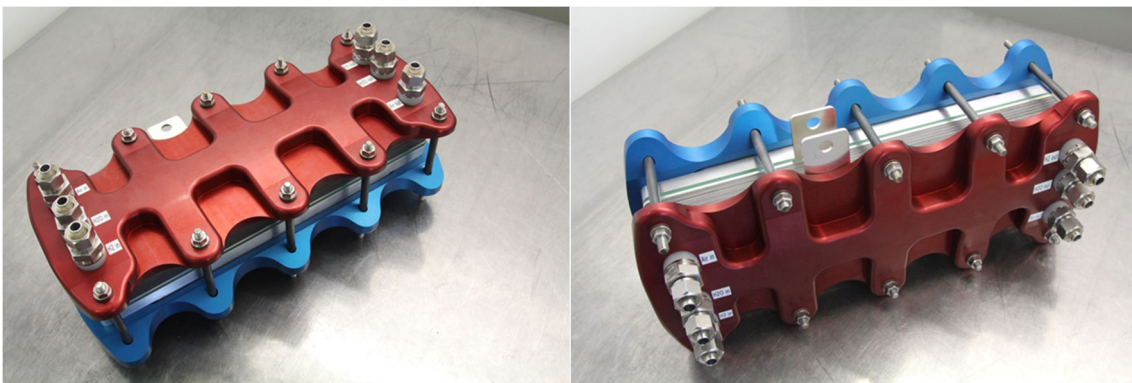


Abbildung 26: Für SoHMuSDaSS konstruierter und verwendeter 300 cm^2 Stack

Vorarbeiten: Lastprofil

Da es sich bei dem 300 cm^2 Stack, der im Projekt verwendet wurde, um ein automobilnahes Design handelte, wurde zur Belastung der PEMBZ Stacks im Rahmen der Alterungsexperimente der Fuel Cell-Dynamic Load Cycle (FC-DLC), welcher eine leistungsangepasste Version des New European Driving Cycle (NEDC) darstellt, in einem festgelegten Muster wiederholt. Bei der Anpassung vom NEDC zum FC-DLC wird aus dem Geschwindigkeitsprofil des NEDC ein entsprechendes Lastprofil für den FC-DLC erstellt. Die maximale Geschwindigkeit des NEDC von 120 km/h entspricht z.B. 100 \% Last ($1,5 \text{ A/cm}^2$) beim FC-DLC. Im FC-DLC wird insgesamt eine zwanzigminütige Fahrt bei unterschiedlichen dynamischen Belastungen simuliert, wie sie z.B. bei einem Taxi vorliegen können. Der FC-DLC ist in Abbildung 27 dargestellt. In Abbildung 27 sind drei Lastpunkte ($5, 42, 100 \text{ \%}$ Last) markiert, an denen das Degradationsverhalten ausgewertet wurde.

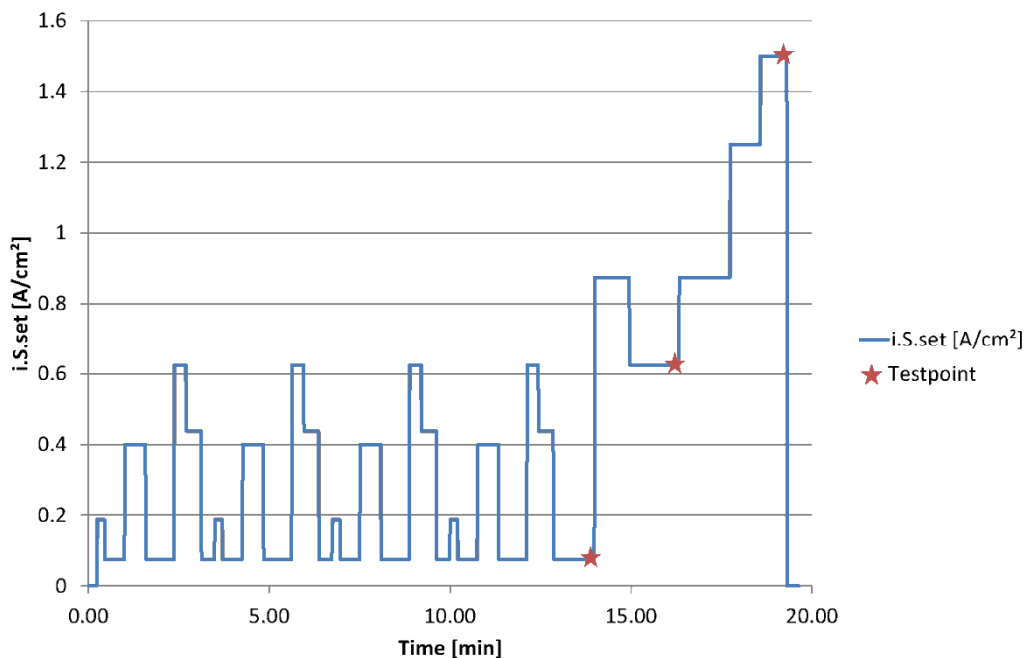


Abbildung 27: Graphische Darstellung des FC-DLC (Fuel Cell-Dynamic Load Cycle) mit den für das Alterungsverhalten ausgewerteten Testpunkten.

Abbildung 28 zeigt das Tageslastprofil: Es besteht aus 8 Blöcken von FC-DLCs gefolgt von einer ca. vierstündigen Pause. Die FC-DLC Blöcke bestehen aus einer ca. 10-minütigen Einfahrphase gefolgt von sechs 20-minütigen FC-DLCs und einer ca. 20-minütigen Pause. Das entspricht insgesamt ca. 2,5 Stunden pro Block. Für die 8 Blöcke werden damit ca. 20 Stunden benötigt. Mit der anschließenden vierstündigen Pause ergibt sich insgesamt ein Tageslastprofil von ca. 24 Stunden. Die Pausen dienen der Regeneration des Stacks. Ihr Einfluss ist bei den Messungen deutlich als reversible Alterung erkennbar (siehe unten). Bei den Pausen wird eine Vergleichmäßigung der Wasserverteilung in der Zelle, insbesondere der Membranbefeuchtung angestrebt, die dann auch zu einer Vergleichmäßigung der Stromdichteverteilung führt. Das Herunter- und Hochfahren zur bzw. nach der Pause muss, um es als positive Konditionierung zu gestalten, mit möglichst geringer Alterung erfolgen. Es wurde daher folgende Prozedur verwendet:

Abschalten:

- Stop der kathodenseitigen Luftversorgung
- Rest-Wasserstoffstrom auf der Anodenseite
- Rest-Laststrom solange, bis ca. 0 V erreicht sind (Rest-Sauerstoff ist verbraucht; Wasserstoff diffundiert in Folge auf die Kathodenseite oder wird aktiv dorthin gepumpt; Verunreinigungen von Katalysator auf Kathodenseite werden dabei reduziert/entfernt)
- Last abschalten
- Wasserstoffstrom auf Anodenseite abschalten
- Ventile allseits schließen

Wiederanfahren:

- Wasserstoff auf Anodenseite; dabei immer noch Wasserstoff auf Kathodenseite zur Reduktion des reversed current Effektes
- Luft auf Kathodenseite
- Wiederanfahren der Zelle

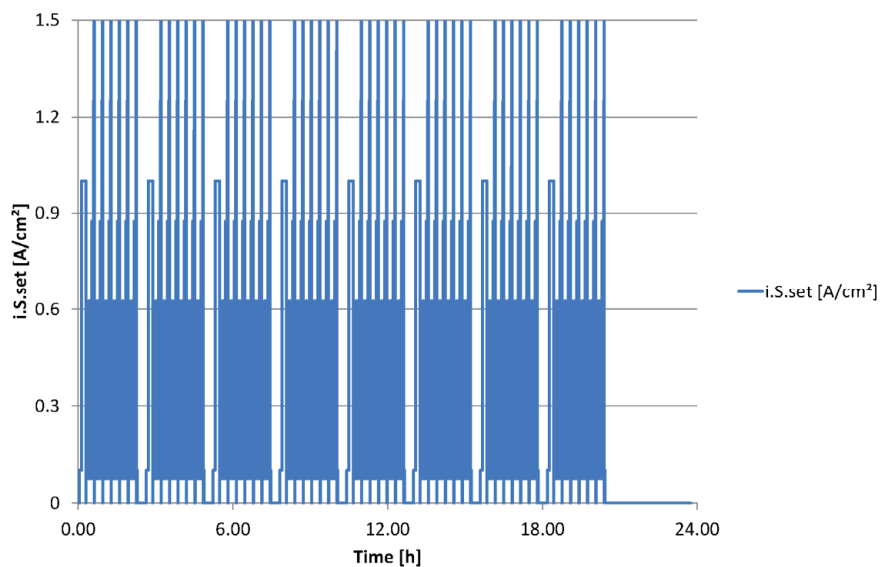


Abbildung 28: Tageslastprofil bestehend aus FC-DLCs und Pausen zur Regeneration

Vorarbeiten: 6-Zellen Stack-Test (Betriebsparameter; GDL-Orientierung; SMP-Test)

Nachdem man sich unter den Projektpartnern auf eine Projekt MEA und GDL geeinigt hatte, die vom projektbegleitenden Industriepartner Greenerity zu einem Sonderpreis geliefert werden konnte, wurde am ZSW ein Vortest mit einem 6-Zeller durchgeführt, dessen Zielsetzung die Auswahl der GDL-Orientierung und der Betriebsbedingungen war.

Die verwendete GDL basiert auf einem wasserstrahlverdichteten Substrat. Dabei kommt es zu einer dreidimensionalen Ausrichtung/Verfilzung der GDL-Fasern in den Bereichen, die mit dem Wasserstrahl behandelt wurden. Durch die Prozessführung des Wasserstrahles ergibt sich in der GDL ein Streifenmuster aus verdichteten und unverdichteten Bereichen (siehe Abbildung 29). Eine Orientierung längs zur Faserrichtung bedeutet dabei, dass die GDL so eingebaut wurde, dass das Streifenmuster parallel zu den Flowfieldkanälen ausgerichtet war. Eine Orientierung quer zur Faserrichtung bedeutet, dass das Streifenmuster quer zu den Flowfieldkanälen eingebaut wurde.

In dem 6-Zeller wurde in die Zellen 1,4,5 und 6 die GDL quer und in die Zellen 2 und 3 längs zur Orientierungsrichtung der GDL eingebaut. Die Zellen 1 und 6 werden aufgrund von Randeffecten nicht für den Vergleich herangezogen.

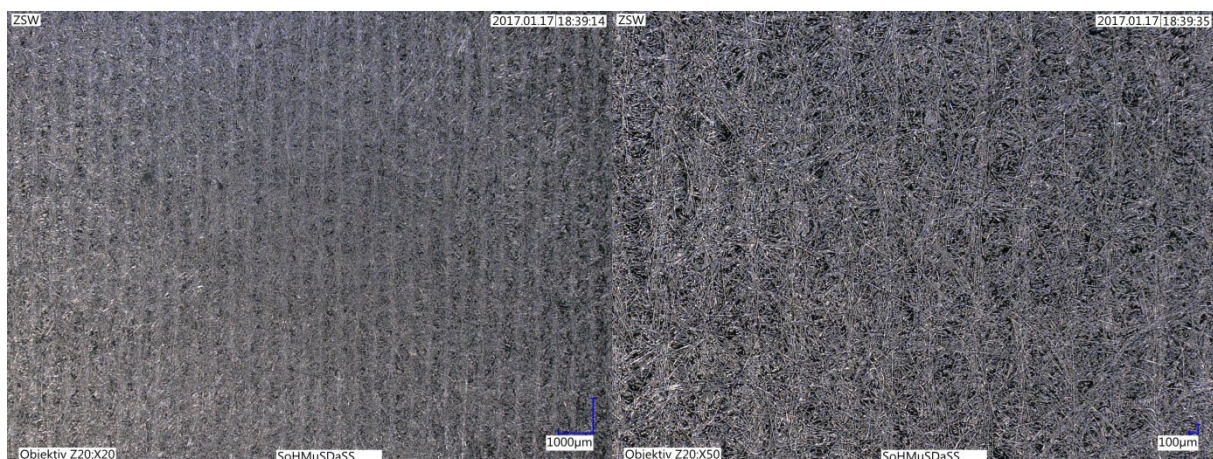


Abbildung 29: GDL-Orientierung: Die sich aus dem Wasserstrahlverdichteten ergebende parallele Faserausrichtung und die Spuren der Wasserstrahlen sind deutlich zu erkennen

In Abbildung 30 sind die BOL-Kennlinien der inneren Einzelzellen aufgetragen. Wie man sieht, ergaben sich bei Orientierung der GDL quer zu den Flowfieldkanälen etwas bessere Kennlinien. Deshalb wurde die Orientierung quer zu den Flowfieldkanälen für die restlichen MEAs, die hergestellt wurden und für die weiteren Stacks verwendet.

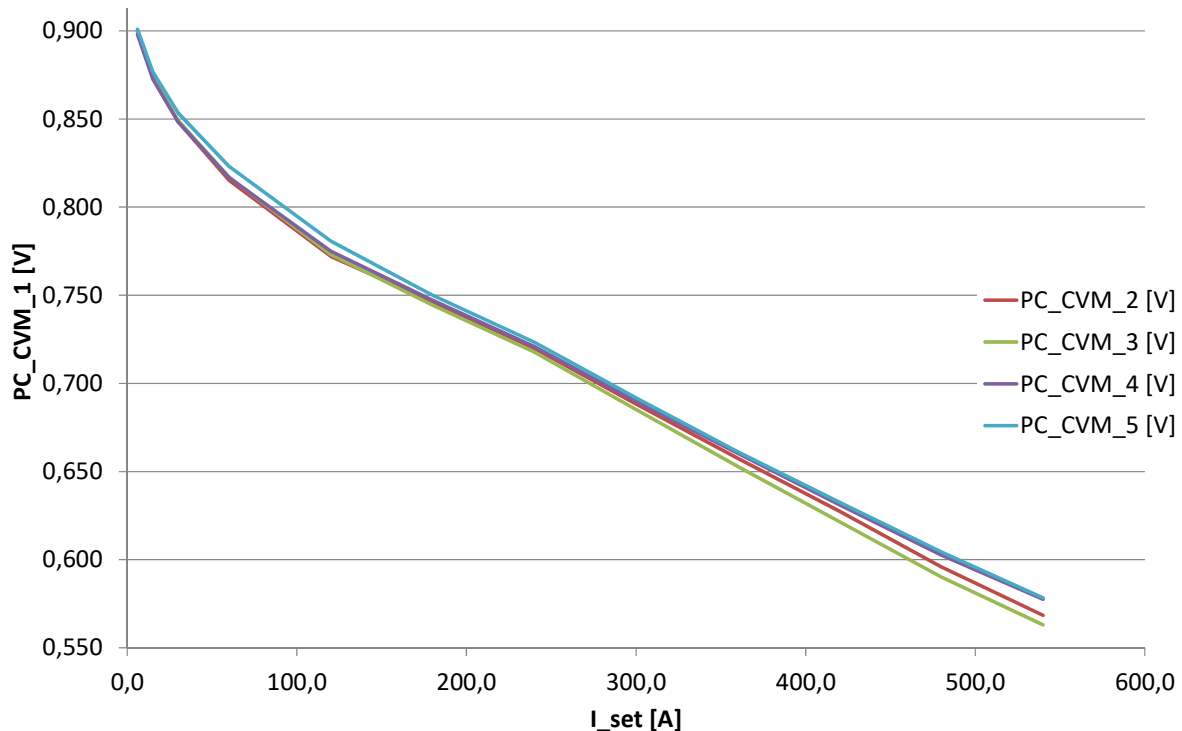


Abbildung 30: #0983: GDL-Orientierung: BOL Kennlinien der Zellen 2 und 3 (GDLs längs) und der Zellen 4 und 5 (GDLs quer) für 0,02 bis 1,8 A cm⁻²

Um die Betriebsparameter festzulegen, wurde der Stack bei drei verschiedenen Betriebsparametersätzen untersucht:

- Department of Energy (DOE)
- Auto Stack Core (ASC)
- EU Harmonised Test Protocol (EUH)

Die Parameter und die sich am 6-Zeller damit ergebenden U-i-Kennlinien sind in Abbildung 31 wiedergegeben. Die ASC-Parameter stellten sich bezüglich des Leistungsverhaltens als am günstigsten heraus. Die DOE-Parameter sind für Alterungstests an Kleinzellen gedacht und damit für 300 cm² Aktivfläche nicht geeignet (insbesondere die geringen Drücke). Sie wurden nur zu Vergleichszwecken gewählt und später nicht weiter betrachtet.

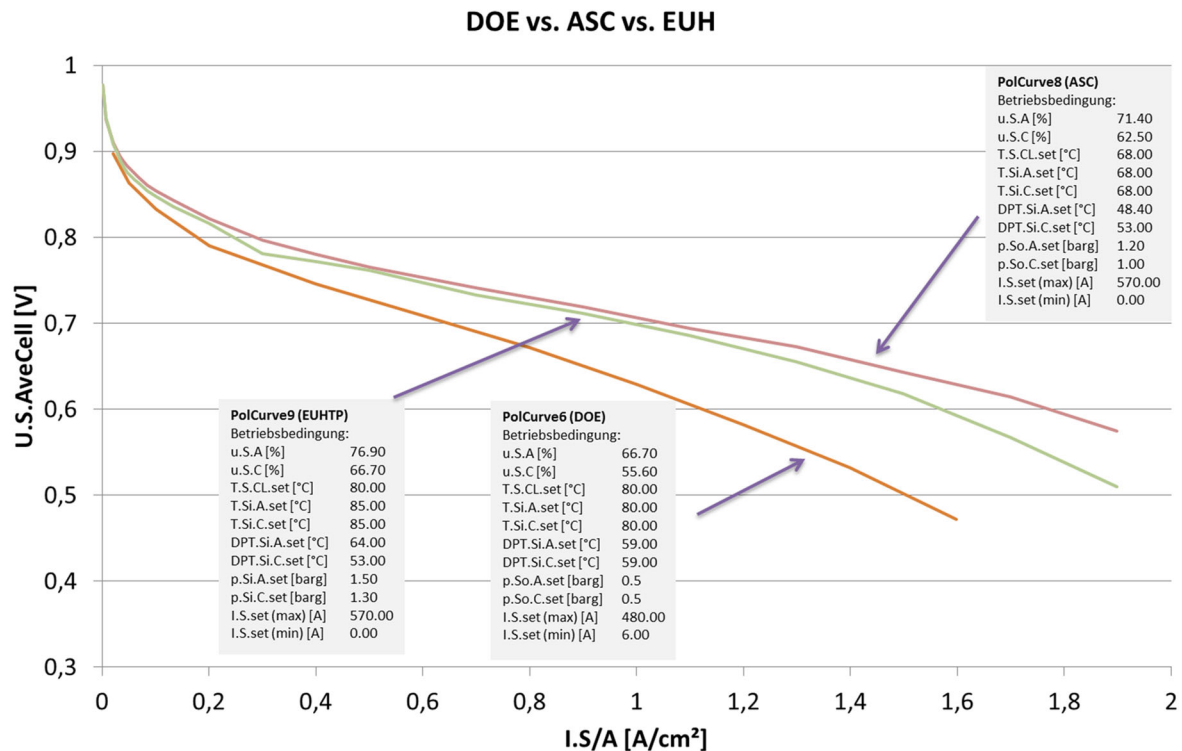


Abbildung 31: #0983: U-i-Kennlinien mit verschiedenen Betriebsparametern (DOE; ASC; EUH)

In Abbildung 32 und Abbildung 33 ist das Alterungsverhalten für die EUH- und ASC-Bedingungen dargestellt. Sowohl bezüglich der Kennlinien (Abbildung 32) als auch bezüglich der Spannungsverluste an den drei ausgewählten Testpunkten bei 5, 42 und 100 % Last des FC-DLC entsprechend Abbildung 33 kommt es bei ASC-Bedingungen zu kleineren Degradationen als bei EUH-Bedingungen. Deshalb wurde für alle folgenden Versuche festgelegt, ASC Parameter zu verwenden. Da der Focus des ASC Projektes ebenfalls auf der automobilen Anwendung liegt, passen diese Parameter zu dem hier untersuchten automobiltauglichen Design am besten, auch wenn das im Vergleich zu der Verwendung der EUH-Bedingungen längere Alterungszeiten bedeutet.

Für alle folgenden Kurzstackversuche wurden diese Betriebsparameter verwendet:

- $T_{\text{Zelleintritt}} = 68^{\circ}\text{C}$
- $p_A = 1.2 \text{ bar}_{\bar{u}}$
- $p_C = 1.0 \text{ bar}_{\bar{u}}$
- $TP_A = 48.4^{\circ}\text{C}$; $RH_A = 40 \%$
- $TP_C = 53^{\circ}\text{C}$; $RH_C = 50 \%$
- $u_A = 71.4 \%$
- $u_C = 62.5 \%$
- Kathode: Luft
- Anode: 70 % H_2 ; 30 % N_2 ; air-bleed
- Gegenstrom Anode/Kathode Gleichstrom Kathode/Kühlung

Auf der Anodenseite wurde der Stack mit leichter Luftzugabe (Air-bleed) betrieben, da der bei den Versuchen verwendete Wasserstoff aus fossilen Quellen stammte und minimale CO-Spuren enthalten konnte, welche am Anodenkatalysator adsorbieren gekonnt und ihn dadurch möglicherweise teilweise deaktiviert hätten. Weil Schadgasuntersuchungen kein Teil der Projektziele waren, wurde die Anode deshalb mit Air-bleed betrieben.

In Abbildung 33 ist beim hohen Lastpunkt deutlich der Einfluss der Regenerierung/Konditionierung durch die vierstündigen Pausen zu erkennen. Nach den Pausen ergibt sich eine deutliche Steigerung der Spannung, die dann während der ca. 20 stündigen Belastung wieder absinkt.

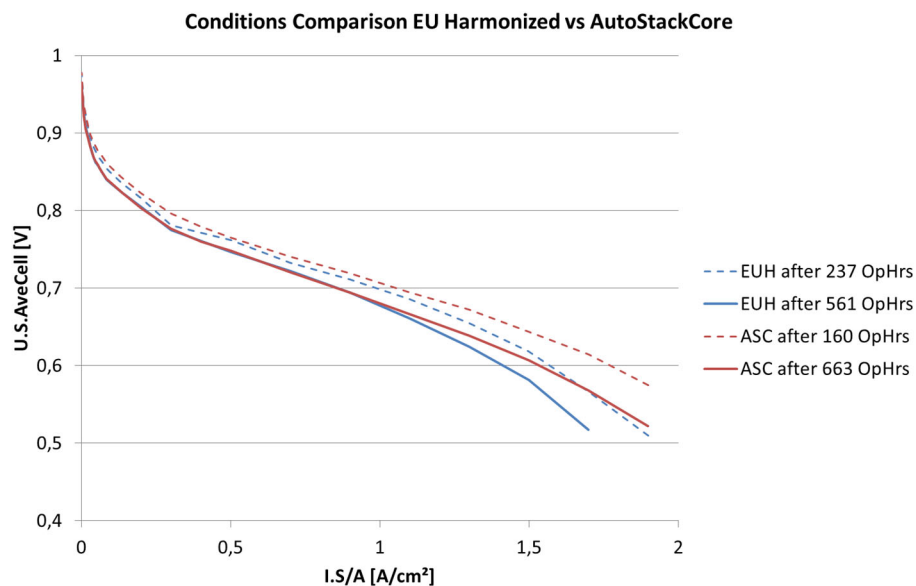


Abbildung 32: #0938: Vergleich der zeitlichen Änderungen der U-i-Kennlinien bei EUH- und ASC-Bedingungen

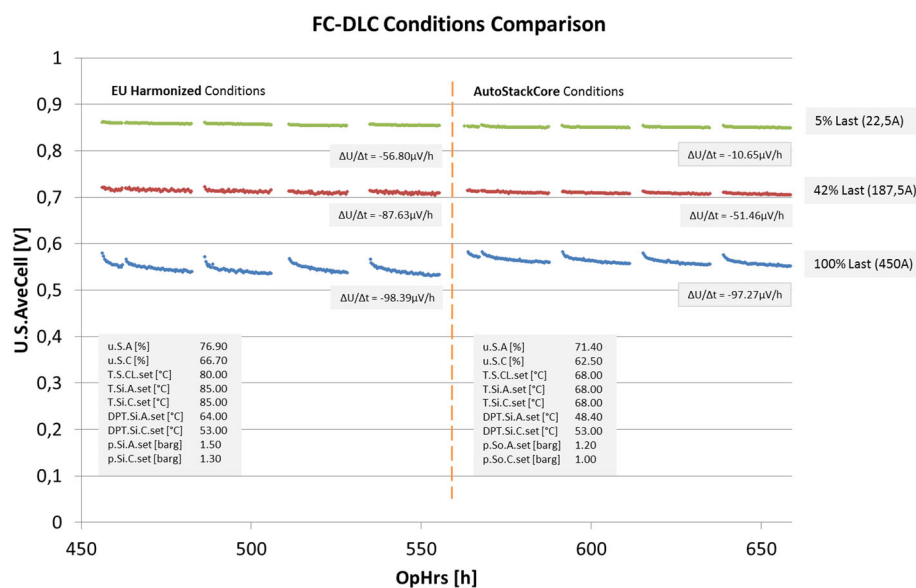


Abbildung 33: #0983: Zeitliche Veränderung der Spannung an den drei in Abbildung 27 markierten Testpunkten (5, 42, 100 % Last des FC-DLC) für EUH- und ASC-Bedingungen.

Außer der Festlegung der GDL-Orientierung und der Betriebsbedingungen diente der 6-Zellen Stack Test auch noch zur ersten Erprobung der Stromdichtemessplatte (SMP). In Abbildung 34 und Abbildung 35 sind mit der Stromdichtemessplatte gemessene Stromdichte- und Temperaturverteilungen für zwei mittlere Stromdichten von 1,1 bzw. 0,9 A cm⁻² wiedergegeben.

Die Anoden- und Kathodengase strömen im Gegenstrom, wobei das Kühlwasser parallel mit dem Luftstrom geführt wird.

Es lässt sich ein Stromdichtemaximum im mittleren Bereich der aktiven Zellfläche erkennen, das sich näher am Kathodenzustrom befindet und mit steigender Stromdichte stärker ausgeprägt ist.

In beiden Fällen ergibt sich vom Kathodeneinlass bis zu etwa $\frac{3}{4}$ der Lauflänge zum Kathodenauslass eine ansteigende Temperatur. Im letzten Viertel der Lauflänge nimmt die Temperatur wieder leicht ab, was sowohl auf die in diesem Bereich niedrigere Stromdichte als auch auf den Effekt des zugeführten Wasserstoffs zurückgeführt werden kann. Somit ergeben sich besonders am Kathodeneintritt/Kühlwassereintritt sowie abgeschwächt am Anodeneintritt deutlich geringere Temperaturen. Die Stromdichteverteilung korreliert relativ gut mit der Temperaturverteilung und ist insbesondere im mittleren Flowfeldbereich relativ homogen, was gut mit den bereits vorgestellten gleichmäßigen Reaktandenverteilungen der CFD-Halbzellberechnungen übereinstimmt.

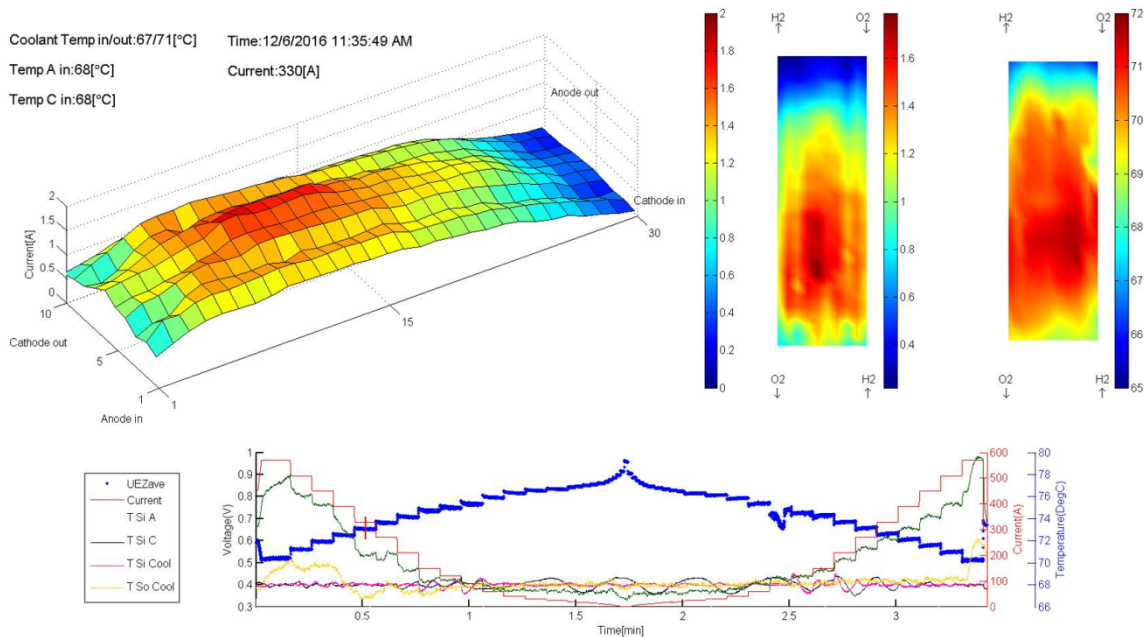


Abbildung 34: #0983: Stromdichte- und Temperaturverteilungsmessung während der Kennlinienaufnahme bei 1,1 A/cm² und ASC-Bedingungen

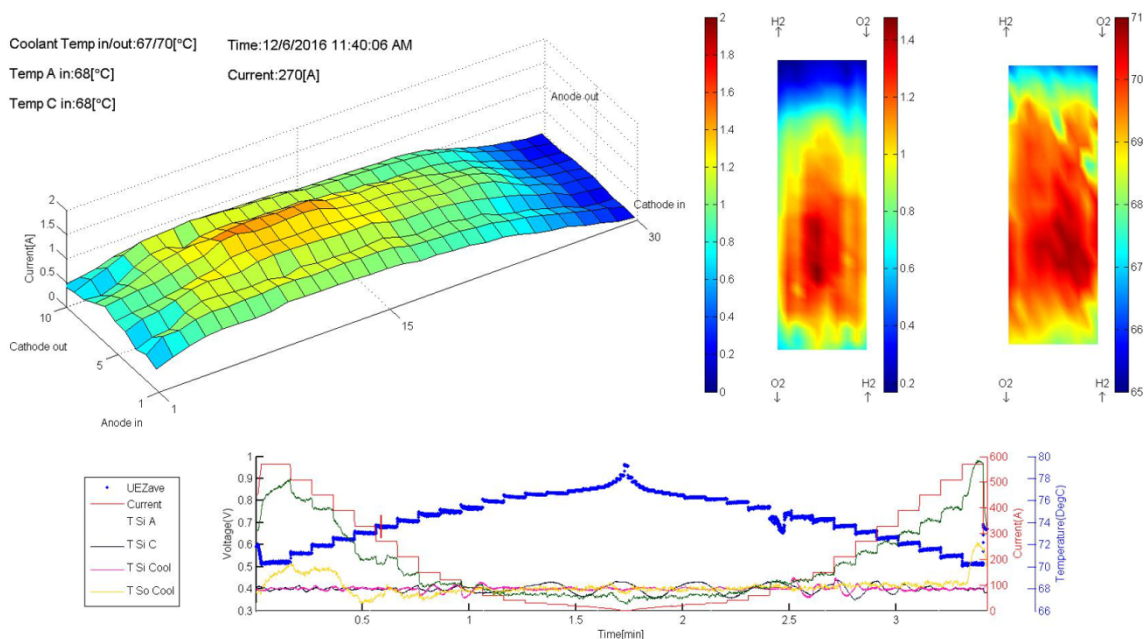


Abbildung 35: #0983: Stromdichte- und Temperaturverteilungsmessung während der Kennlinienaufnahme bei 0,9 A/cm² und ASC-Bedingungen

Die hier gefundenen tendenziellen Verläufe der Stromdichte- und Temperaturverteilung ergaben sich auch bei den 5-Zellen Stack-Tests und werden unten diskutiert.

2.3. Langzeitversuche: 5-Zellen Stack-Tests

Ursprünglich waren für die 5-Zellen Stack-Versuche ca. 1000 Betriebsstunden vorgesehen. Und abschließend sollte noch ein Test mit einem 20-Zellen Stack erfolgen. Es stellte sich aber heraus, dass mit dem gewählten automobilnahen Lastprofil und den verwendeten Brennstoffzellenkomponenten erst nach längeren Betriebszeiten deutlichere Alterungseffekte sichtbar wurden. Deshalb wurde im Projektverlauf die Betriebszeit der Stacks erhöht, was zu weniger Tests und insbesondere zum Wegfall des 20-Zellen Stack-Tests führte. Um näher an der automobilen Anwendung zu sein, wurden 5-Zellen Stack-Tests als geeigneter als Einzelzellentests angesehen, die durch die benötigten langen Alterungszeiten lange Testkapazitäten gebunden hätten. Deshalb wurden keine Einzelzellentests durchgeführt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der 5-Zellen Stack-Messungen wiedergegeben.

