

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SOLARE ENERGIESYSTEME ISE

ABSCHLUSSBERICHT FÜR DAS VORHA- BEN „QUALIFIZIERUNG VON BRENN- STOFFZELLENKOMponentEN“ (QUBK)

Förderkennzeichen: 03B110001 & 03B1100012

Laufzeit: 01.02.2017 – 30.06.2020



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Verkehr und
digitale Infrastruktur

Koordiniert durch:



Projektträger:



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Ulf Groos, Dr. Matthias Klingele, Patrick Schneider

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
in Freiburg

Heidenhofstraße 2
79110 Freiburg

Email: ulf.groos@ise.fraunhofer.de

Inhalt

1	Kurzdarstellung.....	4
1.1	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	4
1.2	Aufgabenstellung.....	4
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4	Wissenschaftlich-technischer Stand zum Zeitpunkt der Antragstellung.....	5
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
2	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse	8
2.1	Testumgebung.....	8
2.1.1	Kommerzielle Teststände	8
2.1.2	Teststandsentwicklung.....	8
2.1.3	Aufstockungsantrag Teststand	9
2.1.4	4-fach Testzell-Aufbau	9
2.1.5	Testzelle.....	11
2.1.6	Vergleich der Testprotokolle.....	12
2.1.7	Abstimmung mit internationalen Unternehmen	13
2.2	CCM & GDL & MEA.....	13
2.2.1	Einfluss der Einfahrprozedur.....	13
2.2.2	Katalysatorträger-Alterung.....	14
2.2.3	Katalysator-Alterung	14
2.2.4	Lastzyklen	15
2.2.4.1	DoE Drive Cycle.....	15
2.2.4.2	FC-DLC Drive Cycle	16
2.2.4.3	ID-FAST Drive Cycle	17
2.2.4.4	Vergleichende Auswertung der Drive Cycle	18
2.3	Elektroden & Elektrodenmaterialien	22
2.4	Membran.....	23
2.5	Membranalterung mit chemischer Verstärkung.....	25
3	Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	31
3.1	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten	31
3.2	Wissenschaftlich-Technische Erfolgsaussichten	31

1 Kurzdarstellung

1.1 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Vor allem durch die starken Investitionen der Automobilindustrie in die Produktentwicklung von Brennstoffzellen nahmen ab dem Jahr 2016 (zum Zeitpunkt der Antragstellung) die Entwicklungsaktivitäten in der Zulieferindustrie zu. So wurde festgestellt, dass auch große Unternehmen neu in die Entwicklung von Brennstoffzellen-Komponenten einstiegen.

Mit zunehmendem Angebot neuer Produkte oder Entwicklungen steigt der Bedarf an qualifizierenden Bewertungen. Damals gab es jedoch in Deutschland bzw. Europa keinen allgemein anerkannten Standard zur Durchführung von vergleichenden Messungen, sondern jeder Zulieferer und jeder OEM hatte eigene, unternehmensinterne Messprotokolle. Eine Qualifikation von Komponenten konnte daher nur durch eigene Messungen erfolgen. Dies hatte eine hohe Unsicherheit auf Seiten der Zulieferer sowie auf Seiten der OEMs zur Folge, da die Zulieferer ihre Entwicklungen nicht aus Sicht ihrer Kunden im Vergleich zu Wettbewerbsprodukten bewerten konnten. Auf der anderen Seite entstand ein erheblicher Mehraufwand, weil sowohl Zulieferer als auch die OEMs die gegenseitigen Angaben und Ergebnisse durch eigene Messungen validieren mussten.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel des Projekts QuBK war es, international bekannte Testprotokolle zur Charakterisierung von Membranelektrodeneinheiten wissenschaftlich hinsichtlich ihrer Aussagekraft zu untersuchen und experimentell zu validieren. Dazu wurde die Testprotokolle einer experimentellen Sensitivitätsanalyse unterzogen und ein Vergleich der internationalen Protokolle (insbesondere von USA/DOE, Japan/NEDO bzw. FCCJ und Europa/JRC als Sitze international führender Technologieunternehmen) durchgeführt. Durch umfangreiche Anwendung dieser Testprozeduren an zahlreichen Brennstoffzellenkomponenten verschiedener Hersteller und durch die begleitende Auswertung mit Hilfe wissenschaftlicher in-situ-Analytik wird die wissenschaftlich reproduzierbare Interpretation der Messergebnisse möglich.