Stack-Messungen bedeutet Belastung mit dem Tageslastprofil nach Abbildung 28; inklusive der zyklischen Konditionierung mit den 20 minütigen Pausen bzw. der langen Pause von 4 Stunden. Außerdem ständige Diagnose durch die Stromdichtemessplatine (SMP), U-i-Kennlinien Aufzeichnung (alle 100 Stunden) und Charakterisierungsintervalle (CV; EIS und H₂-Crossover) ca. alle 500 Stunden.

In den folgenden Unterkapiteln werden die experimentellen Ergebnisse der 5-Zellen Stack-Tests, gegliedert nach den einzelnen Diagnosemethoden diskutiert. Dabei geht es von der Spannungsdegradation, die das Leistungsverhalten zeigt über die Ergebnisse der Stromdichtemessplatine, die zusätzlich geometrische Verteilungsinformationen liefert bis zu den Diagnosen einzelner Mechanismen durch CV, EIS und H₂-Crossover.

Spannungsdegradation

Die Spannungsdegradation zeigt die Degradation des Leistungsverhaltens des Stacks. Das Leistungsverhalten ergibt sich als Summe aller miteinander wechselwirkender physikalischer Mechanismen. Die Spannungsdegradation zeigt sich über den gesamten Leistungsbereich in der zeitlichen Änderung der charakteristischen U-i-Kennlinien und im Detail durch die Betrachtung der zeitlichen Spannungsänderung an bestimmten Lastpunkten (hier: OCV; 5 %; 42 %; 100 % entsprechend Stromdichten von 0; 0,075; 0,625 und 1,5 A cm⁻²).

Die Kennlinien wurden am Anfang der Messungen bis 1,5 A cm⁻² und später bis 2 A cm⁻² aufgenommen.

In Abbildung 36 bis Abbildung 38 sind die zeitlichen Änderungen der U-i-Kennlinien der Stacks #1039, #1063 und #1088 gezeigt. Es ergibt sich tendenziell eine Verschlechterung der Kennlinien mit der Alterungszeit. Einzelne aufeinanderfolgende Kennlinien können dabei von der Gesamttendenz abweichen.

Die beim Stack #1088 (Abbildung 38) zu sehende sprunghafte Verschlechterung der Kennlinien ist auf den nicht unmittelbar erkennbaren Ausfall einer Last und den dadurch bedingteren trockeneren Betrieb zurückzuführen. Beim Stack #1088 fiel etwas vor 500 bis etwas nach 1000 Betriebsstunden eine der beiden parallel geschalteten 300 A Lasten aus. Deshalb wurde der Stack #1088 in dieser Zeit nur mit der halben Last belastet, obwohl die Gase immer noch für die volle (doppelte) Last zuströmten, was zu einer Austrocknung des Stacks führte und entsprechend bei allen Ergebnissen für diesen Stack zu berücksichtigen ist.

Die gemessenen U-i-Kennlinien wurden teilweise vom Projektpartner ZBT für Parameterfits mit dem dort vorhandenen auf den Arbeiten von Kulikovskiy basierendem Modell verwendet. Deshalb wurde

bei der Kennlinienaufnahme versucht, möglichst in den Bereich von 2 A cm⁻² zu kommen, um einen gewissen Beitrag der Stofftransportlimitierung detektieren zu können.

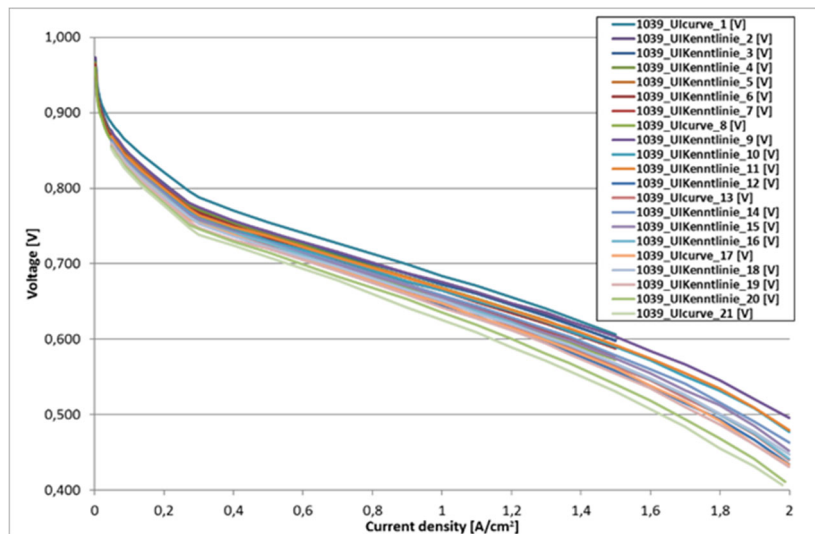


Abbildung 36: #1039: U-i-Kennlinien über die Zeit

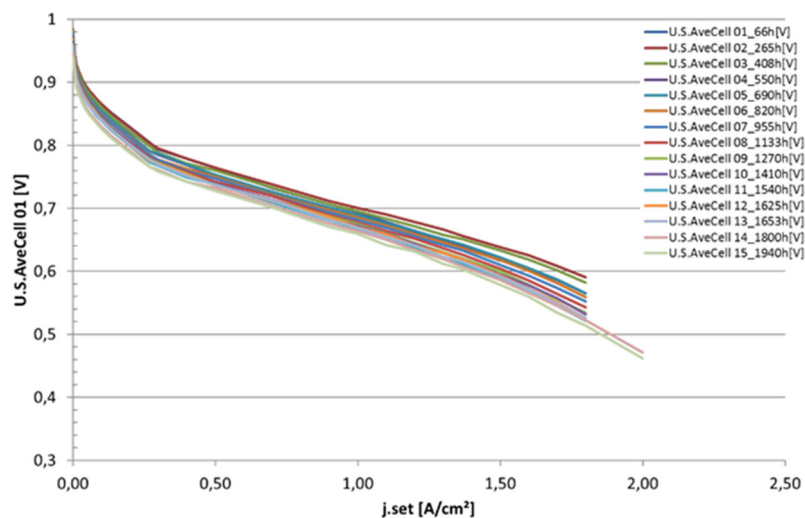


Abbildung 37: #1063: U-i-Kennlinien über die Zeit

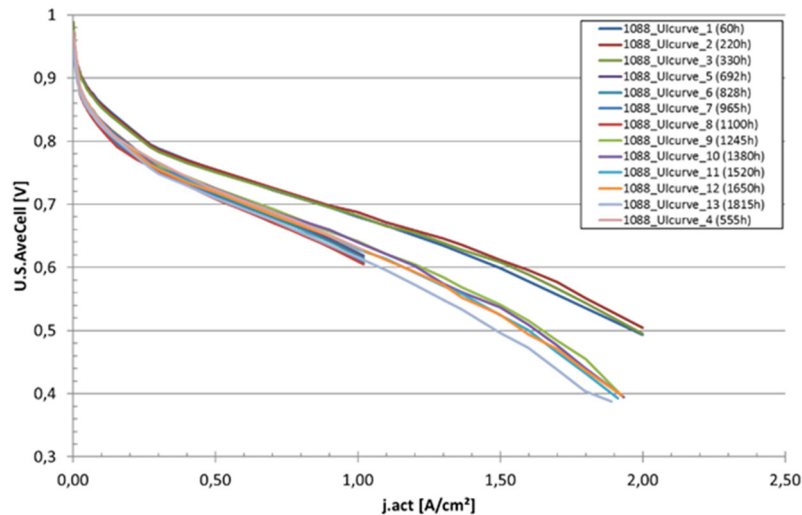


Abbildung 38: #1088: U-i-Kennlinien über die Zeit

In Abbildung 39 bis Abbildung 41 sind ausgewählte Kennlinien der drei 5-Zellen Stacks mit den mittels der gemessenen Hochfrequenzwiderständen IR-korrigierten Werten (Subtraktion der ohmschen Spannungsverluste) dargestellt. Durch die IR-Korrektur kann man den kinetisch- und stofftransportlimitierten Bereich der Kennlinien besser beurteilen.

Es kommt bei allen untersuchten Stacks in weitgehend vergleichbarer Ausprägung sowohl zu erhöhten Aktivierungsspannungsverlusten (bei kleinen und mittleren Stromdichten erkennbar) als auch zu erhöhten Stofftransportlimitierungen.

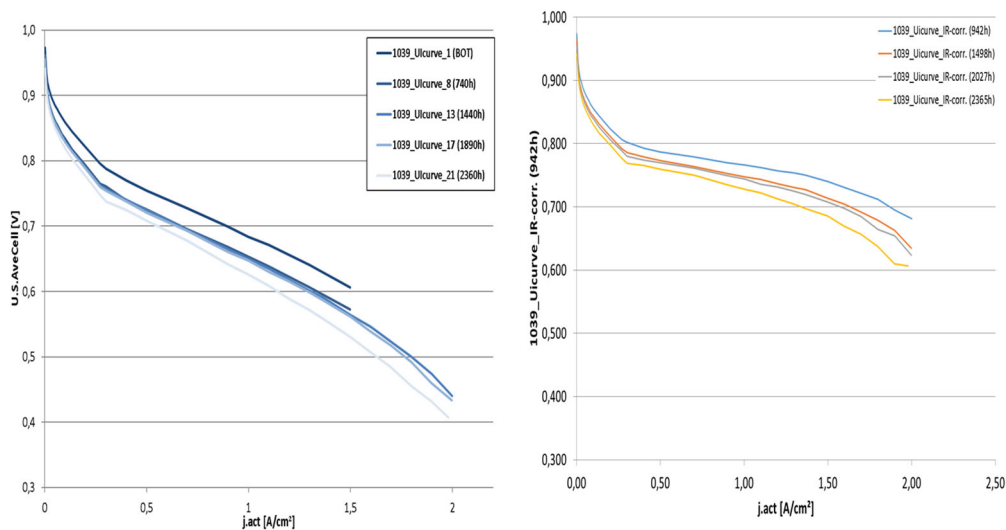


Abbildung 39: #1039: U-i-Kennlinien Vergleich gemessen – IR-korrigiert

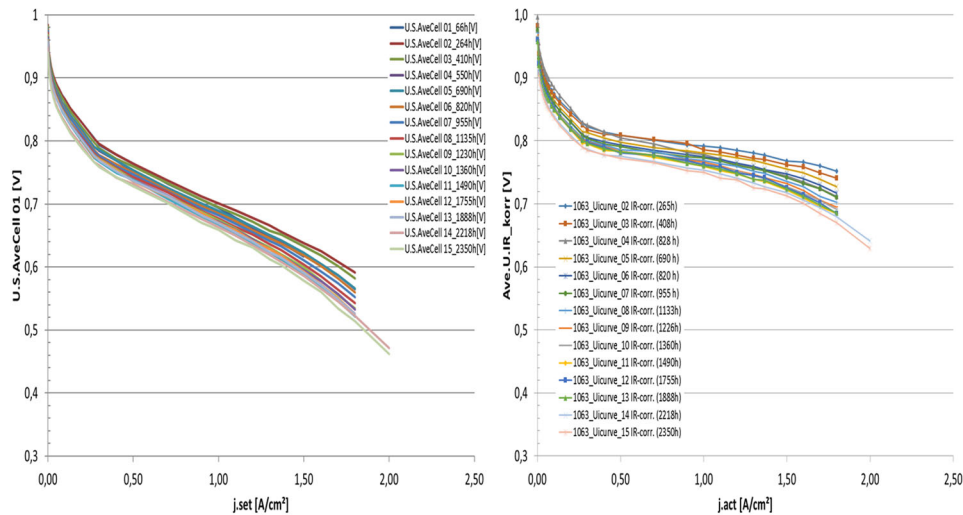


Abbildung 40: #1063: U-i-Kennlinien Vergleich gemessen – IR-korrigiert

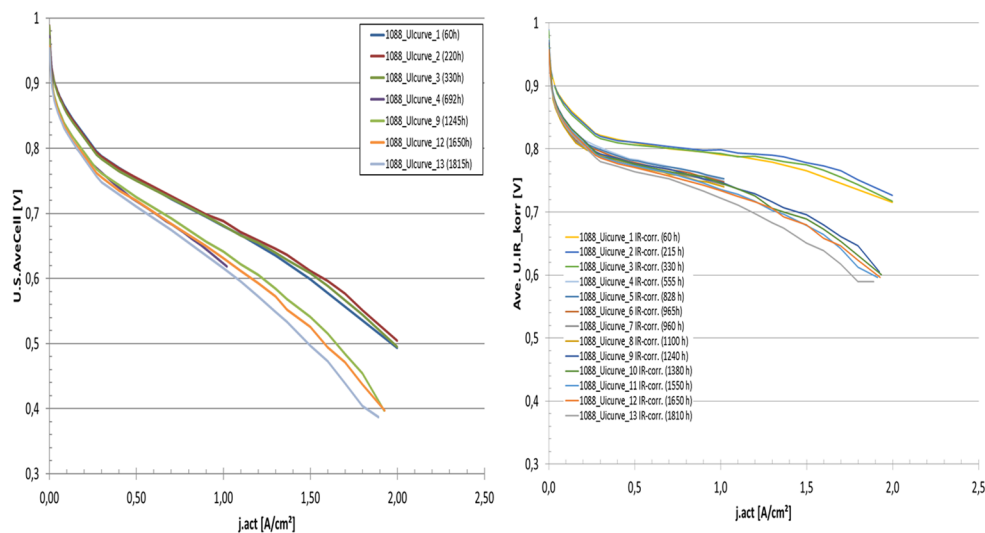


Abbildung 41: #1088: U-i-Kennlinien Vergleich gemessen – IR-korrigiert

In Abbildung 42 bis Abbildung 44 sind die gemessenen Spannungsdegradationen für die drei Stacks #1039, #1063 und #1088 bei OCV und den drei Lastpunkten (5, 42 und 100% entsprechend 0,075; 0,625 und 1,5 A cm⁻²) wiedergegeben.

Stack #1039 zeigt insgesamt die geringste Spannungsdegradation. Stack #1063 zeigt im Vergleich zu Stack #1039 bei OCV und sehr geringer Last eine deutlich größere Spannungsdegradation (gut Faktor 2). Bei hohen Lasten zeigt sich aber eine fast vergleichbare Spannungsdegradation.

Stack #1088 zeigt bei OCV und niedriger Last trotz des Fehlers mit der geringeren Last bis zum Ende der Messung eine Stack #1063 vergleichbare Spannungsdegradation. Bei hoher Last (42 und 100%) zeigt sich aber eine deutlich höhere Spannungsdegradation die bei 42% Last ungefähr 1,5-mal und bei 100% ungefähr 2-mal so groß wie bei #1063 und #1039 ist. Hier ergab sich durch den während des Fehlers vorliegenden stark überstöchiometrischen trockenen Betrieb eine deutlich stärkere Spannungsdegradation.

Beim Stack #1088 kam es in dem in Abbildung 44 durch einen blauen Kreis markierten Zeitraum zu dem oben beschriebenen Ausfall einer der beiden Lasten und damit zu einem zu trockenem Betrieb. In dieser Zeit ergaben sich deutlich höhere Spannungen bei den nominell oberen Lasten (blau und rote Linie). Die Lasten waren real aber nur halb so groß, was die höheren Spannungen erklärt. Bei

der nominell niedrigeren Last (grüne Linie) ergab sich eine etwas niedrigere Spannung. Auch hier war die reale Last halb so groß, bei dem deutlich geringeren Produktwasserstrom im unteren Lastbereich trocknet die Zelle aber noch stärker aus, so dass es durch die Austrocknung der Zelle zu einem Spannungsabfall kam. Der Austrocknungseffekt wirkt sich auch in der Alterung bei den oberen Lastbereichen aus. Deshalb ergab sich durch diesen Fehler über die gesamte Versuchszeit eine im Vergleich zu Stack #1039 und #1063 deutlich größere Spannungsdegradation.

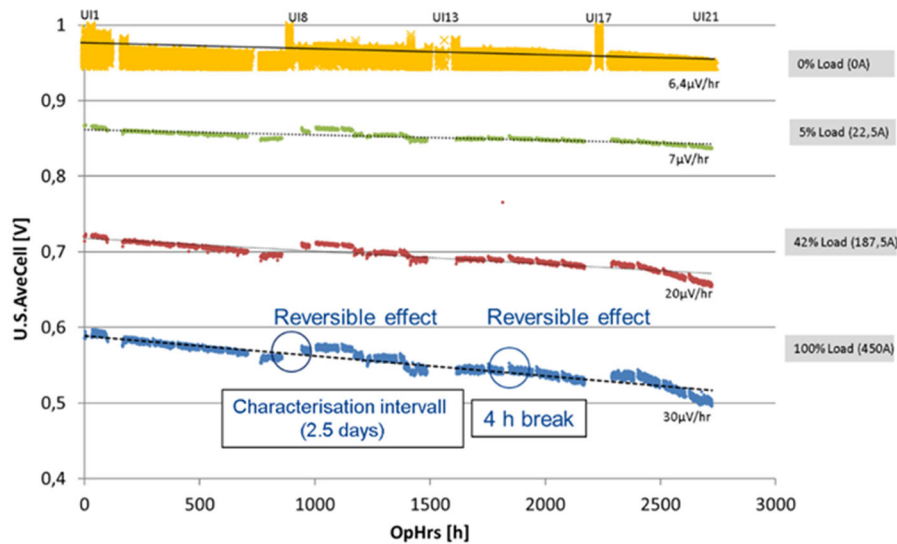


Abbildung 42: #1039: Spannungsdegradation bei OCV und den drei Lasttestpunkten (5, 42 und 100% entsprechend 0,075; 0,625 und 1,5 A cm⁻²)

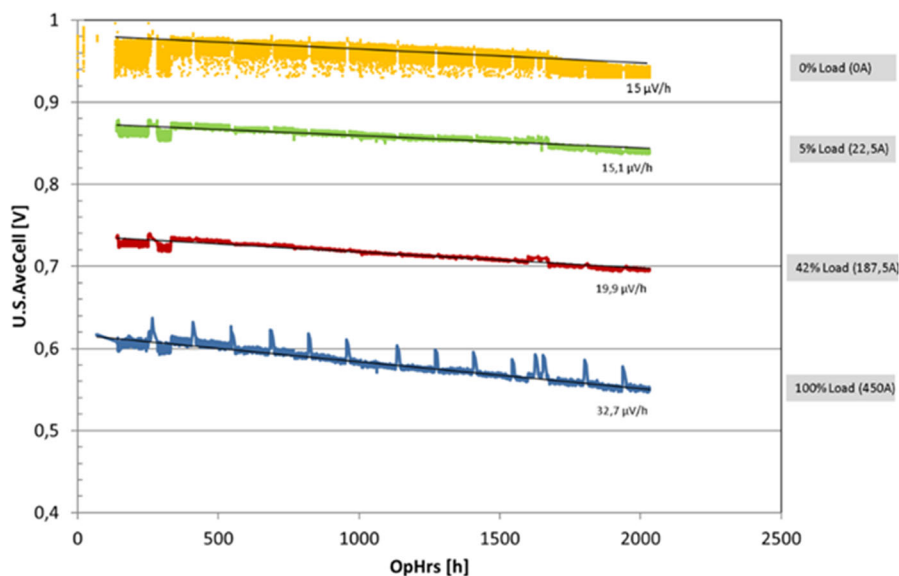


Abbildung 43: #1063: Spannungsdegradation bei OCV und den drei Lasttestpunkten (5, 42 und 100% entsprechend 0,075; 0,625 und 1,5 A cm⁻²)

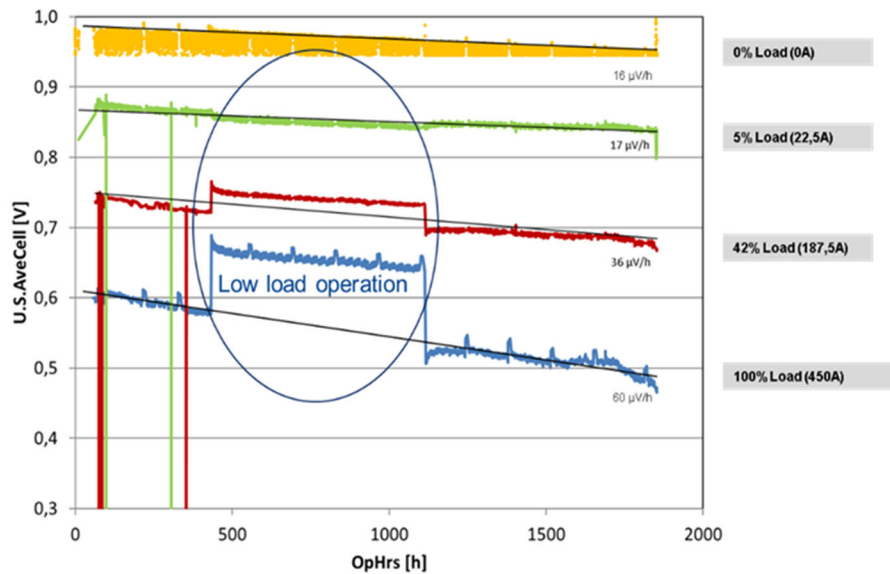


Abbildung 44: #1088: Spannungsdegradation bei OCV und den drei Lasttestpunkten (5, 42 und 100% entsprechend 0,075; 0,625 und 1,5 A cm⁻²)

Stromdichteverteilungen

Eine zentrale Komponente für die Diagnose des Zustandes der Stacks war die Stromdichtemessplatine (SMP) (siehe Abbildung 45), deren Beschaffung einige Zeit in Anspruch nahm. Die Stromdichtemessplatine erlaubt es, die Alterungstendenzen zweidimensional zu beurteilen und die gemessenen Stromdichteverteilungen mit den berechneten zu vergleichen und daraus Rückschlüsse auf die Reaktandenverteilung und den Wasserhaushalt der Zelle zu ziehen. Die im Rahmen des Projektes beschaffte Stromdichtemessplatine besitzt 300 gleichmäßig verteilte Messzellen mit je 1 cm² Fläche.

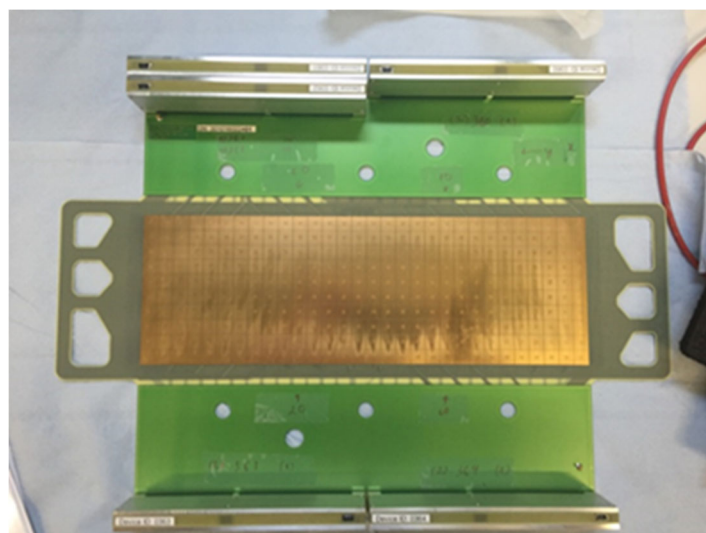


Abbildung 45: Stromdichtemessplatine für das ZSW 300 cm² Design mit 300 je 1 cm² Segmenten

Wie oben beschrieben war die Stromdichtemessplatine (SMP) das Hauptdiagnoseinstrumente für die durchgeführten Stackmessungen. Die SMP Messungen wurden während der gesamten Be-

triebszeit kontinuierlich durchgeführt. Die Messergebnisse der SMP tragen zu einem vertieften Verständnis der Vorgänge im Stack und über die Zeit betrachtet auch von der Alterung des Stacks bei. Bei Stack #1063 fiel die SMP leider aus (siehe unten). Für die Stacks #983, #1039 und #1088 gibt es jedoch verwertbare SMP Messergebnisse.

Die SMP liefert eine zwei dimensionale Stromdichteverteilung und damit einen guten und wertvollen Überblick des Stackzustandes. Da es sich um eine Verteilung handelt, stellt sie den Bezug zur Stack-Geometrie dar, wie er auch bei den CFD Berechnungen vorhanden ist. Die Stromdichte ergibt sich als Summe verschiedener physikalischer Mechanismen. Um das Wirken dieser Mechanismen detaillierter aufzuklären, sind die anderen Diagnosemethoden: CV, EIS und H₂-Crossover Bestimmung notwendig.

Im Folgenden werden zunächst Ergebnisse bei verschiedenen Stromdichten für den Stack #1039, die während der Aufnahme einer U-i-Kennlinie bei BOL (Begin of Life) gemessen wurden, und anschließend Messergebnisse bei einer Stromdichte von 1,5 A cm⁻² über die Betriebszeit für den Stack #1039 und #1088 wiedergegeben.

Die Auswertung erfolgte während des Projektes mit verschiedenen Auswerteprogrammen, deshalb sind die Beschriftungen nicht bei allen Graphen einheitlich und man muss die Beschriftung im jeweiligen Graphen beachten. Was aber für alle Graphen einheitlich ist, ist, dass das Anoden- und das Kathodengas im Gegenstrom strömen und das Kühlwasser im Gleichstrom zum Kathodengas strömt.

Wie man aus Abbildung 46 bis Abbildung 50 erkennen kann, kam es zu einem Stromdichtemaximum im inneren des aktiven Zellbereiches, das näher am Kathodenzufluss lag. Die Verschiebung des Stromdichtemaximums zum Kathodenzufluss zeigt, dass bezüglich des Reaktandenstofftransports, wie zu erwarten war, die Sauerstoffabreicherung dominiert.

Dass es in den Bereichen der Zu- und Abflüsse zu kleineren Stromdichten kommt, liegt an den sich aufgrund der Reaktandenzu- und -abflüsse und des Kühlwassersflusses ergebenden Wassergehaltes der Membran. Die relativ trockenen Gase müssen nach dem Zulauf erst befeuchtet werden, was Wasser entzieht. Im Bereich des Anodenzuflusses ist der Befeuchtungseffekt aufgrund des Produktwassers und des im Vergleich zum Kathodengasstroms geringeren Anodengasstroms zwar weniger kritisch. Hier kommt aber zusätzlich die Sauerstoffabreicherung zum Tragen, was zusammen mit dem Membranfeuchteeffekt insgesamt zu kleineren Stromdichten als im Bereich des Kathodenzuflusses führt. Der Effekt des Stromdichteminimums an den Zu- und Abflüssen ist bei großen (1,5 A cm⁻²) und kleinen Stromdichten (0,5 A cm⁻²) vorhanden. Er bildet sich aber bei großen Stromdichten stärker aus.

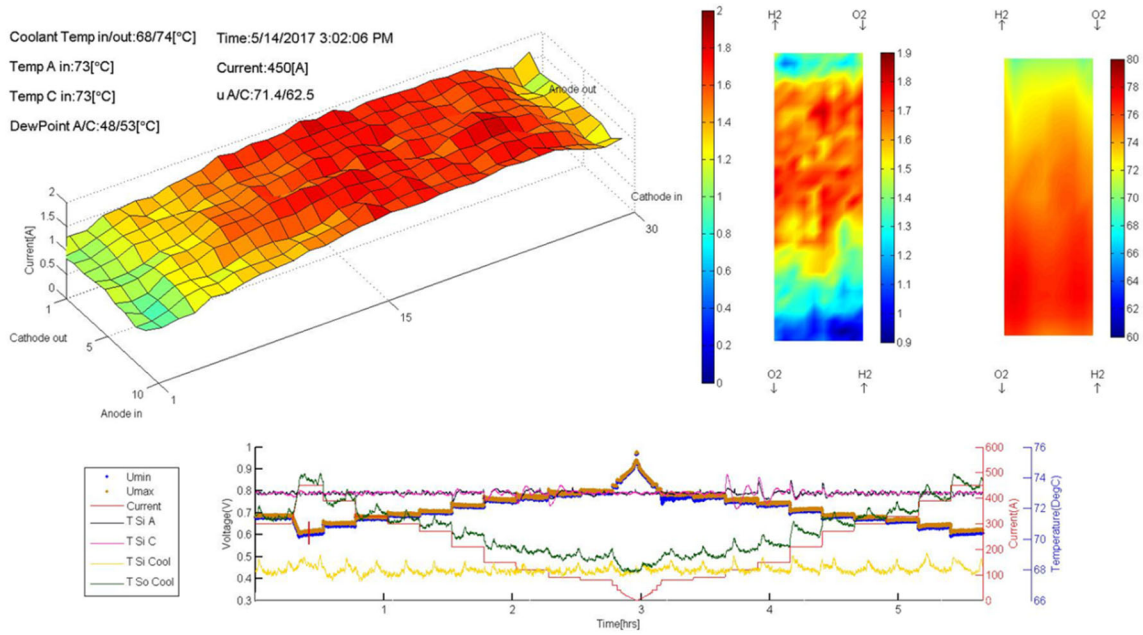


Abbildung 46: # 1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 1,5 A cm⁻² und BOL

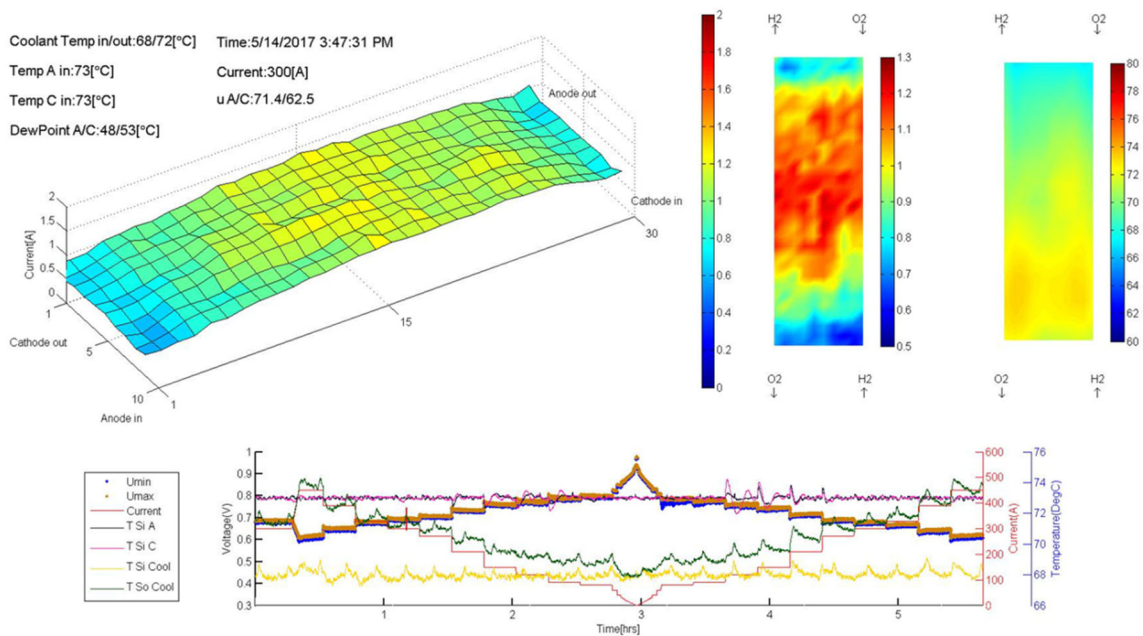


Abbildung 47: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 1 A cm⁻² und BOL

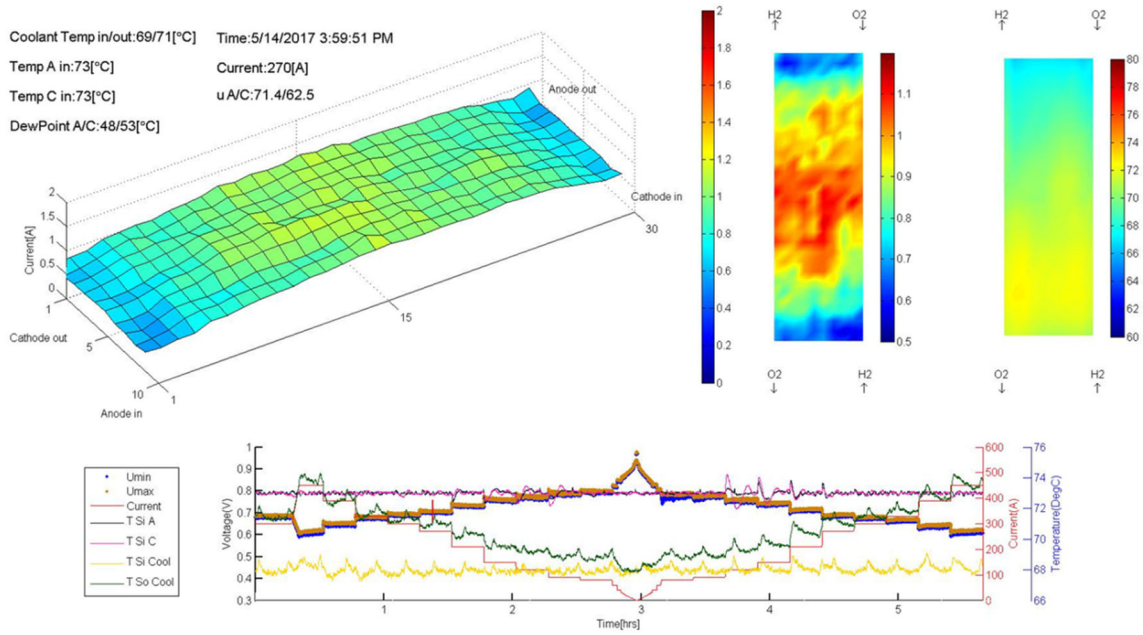


Abbildung 48: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 0,9 A cm⁻² und BOL