In QuBK wurden Komponenten von weltweit führenden Herstellern sowie der deutschen Hersteller anhand verschiedener Testprotokolle charakterisiert und somit eine Vergleichsgrundlage für zukünftige Komponentenentwicklungen geschaffen. Letztlich sollten die deutschen Komponentenhersteller und Zulieferer über die Messungen des Fraunhofer ISE als international anerkanntem und unabhängigen Forschungsinstitut im internationalen Wettbewerb unterstützt und etabliert werden.

1.3

Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt QuBK gliederte sich in sechs Arbeitspakete, welche jeweils für die zu charakterisierende Komponente standen: Membranelektrodeneinheiten, katalysatorbeschichtete Membran, Elektroden, Elektrodenmaterialien, Membran und Gasdiffusionslage. Zu Projektbeginn wurden im ersten Arbeitspaket die Testplattformen entwickelt sowie Referenzmaterialien definiert.

Ein wesentlicher Bestandteil war die experimentelle Validierung von europäischen Testprotokollen sowie ein Vergleich mit international üblichen Testprotokollen. Hierbei wurde insbesondere Kontakt zu dem japanischen Pendant gesucht und es wurden die Testverfahren des amerikanischen DOE herangezogen. Die in QuBK eingesetzten Protokolle wurden experimentell mit den Protokollen der genannten, internationalen Einrichtungen verglichen und eine Bewertung durchgeführt.

Jedes Arbeitspaket zur Charakterisierung einer Komponente gliederte sich in die mehrere Schritte

- Literaturreche: es wurde die wissenschaftliche Literatur zur Charakterisierung der jeweiligen Komponente ausgewertet und mit den international verfügbaren Testprotokollen verglichen.
- Herstellung einer MEA: für die in-situ-Charakterisierung war die Herstellung von MEAs erforderlich. Dabei wurde auf Basis der im Fokus der jeweiligen Untersuchung stehenden Zellkomponente in einem standardisierten Verfahren eine MEA hergestellt.
- Entwicklung eines Konditionierungsprotokolls: Vor der Charakterisierung muss die Zelle auf einen definierten Ausgangszustand gebracht werden, d.h. eine spezifizierte Temperatur und Membranfeuchte hergestellt werden. Außerdem müssen mögliche reversible Elektrodeneffekte (z.B. Platinoxide) auf ein Minimum reduziert werden. Da für jede Charakterisierung neue und nicht gealterte Materialien eingesetzt wurden, musste vorher ein definiertes Einfahren vor allem der Membran erfolgen.
- Entwicklung des Charakterisierungsprotokolls: Die Charakterisierung einer Komponente erfolgt in-situ, d.h. im MEA-Verbund. Als Methoden wurden U-i-Kennlinien, Zyklovoltammetrie, elektrochemische Impedanzspektroskopie sowie Grenzstromdichtemessungen eingesetzt.
- Charakterisierung von Benchmark-Materialien: die oben beschriebenen Entwicklungen wurden beispielhaft an kommerziell erhältlichen Materialien erprobt und somit die Funktionalität der entwickelten Protokolle nachgewiesen. Diese Charakterisierung dienten gleichzeitig einer Sensitivitätsanalyse, um den Einfluss der verschiedenen Testparameter zu bestimmen.

1.4

Wissenschaftlich-technischer Stand zum Zeitpunkt der Antragstellung

Auf europäischer Ebene wurden die beiden Projekte FCTESTNET und FCTESQA durchgeführt mit breiter Beteiligung zahlreicher industrieller und wissenschaftlicher Partner, um Testprotokolle zu vereinheitlichen und Kriterien für die Durchführung von Tests auf europäischer Ebene zu definieren. Dabei zielten beide Projekte FCTESTNET und FCTESQA auf die Charakterisierung von Brennstoffzellen-Systemen und gaben daher keine ausreichenden Informationen zur Charakterisierung von Einzelzell-Komponenten. Das Projekt FCTESQA endete im April 2010, FCTESTNET als Vorläuferprojekt bereits

Ende 2005. Da sich der Stand der Wissenschaft und Technik in den darauffolgenden Jahren rasant weiterentwickelt hatte, gaben beide Projekte zwar Anhaltspunkte, konnten aber die aktuellen Fragestellungen nicht hinreichend beantworten. Im August 2015 wurde das europäische Projekt STACK-TEST abgeschlossen, in welchem harmonisierte Testprotokolle auf der Stackebene abgestimmt wurden. Das Fraunhofer ISE war Partner bei allen drei genannten europäischen Projekten.