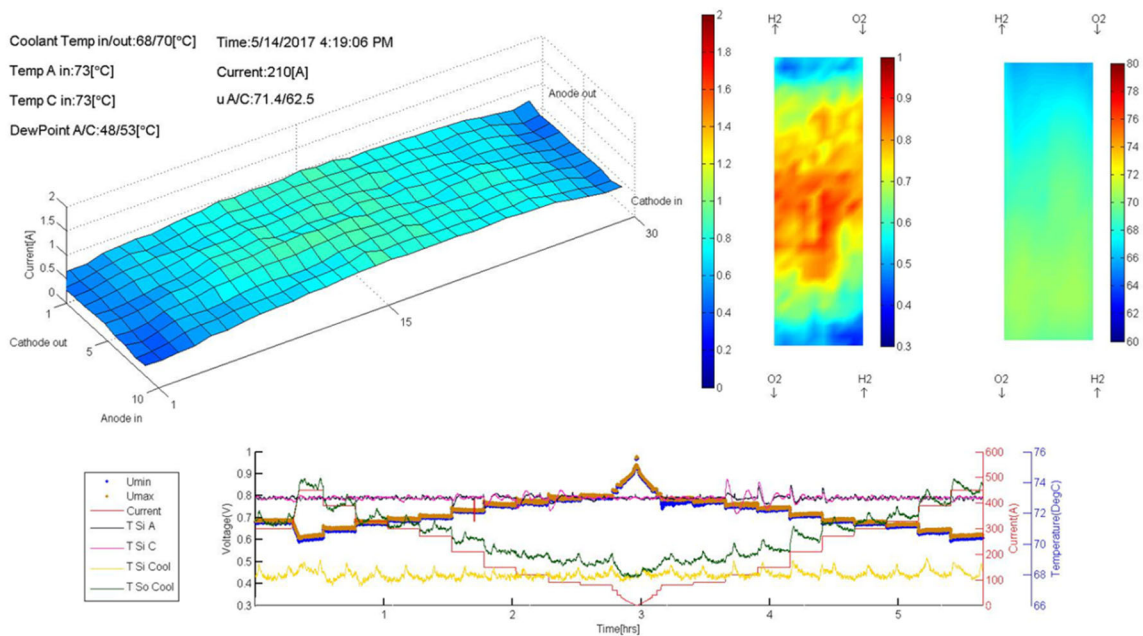


Abbildung 49: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 0,7 A cm⁻² und BOL

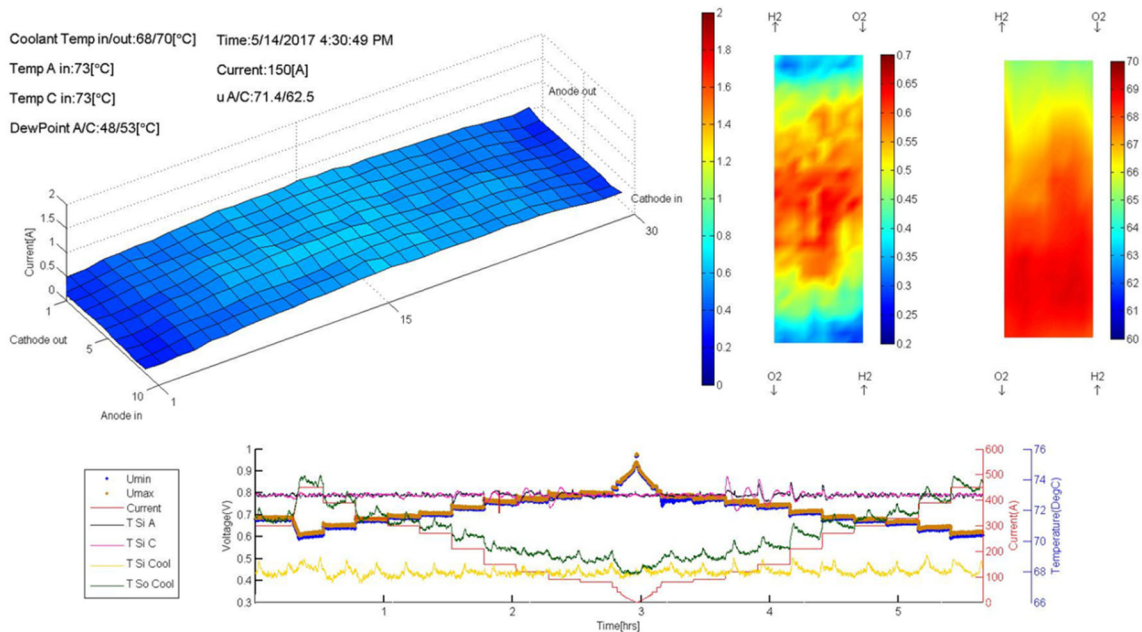


Abbildung 50: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 0,5 A cm⁻² und BOL

In Abbildung 51 bis Abbildung 52 sind SMP Ergebnisse für Stack #1039 bei 1,5 A cm⁻² zu verschiedene Betriebszeiten wiedergegeben. Die 2-D Darstellung in der Mitte stellt bei diesen Abbildungen den Bezug zu BOL dar, weshalb sich in Abbildung 51, also zu BOL ein konstanter Wert von 1 über die Fläche ergibt. Zur besseren zeitlichen Einordnung ist der ungefähre Zeitpunkt, zu dem das jeweilige Bild aufgenommen wurde, auf der Zeitskala mit einem roten Kreis markiert. Man kann sehr schön erkennen, dass sich im Verlauf der Alterung des Stacks die Effekte des Stromdichtemaximums in der Mitte der aktiven Zellfläche und der Stromdichteminima in den Zu- und Abströmbereichen verstärken. Das Stromdichteminimum beim Kathoden-/Kühlwasserzustrom prägt sich dabei über die Alterungszeit besonders stark aus.

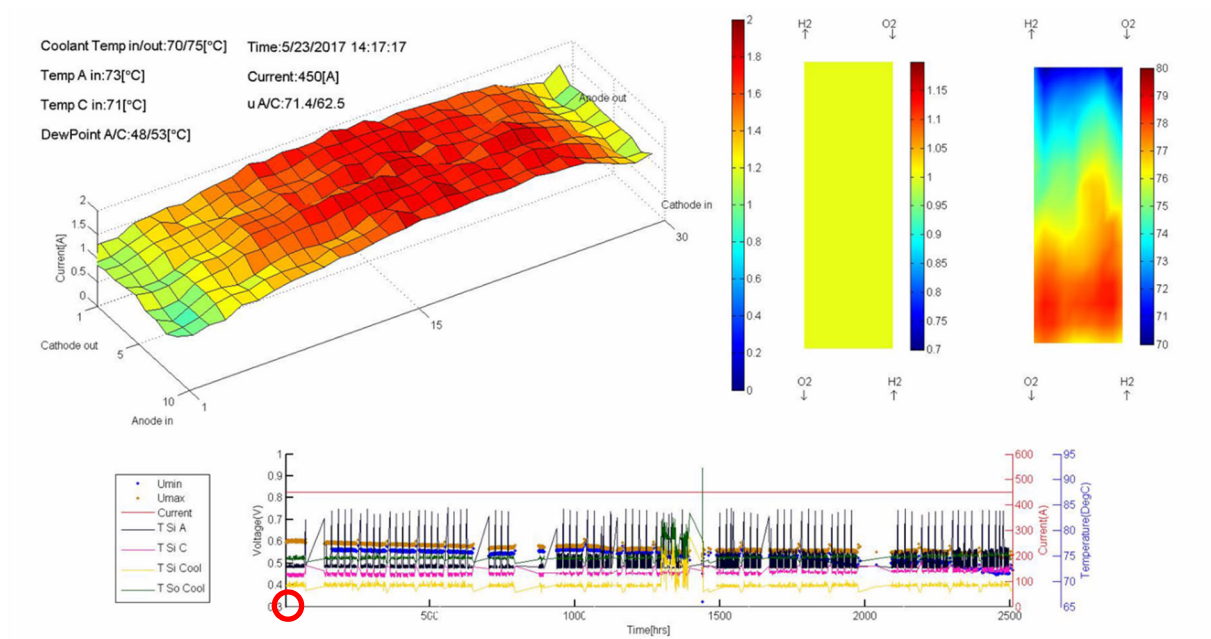


Abbildung 51: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm²) über die Zeit (roter Kreis gibt ungefähr die Zeit der Abbildung wieder: ca. BOL); Darstellung in der Mitte: Relative Stromdichteverteilung bezogen auf Stromdichteverteilung zu BOL

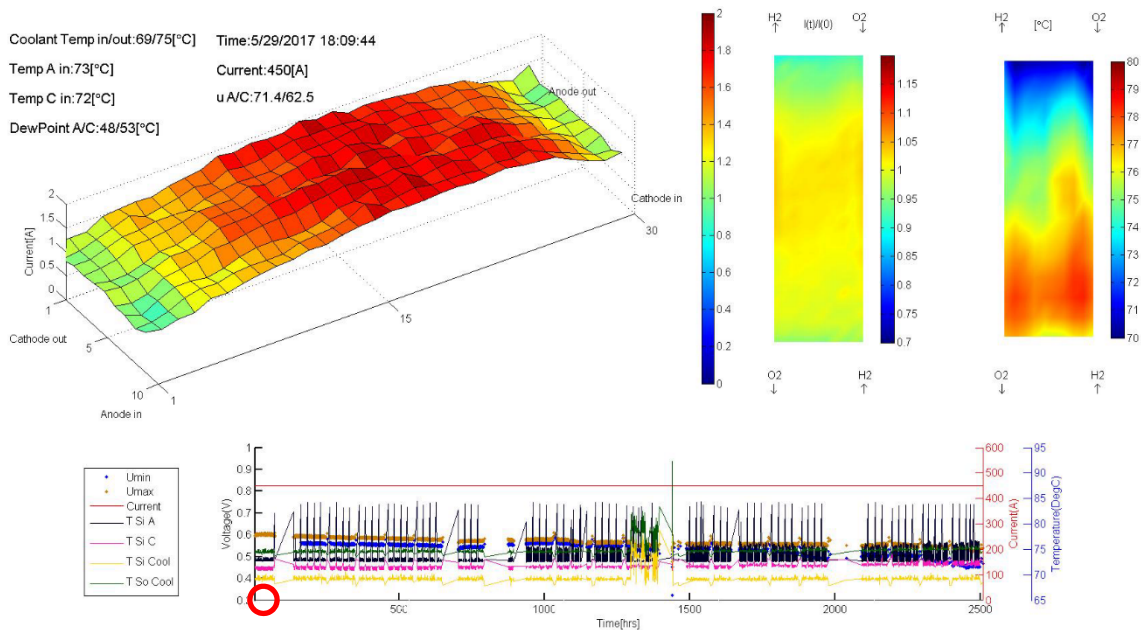


Abbildung 52: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm²) über die Zeit (roter Kreis gibt ungefähr die Zeit der Abbildung wieder: kurz nach BOL); Darstellung in der Mitte: Relative Stromdichteverteilung bezogen auf Stromdichteverteilung zu BOL

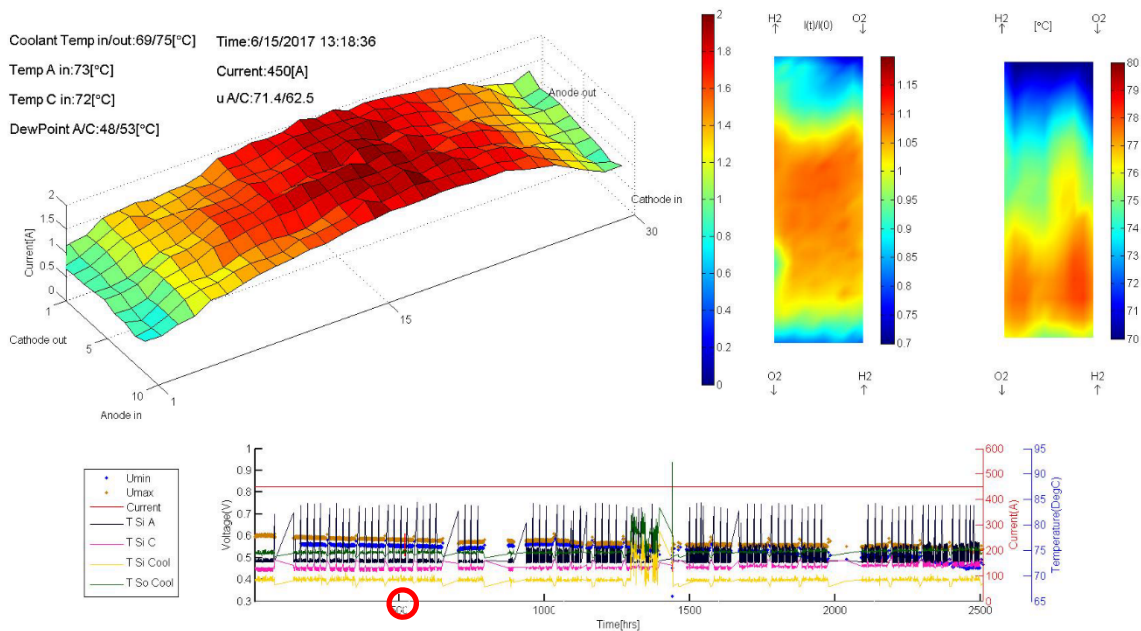


Abbildung 53: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm²) über die Zeit (roter Kreis gibt ungefähr die Zeit der Abbildung wieder: ca. 500 h); Darstellung in der Mitte: Relative Stromdichteverteilung bezogen auf Stromdichteverteilung zu BOL

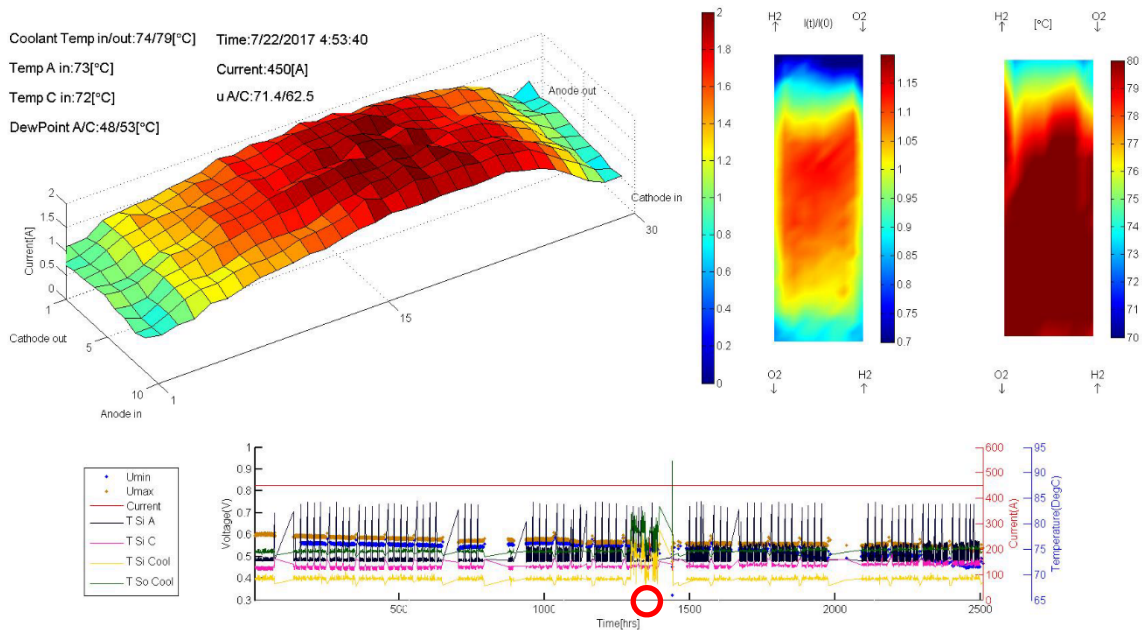


Abbildung 54: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm²) über die Zeit (roter Kreis gibt ungefähr die Zeit der Abbildung wieder: ca. 1400 h); Darstellung in der Mitte: Relative Stromdichteverteilung bezogen auf Stromdichteverteilung zu BOL

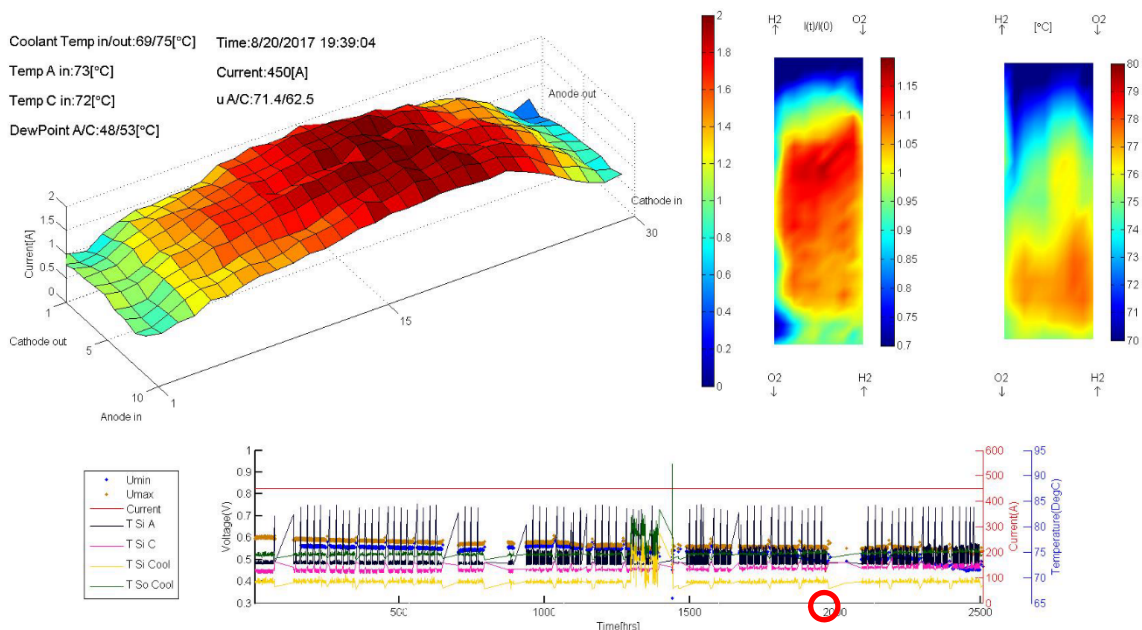


Abbildung 55: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm²) über die Zeit (roter Kreis gibt ungefähr die Zeit der Abbildung wieder: knapp 2000 h); Darstellung in der Mitte: Relative Stromdichteverteilung bezogen auf Stromdichteverteilung zu BOL

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Bereiche der Reaktanden-Ein- und -Auslässe von Anfang an etwas schlechtere Leistungsdaten als der übrige Aktivbereich zeigen. Der Bereich des Lufterinlasses/Wasserstoffauslasses zeigt von Anfang an etwas schlechtere Leistungsdaten als der Bereich des Wasserstoffeinlasses/Luftauslasses. Allerdings steigt der Strom am Wasserstoffauslass/Lufterinlass viel schneller an als auf der gegenüberliegenden Seite. Der Bereich des Strommaximums befindet sich näher am Lufterinlass als am Wasserstoffeinlass. Mit fortschreitender Versuchszeit und damit stärkerer Alterung verlagert sich der Bereich mit erhöhten Stromdichten immer mehr zur Mitte des Aktivbereiches hin. Die Zu- und Ablaufbereiche werden immer schlechter. Insbesondere der

direkte Anodenauslass zeigt einen starken Degradationseffekt. Ist der Anodenauslass bei BOT noch besser als der Kathodenauslass, so ist er am Ende schlechter.

Der Grund für die geringeren Ströme bei den Reaktanden- und Kühlmittel-Zu- und -Abflussbereichen liegt zum einen an der relativ geringen Reaktandenbefeuchtung ($TP_A = 48^\circ\text{C}$; $TP_C = 53^\circ\text{C}$ bei einer Kühlmitteltemperatur von $69/75^\circ\text{C}$) zum anderen hauptsächlich an der Reaktandenabreicherung bei den relativ hohen Stöchiometrien ($\lambda_A = 1,4$; $\lambda_K = 1,6$). Insbesondere am Luftauslass macht sich die Sauerstoffabreicherung bemerkbar. Die Wasserstoffabreicherung spielt nur am unmittelbaren Wasserstoffauslass eine signifikante Rolle, sorgt dort aber zusammen mit dem Befeuchtungseffekt und der unten gezeigten geringeren aktiven Fläche am Anodenabfluss für das lokal stark eingegrenzte absolute Stromminimum bei dem gealterten Stack. Der Effekt der Sauerstoffabreicherung ist stärker als der der Wasserstoffabreicherung, weshalb sich das Stromdichtemaximum auch näher am Luftauslass befindet, obwohl dort die Membran schlechter befeuchtet ist.

Nachdem die SMP bei den Messungen mit Stack #1063 zerstört wurde, wurde sie beim Hersteller wieder Instant gesetzt und für die Messungen des Stacks #1088 verwendet.

In Abbildung 56 bis Abbildung 61 sind SMP Ergebnisse für Stack #1088 bei $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ zu verschiedene Betriebszeiten wiedergegeben. Die 2-D Darstellung in der Mitte stellt bei diesen Abbildungen die Stromdichte-Verläufe der 3-D Darstellung mit anderer Skalierung dar. Die Orientierung des Zu- und Abflusses ist jetzt punktgespiegelt im Vergleich zu den gezeigten Ergebnissen für den Stack #1039.

Im Temperaturverlauf zeigte sich links in der Mitte ein unphysikalisches Maximum, das als Artefakt der Messung zu werten ist.

Es zeigt sich insgesamt wieder das bereits bei Stack #1039 gesehene Stromdichtemaximum in der Mitte des aktiven Zellbereiches und die Stromdichteminima in den Zu- und Ablaufbereichen. Allerdings ergeben sich jetzt die minimalen Stromdichten für alle Zeiten am Anoden- und nicht am Kathodenzustrom wie am Ende der Versuche mit Stack #1039. Das absolute Minimum bleibt immer an derselben Stelle. Dies hängt wahrscheinlich mit einer im Vergleich zu Stack #1039 durch den bei Stack #1088 aufgetretenen Fehler mit der zu geringen Last (siehe oben) stärkeren Austrocknung im Anodenzustrombereich zusammen (zu hohe Stöchiometrie, Austrocknen der Membran insbesondere bei hohen Kühlwassertemperaturen). Der Effekt, dass sich die Extremwerte in den Stromdichteverteilungen mit der Alterungszeit verstärken, war auch bei Stack #1088 zu beobachten.

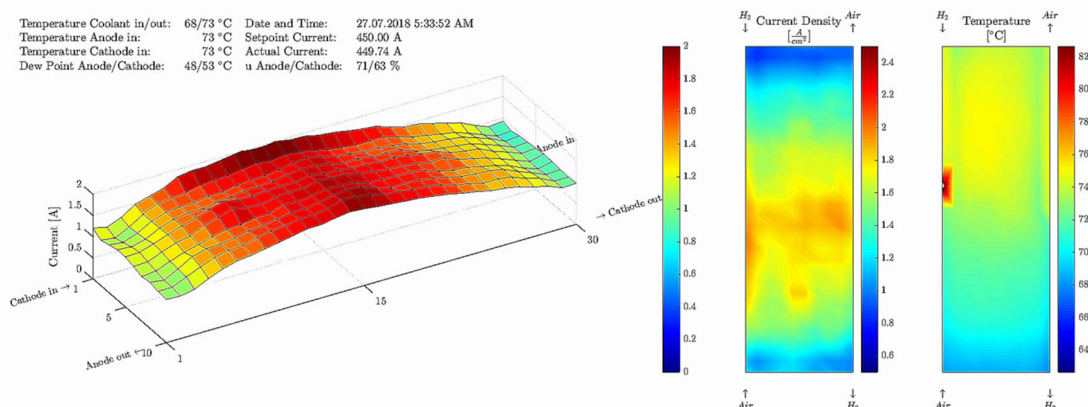


Abbildung 56: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A ($1,5 \text{ A/cm}^2$) nach ca. 215 h

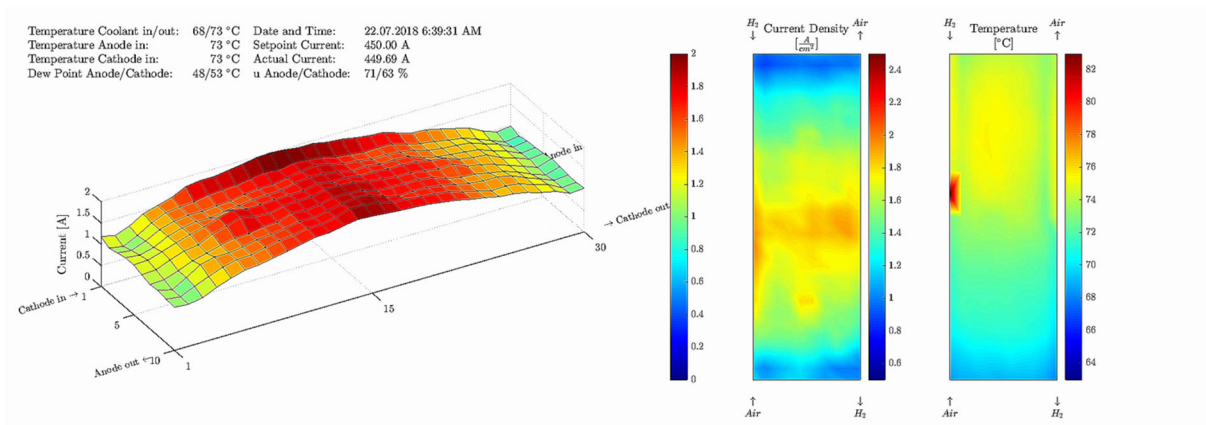


Abbildung 57: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm²) nach ca. 326 h

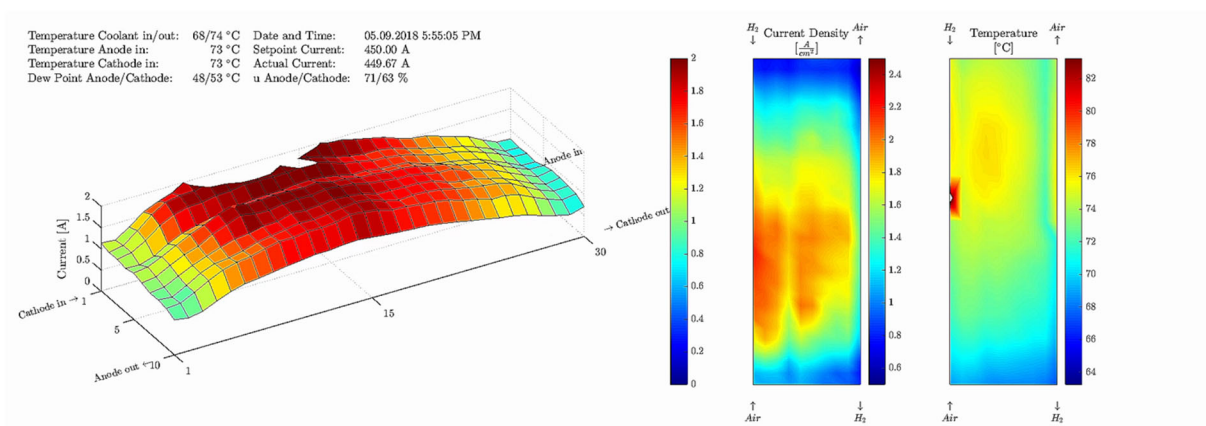


Abbildung 58: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm²) nach ca. 1240 h

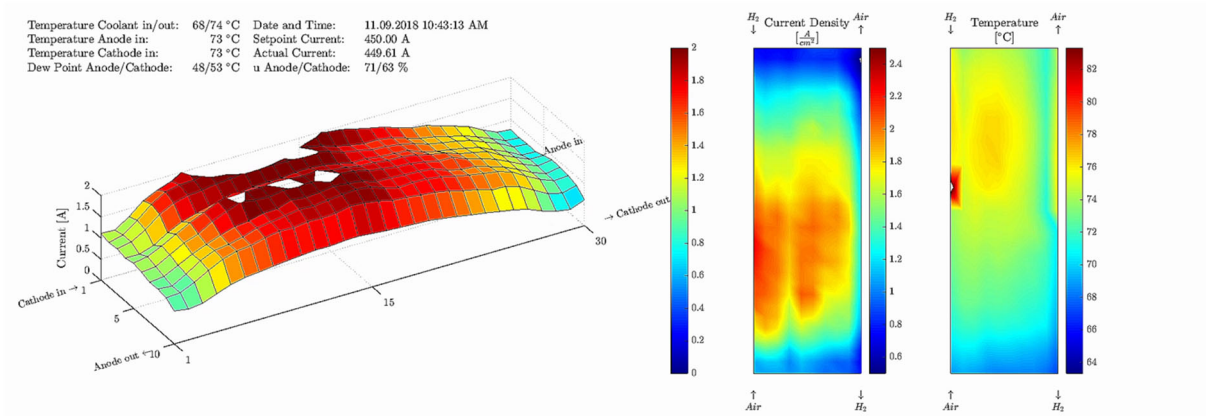


Abbildung 59: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm²) nach ca. 1377 h

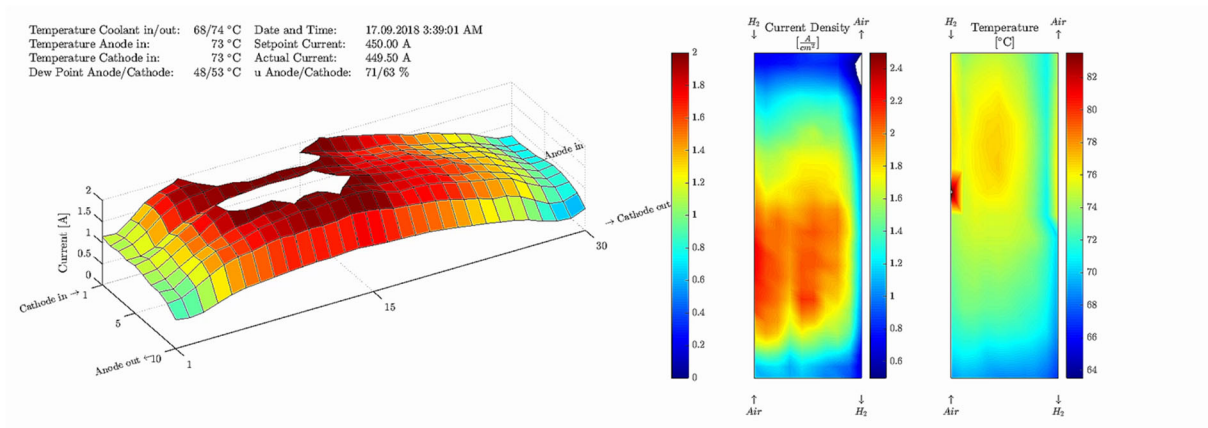


Abbildung 60: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm²) nach ca. 1514 h

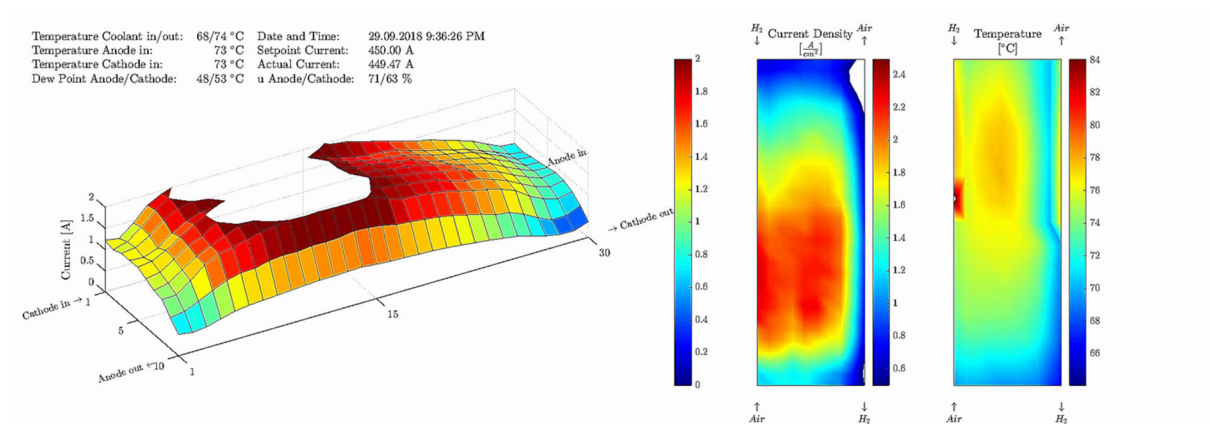


Abbildung 61: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm²) nach ca. 1810 h

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Stromdichtemessplatte für alle drei Stacks (#983, #1039, #1088) reproduzierbare Grundtendenzen zeigt. Außerdem kann man Alterungseffekte gut in der mit der SMP gemessenen Stromdichteverteilung sehen und mit den Betriebsbedingungen in Korrelation bringen. Die Stromdichtemessplatte ist damit ein sehr wertvolles Diagnosewerkzeug für die Untersuchung von Alterungsvorgängen in einer PEMBZ.

Zyklische Voltammetrie (CV)

Einen starken Alterungsmechanismus für PEMBZ stellt der Verlust von elektrochemisch aktiver Oberfläche (ECSA) dar, sei es durch Katalysatoragglomeration, Ostwaldreifung, Katalysatorträgeroxidation oder Katalysatorbelegung durch Verunreinigungen, wobei der letzte Effekt im Projekt SoHMuSDaSS weitestgehend auszuschließen ist. Die ECSA kann aus einer Messung mit der Dreieckspannungsmethode, der sog. zyklischen Voltammetrie (CV) bestimmte werden. Weil die ECSA ein deutlicher Alterungsparameter ist, ist auch die CV-Messung eine wichtige Diagnosemethode für das Alterungsverhalten einer PEMBZ.

Während der Charakterisierungsmessungen wurden CV-Messungen an jeder Einzelzelle der Stacks durchgeführt. Aus den CV-Messungen kann die elektrochemisch aktive Oberfläche berechnet werden. In Abbildung 62 bis Abbildung 64 sind die Ergebnisse der CV-Messungen im Spannungs-

Stromverlauf über die Zeit jeweils für Zelle 1 und daneben die ECSA-Verläufe über die Zeit für alle fünf Zellen der Stacks #1039, #1063 und #1088 wiedergegeben.

Man kann einen deutlichen Abfall der ECSA über die Alterungszeit sehen. Bei Stack #1039 handelt es sich etwa um 30 % ECSA Verlust. Bei Stack #1088 bekommt man die 30 % ECSA Verlust bereits nach viel kürzerer Alterungszeit, was wahrscheinlich durch die starke Alterung beim Ausfall einer der Lasten und den damit verbundenen sehr trockenen Betrieb über ca. 700 Stunden bedingt ist.

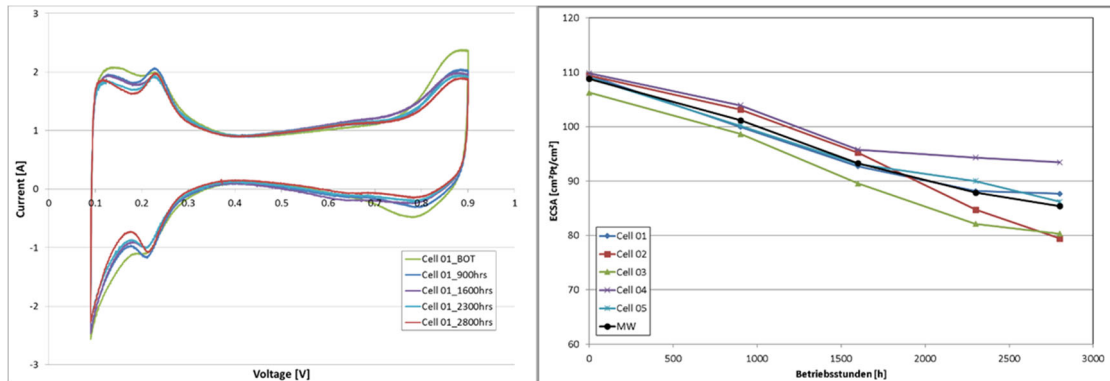


Abbildung 62: #1039: links: CV-Messungen zu verschiedenen Zeiten für Zelle 1; rechts: zeitliche Änderung der ECSA aus den CV-Messungen berechnet

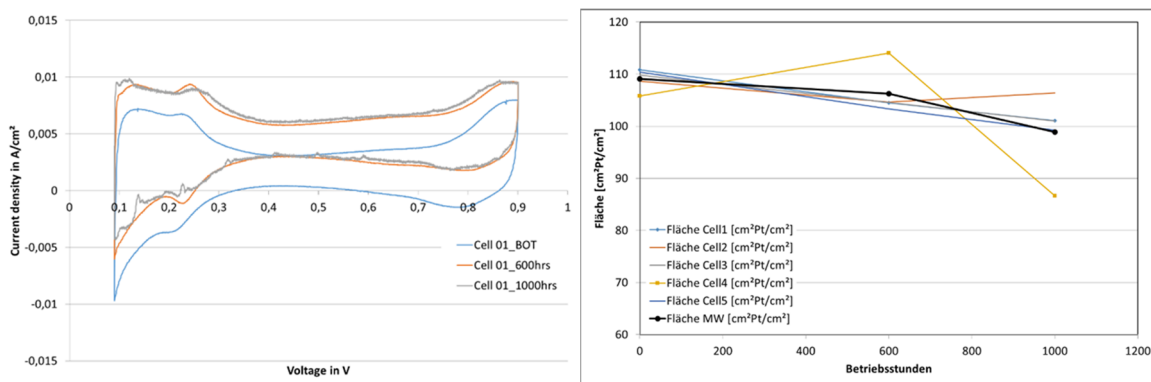


Abbildung 63: #1063: links: CV-Messungen zu verschiedenen Zeiten für Zelle 1; rechts: zeitliche Änderung der ECSA aus den CV-Messungen berechnet

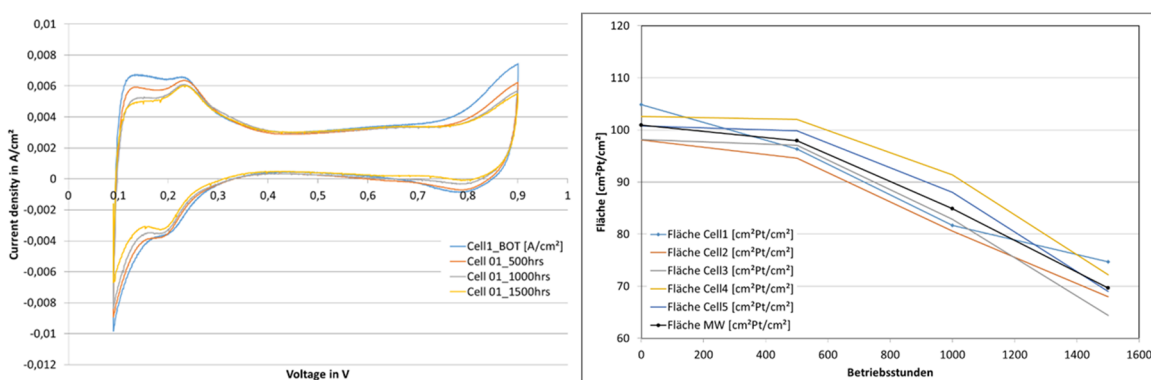


Abbildung 64: #1088: links: CV-Messungen zu verschiedenen Zeiten für Zelle 1; rechts: zeitliche Änderung der ECSA aus den CV-Messungen berechnet

Für Stack #1039 wurde die CV-Messung von Zelle 1 und Zelle 2, zwischen denen sich die Stromdichtemessplatte befand, örtlich ausgewertet. In Abbildung 65 ist für die Zelle 1 des Stacks #1039 die

daraus berechnete ECSA Verteilung zu Beginn und am Ende des Versuches dargestellt. Man erkennt, dass die ECSA mit der Alterungszeit abnimmt. Außerdem ist die ECSA am Kathodenzustrom und im Bereich der Randkanäle deutlich geringer als in den anderen Bereichen. Weil das bereits zu Beginn des Versuches der Fall ist, spielt hier vermutlich ein Randeffekt eine Rolle. Hierbei kann es sich prinzipiell um abweichende Strompfadverteilungen im Randbereich oder auch um lokal erhöhte Widerstandsbeiträge handeln. Deshalb sind die Aussagen zu den Randbereichen mit Vorsicht zu betrachten. Eine detailliertere Untersuchung dieses Phänomens konnte im Projekt aus Zeitgründen leider nicht mehr durchgeführt werden. Die Auswertung der orts aufgelösten ECSA-Messung wurde deshalb bei den späteren Messungen nicht mehr durchgeführt. Interessant ist aber trotzdem, dass sich die Gesamttendenz der ECSA-Abnahme über die Alterungszeit richtig ergibt. Weiterhin kann aufgrund der Ergebnisse geschlossen werden, dass die über die Betriebsdauer beobachtete Konzentration der Stromdichte auf den mittleren Bereich der Zelle nicht hauptsächlich ECSA-verteilungsbedingt ist. Evtl. kann diese Diagnosemethode künftig noch weiterentwickelt werden.

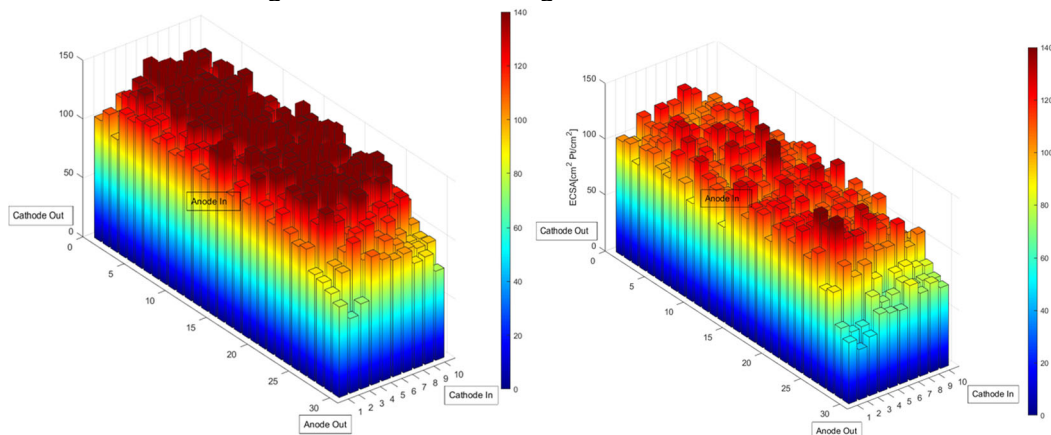


Abbildung 65: #1039, Zelle 1: links: ECSA-Verteilung BOL; rechts: ECSA-Verteilung nach 2300 h

H₂-Crossover

Die Alterung der Membran bezüglich der über die Betriebszeit schlechter werdenden Reaktantentrennung durch Reduktion der Membrandicke oder beginnende Lochbildung (Pinholes) stellt einen weiteren zentralen Alterungsmechanismus der PEMBZ dar und kann durch H₂-Crossover Messungen untersucht werden. Dabei wird jede Zelle einzeln gemessen, indem auf eine Seite Wasserstoff und auf die andere Seite Stickstoff gegeben wird. Dann wird eine Potenzialdifferenz von 0,5 bis 1 V angelegt (positives Potenzial auf der Stickstoffseite) und der auf die Stickstoffseite gelangte Wasserstoff dort elektrochemisch oxidiert. Das treibende Potenzial wird so angelegt, dass der dadurch hervorgerufene Protonenstrom von der Stickstoff- zur Wasserstoffseite dem Grenzstrom für die Transportvorgänge von der Wasserstoff- zur Stickstoffseite durch Diffusion und Konvektion entspricht. Mit der Alterung steigt der diffusive und konvektive Wasserstoffstrom auf die Stickstoffseite, z.B. durch eine Reduktion der Membrandicke oder beginnende Lochbildung. Neben der Membrandicke ist auch deren Porengrößenverteilung, die wiederum vom Befeuchtungszustand der Membran abhängt, von zentraler Bedeutung für den diffusiven H₂-Transport. Mit zunehmendem Membranwassergehalt steigt der diffusive Wasserstofftransport über die Membran.

Der elektrochemisch gemessene H₂-Crossoverstrom steigt damit im Allgemeinen über die Betriebszeit an und zeigt zum Ende der Membranlebensdauer einen beschleunigten Anstieg.

In Abbildung 66 sind die H₂-Crossoverströme der einzelnen Zellen des Stacks #1039 über die Zeit dargestellt. Mit steigender Betriebszeit steigen die H₂-Crossoverströme zunächst langsam und schließlich gegen Ende überproportional an. Das sind Verläufe, wie man sie durch eine Reduktion der Membrandicke und/oder Pinhole-Effekten als dominierenden Effekten erwarten würde.

Abbildung 67 zeigt die zeitlichen Verläufe der H₂-Crossoverströme der Einzelzellen von Stack #1063. Es kommt auch hier zu einem Anstieg mit der Zeit. Dieser Anstieg ist für Zelle 2 linear, für die anderen Zellen schwächt er mit der Zeit ab. Bei Zelle 2 scheint die Reduktion der Membrandicke und/oder Locheffekte zu dominieren. Bei den anderen Zellen gibt es einen gegenläufigen Effekt, z.B. die Austrocknung der Membran und es kommt zu einer Abschwächung des H₂-Crossover Anstiegs.

Abbildung 68 zeigt die Verläufe der H₂-Crossoverströme über die Zeit für die Zellen des Stacks #1088. Es ist deutlich zu erkennen, dass der H₂-Crossover für alle Zellen zunächst abfällt und dann erst wieder moderat ansteigt. Hier dominiert der Effekt der wasserhaushaltsbedingten Änderung der Porengrößen, was durch den trockenen Betrieb durch Ausfall einer der beiden Lasten bedingt sein dürfte (siehe oben).

Es ist noch anzumerken, dass der H₂-Crossover beim Stack #1039 bei ungefähr den halben Werten wie bei den Stacks #1063 und #1088 begann.

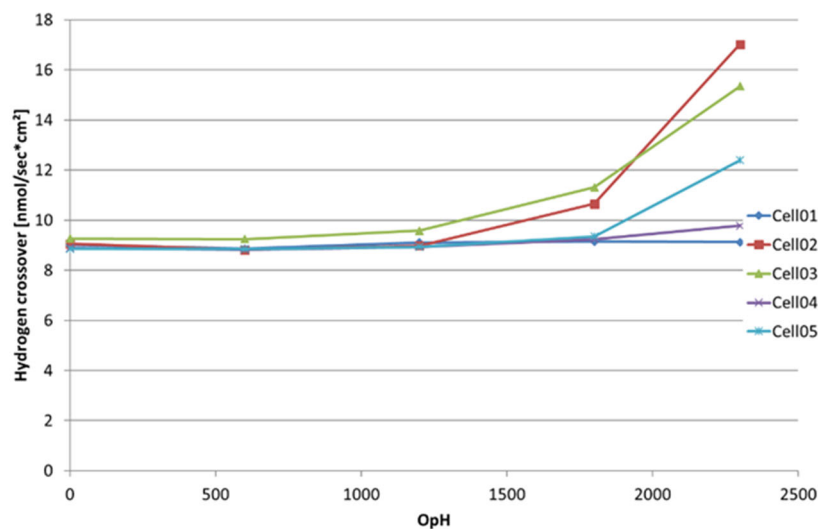


Abbildung 66: #1039: H₂-Crossover Verlauf über die Zeit

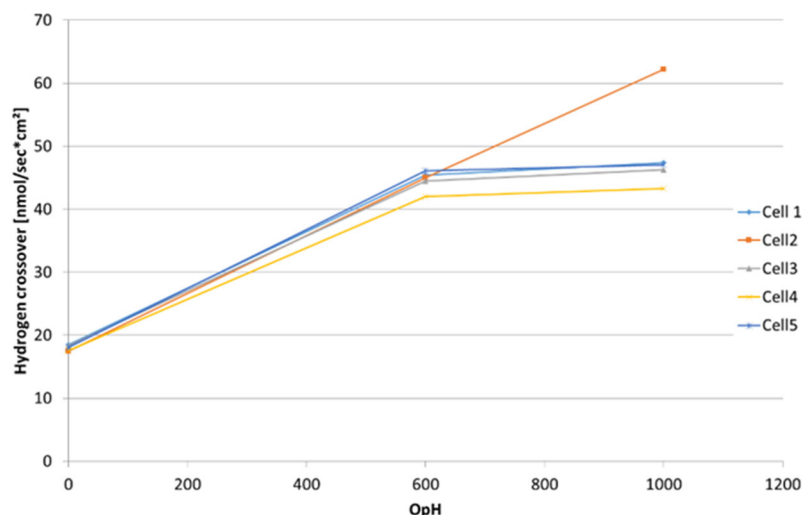


Abbildung 67: #1063: H₂-Crossover Verlauf über die Zeit

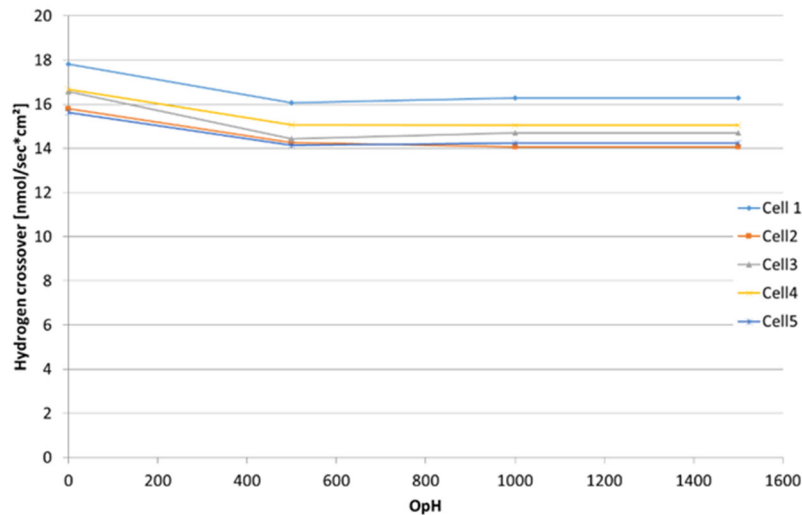


Abbildung 68: #1088: H₂-Crossover Verlauf über die Zeit

Wie bei der CV-Messung bereits beschrieben, kann man auch bei der H₂-Crossover-Messung an Zelle 1 und 2 die Daten der Stromdichtemessplatte, die sich zwischen diesen beiden Zellen befindet auswerten, um Informationen über die örtliche Verteilung des gemessenen Stromes zu erhalten, die man dann wiederum nach Faraday in eine H₂-Crossoverstrom-Verteilung umrechnen kann. Die Ergebnisse solcher Messungen sind in Abbildung 69 und Abbildung 70 für den Stack #1039 bzw. #1088 bei BOL (Begin of Life) und EOL (End of Life) und in Abbildung 71 für den Stack #0983 für EOL (bei den Vorversuchen wurde keine BOL H₂-Crossover-Messung durchgeführt) dargestellt. Für Stack #1063 liegen durch den Ausfall der Stromdichtemessplatte keine Werte vor.

Wie man erkennen kann, ergeben sich am Anfang der Messungen gleichmäßige Verläufe. Am Ende der Alterungsmessungen ergeben sich aber lokal H₂-Crossover-Peaks, die sich im Fall von Stack #1039 und #1088 im Bereich des Kathodenzustroms und für Stack #0983 näher am Anodenzustrom befinden. Dieses Verhalten steht im Einklang mit in der Literatur beschriebenen H₂O₂-Bildung auf der Anode bei Anwesenheit von Sauerstoff und auf der Kathode bei Anwesenheit von Wasserstoff, die bei geringer Feuchte noch verstärkt werden. Solche Verhältnisse herrschen im Bereich der Reaktanzdanzströme. Das H₂O₂ kann die Membran angreifen und damit sowohl ihre Dicke reduzieren als auch zur Entstehung von Pinholes beitragen, was in Folge zu entsprechend höheren H₂-Crossoverströmen führt.

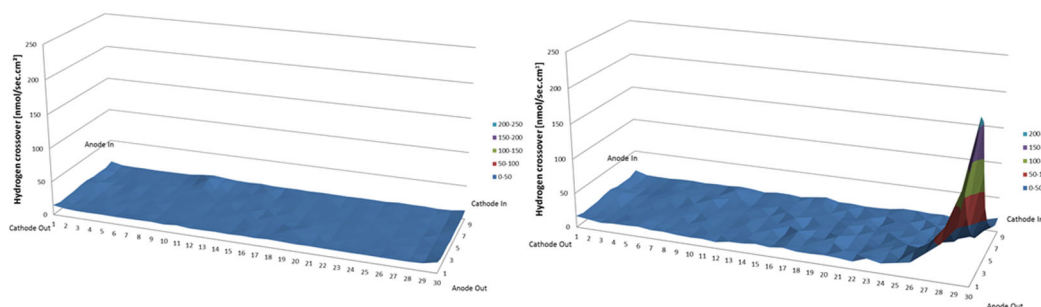


Abbildung 69: #1039: H₂-Crossover-Verteilung Zelle 2; links: BOL; rechts: 2300 h

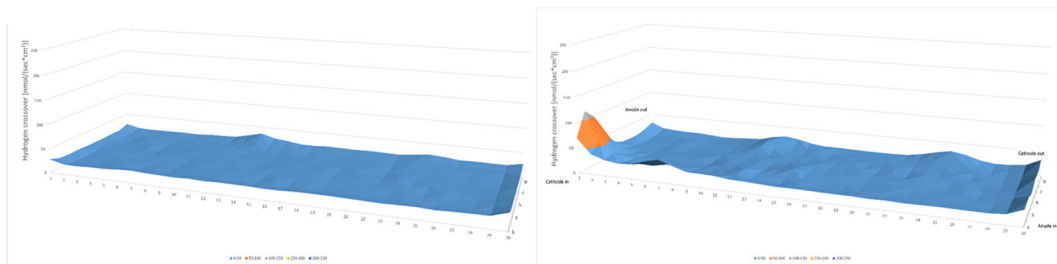


Abbildung 70: #1088: H₂-Crossover-Verteilung Zelle 2; links: BOL; rechts: 1500 h

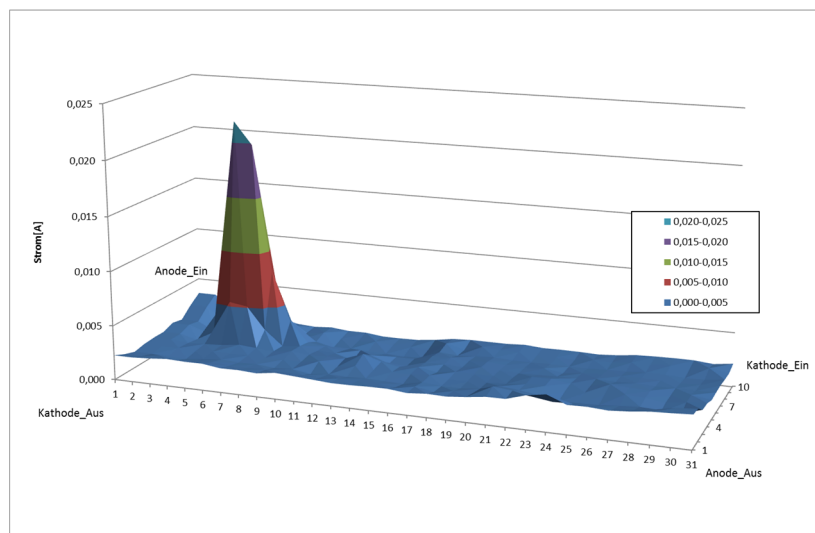


Abbildung 71: #0983: H₂-Crossover-Verteilung der Zelle 1 des 6-Zellers bei EOL.

Die H₂-Crossover-Verteilungen liefern also tendenziell das richtige Verhalten und sind deshalb ein vielversprechendes Analysewerkzeug, an dessen Optimierung weitergearbeitet werden sollte.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) Messung

Impedanzmesstechnik war für die Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) für die Diagnose innerhalb des Projektes wichtig. Mit den im Projekt vorhandenen finanziellen Mitteln war die Beschaffung einer Impedanzmesstechnik, mit einer Auflösung von 1 cm² wie bei der Stromdichtemessung nicht möglich. Deshalb wurde Impedanzmesstechnik, die es erlaubte, 17 Kanäle gleichzeitig zu messen, beschafft und eine Vorrichtung gebaut, mit deren Hilfe auf jeweils 16 Zellen der Stromdichtemessplatte die EIS Messung durchgeführt werden konnte.

Die EIS-Messung liefert unter Verwendung eines Ersatzschaltbildes Aussagen über den ohmschen Widerstand (bei hohen Frequenzen) und über Kinetikparameter, wie den Polarisationswiderstand (bei niedrigen Frequenzen). Für die Messung wird im Brennstoffzellenbetrieb eine kleine Wechselspannung überlagert und der Wechselstrom gemessen. Aus Wechselspannung und Wechselstrom kann dann die Impedanz berechnet werden. Der ohmsche Widerstand einer PEMBZ wird von ihrem Membranwiderstand dominiert. Sein zeitlicher Verlauf ist damit ein Maß für die Membranalterung.

Die Messungen wurden mit Frequenzen von 1 Hz bis 1 kHz während der Charakterisierungsintervalle durchgeführt. Die EIS Messungen wurden über den gesamten Stack gemessen.

In Abbildung 72 bis Abbildung 74 sind die Nyquist-Plots der EIS Messungen der Stacks #1039, #1063 und #1088 bei 30 A Stackstrom dargestellt. Wie man erkennen kann, bleiben die ohmschen Widerstände über die Zeit für alle Stacks annähernd konstant. Nur bei #1088 kann man nach 500

Stunden einen deutlichen Anstieg des ohmschen Widerstandes erkennen, was mit dem trockenen Betrieb durch den Ausfall der Last zusammenfällt. Nachdem #1088 wieder im Sollbetrieb lief, sank der ohmsche Widerstand wieder.

Bei allen Stacks ist eine Zunahme von R_{pol} über die Betriebszeit erkennbar, was einer Abnahme der katalytischen Aktivität über die Betriebszeit entspricht und damit mit den Ergebnissen der CV Messungen korreliert. Weiterhin ist bei Stack #1039 und #1088 über die Betriebszeit eine leichte Zunahme des Stofftransportwiderstands („Ausfransen“ bzw. Ausweitung des Nyquist-Plots am niederfrequenten Ende) erkennbar. Dies gilt nicht für Stack #1063, für den sich der bei der Stromstärke von 30 A (also im Niedriglastfall) erkennbare Stofftransportanteil gegenüber dem BOL-Zustand leicht verringert.

Ebenfalls erkennbar wird der trockenheitsbedingte Gesamtwidestandsanstieg bei Stack #1088 bei 500 h. Interessanterweise erhöht sich hier nicht nur der für den Membranwiderstand relevante HF-Widerstand (@ 1kHz), sondern hauptsächlich der Polarisationswiderstand, was vermutlich einer sich im trockenen Zustand verschlechternden Sauerstoffreduktionskinetik geschuldet sein dürfte. Der HF-Widerstand sinkt bei 1000 und 1500 Stunden sogar unter den BOL Wert.

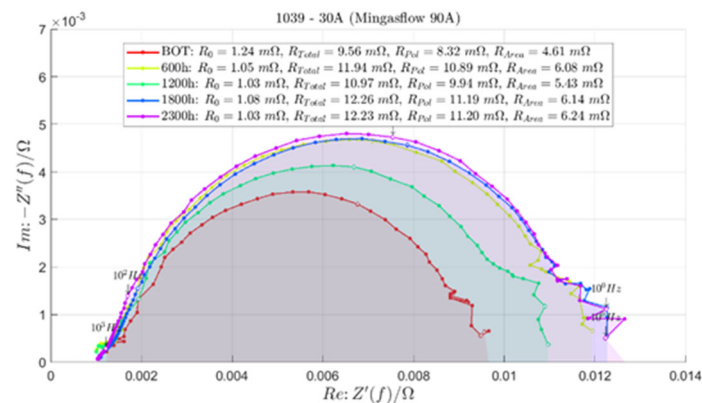


Abbildung 72: #1039: EIS Nyquist Plot über die Zeit bei 30 A

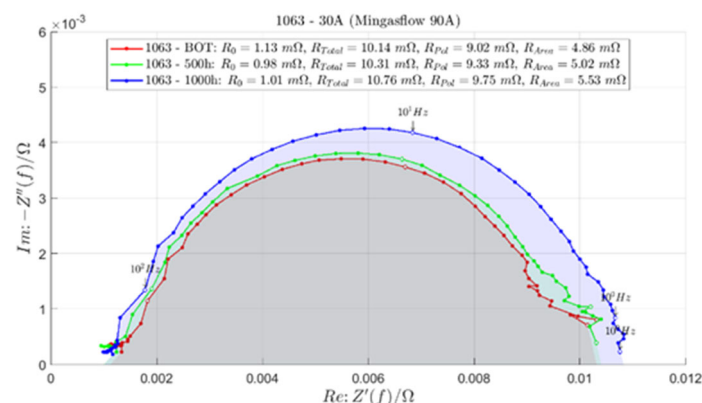


Abbildung 73: #1063: EIS Nyquist Plot über die Zeit bei 30 A

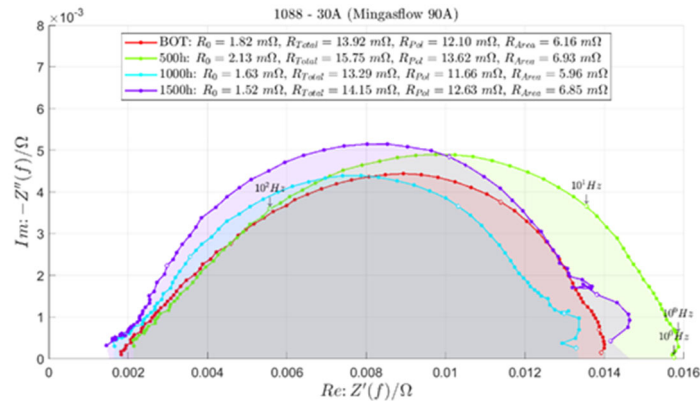


Abbildung 74: #1088: EIS Nyquist Plot über die Zeit bei 30 A

Bei Stack #1039 wurde mithilfe der Stromdichtemessplatine (SMP) und der in Abbildung 20 dargestellten Klemmbox, deren Kontakte statt der SMP Elektronik auf die SMP gesteckt wurden, eine EIS Verteilungsmessung jeweils an 16 ausgewählten Elementen der SMP durchgeführt. Dabei wurde einmal umgesteckt, so dass nacheinander insgesamt 32 Zellen gemessen wurden, die sich im einen Fall nahe am Kathodeneingang und im anderen Fall nahe am Anodeneingang befanden (siehe Abbildung 75).

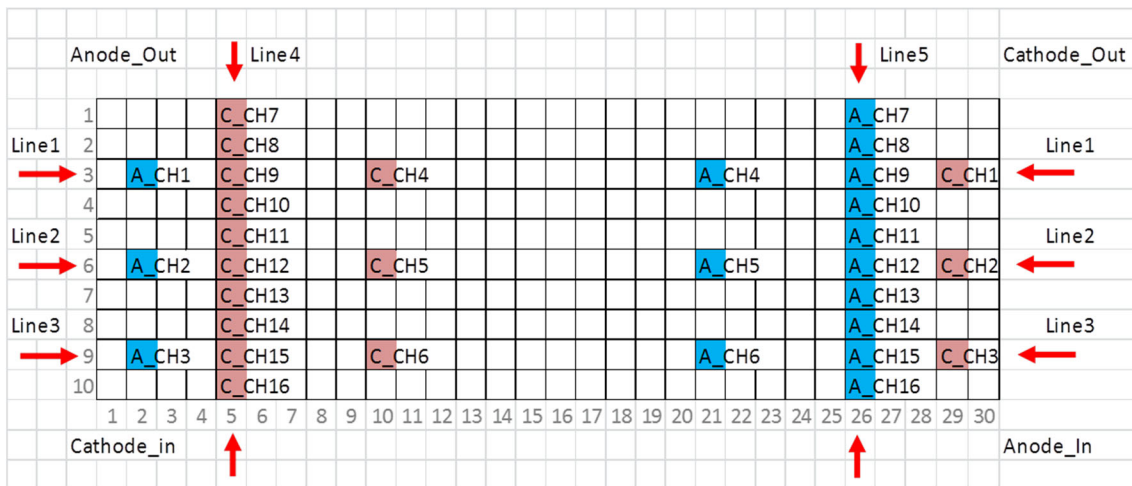


Abbildung 75: #1039: Skizze zur Verteilung der EIS-Messungspunkte an jeweils 16 Stellen

In Abbildung 76 und Abbildung 77 sind die Ergebnisse des Hochfrequenz Widerstandes (HFR), der ein Maß für den ohmschen Widerstand des Stacks und damit für den Membranwiderstand ist, dargestellt. Es wurde jeweils bei 30 A Stackstrom, also einem sehr geringen Strom und Gasströmen entsprechen 120 A (trockenere Bedingungen) in Abbildung 76 und 90 A (feuchtere Bedingungen) in Abbildung 77 gemessen. Wie man sieht, ergibt sich in der Nähe des Kathodenzustroms ein höhere HFR als im Bereich des Anodenzuflusses. Das korreliert gut damit, dass am Kathodenzufluss im Gegensatz zum Anodenzufluss, mehr Gas befeuchtet werden muss und weniger Produktwasser vorhanden ist. Bei Gasstrom für 90 A, ergeben sich dieselben Tendenzen aber bei etwas niedrigerem Widerstandsniveau aufgrund der jetzt besseren Membranbefeuchtung durch die feuchteren Betriebsbedingungen.