Eine projektunabhängige, freiwillige, europäische Initiative unter Koordination des Joint Research Centers JRC in Petten unter Mitwirkung der Fuel Cells and Hydrogen Joint Technology Initiative hatte im März 2014 einen ersten Entwurf "Harmonized test protocols for the development of PEMFC single cells for FCH-JU supported projects for automotive applications" gegenüber einzelnen EU-Projekten bekanntgegeben. In dem Konsortium wirkte das Fraunhofer ISE mit. Dieser Entwurf stellte eine gute Ausgangslage für das Projekt QuBK dar, konzentrierte sich aber auf eine generische Beschreibung von Einzelzelltests. Dabei wurde auf eine detaillierte Erläuterung der technologischen Aufbauten hinsichtlich Teststand und Testzelle, der Prozedur zur Herstellung einer MEA und eines exakten Ablaufplans für die Experimente verzichtet. Ebenso war keine experimentelle Validierung geplant. Die technologische Konkretisierung war daher ein wesentliches Ziel des Projekts QuBK.

Diese europäische Initiative ergänzte die internationale Norm IEC62282-7-1 Fuel Cell Technologies – Part 7-1: Test methods – Single cell performance tests for polymer electrolyte fuel cells (PEFC).

Im nationalen Kontext hatten sich die Institute Fraunhofer ISE und ZSW unter Koordination des ZBT im Rahmen des Projekts Lebensdauerprognose (LDP, Förderkennzeichen 03ET2007B) intensiv mit der Charakterisierung von Brennstoffzellen und –stacks auseinandergesetzt. Ziel von LDP war die Entwicklung von Modellen zur Abschätzung der Lebensdauer von Brennstoffzellen durch den Projektpartner EFZN. Begleitend wurden Experimente zur Bestimmung von Degradationsraten bei unterschiedlichen Betriebsweisen durchgeführt und in diesem Zusammenhang wurden auch Versuchsprotokolle ausgetauscht. Insbesondere hatte das Fraunhofer ISE das Teilprojekt zur Einzelzellcharakterisierung bearbeitet. Diese Arbeiten dienten als Grundlage für die Entwicklung in QuBK. Insbesondere wurde in LDP erkannt, dass die Konditionierung einer Zelle entscheidende Auswirkungen auf das Charakterisierungsergebnis hat und vor allem hierzu einheitliche Protokolle fehlten.

Gerade zu dieser wissenschaftlichen Fragestellung der Konditionierung von Brennstoffzellen hatte das Fraunhofer ISE das Forschungsprojekt »State-of-Health-Modellierung und Simulation sowie Diagnose an Brennstoffzellen, Stacks und Systemen« (SoHMUSDaSS, Förderkennzeichen 03ET6057A, gefördert durch das BMWi) angestrengt. Die dort angesetzten, wissenschaftlichen Untersuchungen waren eine sehr gute Grundlage für die Diskussion harmonisierter Testprotokolle.

Zur Standardisierung des Arbeitens mit Brennstoffzellen wurde das internationale Normungsgremium IEC TC105 mit der deutschen Spiegelgruppe DKE K384 gegründet. Innerhalb der IEC TC105 beschäftigt sich die Arbeitsgruppe 1 mit Einzelzelltests von PEM-Brennstoffzellen. Das Fraunhofer ISE ist Mitglied in diesen Normungsgremien. Diese hatte im Jahr 2010 die Technische Spezifikation IEC/TS 62282-7-1 veröffentlicht. Entsprechend der Zielsetzung einer Norm werden dort Randbedingungen für die Vermessung von Einzelzellen beschrieben, z.B. hinsichtlich der auf einem Produktblatt zu nennenden Daten. Für eine wissenschaftliche Auswertung und Charakterisierung wie sie in QuBK angestrebt wurde, ist dies allerdings nicht ausreichend.