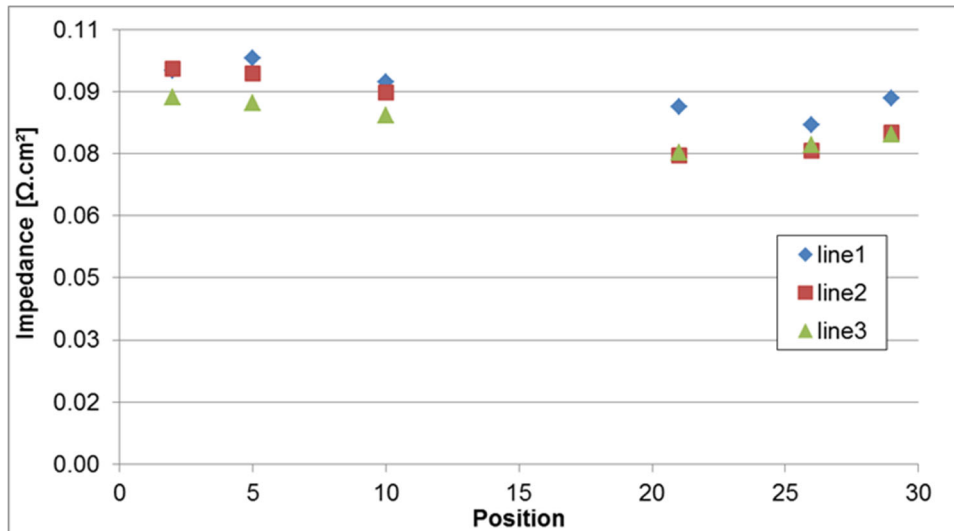


Abbildung 76: #1039: HF-Widerstandsverteilung des 5-Zellers bei BOT entlang der horizontalen Linien (1,2,3) aus Abbildung 75. Gemessen mit 30 A und einem Gasfluss für 120 A

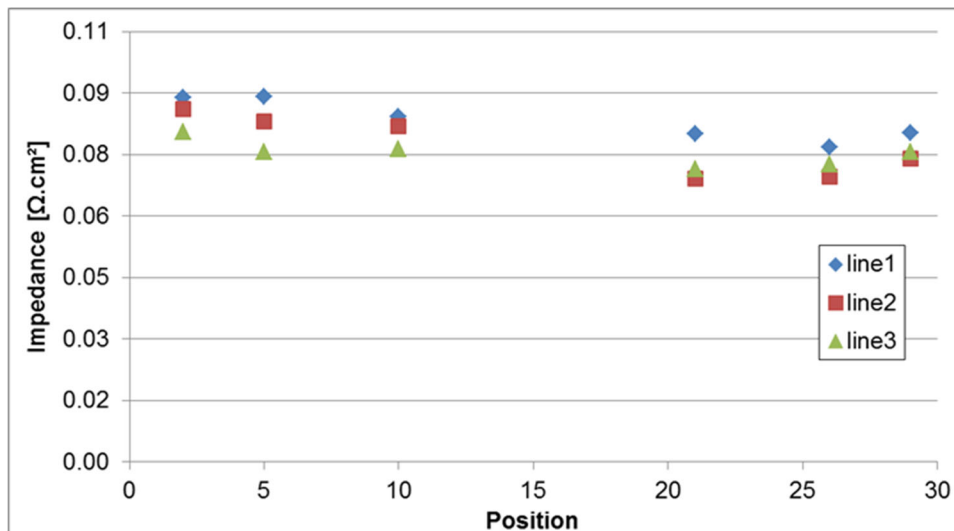


Abbildung 77: #1039: HF-Widerstandsverteilung des 5-Zellers bei BOT entlang der horizontalen Linien (1,2,3) aus Abbildung 75. Gemessen mit 30 A und einem Gasfluss für 90 A

Zu den EIS-Verteilungsmessungen lässt sich sagen, dass sie die richtigen Tendenzen zeigen und damit als wertvolles Diagnosewerkzeug dienen. Sie waren jedoch in der im Projekt realisierbaren Form mit dem Klemmenblock und dem Umstecken der SMP Elektroniken sehr aufwendig und stellen, da man im Einbau die Elektroniken beim Umstecken nicht sehen konnte, eine Gefahr hinsichtlich einer möglichen Beschädigung der Pins auf der Stromdichtemessplatine dar. Deshalb wurde nach den Versuchen mit #1039 beschlossen, die EIS Verteilungsmessungen bei den späteren Tests nicht mehr auszuführen. Hier sollte eine andere Hardwarelösung eingesetzt werden, die im Rahmen des Projektes aber nicht zu realisieren war.

Neben den EIS Messungen während der Charakterisierungsintervalle wurde in regelmäßigen Abständen mit einem separaten Messgerät der Hochfrequenzwiderstand (HFR) bei 1 kHz für jede Einzelzelle gemessen. Die Zellen wurden dabei nacheinander abgetastet.

Die Verläufe der HFR aus diesen Messungen sind in Abbildung 78 bis Abbildung 80 gezeigt. Bei Stack #1039 (Abbildung 78) sieht man, dass der HFR der einzelnen Zellen bis ca. 2000 Stunden relativ konstant bleibt, dann zieht er stark an, insbesondere für Zelle 2. Es ist also am Ende des Versuches eine deutliche Alterung im Membranwiderstand zu erkennen. Bei Stack #1063 (Abbildung

79) erkennt man praktisch keine Änderung über die Zeit. Bei Stack #1088 (Abbildung 80) ist nach einem anfänglichen Ausfall der Effekt des trockenen Betriebs durch den Ausfall der Last und des damit hohen HFR deutlich zu erkennen. Im anschließenden Normalbetrieb und damit feuchteren Bedingungen zeigt sich praktisch sprunghaft wieder ein niedrigerer HFR, welcher weitgehend im Bereich der übrigen Stack-Daten liegt. Damit zeigt sich die Eignung von HFR-Messungen zur Erkennung von zu trockenen Betriebszuständen im Fall von teilbefeuchteten Betriebsbedingungen, wie sie im Fall der ASC-Bedingungen vorliegen.

Für alle HFR-Verläufe ist außerdem die Tendenz einer gleichen Reihenfolge der HFR zu erkennen. Von großem zu kleinem HFR: Zelle 5, Zelle 2, Zelle 3, Zelle 4, Zelle 1. Dieser Effekt hängt mit hoher Wahrscheinlichkeit mit der Position der Zellen innerhalb des Stacks zusammen: Insbesondere an den Randzellen 1 und 5 ergibt sich durch zusätzliche Kühlwirkungen durch die Endplatten ein etwas abweichender Wasserhaushalt. Zelle 1 und Zelle 2 zeigen Abweichungen aufgrund der Stromdichtemessplatine, die sich zwischen ihnen befindet. Mit dieser Methode kann man also die Tendenz einer gewissen Inhomogenität durch die Stackanordnung erkennen. Das wurde im Projekt aber nicht weiter untersucht.

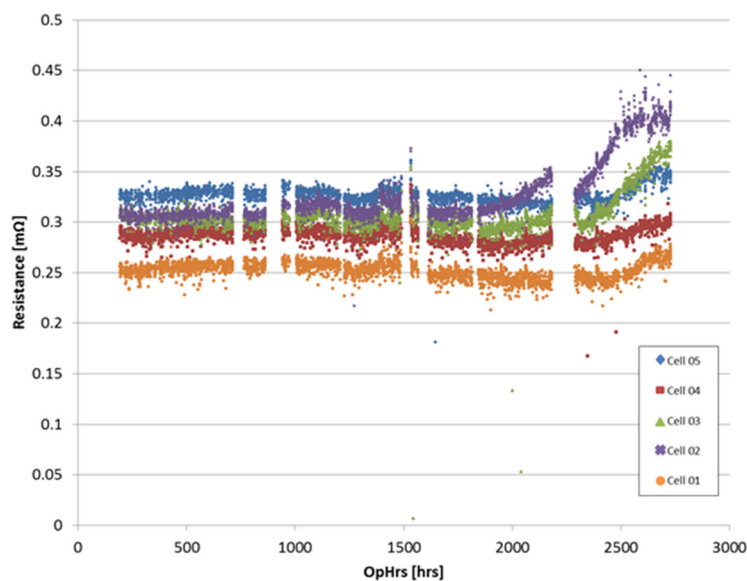


Abbildung 78: #1039: HFR für die einzelnen Zellen über die Betriebszeit

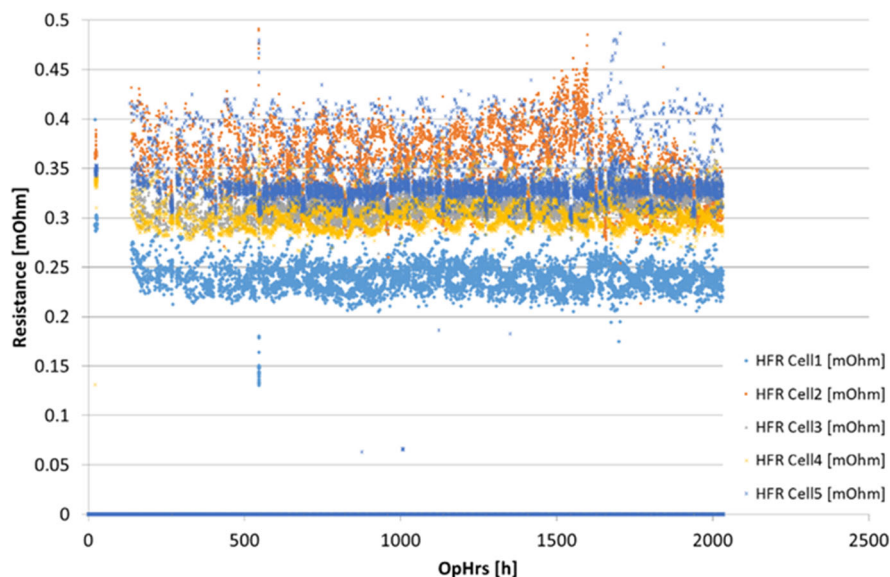


Abbildung 79: #1063: HFR für die einzelnen Zellen über die Betriebszeit

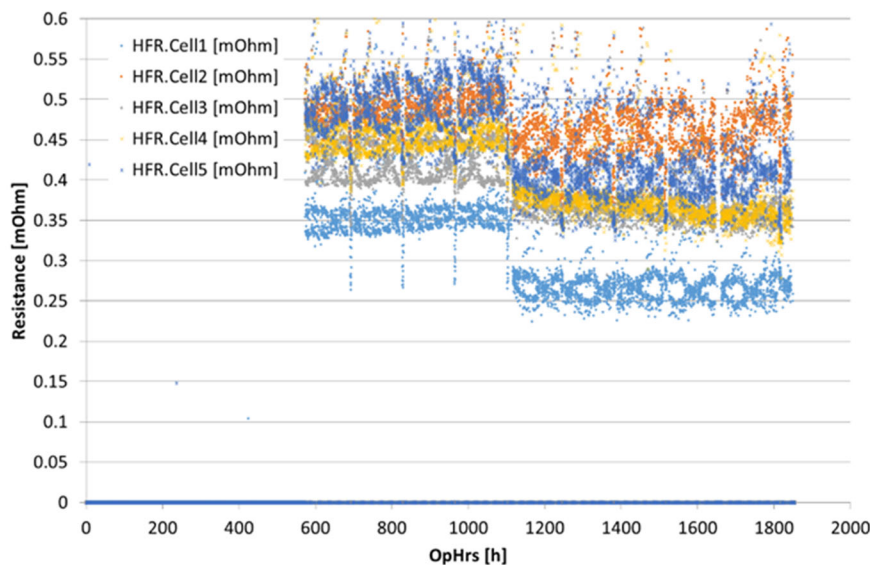


Abbildung 80: #1088: HFR für die einzelnen Zellen über die Betriebszeit

Postmortem Untersuchungen der Softgoods – Wasser Sprühversuche

Um die Änderung des GDL-Benetzungsverhaltens durch die Alterungsversuche qualitativ sichtbar zu machen, wurden am Ende der Experimente an allen MEAs auf den zugänglichen Substratseiten der GDLs jeweils auf der Anoden- und Kathodenseite Sprühversuche durchgeführt. Hierzu wurden für jeden Stack jeweils die 5-Lagen MEAs der ersten bis fünften Zelle mit der Anoden- bzw. Kathodenseite nach oben übereinander gelegt und dann ihre Oberflächen gleichmäßig mit reinem Wasser aus einem Sprühverteiler benetzt. Dabei kann man qualitativ sehr gut stärker und schwächer benetzende Bereiche erkennen.

Wie Abbildung 81 bis Abbildung 83 zeigen, kann man besser benetzende Bereiche und damit einen Verlust der Hydrophobizität insbesondere beim Anoden-Substrat erkennen. Für die Stacks #1039 und #1063 liegen diese Bereiche in der Nähe des Anodenabflusses/Kathodenzuflusses. Beim Stack #1088 liegen sie immer noch in diesem Bereich, sind aber etwas in Richtung zur Mitte der aktiven Zellfläche hin verschoben. Außerdem findet man bei Zelle 1 und Zelle 2 auch Hydrophobizitätsverluste auf der gegenüberliegenden Seite im Bereich des Anodenzuflusses/Kathodenabflusses.

Die Hydrophobizitätsverluste im Bereich des Kathodenzuflusses korrelieren mit den H₂-Crossover-Verteilungsmessungen nach Abbildung 69 und Abbildung 70. Wenn der Membranangriff dort, wie vermutet, durch H₂O₂ erfolgt, passen diese Ergebnisse auch zu den Ergebnissen der künstlichen Alterung, die eine deutliche Reduktion des äußeren Substratkontaktwinkels zeigten.

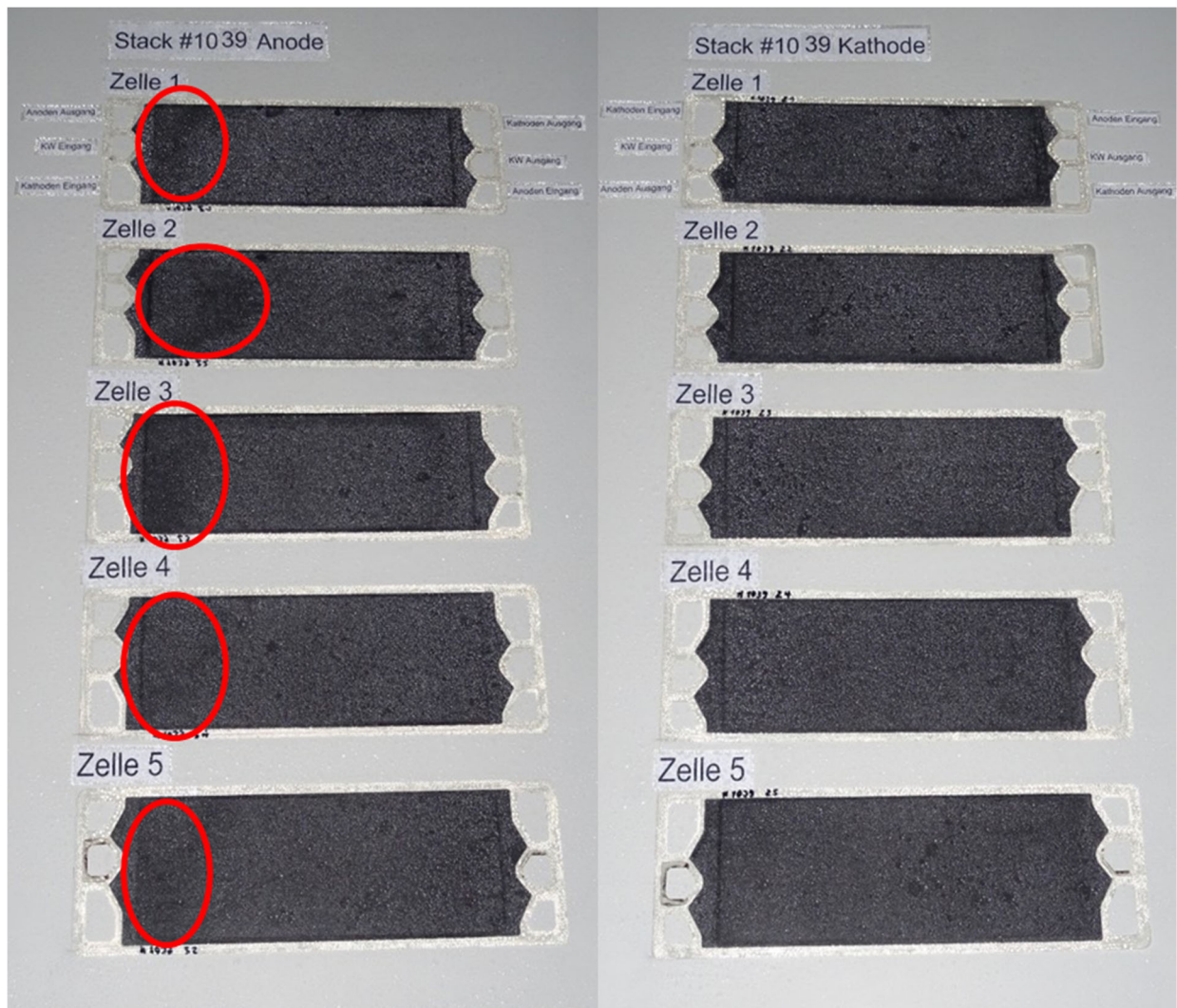


Abbildung 81 #1039: Sprühversuch nach EOL

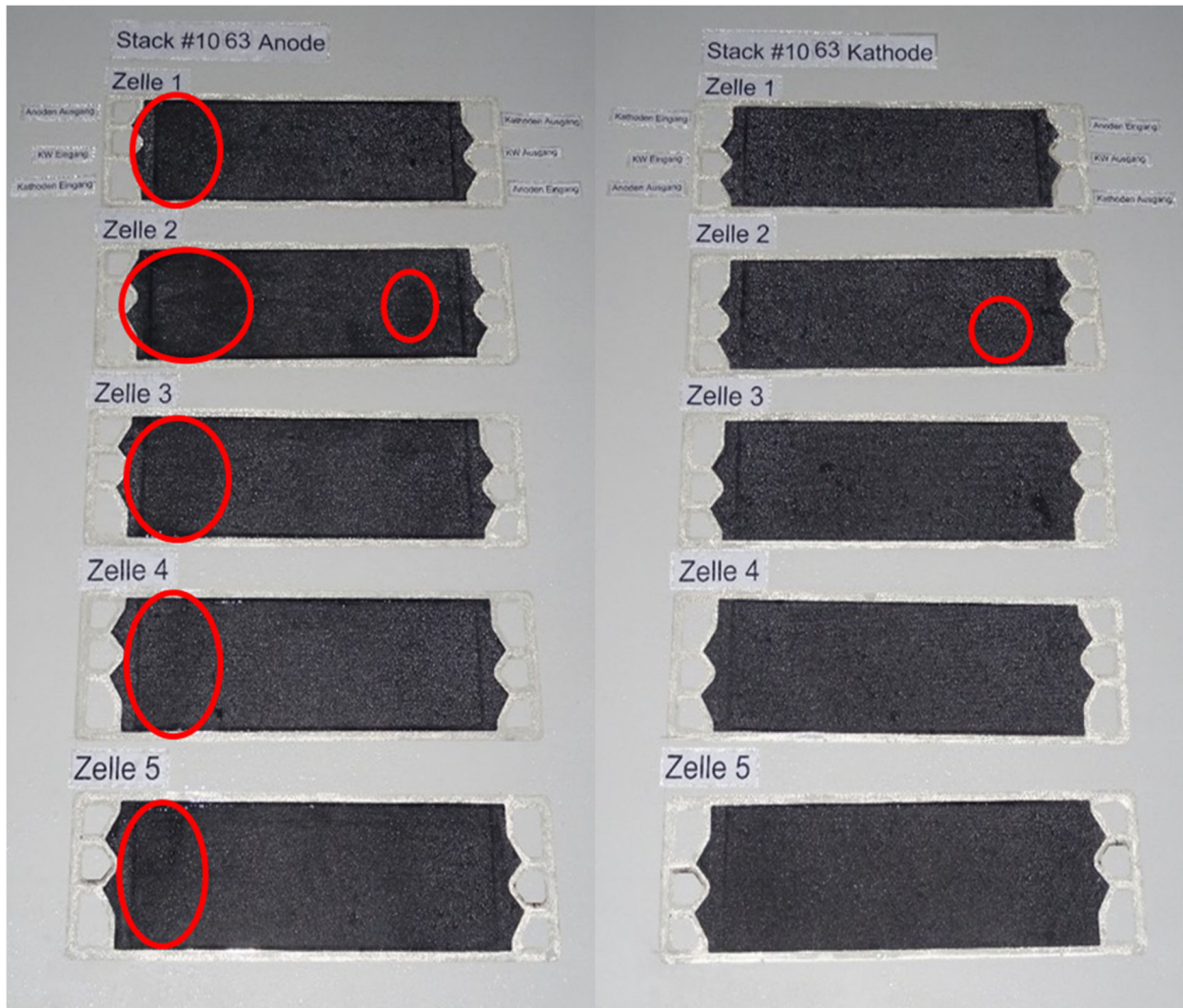


Abbildung 82: #1063: Sprühversuch nach EOL

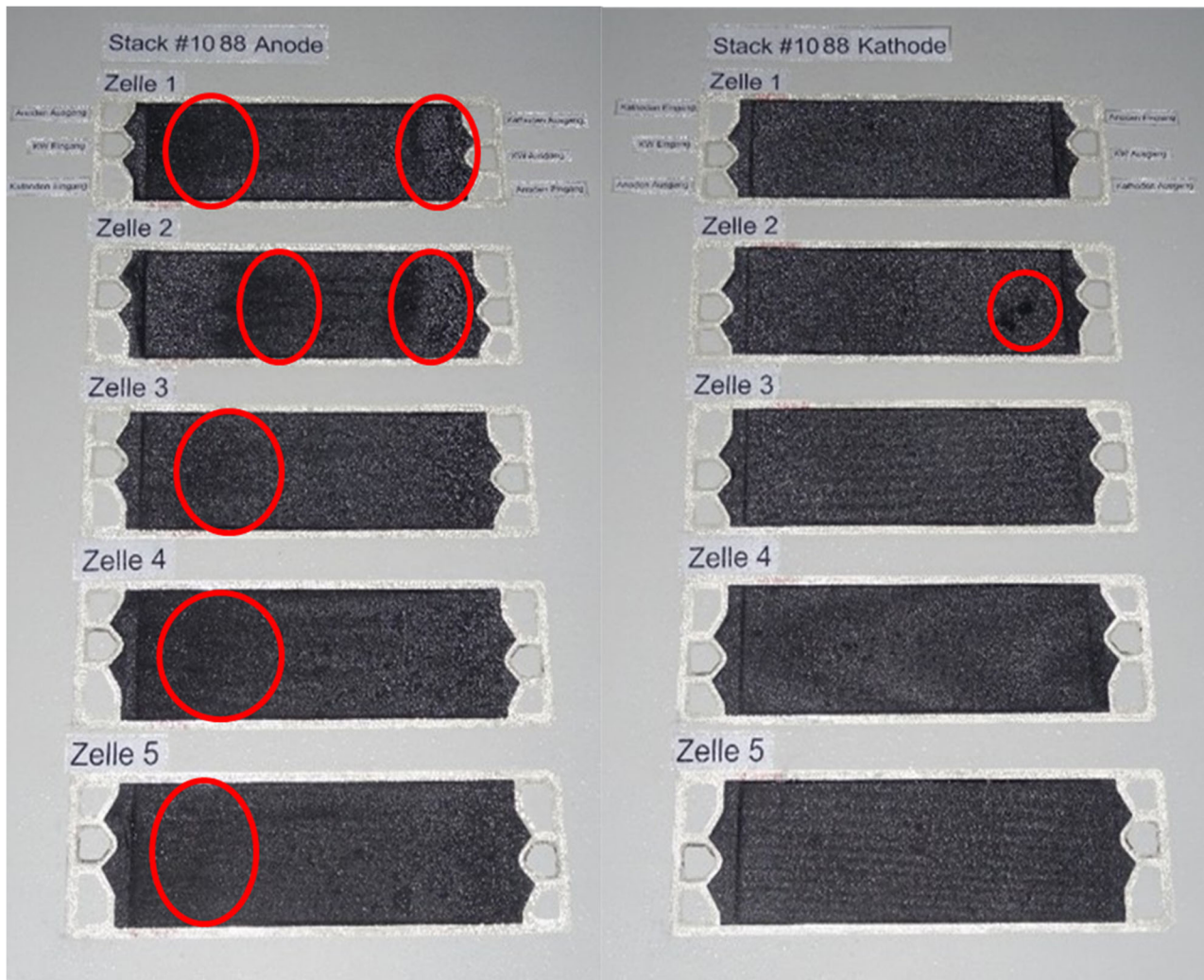


Abbildung 83: #1088: Sprühversuch nach EOL

Beschädigung der Stromdichtemessplatine (SMP) bei Stack #1063

Beim Betrieb von Stack #1063 wurde festgestellt, dass die Zellen 1 und 2, zwischen denen in jedem verwendeten Stack die Stromdichtemessplatine montiert war, relativ schlechte Leistungsdaten zeigten. Dieser Zustand verschlechterte sich immer mehr, so dass letztendlich beschlossen wurde, den Stack vom Teststand zu nehmen und ihn zu demontieren. Bei der Demontage des Stacks zeigte sich, dass Wasser auf beide Seiten der Stromdichtemessplatine eingedrungen war und es zu relativ starker Korrosion der Oberfläche einer größeren Anzahl von Segmenten der Stromdichtemessplatine kam (siehe Abbildung 84). Deshalb wurden die Ergebnisse der SMP Messungen des Stacks #1063 nicht für die Ergebnisdiskussion verwendet.

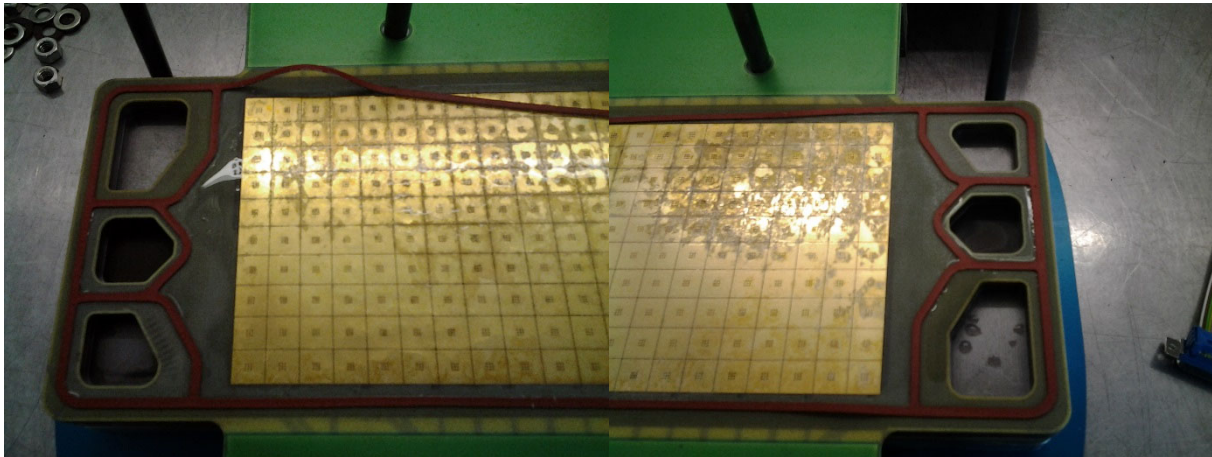


Abbildung 84: Wasser auf der Stromdichtemessplatine und Korrosionsspuren beim Öffnen des Stacks #1063

Zunächst wurde ein Dichtungsfehler des Kühlwassers vermutet. Später stellte sich heraus, dass die Bipolarplatte (BPP), die im Kontakt mit der SMP war, porös war und das Wasser wahrscheinlich von der Kühlwasserseite durch die poröse BPP auf die SMP Seite diffundiert ist. Die Porosität der BPP wurde qualitativ mit einem Farbeindringversuch nachgewiesen. Abbildung 85 zeigt das Ergebnis des Farbeindringversuches. Rote Bereiche weisen auf Porosität hin. Wie man erkennen kann, ist über die gesamte BPP Porosität vorhanden.

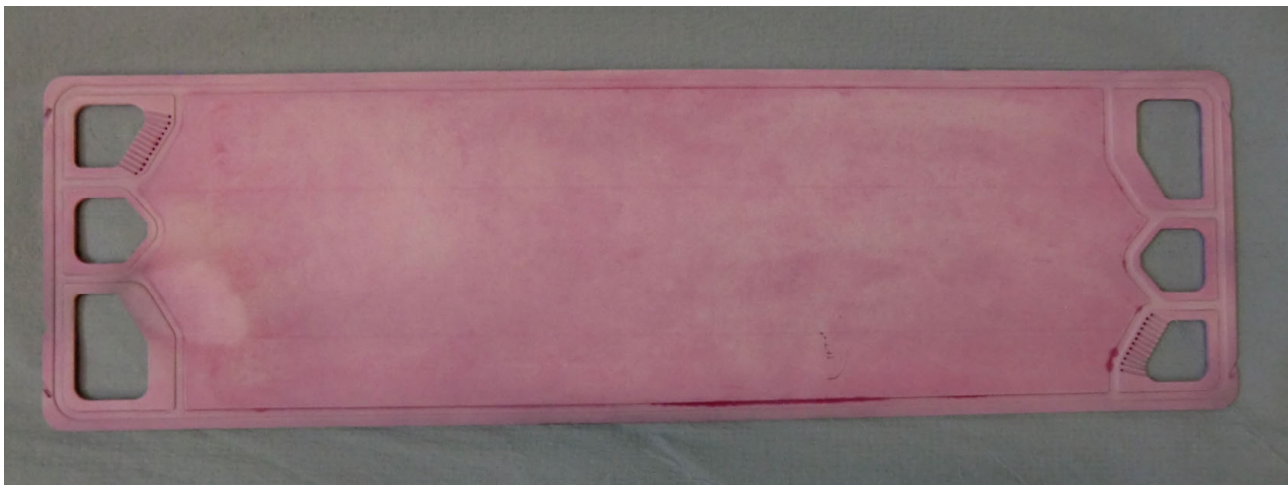


Abbildung 85: BPP nach Farbeindringprüfung. Rote Bereiche weisen auf Porositäten hin

Zunächst wurde die Stromdichtemessplatte dem Hersteller zur Schadensbegutachtung übergeben. Ein erster Befund lautete, dass man die Oberfläche eventuell schleifen und neu beschichten könne. Nach dem Schleifen wurde aber festgestellt, dass die Platte auch unter der Goldbeschichtung an vielen Stellen so stark korrodiert war, dass sie nicht repariert werden konnte. Da der Hersteller durch die Verwendung der vorhandenen Elektronik und durch das von der ersten Herstellung bereits vorhandene Platinenlayout einen günstigen Preis für eine neue Platte in der Größenordnung etwa des halben Preises der ursprünglichen SMP machen konnte und die SMP insbesondere für den Vergleich mit der Simulation wertvolle Daten zur Validierung liefert, wurde beschlossen, eine neue Platte in Auftrag zu geben. Die Lieferung konnte zunächst nicht verbindlich kurzfristig zugesagt werden. Deshalb wurde, um zumindest Messdaten für das Steuergerät zu erzeugen, zunächst noch ein 5-Zell-Stack mit neuer MEA für Zelle 1 und Zelle 2 (#1086) und schließlich, als dieser Stack zu schlechte Leistungsdaten zeigte, noch eine 5-Zell-Stack mit fünf neuen MEAs (#1087) in Betrieb genommen, um die begrenzte Teststandskapazität noch für das Projekt zu nutzen.

Die neue Stromdichtemessplatine konnte schließlich doch relativ schnell geliefert werden, so dass es Anfang Juli 2018 möglich war, einen letzten 5-Zell-Stack mit neuer Stromdichtemessplatine und neuen MEAs aufzubauen und in Betrieb zu nehmen (#1088).

2.4. Konditionierungseffekte

In diesem Unterkapitel werden exemplarisch einige Beispiele für den Einfluss der Konditionierung diskutiert. Der Einfluss der Konditionierung wird an reversibler Degradation, das heißt zeitweiser Verbesserung des Leistungsverhaltens oder gleichmäßigerer Verteilungen nach der Konditionierung sichtbar.

Bei der Spannungsdegradation über die Zeit kann man Konditionierungseffekte erkennen. In Abbildung 86 kann man beim Stack #1039 die Spannungserhöhung nach einem zweieinhalb-tägigen Charakterisierungsintervall und nach einer vierstündigen Pause am Ende des Tageslastprofils erkennen. Diese Spannungserhöhung ist schwerpunktmäßig auf eine Erhöhung und Vergleichsmäßigung des Membranwassergehaltes zurückzuführen. Bei der vierstündigen Pause handelt es sich dabei um eine bewusste Konditionierung. Bei dem Charakterisierungsintervall kommt es zu unvermeidbaren Pausen mit einem positiven Konditionierungseffekt.

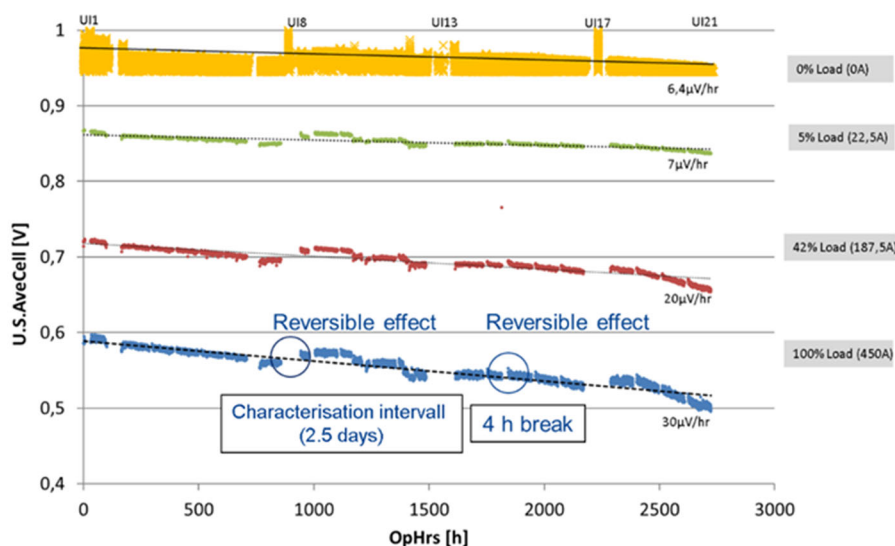


Abbildung 86: #1039: Spannungsdegradation bei OCV und den drei Lasttestpunkten (5, 42 und 100% entsprechend 0,075; 0,625 und 1,5 A cm⁻²) – Reversible Effekte sind sichtbar

Den positiven Effekt der Konditionierung kann man auch in den Stromdichteverteilungen, die mit der Stromdichtemessplatine gemessen wurden, sehen. Abbildung 87 und Abbildung 88 zeigen, wie sich die Stromdichteverteilung nach dem Charakterisierungsintervall deutlich vergleichmäßigt.

In Abbildung 89 und Abbildung 90 kann man in der Stromdichteverteilung eine Vergleichmäßigung nach einer Vierstundenpause erkennen. Insbesondere der Bereich geringer Stromdichte am Kathodenzufluss wird deutlich kleiner.

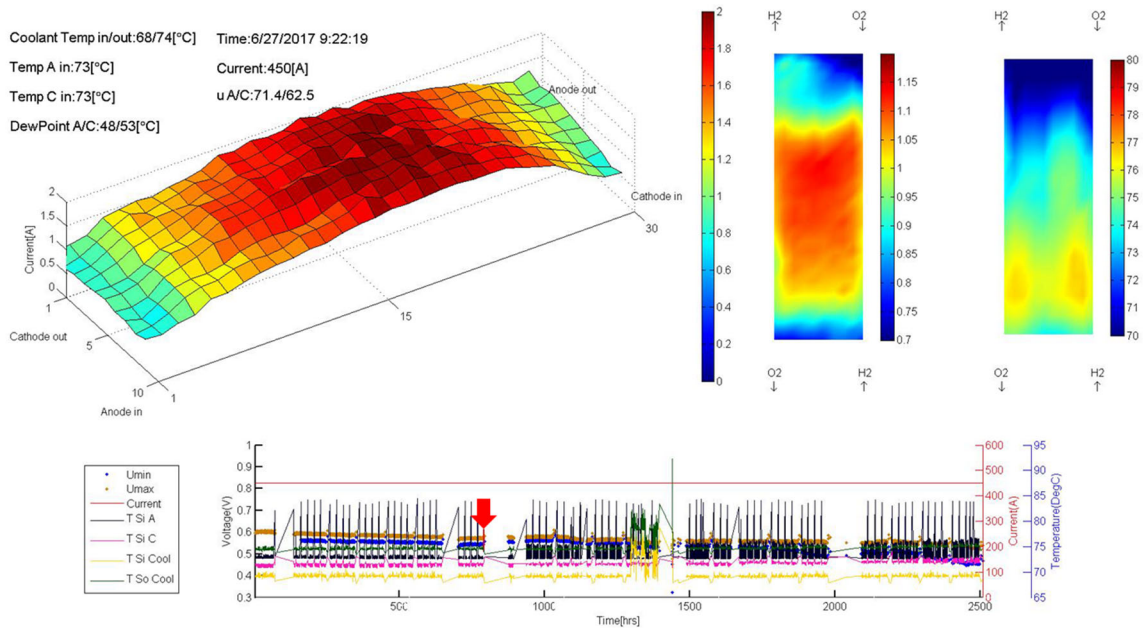


Abbildung 87: #1039: Vor dem Charakterisierungsintervall

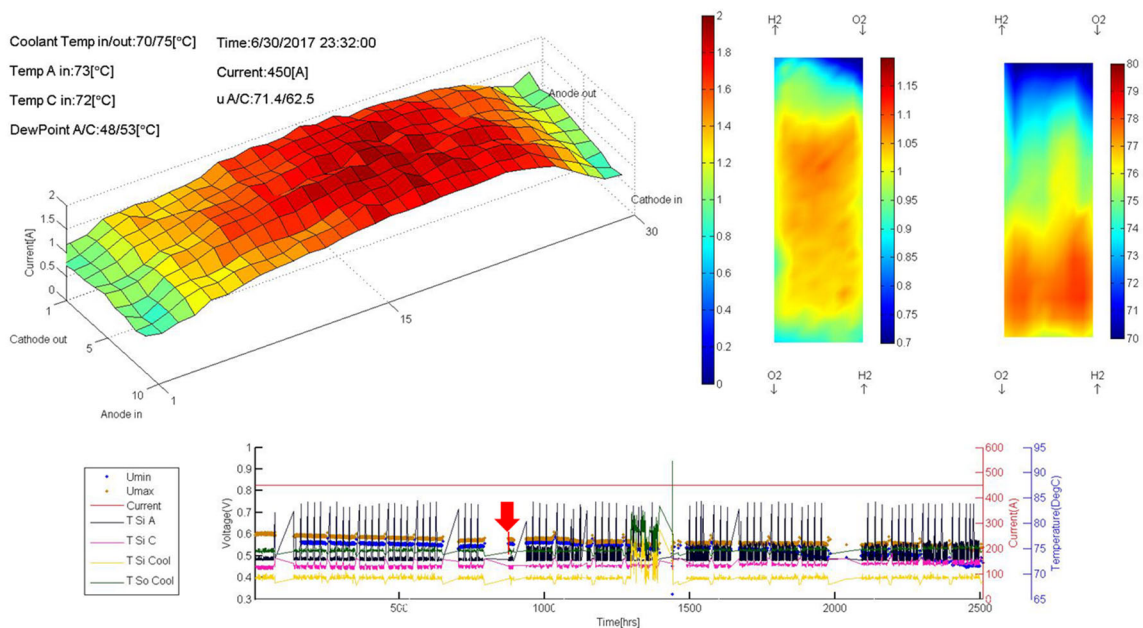


Abbildung 88: #1039: Nach dem Charakterisierungsintervall

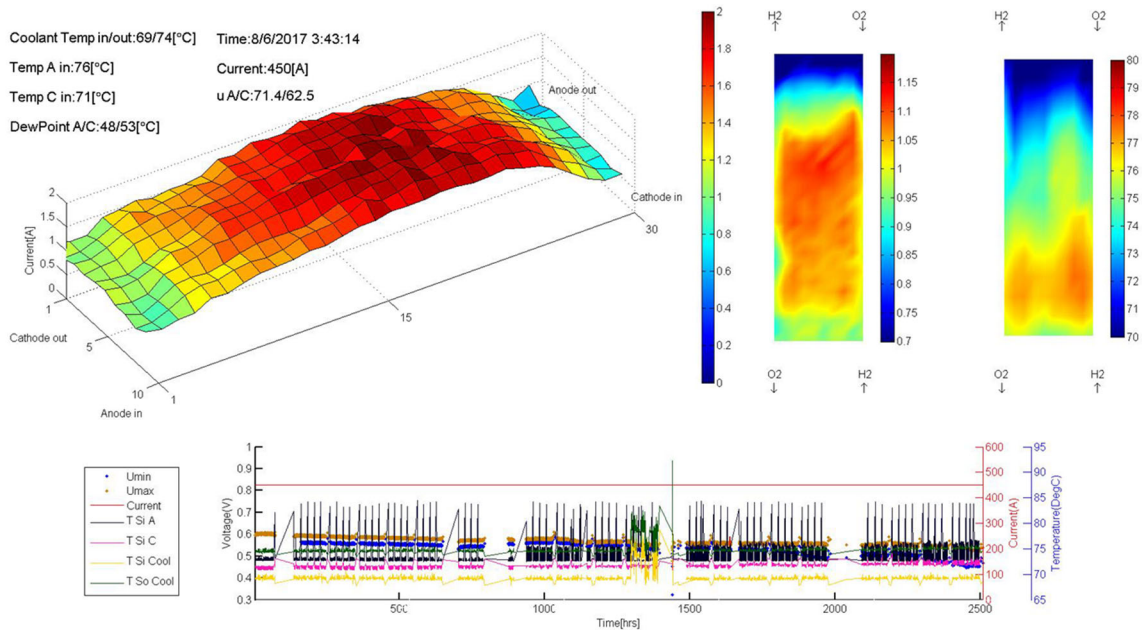


Abbildung 89: #1039: Vor einer 4 Stunden Pause (Ende des Tageslastprofils)

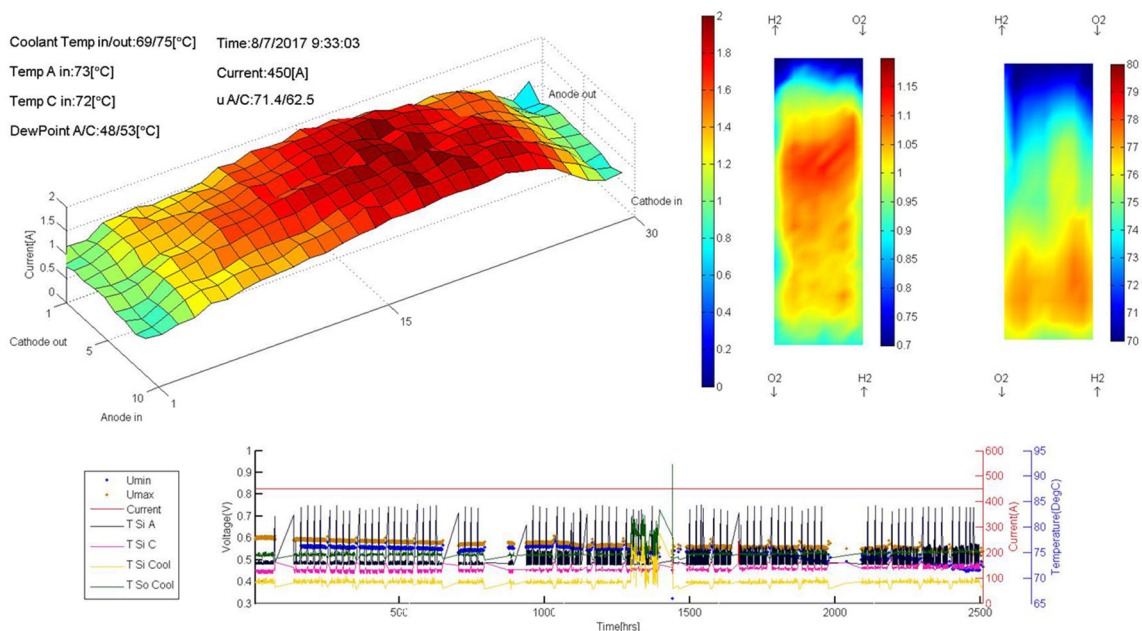


Abbildung 90: #1039: Nach einer 4 Stunden Pause (Beginn des Tageslastprofils)

2.5. Modellierung

Die Stromdichtemessplatte lieferte 2-D Informationen zur Stromdichte- und Temperaturverteilung. Diese Verteilungen hängen neben den Betriebsparametern von der Geometrie der Zellen, insbesondere der Flowfield-, GDL- und Reaktionsschichtgeometrie und deren Wechselwirkung ab. Außerdem ist auch der Alterungszustand der Zellen und damit ihre Vorgeschichte relevant. Um die Vorgänge in einer realen Brennstoffzelle wie dem im Projekt verwendeten automobilnahen 300 cm² Design möglichst realitätsnah zu modellieren, sind deshalb 3-D Modelle, die die reale Geometrie abbilden und die für eine PEMBZ notwendigen physikalischen Mechanismen berücksichtigen, notwendig.

Hierfür bieten sich CFD (Computational Fluid Dynamics) Programme an. Auf dem Markt sind mehrere kommerzielle CFD Programme vorhanden, bei denen auch für die PEMBZ relevante Modelle zugeschaltet werden können. Außerdem können alle für eine PEMBZ relevanten funktionellen Schichten (Bipolarplatte mit Flowfields; GDL-Substrat; GDL-MPL; Reaktionsschicht und Membran) berücksichtigt werden. Modellmäßig wird die Elektrochemie; der Elektronen- und Protonentransport, der Transport in porösen Medien; dampfförmiges und flüssiges Wasser; Wassersorption und –desorption des Ionomers und der Membran und zusätzlich noch meist zu- und abschaltbar Alterungsmodelle wie die Agglomeration von Katalysatorpartikeln bzw. deren Trägerkorrosion oder vergleichbare Ansätze berücksichtigt.

Die CFD Software, die im Rahmen des Projektes zum Einsatz kam, war Fluent aus dem Hause ANSYS. Wie oben bereits dargestellt, wurde Fluent zunächst für die Auslegung der Flowfields vor den Versuchen für Halbzellberechnungen mit den Original-Geometrien und den Original-Betriebsparametern ohne PEMFC spezifische Modelle verwendet. Parallel und nach den Versuchen wurden dann mit der real verwendeten Geometrie und den PEMFC Modellen Rechnungen durchgeführt und mit den Messwerten der SMP verglichen. Schließlich wurden alterungsrelevante Parametervariationen durchgeführt und ein Katalysatoralterungsmodell zugeschaltet, um die Ergebnisse mit den SMP Messungen der gealterten Zellen zu vergleichen.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Fluent-Simulationen für die PEMBZ Vollzellrechnungen wiedergegeben. Es wurden, wie bei den Experimenten, die ASC Parameter verwendet (siehe oben).

Die Berechnungen aller im Folgenden wiedergegebener Ergebnisse erfolgten zunächst durch Vorgabe einer konstanten Stromdichte von $1,5 \text{ A cm}^{-2}$. Wenn diese Rechnung konvergiert war, wurde das benötigte Potenzial am Rand der Kathoden-Bipolarplatte aus dieser Berechnung ermittelt. Anschließend wurde nochmal eine Berechnung mit Vorgabe konstanter Potenziale (0 V an der Anoden-Bipolarplatte und der Potenzialwert aus der Berechnung mit konstanter Stromdichte an der Kathoden-Bipolarplatte) durchgeführt, um eine Stromdichteverteilung zu bekommen, die man mit den Messwerten der SMP vergleichen konnte. Für die erneute Konvergenz waren dann nur noch wenige Iterationen nötig und die berechnete mittlere Stromdichte unterschied sich kaum von der bei der Berechnung mit konstanter Stromdichte vorgegebenen und betrug ebenfalls ca. $1,5 \text{ A cm}^{-2}$.

Basisfall

Es wurde zunächst ein Basisfall berechnet. Die Simulationsergebnisse des Basisfalls sind in Abbildung 91 bis Abbildung 99 wiedergegeben. Es ergab sich eine gleichmäßige Sauerstoff- und Wasserstoffanreicherung über die aktive Zellfläche (Abbildung 91 und Abbildung 92). Die Temperaturzunahme entlang des Kühlwasserflusses war ebenfalls gleichmäßig (Abbildung 93 und Abbildung 94). Die Elektronenstromdichte war am Eintritt des Sauerstoffs/Kühlwassers maximal (Abbildung 95). Der Verlauf des Elektronenpotenzials (Abbildung 96) ergab sich entsprechend dem Elektronenstromdichtenverlauf. Bei hohen Elektronenstromdichten liegen auch hohe Elektronenpotenziale vor. Die Protonenstromdichte in der Membran (Abbildung 97) zeigte denselben tendenziellen Verlauf wie die Elektronenstromdichte in der Kathodenreaktionsschicht (Abbildung 95). Die Absolutwerte der Protonenstromdichte in der Membran nach Abbildung 97 sind ungefähr doppelt so groß wie die Werte der Elektronenstromdichte in der Mitte der Kathodenreaktionsschicht nach Abbildung 95. Das ist physikalisch korrekt, weil sich die Gesamtstromdichte in der Reaktionsschicht aus der Elektronen- und Protonenstromdichte zusammensetzt. In der Mitte der Reaktionsschicht ergibt sich ungefähr die halbe Stromdichte aus Elektronen- bzw. Protonenstrom. Am Rand der Reaktionsschicht zur MPL liegt reiner Elektronenstrom und am Rand der Reaktionsschicht zur Membran reiner Protonenstrom vor.

In Abbildung 98 sind die Ergebnisse für den Wassergehalt in der Membran angegeben. Man erkennt ein Maximum in der Mitte der aktiven Fläche. Durch die verwendeten Betriebsbedingungen (relativ trockene Gase im Zustrom; relativ hohe Stöchiometrie) ergeben sich in den Zu- und Abströmbereichen Minima im Membranwassergehalt.

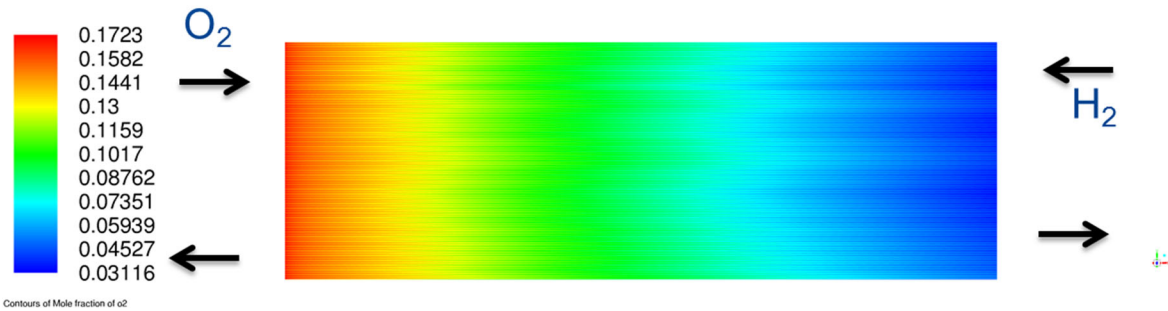


Abbildung 91: O₂-Molanteil in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht; Basisfall 1,5 A cm⁻² / 0,575 V

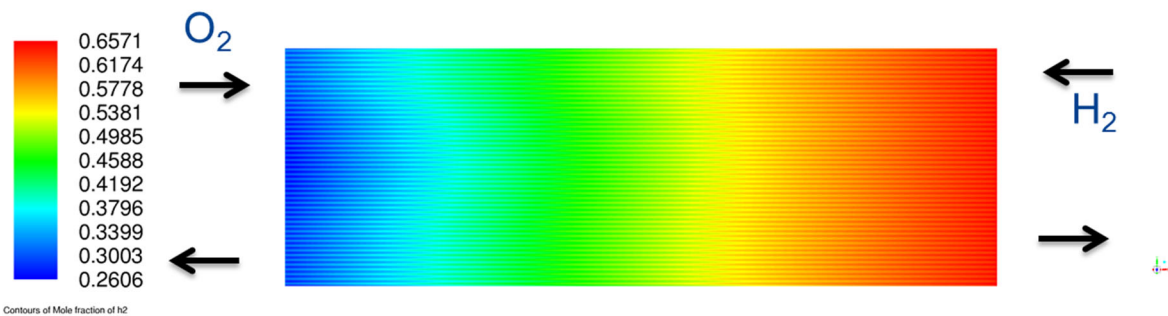


Abbildung 92: H₂ Molanteil in der Mitte der Anoden Reaktionsschicht; Basisfall 1,5 A cm⁻² / 0,575 V

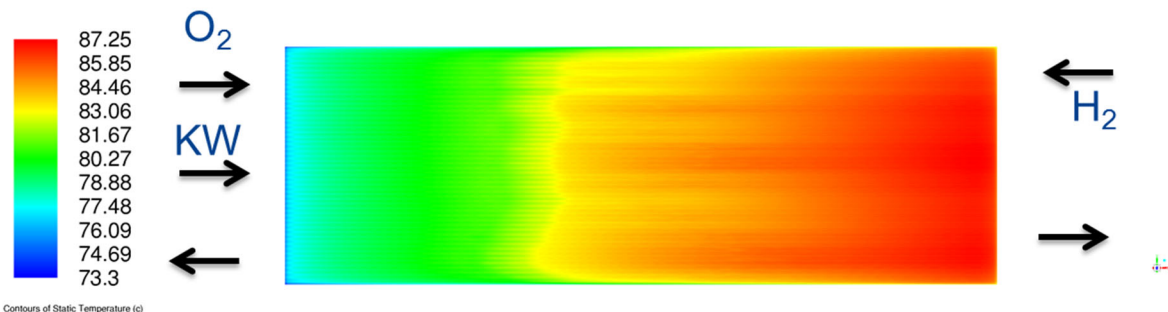


Abbildung 93: Temperaturverteilung in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht; Basisfall 1,5 A cm⁻² / 0,575 V

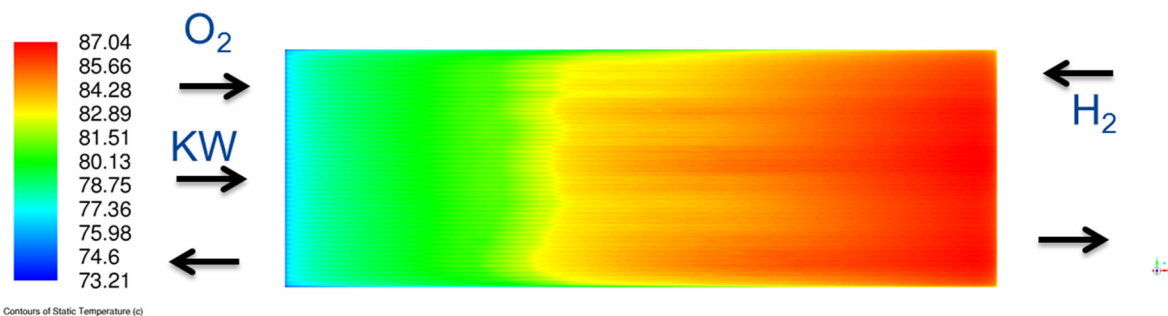


Abbildung 94: Temperaturverteilung in der Mitte der Anoden Reaktionsschicht; Basisfall 1,5 A cm⁻² / 0,575 V

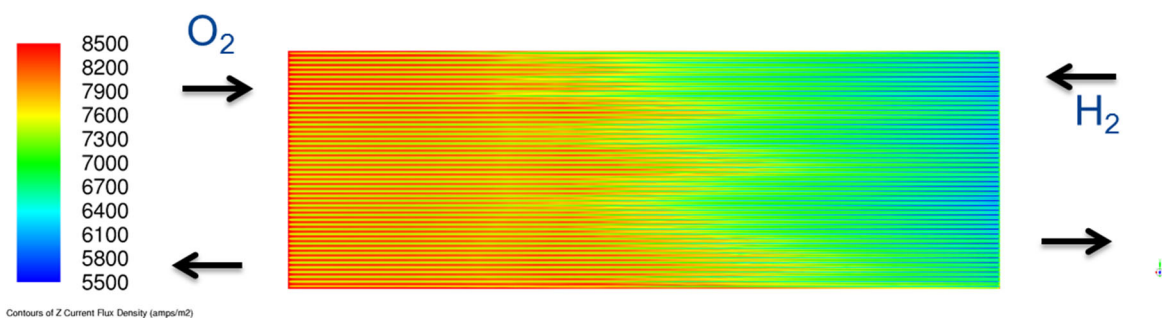


Abbildung 95: Elektronenstromdichte in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht; Basisfall $1,5 \text{ A cm}^{-2} / 0,575 \text{ V}$

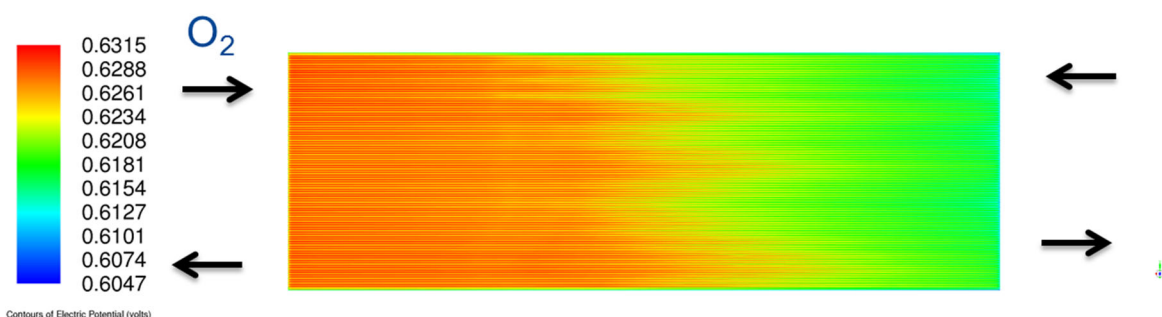


Abbildung 96: Elektronenpotenzial in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht; Basisfall $1,5 \text{ A cm}^{-2} / 0,575 \text{ V}$

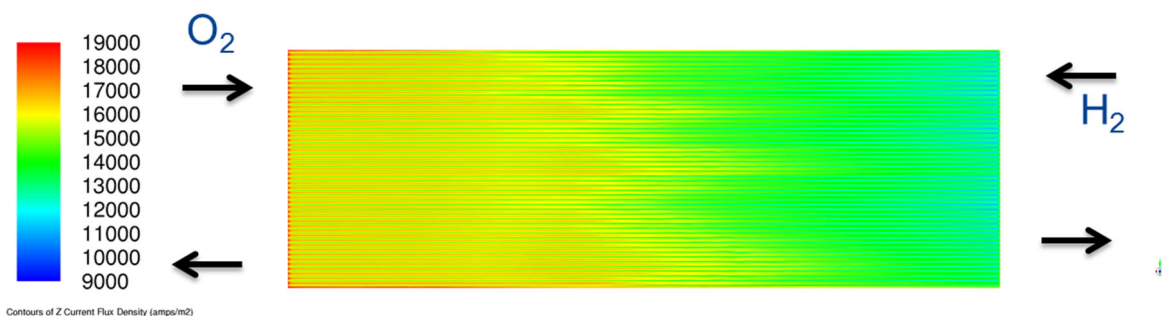


Abbildung 97: Protonenstromdichte in der Mitte der Membran; Basisfall $1,5 \text{ A cm}^{-2} / 0,575 \text{ V}$

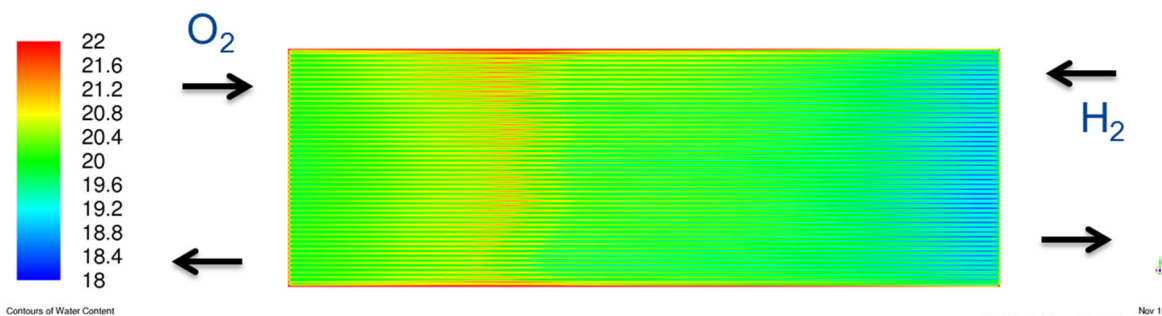


Abbildung 98: Wassergehalt in der Mitte der Membran; Basisfall $1,5 \text{ A cm}^{-2} / 0,575 \text{ V}$

In Abbildung 99 werden die Ergebnisse des Basisfalls der oben bereits diskutierten mit der SMP gemessenen Stromdichteverteilung gegenübergestellt. Wie man sieht, kann die Simulation das gemessene Stromdichtemaximum im inneren der aktiven Zellfläche nicht korrekt wiedergeben. Die Stromdichteverteilung der Simulation wird hauptsächlich durch den O₂-Molanteil dominiert (rote Markierungen). Der Verlauf des Wassergehaltes in der Membran zeigt jedoch dieselben Minima und das Maximum, das auch mit der SMP gemessen wurde (grüne Markierungen). Dieser Effekt ist bei der berechneten Stromdichteverteilung aber nicht dominant. Im Basisfall stimmen die Ergebnisse der Simulation deshalb nur teilweise mit den Ergebnissen der Experimente überein.

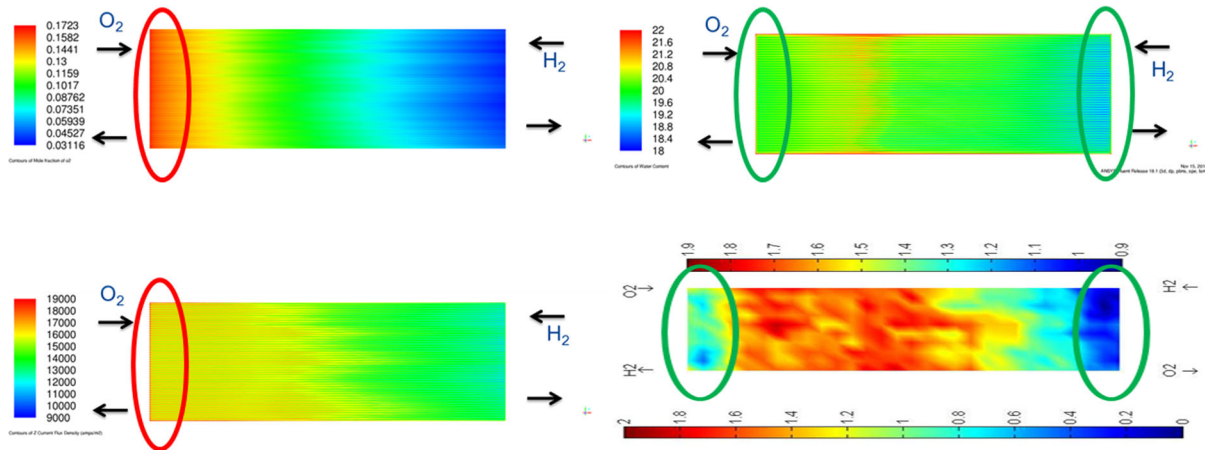


Abbildung 99: Basisfall: Vergleich Simulation und Experiment. Von links oben nach rechts unten (zeilenweise): O₂-Molanteil Reaktionsschicht; Wassergehalt Membran; Protonenstromdichte Membran; Stromdichteverteilung gemessen. Rote Markierung: O₂-Molanteil als dominierender Effekt; grüne Markierung: Wassergehalt-Effekt

Variation alterungsrelevanter Parameter

Ausgehend vom Basisfall wurden anschließend bei der Simulation Variationen alterungsrelevanter Parameter durchgeführt. Hier wurde speziell der Innere Kontaktwinkel der GDL entsprechend den Tendenzen der künstlichen Alterung und die elektrochemisch aktive Zelfäche (ECSA) entsprechend den CV Messungen variiert. Aus den Messungen des inneren Kontaktwinkels mit dem SEA ergab sich eine Reduktion um ca. 5°. Dabei ist der innere Kontaktwinkel insbesondere nach der Alterung deutlich kleiner als 90°. Für die Berechnungen kann in den CFD Modellen kein Kontaktwinkel kleiner als 90° vorgegeben werden. Der Standardwert ist 110°. Es wurde versucht, mit einem inneren Kontaktwinkel von 92° zu rechnen. Dabei ergab sich aber ein sehr schlechtes Konvergenzverhalten. Für die Alterungsberechnungen wurde deshalb der innere Kontaktwinkel von 110° auf 98° reduziert. Aus den ECSA-Messungen ergab sich für den Stack #1039 z.B. eine Reduktion um ca. 30 %. Deshalb wurde mit einer ECSA-Reduktion von 30 % und, um den Effekt deutlich zu verstärken, von 70 % gerechnet. Insgesamt wurden so vier Variationen gerechnet:

- ECSA-Reduktion der Kathode um 30 % homogen über die Kathodenreaktionsschicht
- ECSA-Reduktion der Kathode um 70 % homogen über die Kathodenreaktionsschicht
- Reduktion des inneren GDL Substrat Kontaktwinkel auf der Anode und Kathode von 110° auf 98°
- Reduktion des inneren GDL Substrat Kontaktwinkel auf der Anode und Kathode von 110° auf 98° und zusätzlich ECSA-Reduktion der Kathodenreaktionsschicht um 30 %

Die Ergebnisse dieser vier Parametervariationen sind im Folgenden jeweils für 1,5 A cm⁻² wiedergegeben. Dabei ist in jeder Abbildung von links oben nach rechts unten (zeilenweise) zunächst der Basisfall, dann der Fall mit einer um 30 % reduzierten Kathoden ECSA, dann der Fall mit einer um

70 % reduzierten Kathoden ECSA, dann der Fall mit einem inneren GDL Substrat Kontaktwinkels von 98° auf der Anode und Kathode und schließlich der Fall mit einem inneren GDL Substrat Kontaktwinkel von 98° auf der Anode und Kathode und einer ECSA Reduktion der Kathodenreaktionsschicht um 30 % wiedergegeben.

Aus Abbildung 100 kann man erkennen, dass die durchgeführten Parametervariationen keine signifikante Änderung bei der Stromdichteverteilung bewirkten. Das Stromdichtemaximum befand sich wie im Basisfall stets auf der Seite des Kathodenzustroms.

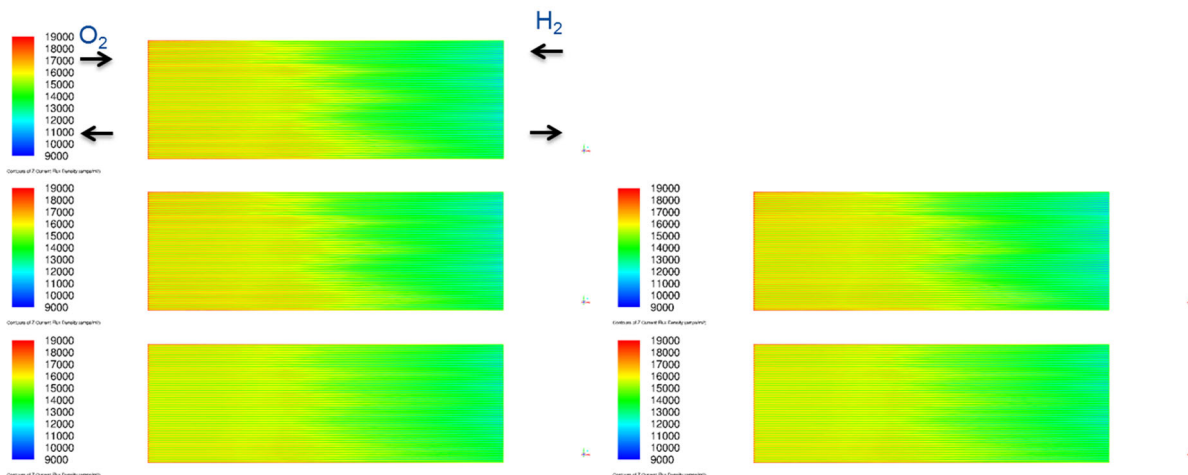


Abbildung 100: Protonenstromdichte in der Mitte der Membran @ $1,5 \text{ A cm}^{-2}$. Basisfall ($0,575 \text{ V}$); 30 % ECSA Reduktion ($0,564 \text{ V}$); 70 % ECSA Reduktion ($0,539 \text{ V}$); 98° Substratkontaktwinkel ($0,578 \text{ V}$); 98° Substratkontaktwinkel und 30 % ECSA Variation ($0,567 \text{ V}$); zeilenweise

Bei den Elektrodenpotenzialen in der Mitte der Kathodenreaktionsschicht kann man sehen, dass eine Reduktion der ECSA zu einem geringeren Potenzial führte und damit zu einer geringeren Leistung (Abbildung 101 mittlere Zeile). Die Reduktion des Kontaktwinkels führte zu einem höheren Potenzial, was durch die bessere Membranbefeuchtung aufgrund des höheren Flüssigwasseranteils bedingt ist. Eine zusätzliche Reduktion der ECSA führte wieder zu einem geringeren Potenzial, das aber höher ist als bei einer reinen ECSA Reduktion ohne Reduktion des Kontaktwinkels.

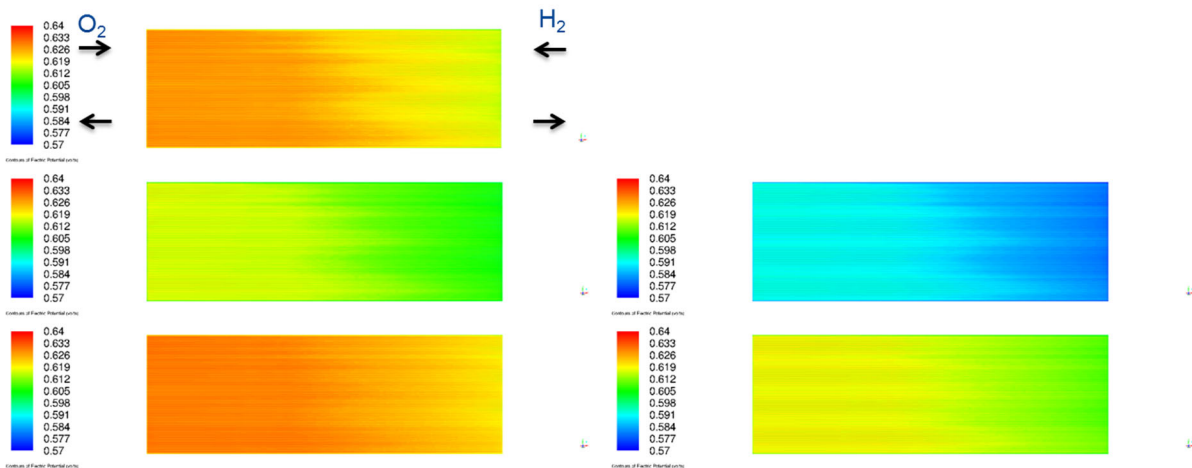


Abbildung 101: Elektronenpotenzial in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht @ 1,5 A cm². Basisfall; 30 % ECSA Reduktion; 70 % ECSA Reduktion; 98° Substratkontaktwinkel; 98° Substratkontaktwinkel und 30 % ECSA Variation; zeilenweise

Aus Abbildung 102 und Abbildung 103 kann man sehen, dass im GDL-Substrat bei Reduktion des inneren Substratkontaktwinkels sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite mehr flüssiges Wasser jeweils an den Auslassbereichen auftritt. Die Variation der ECSA hat keinen signifikanten Einfluss auf die Wasserverteilung im GDL-Substrat.

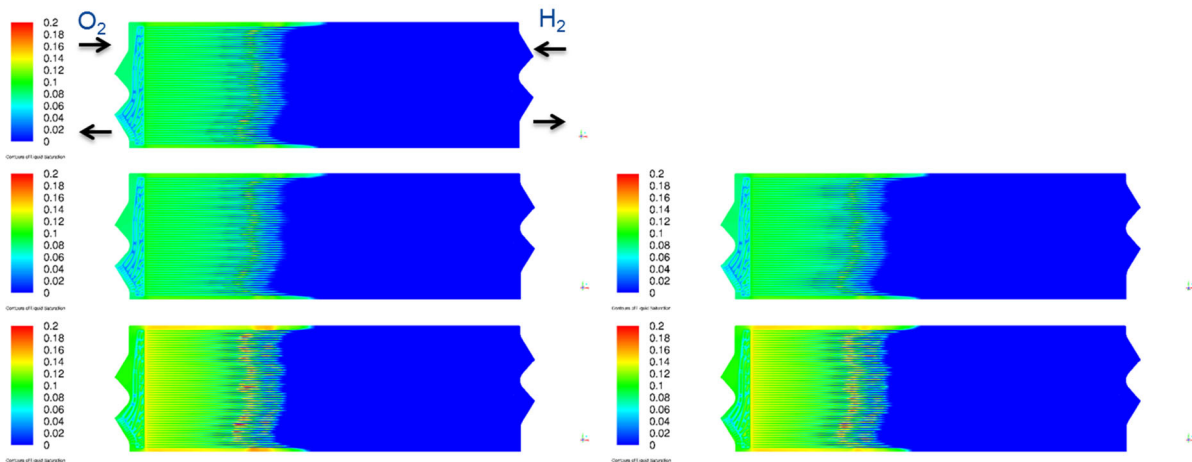
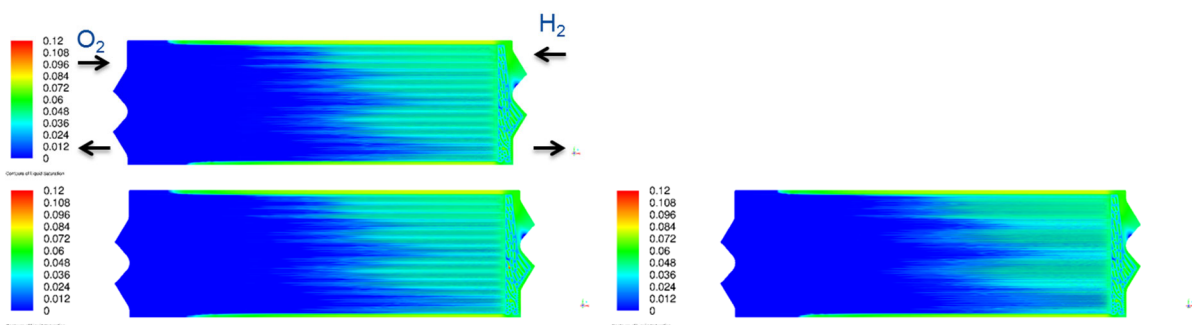


Abbildung 102: Flüssigwassersättigung in der Mitte des Anoden-Substrates @ 1,5 A cm². Basisfall; 30 % ECSA Reduktion; 70 % ECSA Reduktion; 98° Substratkontaktwinkel; 98° Substratkontaktwinkel und 30 % ECSA Variation; zeilenweise



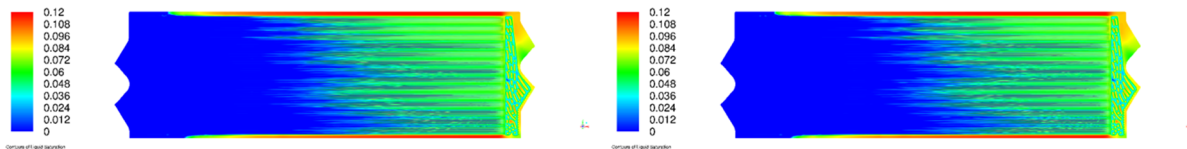


Abbildung 103: Flüssigwassersättigung in der Mitte des Kathoden Substrates @ 1,5 A cm⁻². Basisfall; 30 % ECSA Reduktion; 70 % ECSA Reduktion; 98° Substratkontaktwinkel; 98° Substratkontaktwinkel und 30 % ECSA Variation; zeilenweise

In Abbildung 104 sind die Verläufe des Wassergehaltes in der Mitte der Membran dargestellt. Bei der ECSA und Kontaktwinkelreduktion zeigten sich etwas geringere Werte. Die Unterschiede sind kaum zu erkennen. In allen Fällen zeigte sich das oben bereits diskutierte Verhalten, dass sich im inneren der aktiven Zelfläche ein Maximum ausbildet, das sich näher am Kathodenzufluss befindet.

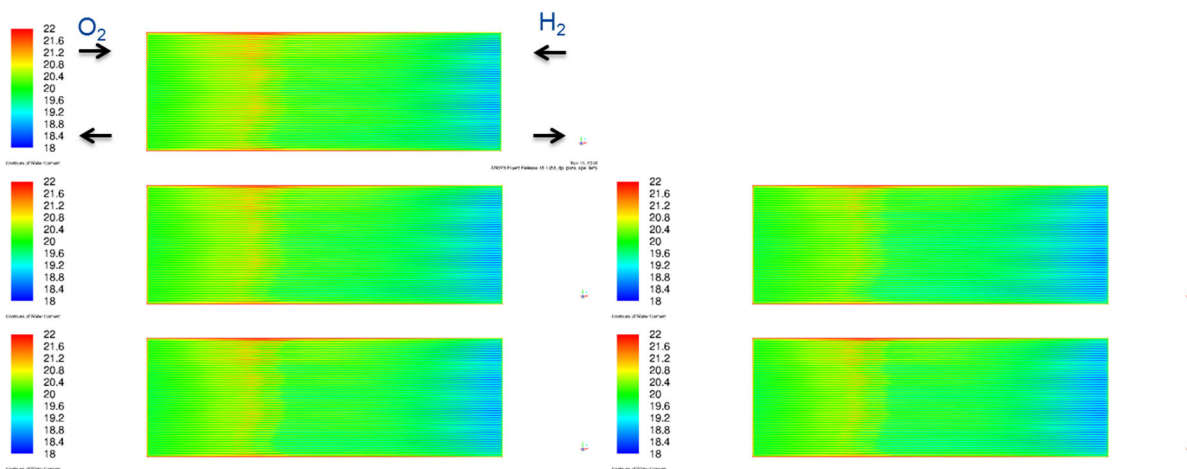


Abbildung 104: Flüssigwassersättigung in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm⁻². Basisfall; 30 % ECSA Reduktion; 70 % ECSA Reduktion; 98° Substratkontaktwinkel; 98° Substratkontaktwinkel und 30 % ECSA Variation; zeilenweise

Berechnungen mit dem Cathode Particle Model

Mit den bisher durchgeführten Variationen alterungsrelevanter Parameter konnte das gemessene Stromdichtemaximum im inneren der Reaktionsschicht nicht berechnet werden. Deshalb wurden noch zwei weitere Rechnungen mit dem Cathode Particle Model (CPM) durchgeführt. Das CPM geht davon aus, dass in der Kathodenreaktionsschicht kugelförmige Katalysator Partikel vorliegen, die von einem Ionomerfilm, auf dem sich ein Wasserfilm befinden kann, umgeben werden. Die Wasserfilmdicke ist dabei eine Funktion der Flüssigwassersättigung. Bei Verwendung des CPM werden also zusätzliche Transportlimitierungen für den Sauerstofftransport durch den Ionomer- und Wasserfilm berücksichtigt.

Nach Abbildung 105 und Abbildung 106 konnte man bei der Verteilung des O₂- und H₂-Molanteils kaum einen Unterschied zum Basisfall feststellen.

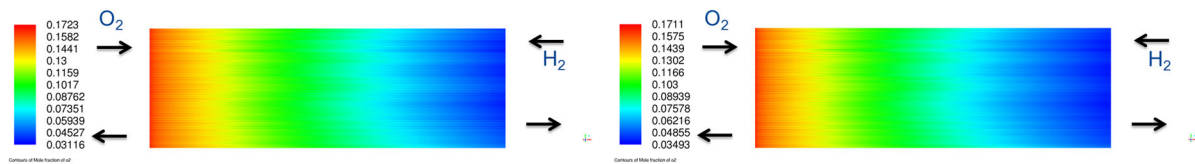


Abbildung 105: O₂-Molanteil in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht @ 1,5 A cm⁻². Basisfall (0,575 V); Cathode Particle Model (0,558V)

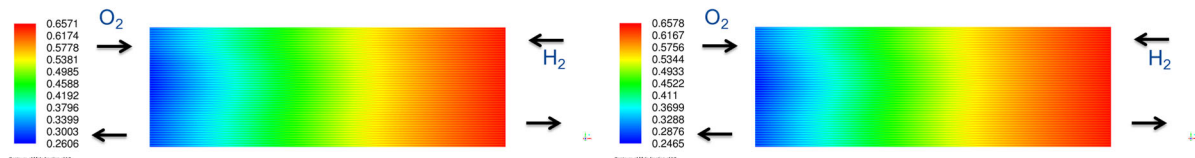


Abbildung 106: H₂-Molanteil in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht @ 1,5 A cm⁻². Basisfall; Cathode Particle Model

Mit dem CPM ergab sich aber eine kleinere mittlere Spannung und damit eine geringere Leistung. In Abbildung 107 ist die Protonenstromdichte in der Mitte der Membran wiedergegeben. Mit CCM verschiebt sich die maximale Stromdichte nochmal deutlich in Richtung des Kathodeneingangs, was mit einer größeren Stofftransportlimitierung für den Sauerstoff durch den dickeren Wasserfilm in Richtung Kathodenausgang begründet werden kann. Deshalb ist das Stromdichteminimum am Kathodenausgang auch deutlicher ausgeprägt. Diese Ausprägung des Stromdichteminimums spiegelt sich auch im Wassergehalt in der Membran wider (Abbildung 108). Der Wassergehalt in der Membran ist aufgrund der geringeren Stromdichte am Kathodenausgang mit CPM im Vergleich zum Basisfall deutlich kleiner.

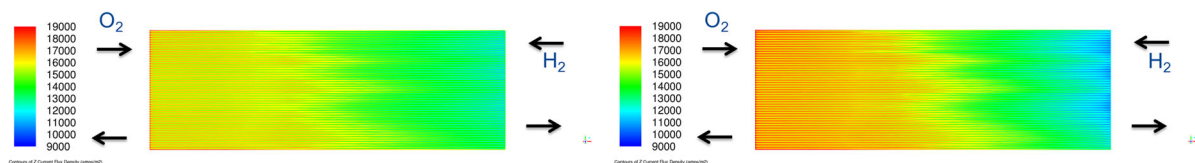


Abbildung 107: Protonenstromdichte in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm⁻². Basisfall; Cathode Particle Model

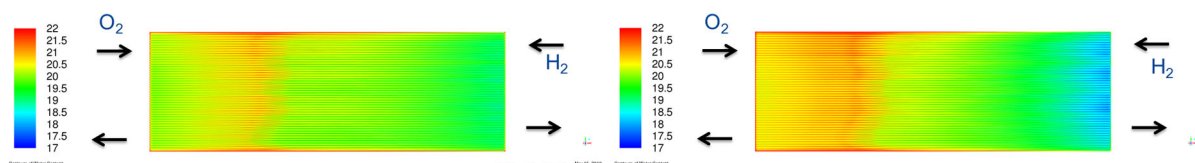


Abbildung 108: Wassergehalt in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm⁻². Basisfall; Cathode Particle Model

Als kritischster Alterungsfall wurde schließlich zusätzlich zum CPM noch eine ECSA Reduktion um 70 % in der Kathodenreaktionsschicht berücksichtigt. Es ergab sich nochmal eine deutliche Verschiebung der maximalen Stromdichte zum Kathodeneintritt hin (Abbildung 109). Dieser Effekt zeigt sich auch im Wassergehalt der Membran (Abbildung 110), wobei sich jetzt das Maximum des Membranwassergehaltes ebenfalls zum Kathodeneinlass hin verschiebt und somit der Membranwassergehalt und die Protonenstromdichte denselben tendenziellen Verlauf zeigen. Diese extrem starke Alterung kam so bei den durchgeführten Experimenten nicht vor.

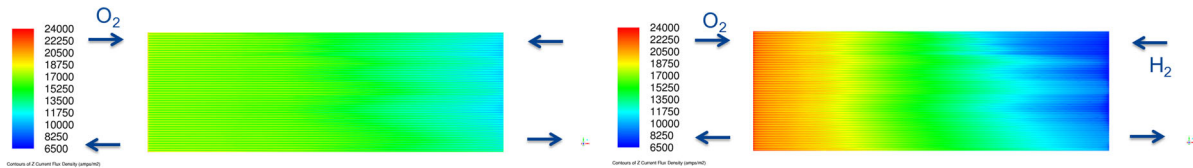


Abbildung 109: Protonenstromdichte in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm⁻². Basisfall; Cathode Particle Model und 70 % ECSA-Reduktion in der Kathoden Reaktionsschicht

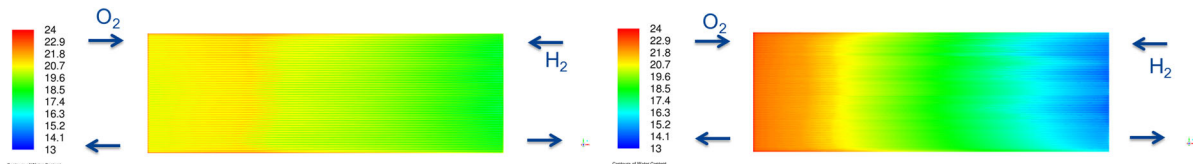


Abbildung 110: Wassergehalt in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm⁻². Basisfall; Cathode Particle Model und 70 % ECSA-Reduktion in der Kathoden Reaktionsschicht

In Abbildung 111 werden die für die Stacks #1063 und #1088 zu Beginn und am Ende der Experimente gemessenen Kennlinien mit den berechneten Kennlinien bzw. Einzelwerten verglichen. Wie man sehen kann, liegt die berechnete Kennlinie des Basisfalls unterhalb der BOL Kennlinien der Stacks, zeigt aber vergleichbare Tendenzen. Eine ECSA-Reduktion um 30 % führt nur zu einer moderaten Verschlechterung der Kennlinie. Dasselbe gilt für die Limitierung des CPM im Basisfall. Die Reduktion des Substratkontaktwinkels führt zu einer kleinen Verbesserung der Kennlinie, die auf die bessere Membranbefeuchtung und damit einen kleineren ohmschen Widerstand der Membran zurückzuführen sein dürfte. Eine ECSA-Reduktion um 70 % führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Kennlinie, die ungefähr in derselben Größenordnung wie bei den gemessenen EOL-Kennlinien liegt. Eine Reduktion der ECSA um 70 % und eine zusätzliche Limitierung durch das CPM führt zu einem Leistungsabfall, der deutlich größer als in den durchgeführten Experimenten ist.

Die Simulationsergebnisse geben den Verlauf der Kennlinien also qualitativ richtig wieder. Der Stromdichteverlauf kann aber, was die minimalen Werte im Bereich des Kathodenzustroms anbetrifft, nur eingeschränkt mit den Simulationsergebnissen reproduziert werden. Hier müssten wohl Änderungen an den Modellen vorgenommen werden, die bei kommerzieller Software nicht ohne weiteres möglich sind.

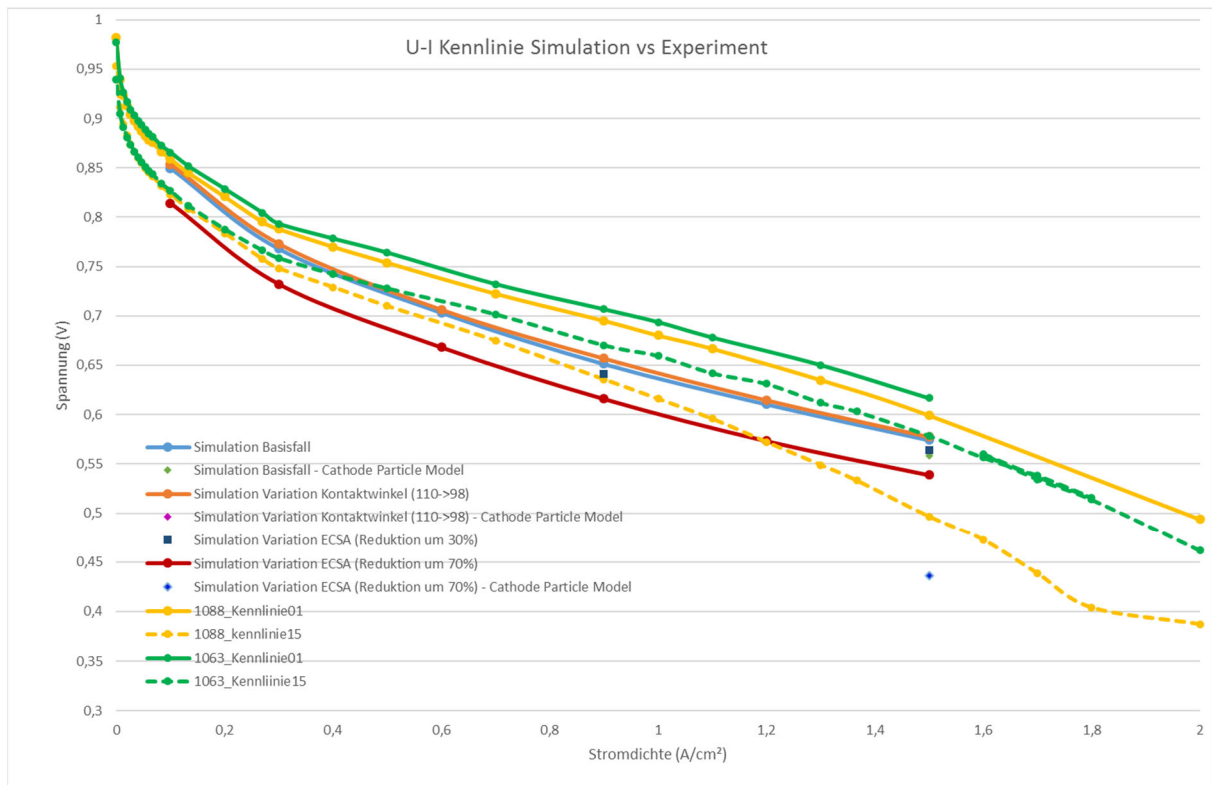


Abbildung 111: U-i-Kennlinien Vergleich Simulation und Experiment

2.6. Verwendung der Zuwendungen – Gegenüberstellung der erzielten Ergebnisse mit den vorgegebenen Zielen

Die gewährten Zuwendungen wurden wie folgt verwendet: Für Investitionen in die Diagnosemethoden. Hier sind insbesondere die Stromdichtemessplatte (SMP) und die Messtechnik für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zu nennen.

Außerdem mussten für den Aufbau der Stacks Komponenten (MEAs, BPP, Endplatten, um die wichtigsten zu nennen) beschafft und gefertigt werden. Diese Komponenten stellen überwiegend Verbrauchsmaterial dar. Für die Durchführung der Versuche wurden Betriebsmittel, insbesondere Wasserstoff, aber auch komprimierte Luft, Kühlwasser und Strom benötigt. Die Durchführung und die Auswertung der Stackversuche und die Durchführung der künstlichen GDL Alterungsversuche waren sehr arbeitszeitintensiv.

Tabelle 3: Vergleich der vorgegebenen Ziele und der erzielten Ergebnisse

| Vorgegebene Ziele | Erzielte Ergebnisse |
|--|---|
| Alterungsrelevante Diagnosemethoden entwickeln, einsetzen und bewerten | Die Stromdichtemessplatine (SMP) konnte als sehr wertvolles Diagnosewerkzeug identifiziert werden und diente zur Ermittlung von 2D-Verteilungen der Stromdichte, des Widerstandes (EIS), der ECSA (CV) und des H ₂ -Crossovers. Es konnte Katalysator (ECSA), Membran- und GDL-Alterung zugeordnet und das Ziel somit erreicht werden. |
| Konditionierungsmethoden durchführen | Es konnte während dem Betrieb eine praktikable Konditionierung durchgeführt werden und ihr Effekt detektiert werden. Das Ziel wurde erreicht. |
| SoH-Modellierung mit CFD | CFD Rechnungen mit einem kommerziellen CFD-Programm konnten als wertvolles Werkzeug zur SoH-Modellierung insbesondere im Abgleich mit örtlich aufgelösten Diagnosewerkzeugen wie der SMP identifiziert werden. Dieses Ziel wurde erreicht. Bei der Abstimmung mit dem Experiment kam es noch zu Abweichungen. Hier müssen die CFD-Programme genauer analysiert werden. Es ist aber ein Nachteil eines kommerziellen CFD-Programmes, dass die Modelle nur bedingt durch den Benutzer geändert werden können. |

Wie man aus Tabelle 3 erkennen kann wurden die Projektziele weitestgehend erreicht. Das Projekt SoHMUSDaSS ist deshalb aus Sicht des ZSW als erfolgreich einzustufen und es wurde eine Basis geschaffen, an die in folgenden Aktivitäten angeknüpft werden kann.

2.7. Zahlenmäßiger Nachweis

Der zahlenmäßige Nachweis wurde separat zu diesem Bericht im Detail erstellt und eingereicht.

Die Gesamtkosten des Projektes befanden sich innerhalb des geplanten Rahmens. Die größeren Investitionen (Stromdichtemessplatine und EIS-Messtechnik) konnten zu Beginn des Projektes mit gewisser Verzögerung getätigt werden und standen für die Stack-Messungen zur Verfügung. Der Ausfall der Stromdichtemessplatine durch den Kontakt mit Wasser und dadurch bedingte Korrosion machten eine Neubeschaffung unter Verwendung der vorhandenen Elektroniken notwendig, die ungefähr zum halben Preis der ursprünglichen Beschaffung realisiert werden konnte. Außerdem stellte sich heraus, dass für die Versuche und deren Auswertung ein höherer personeller Aufwand benötigt wurde. Um die gewünschten Alterungseffekte zu erzielen, waren deutlich längere Betriebszeiten als ursprünglich geplant notwendig. Deshalb wurden weniger, aber längere Versuche durchgeführt, und es wurde auf den geplanten 20-Zeller Versuch verzichtet. Dadurch wurde viel Verbrauchsmaterial für Zellkomponenten nicht benötigt und es wurden entsprechende Umwidmungsanträge zugunsten der Ersatzbeschaffung der Stromdichtemessplatine und der höheren Personalkosten gestellt und genehmigt.

2.8. Koordination, Berichterstellung, Ergebnistransfer

Die Koordination des Projektes erfolgte in regelmäßigen Telefonkonferenzen und wechselnden Projekttreffen bei den verschiedenen Projektpartnern (Bosch, ISE, ZBT, ZSW). Bei diesen Projekttreffen

waren oft auch die projektbegleitenden Partner (Audi/VW, Daimler, ElringKlinger, Greenerity, Proton Motor) anwesend. Außerdem gab es zwei für die Allgemeinheit offene Workshops mit starker Beteiligung von Seiten der Industrie am 26. und 27. September 2017 in Freiburg am ISE und am 20. und 21. November 2018 in Duisburg am ZBT. Bei den Projekttreffen und den Workshops wurde das Vorgehen im Projekt und die Projektergebnisse zusammen mit den Projektpartnern bzw. mit den Workshopteilnehmern diskutiert und somit ein Ergebnistransfer gewährleistet.

Der Ergebnistransfer der ZSW-Ergebnisse erfolgte durch ein Poster auf der Konferenz ModVal14 am 02. bis 03. März 2017 in Karlsruhe mit dem Titel: „Artificial Ageing of PEMFC GDL“ (Abbildung 112) und ein Poster auf der Konferenz 16th UECT am 13. bis 14. November 2018 in Ulm mit dem Titel: „Experimental and Simulation Results on Long Duration Tests of Automotive PEMFC Short Stacks“ (Abbildung 113). Weiterhin erfolgten in Zusammenarbeit mit der Uni Toronto Veröffentlichungen zu den Grundlagen der künstlichen Alterung (siehe unten).

2.9. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Arbeiten waren von Art und Umfang her notwendig und angemessen, um das Projektziel zu erreichen. Wenn sich zur Erreichung des Projektzieles aus dem Projektstand und den Projektergebnissen notwendige Änderungen ergaben, wurden diese durchgeführt. Hier ist insbesondere der längere Betrieb der getesteten Stacks zu nennen.

2.10. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Ziel des Projektes war es, das Alterungsverhalten von automobilnahen Short Stacks zu untersuchen und dafür geeignete Diagnosewerkzeuge zu entwickeln, anzuwenden und zu beurteilen. Das Projekt gliederte sich dabei in die drei Bereiche Diagnose, Konditionierung und Modellierung.

Es konnte gezeigt werden, dass die Stromdichtemessplatte ein wertvolles Diagnoseinstrument für die Beurteilung geometrieabhängigen Verteilungseffekte ist, nicht nur für die Stromdichte, sondern auch für CV, H₂-Crossover und EIS. Außerdem konnten mit der Cyclischen Voltammetrie (CV) Messung die ECSA-Alterung und damit die Alterung der Reaktionsschichten gezeigt werden. Die H₂-Crossovermessungen lieferten Aussagen zur Membranalterung. Die EIS Messungen lieferten Aussagen zur Membran- und Katalysatoralterung.

Mit dem Projekt wurde eine Basis für weitere Arbeiten gelegt. Die prinzipielle Verwendbarkeit der Verteilungsmessungen konnte gezeigt werden, auch wenn für eine praktikable Durchführung noch eine Optimierung und Weiterentwicklung der Aufbauten und eine breitere Datenbasis notwendig sind. Der hohe Nutzen der orts aufgelösten Methoden für die Alterungsuntersuchung und –beurteilung für PEMBZ lässt sich aber klar erkennen. Dieses Wissen dient zum einen zur Weiterentwicklung am ZSW, ist aber angesichts einer steigenden Anwendungszahl der PEMBZ in der Industrie auch dort immer wichtiger und kann in zukünftige Projekte, auch mit Industriebeteiligung, einfließen.

Die Konditionierung wurde in Form von Pausen in die Tageslastprofile mit eingebaut und zeigte die erwarteten reversiblen Verbesserungen des Leistungsverhaltens, die mit Hilfe der verwendeten Diagnosemethoden sichtbar wurden. Es konnte somit ein positiver Konditionierungseffekt mit bei der Anwendung verfügbaren Mitteln gezeigt werden, an den bei der Entwicklung von konkreten Anwendungen angeknüpft werden kann.

Das Verständnis der künstlichen GDL Alterung konnte vertieft werden und stellt eine Basis dafür dar, bei zukünftigen Untersuchungen einen Abgleich zwischen künstlicher und realer Alterung zu bekommen.

Die CFD-Simulation konnte zur Auslegung der Flowfields erfolgreich verwendet werden. Die alterungsrelevanten Berechnungen mit verschiedenen CFD Modellen zeigten Sensitivitäten von Parametern, deren Alterungsrelevanz aus den künstlichen Alterungsversuchen und den Charakterisierungsversuchen gezeigt wurde. Es war allerdings mit den vorhandenen Modellen nicht möglich, die Tendenz der gemessenen Stromdichteverteilung vollständig richtig darzustellen.

Die Weiterentwicklung der experimentellen und modellmäßigen Ansätze des Projektes stößt auf Interesse für Alterungsuntersuchungen an PEMBZ und wird am ZSW zum Ausbau der eigenen Kompetenz genutzt werden. Bei Interesse von Seiten der Industrie kann damit ein wertvoller Beitrag geleistet werden, um die Wettbewerbsfähigkeit des ZSW zu verbessern und benötigtes Wissen an die Industrie zu transferieren.

2.11. Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Für das Projekt relevante Fortschritte von anderen Stellen wurden, soweit möglich, bei der Ausführung des Projektes berücksichtigt. Insbesondere bei den Diagnosemethoden sind solche Fortschritte aber oft mit Aufwand verbunden, der durch die finanziellen, personellen und zeitlichen Ressourcen des Projektes nicht abgedeckt werden kann. Zusammen mit den Erkenntnissen aus dem Projekt kann dieses Wissen aber für die Planung und Durchführung zukünftiger Arbeiten verwendet werden.

2.12. Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse

Während des Projekts wurden die Ergebnisse im Rahmen der Workshops, bei Konferenzen als Poster (Abbildung 112 und Abbildung 113) und die Grundlagen der künstlichen Alterung betreffend auch als wissenschaftliche Artikel veröffentlicht. Weitere Veröffentlichungen sind geplant.

Supported by:



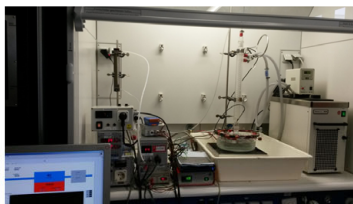
on the basis of a decision by the German Bundestag

Artificial Ageing of PEMFC GDL

Matthias Messerschmidt, Maximiliane Appelrath, Joachim Scholta
 Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)
 Helmholtzstraße 8, 89081 Ulm
 matthias.messerschmidt@zsw-bw.de

Setup

35% H₂O₂; 90°C; 4,8,12 h ageing time



Three materials were examined (two samples each):

- Ready to use GDL with MPL
- Hydrophobic coated substrate
- Uncoated substrate

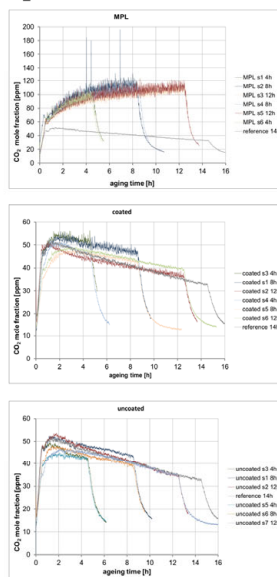


Examination methods:

- CO₂ measurement during experiment
- Surface contact angle (Goniometer)
→ CFD (VoF); Monte Carlo
- Inner contact angle (IGC) in progress
→ CFD; Monte Carlo
- Leverett parameters – flooding (μ-CT)
→ CFD

Results

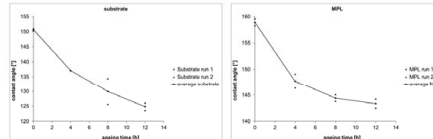
CO₂ measurements



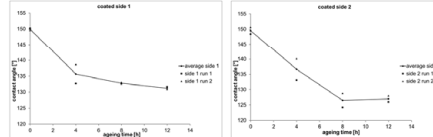
Surface contact angle (Goniometer)



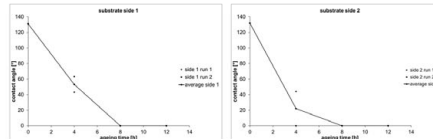
Ready to use GDL with MPL



Hydrophobic coated substrate



Uncoated substrate

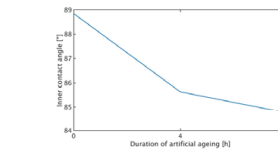


Inner contact angle

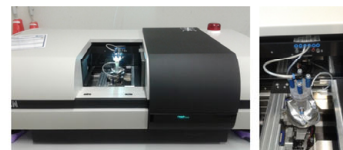
(Inverse Gas Chromatography)



Ready to use GDL with MPL



Leverett parameters - flooding (μ-CT)



Conclusions

- Reproducible
- Main CO₂ evolution (evo.) from MPL
- With MPL CO₂ evo. increasing with time
- Coated and pure substrate CO₂ evo. comparable and decreasing with time
- For pure substrate no significant CO₂ signal (close to reference level)
- Reproducible
- Effect is stronger on substrate side
- Coated side 2 comparable with substrate side of ready to use GDL
- Very strong effect on non coated GDL (drops are soaked into pores)
- Inner contact angle for ready to use GDL decreases with ageing time
- Leverett measurements are planned

Acknowledgement

The authors want to thank the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy for funding the work within the project SoHMuSDaSS (FKZ: 03ET6057C)

Experimental and Simulation Results on Long Duration Tests of Automotive PEMFC Short Stacks

Matthias Messerschmidt*, Simon Hopp, Benjamin Wiedemann, Sabina Schneider, Christian Bergbreiter, Joachim Scholta

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), Helmholtzstraße 8, 89081 Ulm, DE

*Phone: +49 (0)731-9530-205, Fax: +49 (0)731-9530-666

E-Mail: matthias.messerschmidt@zsw-bw.de

Stacks – Conditions – Load

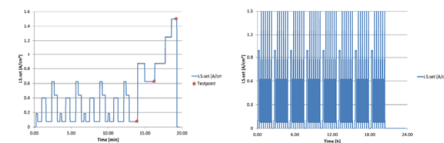
5 cell stacks; 300 cm²



3 stacks presented:
 # 1039 (~2300 oph)
 # 1063 (~2000 oph)
 # 1088 (~1850 oph)

- shunt current board (300 cells)
- characterisation (standardised)
- space-resolved i distribution
- space-resolved CV; EIS; crossover

- $T_{cell} = 68^\circ C$
- $p_A = 1.2 \text{ bar}_g$
- $p_C = 1.0 \text{ bar}_g$
- $dp_A = 48.4^\circ C$; $rh_A = 40 \%$
- $dp_C = 53^\circ C$; $rh_C = 50 \%$
- $u_A = 71.4 \%$
- $u_C = 62.5 \%$
- cathode: air;
- anode: 70 % H₂; 30 % N₂
- counter flow (air and cooling water in coflow)

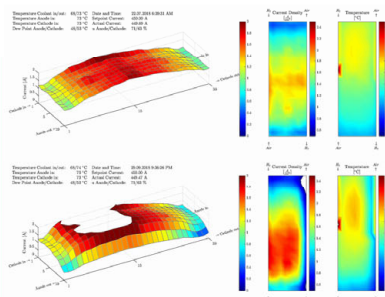


Fuel Cell Dynamic Load Cycle: FC-DLC

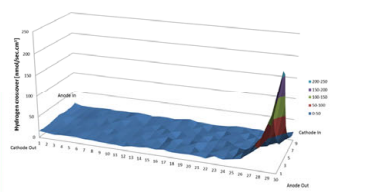
Test plan:
 ~10 min start up
 6 x FC-DLC
 ~16 min shut down
 ~17 min break
 8 x block
 3.7 h break

Results – Experiments

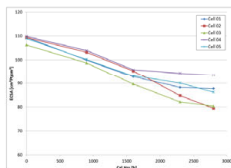
Current and temperature distribution #1088 @ 1.5 A cm⁻² (BOT; EOT)



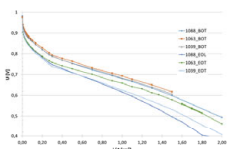
H₂ Crossover distribution #1039 (EOT)



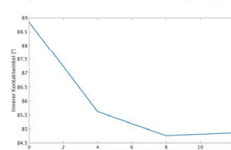
ECSA over time #1039 (EOT)



U-i-curves comparison (BOT/EOT)

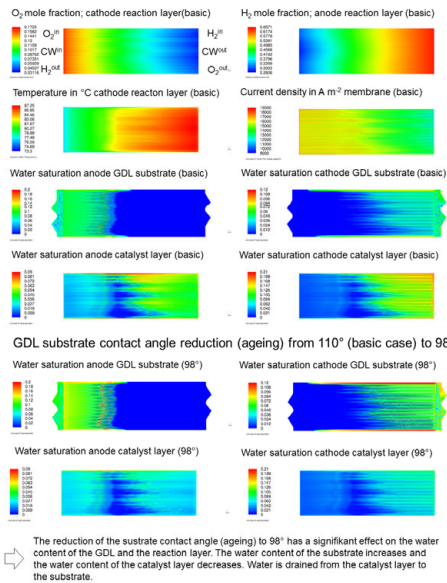


Reduction of the inner GDL contact angle from artificial GDL ageing



Results – Simulations

CFD simulation results @ 1.5 A cm⁻²; constant voltage



The reduction of the substrate contact angle (ageing) to 98° has a significant effect on the water content of the GDL and the reaction layer. The water content of the substrate increases and the water content of the catalyst layer decreases. Water is drained from the catalyst layer to the substrate.

Conclusions

Close to automotive PEMFC 5 cell stacks were operated and aged employing a driving cycle load under use of space resolved characterisation methods for current density and temperature distributions. Close to both in- and outflow regions lower current densities were observed. These effects result from humidity effects (low r.h. at cathode inlet --> low membrane wetting --> low membrane conductivity) and low media concentration. The effect is lower close to the cathode inflow, because of the locally high oxygen concentration. The inhomogeneity of current density distribution is increased by ageing. The spacially resolved H₂ crossover measurements show, if and where holes in membrane start to grow at EOT. Artificially GDL ageing tests performed in the project showed a significant reduction of the inner GDL contact angle. CFD simulation was used as a valuable tool to calculate space distributed effects and to validate the experimental results. While lower current densities at the cathode outlet could be reproduced in the simulations performed, the minimum current density at the cathode inflow regions could not be shown in full with the used CFD model. The maximum current density is here dominated by the maximum oxygen concentration and therefore more close to the cathode inflow. The variation of ageing relevant parameters as the inner GDL contact angle showed significant effects in the CFD simulations.

Acknowledgement

The authors want to thank the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy for funding the work within the project SoHMUSDaSS (FKZ: 03ET6057C)



Die Grundlagen der künstlichen Alterungsversuche wurden am Anfang des Projektes in Zusammenarbeit mit Gaswissenschaftleraufenthalt der Uni Toronto entwickelt. Die dabei gealterten GDL Materialien waren noch nicht die später für die Langzeittests verwendeten Materialien, aber es wurde die Methodik weiterentwickelt. Für diese Versuche wurde eine GDL des Herstellers SGL Carbon und ihre Vorstufen verwendet. Die gealterten GDLs wurden später außerhalb des Projektes SoHMuS-DaSS in Einzelzellversuchen und bildgebenden in-situ Versuchen weiter untersucht. Es wurden folgenden Artikel und Beiträge mit Bezug zum Projekt SoHMuSDaSS veröffentlicht:

- Liu, H., George, M.G., Ge, N., Muirhead, D., Shrestha, P., Lee, J., Banerjee, R., Zeis, R., Messerschmidt, M., Scholta, J., Krolla, P., Bazylak, A. (2018) "Microporous Layer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells." *Journal of the Electrochemical Society for the Focus Issue, "Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Durability*, 165(6), F3271-F3280
- George, M.G., Liu, H., Muirhead, D., Banerjee, R., Ge, N., Shrestha, P., Lee, J., Chevalier, S., Hinebaugh, J., Messerschmidt, M., Zeis, R., Scholta, J., Bazylak, A. (2017) "Accelerated Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers Part 3: Mass Transport Resistance and Liquid Water Accumulation at Limiting Current Density with in operando Synchrotron X-ray Radiography." *Journal of the Electrochemical Society*, 164(7), F714-F721.
- Liu, H., George, M.G., Banerjee, R., Ge, N., Lee, J., Muirhead, D., Shrestha, P., Chevalier, S., Hinebaugh, J., Zeis, R., Messerschmidt, M., Scholta, J., Bazylak, A. (2017) "Accelerated Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers: Part 2 – Steady State Liquid Water Distributions with in Operando Synchrotron X-ray Radiography." *Journal of the Electrochemical Society*, 164(7), F704-F713.
- Liu, H., George, M.G., Messerschmidt, M., Zeis, R., Kramer, D., Scholta, J., Bazylak, A. (2017) "Accelerated Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers: Part 1 – Methodology and Surface Characterization." *Journal of the Electrochemical Society*, 164(7), F695-F703.
- Liu, H., George, M.G., Zeis, R., Messerschmidt, M., Scholta, J., Bazylak, A. (2017) "The Impacts of Microporous Layer Degradation on Liquid Water Distributions in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Using Synchrotron Imaging." *ECS Transactions*, 80(8), 155-164.
- Liu, H., George, M.G., Ge, N., Banerjee, R., Chevalier, S., Lee, J., Shrestha, P., Muirhead, D., Hinebaugh, J., Zeis, R., Messerschmidt, M., Scholta, J., Bazylak, A. (2016) "Accelerated Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers: Performance Degradation and Steady State Liquid Water Distributions with in Operando Synchrotron X-ray Radiography." *ECS Transactions*, 75(14), 289-300.
- George, M.G., Liu, H., Banerjee, R., Ge, N., Shrestha, P., Muirhead, D., Lee, J., Chevalier, S., Hinebaugh, J., Messerschmidt, M., Zeis, R., Scholta, J., Bazylak, A. (2016) "Accelerated Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers: Mass Transport Resistance and Liquid Water Accumulation at Limiting Current Density with in operando Synchrotron X-ray Radiography." *ECS Transactions*, 75(14), 89-100.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Arbeits- und Zeitplan für das Projekt SoHMUSDaSS zu Projektstart | 5 |
| Abbildung 2: GDL im Alterungsreaktor (35 %-ige H ₂ O ₂ Lösung; 90 °C; 4, 8, 12 Stunden) | 11 |
| Abbildung 3: CO ₂ -Molanteil während der Alterung für SGL 25 BC bei 4, 8 und 12 h Alterungszeit (oben) bzw. von SGL 25 BA und 25 AA bei 12 h Alterungszeit (unten) | 12 |
| Abbildung 4: Alter Aufbau für die künstliche GDL Alterung. Mitte: Glasreaktor mit Probe in 35 %-iger H ₂ O ₂ -Lösung bei 90 °C und Glaskühler. Rechts: Kryothermostat bei 5 °C. Links: Temperaturregelung, CO ₂ -Sensor und Volumenstrommessung. Rechts: Druckminderer für N ₂ und Kühlthermostat | 13 |
| Abbildung 5: Neuer Aufbau für die künstliche GDL Alterung: Alterungsapparat mit neuer Heizplatte, neuem Temperaturregler, neuem Betriebsprogramm und verändertem Alterungsgefäß mit glasummanteltem Temperatursensor | 13 |
| Abbildung 6: Alterungsgefäß auf neuer Heizplatte, mit glasummanteltem Thermoelement | 14 |
| Abbildung 7: GDL Probe im Alterungsreaktor: links: geöffnet mit Dichtung; rechts: geschlossen | 14 |
| Abbildung 8: CO ₂ -Molanteile bei Alterung der GDL mit MPL für jeweils drei Alterungszeiten (4, 8, 12 h) und Leermessung | 15 |
| Abbildung 9: CO ₂ -Molanteile bei Alterung der beschichteten GDL für jeweils drei Alterungszeiten (4, 8, 12 h) und Leermessung | 16 |
| Abbildung 10: CO ₂ -Molanteile bei Alterung der unbeschichteten GDL für jeweils drei Alterungszeiten (4, 8, 12 h) und Leermessung | 16 |
| Abbildung 11: Goniometer zur Messung des Oberflächenkontaktwinkels mit Wasser; Tropfen auf Probe | 18 |
| Abbildung 12: Oberflächenkontaktwinkel GDL mit MPL Substratseite für acht Proben und vier Alterungszeiten | 19 |
| Abbildung 13: Oberflächenkontaktwinkel GDL mit MPL MPL-Seite für acht Proben und vier Alterungszeiten | 19 |
| Abbildung 14: Oberflächenkontaktwinkel der beschichteten GDL auf der Seite 1 bei vier Alterungszeiten für jeweils 2 Proben | 19 |
| Abbildung 15: Oberflächenkontaktwinkel der beschichteten GDL auf der Seite 2 bei vier Alterungszeiten für jeweils 2 Proben | 20 |
| Abbildung 16: Oberflächenkontaktwinkel der unbeschichteten GDL auf Seite 1 bei drei Alterungszeiten für jeweils 2 Proben | 20 |
| Abbildung 17: Oberflächenkontaktwinkel der unbeschichteten GDL auf Seite 2 bei drei Alterungszeiten für jeweils 2 Proben | 21 |
| Abbildung 18: Inverse Gaschromatographie (SEA) | 21 |
| Abbildung 19: Innerer Kontaktwinkel der GDL mit MPL; Messdurchlauf 1; inverse Gaschromatographie (SEA) | 22 |
| Abbildung 20: SoHMUSDaSS Stack auf dem ZSW Teststand | 23 |
| Abbildung 21: CAD Konstruktion des 300 cm ² Stacks | 24 |
| Abbildung 22: Strukturmechanische Berechnung: Verformung der anoden- (oben) und kathodenseitigen (unten) Endplatte für das 300 cm ² Design | 24 |
| Abbildung 23: Halbzellsimulationen: Molanteile H ₂ und O ₂ in der Mitte des GDL Substrates bei 1 A/cm ² ; λ _A = 1,5; λ _K = 1,8; T _Z = 80 °C; TP _A = TP _K = 59 °C nach DOE. Zuströmung jeweils rechts unten; Abströmung links oben | 25 |
| Abbildung 24: Halbzellsimulationen: Relative Feuchte in der Mitte des GDL Substrates auf der Anoden- und Kathodenseite bei 1 A/cm ² ; λ _A = 1,5; λ _K = 1,8; T _Z = 80 °C; TP _A = TP _K = 59 °C nach DOE. Zuströmung jeweils rechts unten; Abströmung links oben | 25 |
| Abbildung 25: Halbzellsimulationen: Statischer Druck in der Mitte des Kanals auf der Anoden- und Kathodenseite bei 1 A/cm ² ; λ _A = 1,5; λ _K = 1,8; T _Z = 80 °C; TP _A = TP _K = 59 °C nach DOE. Zuströmung jeweils rechts unten; Abströmung links oben | 26 |
| Abbildung 26: Für SoHMUSDaSS konstruierter und verwendeter 300 cm ² Stack | 26 |
| Abbildung 27: Graphische Darstellung des FC-DLC (Fuel Cell-Dynamic Load Cycle) mit den für das Alterungsverhalten ausgewerteten Testpunkten | 27 |
| Abbildung 28: Tageslastprofil bestehend aus FC-DLCs und Pausen zur Regeneration | 28 |
| Abbildung 29: GDL-Orientierung: Die sich aus dem Wasserstrahlverdichten ergebende parallele Faserausrichtung und die Spuren der Wasserstrahlen sind deutlich zu erkennen | 28 |
| Abbildung 30: #0983: GDL-Orientierung: BOL Kennlinien der Zellen 2 und 3 (GDLs längs) und der Zellen 4 und 5 (GDLs quer) für 0,02 bis 1,8 A cm ⁻² | 29 |
| Abbildung 31: #0983: U-i-Kennlinien mit verschiedenen Betriebsparametern (DOE; ASC; EUH) | 30 |
| Abbildung 32: #0938: Vergleich der zeitlichen Änderungen der U-i-Kennlinien bei EUH- und ASC-Bedingungen | 31 |
| Abbildung 33: #0983: Zeitliche Veränderung der Spannung an den drei in Abbildung 27 markierten Testpunkten (5, 42, 100 % Last des FC-DLC) für EUH- und ASC-Bedingungen | 31 |
| Abbildung 34: #0983: Stromdichte- und Temperaturverteilungsmessung während der Kennlinienaufnahme bei 1,1 A/cm ² und ASC-Bedingungen | 32 |
| Abbildung 35: #0983: Stromdichte- und Temperaturverteilungsmessung während der Kennlinienaufnahme bei 0,9 A/cm ² und ASC-Bedingungen | 32 |
| Abbildung 36: #1039: U-i-Kennlinien über die Zeit | 34 |
| Abbildung 37: #1063: U-i-Kennlinien über die Zeit | 34 |
| Abbildung 38: #1088: U-i-Kennlinien über die Zeit | 35 |
| Abbildung 39: #1039: U-i-Kennlinien Vergleich gemessen – IR-korrigiert | 35 |
| Abbildung 40: #1063: U-i-Kennlinien Vergleich gemessen – IR-korrigiert | 36 |
| Abbildung 41: #1088: U-i-Kennlinien Vergleich gemessen – IR-korrigiert | 36 |
| Abbildung 42: #1039: Spannungsdegradation bei OCV und den drei Lasttestpunkten (5, 42 und 100% entsprechend 0,075; 0,625 und 1,5 A cm ⁻²) | 37 |
| Abbildung 43: #1063: Spannungsdegradation bei OCV und den drei Lasttestpunkten (5, 42 und 100% entsprechend 0,075; 0,625 und 1,5 A cm ⁻²) | 37 |
| Abbildung 44: #1088: Spannungsdegradation bei OCV und den drei Lasttestpunkten (5, 42 und 100% entsprechend 0,075; 0,625 und 1,5 A cm ⁻²) | 38 |
| Abbildung 45: Stromdichtemessplatte für das ZSW 300 cm ² Design mit 300 je 1 cm ² Segmenten | 38 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 46: # 1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 1,5 A cm ⁻² und BOL..... | 40 |
| Abbildung 47: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 1 A cm ⁻² und BOL..... | 40 |
| Abbildung 48: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 0,9 A cm ⁻² und BOL..... | 41 |
| Abbildung 49: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 0,7 A cm ⁻² und BOL..... | 41 |
| Abbildung 50: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 0,5 A cm ⁻² und BOL..... | 42 |
| Abbildung 51: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) über die Zeit (roter Kreis gibt ungefähr die Zeit der Abbildung wieder: ca. BOL); Darstellung in der Mitte: Relative Stromdichteverteilung bezogen auf Stromdichteverteilung zu BOL..... | 42 |
| Abbildung 52: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) über die Zeit (roter Kreis gibt ungefähr die Zeit der Abbildung wieder: kurz nach BOL); Darstellung in der Mitte: Relative Stromdichteverteilung bezogen auf Stromdichteverteilung zu BOL..... | 43 |
| Abbildung 53: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) über die Zeit (roter Kreis gibt ungefähr die Zeit der Abbildung wieder: ca. 500 h); Darstellung in der Mitte: Relative Stromdichteverteilung bezogen auf Stromdichteverteilung zu BOL..... | 43 |
| Abbildung 54: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) über die Zeit (roter Kreis gibt ungefähr die Zeit der Abbildung wieder: ca. 1400 h); Darstellung in der Mitte: Relative Stromdichteverteilung bezogen auf Stromdichteverteilung zu BOL..... | 44 |
| Abbildung 55: #1039: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) über die Zeit (roter Kreis gibt ungefähr die Zeit der Abbildung wieder: knapp 2000 h); Darstellung in der Mitte: Relative Stromdichteverteilung bezogen auf Stromdichteverteilung zu BOL..... | 44 |
| Abbildung 56: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) nach ca. 215 h..... | 45 |
| Abbildung 57: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) nach ca. 326 h..... | 46 |
| Abbildung 58: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) nach ca. 1240 h..... | 46 |
| Abbildung 59: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) nach ca. 1377 h..... | 46 |
| Abbildung 60: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) nach ca. 1514 h..... | 47 |
| Abbildung 61: #1088: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 450 A (1,5 A/cm ²) nach ca. 1810 h..... | 47 |
| Abbildung 62: #1039: links: CV-Messungen zu verschiedenen Zeiten für Zelle 1; rechts: zeitliche Änderung der ECSA aus den CV-Messungen berechnet..... | 48 |
| Abbildung 63: #1063: links: CV-Messungen zu verschiedenen Zeiten für Zelle 1; rechts: zeitliche Änderung der ECSA aus den CV-Messungen berechnet..... | 48 |
| Abbildung 64: #1088: links: CV-Messungen zu verschiedenen Zeiten für Zelle 1; rechts: zeitliche Änderung der ECSA aus den CV-Messungen berechnet..... | 48 |
| Abbildung 65: #1039, Zelle 1: links: ECSA-Verteilung BOL; rechts: ECSA-Verteilung nach 2300 h..... | 49 |
| Abbildung 66: #1039: H ₂ -Crossover Verlauf über die Zeit..... | 50 |
| Abbildung 67: #1063: H ₂ -Crossover Verlauf über die Zeit..... | 50 |
| Abbildung 68: #1088: H ₂ -Crossover Verlauf über die Zeit..... | 51 |
| Abbildung 69: #1039: H ₂ -Crossover-Verteilung Zelle 2; links: BOL; rechts: 2300 h..... | 51 |
| Abbildung 70: #1088: H ₂ -Crossover-Verteilung Zelle 2; links: BOL; rechts: 1500 h..... | 52 |
| Abbildung 71: #0983: H ₂ -Crossover-Verteilung der Zelle 1 des 6-Zellers bei EOL..... | 52 |
| Abbildung 72: #1039: EIS Nyquist Plot über die Zeit bei 30 A..... | 53 |
| Abbildung 73: #1063: EIS Nyquist Plot über die Zeit bei 30 A..... | 53 |
| Abbildung 74: #1088: EIS Nyquist Plot über die Zeit bei 30 A..... | 54 |
| Abbildung 75: #1039: Skizze zur Verteilung der EIS-Messungspunkte an jeweils 16 Stellen..... | 54 |
| Abbildung 76: #1039: HF-Widerstandsverteilung des 5-Zellers bei BOT entlang der horizontalen Linien (1,2,3) aus Abbildung 75. Gemessen mit 30 A und einem Gasfluss für 120 A..... | 55 |
| Abbildung 77: #1039: HF-Widerstandsverteilung des 5-Zellers bei BOT entlang der horizontalen Linien (1,2,3) aus Abbildung 75. Gemessen mit 30 A und einem Gasfluss für 90 A..... | 55 |
| Abbildung 78: #1039: HFR für die einzelnen Zellen über die Betriebszeit..... | 56 |
| Abbildung 79: #1063: HFR für die einzelnen Zellen über die Betriebszeit..... | 56 |
| Abbildung 80: #1088: HFR für die einzelnen Zellen über die Betriebszeit..... | 57 |
| Abbildung 81 #1039: Sprühversuch nach EOL..... | 58 |
| Abbildung 82: #1063: Sprühversuch nach EOL..... | 59 |
| Abbildung 83: #1088: Sprühversuch nach EOL..... | 60 |
| Abbildung 84: Wasser auf der Stromdichtemessplatine und Korrosionsspuren beim Öffnen des Stacks #1063..... | 61 |
| Abbildung 85: BPP nach Farbeindringprüfung. Rote Bereiche weisen auf Porositäten hin..... | 61 |
| Abbildung 86: #1039: Spannungsdegradation bei OCV und den drei Lasttestpunkten (5, 42 und 100% entsprechend 0,075; 0,625 und 1,5 A cm ⁻²) – Reversible Effekte sind sichtbar..... | 62 |
| Abbildung 87: #1039: Vor dem Charakterisierungsintervall..... | 63 |
| Abbildung 88: #1039: Nach dem Charakterisierungsintervall..... | 63 |
| Abbildung 89: #1039: Vor einer 4 Stunden Pause (Ende des Tageslastprofils)..... | 64 |
| Abbildung 90: #1039: Nach einer 4 Stunden Pause (Beginn des Tageslastprofils)..... | 64 |
| Abbildung 91: O ₂ -Molanteil in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht; Basisfall 1,5 A cm ⁻² / 0,575 V..... | 66 |
| Abbildung 92: H ₂ Molanteil in der Mitte der Anoden Reaktionsschicht; Basisfall 1,5 A cm ⁻² / 0,575 V..... | 66 |
| Abbildung 93: Temperaturverteilung in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht; Basisfall 1,5 A cm ⁻² / 0,575 V..... | 66 |
| Abbildung 94: Temperaturverteilung in der Mitte der Anoden Reaktionsschicht; Basisfall 1,5 A cm ⁻² / 0,575 V..... | 66 |
| Abbildung 95: Elektronenstromdichte in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht; Basisfall 1,5 A cm ⁻² / 0,575 V..... | 67 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 96: Elektronenpotenzial in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht; Basisfall 1,5 A cm ⁻² / 0,575 V | 67 |
| Abbildung 97: Protonenstromdichte in der Mitte der Membran; Basisfall 1,5 A cm ⁻² / 0,575 V | 67 |
| Abbildung 98: Wassergehalt in der Mitte der Membran; Basisfall 1,5 A cm ⁻² / 0,575 V | 67 |
| Abbildung 99: Basisfall: Vergleich Simulation und Experiment. Von links oben nach rechts unten (zeilenweise): O ₂ -Molanteil Reaktionsschicht; Wassergehalt Membran; Protonenstromdichte Membran; Stromdichteverteilung gemessen. Rote Markierung: O ₂ -Molanteil als dominierender Effekt; grüne Markierung: Wassergehalt-Effekt..... | 68 |
| Abbildung 100: Protonenstromdichte in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall (0,575 V); 30 % ECSA Reduktion (0,564 V); 70 % ECSA Reduktion (0,539 V); 98° Substratkontaktwinkel (0,578 V); 98° Substratkontaktwinkel und 30 % ECSA Variation (0,567 V); zeilenweise | 69 |
| Abbildung 101: Elektronenpotenzial in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall; 30 % ECSA Reduktion; 70 % ECSA Reduktion; 98° Substratkontaktwinkel; 98° Substratkontaktwinkel und 30 % ECSA Variation; zeilenweise | 70 |
| Abbildung 102: Flüssigwassersättigung in der Mitte des Anoden-Substrates @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall; 30 % ECSA Reduktion; 70 % ECSA Reduktion; 98° Substratkontaktwinkel; 98° Substratkontaktwinkel und 30 % ECSA Variation; zeilenweise | 70 |
| Abbildung 103: Flüssigwassersättigung in der Mitte des Kathoden Substrates @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall; 30 % ECSA Reduktion; 70 % ECSA Reduktion; 98° Substratkontaktwinkel; 98° Substratkontaktwinkel und 30 % ECSA Variation; zeilenweise | 71 |
| Abbildung 104: Flüssigwassersättigung in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall; 30 % ECSA Reduktion; 70 % ECSA Reduktion; 98° Substratkontaktwinkel; 98° Substratkontaktwinkel und 30 % ECSA Variation; zeilenweise | 71 |
| Abbildung 105: O ₂ -Molanteil in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall (0,575 V); Cathode Particle Model (0,558V)..... | 72 |
| Abbildung 106: H ₂ -Molanteil in der Mitte der Kathoden Reaktionsschicht @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall; Cathode Particle Model..... | 72 |
| Abbildung 107: Protonenstromdichte in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall; Cathode Particle Model | 72 |
| Abbildung 108: Wassergehalt in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall; Cathode Particle Model | 72 |
| Abbildung 109: Protonenstromdichte in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall; Cathode Particle Model und 70 % ECSA-Reduktion in der Kathoden Reaktionsschicht..... | 73 |
| Abbildung 110: Wassergehalt in der Mitte der Membran @ 1,5 A cm ⁻² . Basisfall; Cathode Particle Model und 70 % ECSA-Reduktion in der Kathoden Reaktionsschicht..... | 73 |
| Abbildung 111: U-i-Kennlinien Vergleich Simulation und Experiment..... | 74 |
| Abbildung 112: Poster zur künstlichen GDL Alterung für die ModVal14 2017 | 78 |
| Abbildung 113: Poster für die 16 th UECT 2018 | 79 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 1: Stackübersicht | 10 |
| Tabelle 2: Gewichtsreduktion bei der künstlichen Alterung der GDL mit MPL. Gewichtsverlust gewogene Werte; Kohlenstoffmasse aus CO ₂ -Molanteilsverläufen berechnete Werte. | 17 |
| Tabelle 3: Vergleich der vorgegebenen Ziele und der erzielten Ergebnisse..... | 75 |