In Japan wurde zusammen von Regierung und Industrie entschieden mit den in QuBK adressierten Fragestellungen ein unabhängiges Institut (Fuel Cell Research Center der

Universität Daido) zu beauftragen und mit der entsprechenden Infrastruktur auszustatten. So verfügte der ehemalige Leiter Prof. Michio Hori über 65 Einzelzellteststände. Diese Aktivitäten wurden Ende 2014 eingestellt. Leider stehen die Ergebnisse der Arbeiten am Fuel Cell Research Center nicht der Fachöffentlichkeit zu Verfügung, sondern wurden nur den Mitgliedern gegenüber bekanntgemacht. Eine Nutzung in QuBK war daher nicht möglich.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Als Einzelvorhaben wurde das Projekt durch das Fraunhofer ISE durchgeführt. Insbesondere die Entwicklung der Testzelle wurde jedoch im Vorfeld eng mit der Wissenschaft und Industrie in Deutschland, Europa und Nordamerika abgestimmt. Die Testprotokolle wurden im europäischen, amerikanischen und japanischen Kontext diskutiert.

2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

2.1 Testumgebung

2.1.1 Kommerzielle Teststände

Über Eigenmittel des Fraunhofer wurden zusätzlich zu den zwei bereits vorhandenen, kommerziellen Einzelzell-Testständen zwei weitere Teststände beschafft. Diese wurden teilweise für die Versuche in QuBK genutzt. Zur Vorbereitung der Versuche wurde die Reproduzierbarkeit untersucht und nachgewiesen (Abb. 01:).

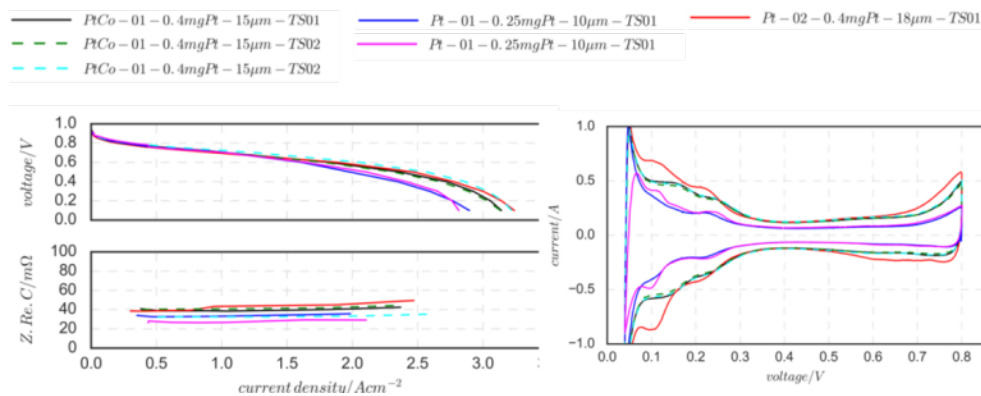


Abb. 01: Nachweis der Reproduzierbarkeit hinsichtlich der beiden Teststände und der Versuche

2.1.2 Teststandsentwicklung

Des Weiteren wurde aufbauend auf bestehenden, selbst entwickelten Testständen des Fraunhofer ISE eine grundsätzliche Weiterentwicklung durchgeführt (Abb. 02:). Die Teststände sind vollautomatisiert und ermöglicht elektrochemische Charakterisierungen wie Polarisationskennlinien, Impedanzspektroskopie mit Wasserstoff-Luft oder Wasserstoff-Stickstoff, Zyklovoltammetrie, Linear Sweep Voltammetrie und Grenzstromdichtemessungen.



Abb. 02: Neue Generation von Einzel-Testständen des Fraunhofer ISE

2.1.3 Aufstockungsantrag Teststand

Wegen des sich im Lauf des Projekts abzeichnenden großen Bedarfs an Testkapazitäten, wurde ein Aufstockungsantrag zur Beschaffung eines leistungsstarken Brennstoffzellen-Teststands gestellt. Dieser Antrag wurde Anfang 2019 bewilligt. Der Teststand wurde anschließend bestellt und erfolgreich in Betrieb genommen (Abb. 03:).



Abb. 03: Neu beschaffter leistungsstarker Teststand zum Betrieb des 4fach-Aufbaus

2.1.4 4-fach Testzell-Aufbau

Aufgrund der langen Standzeiten der verwendeten Alterungsprotokolle, wurde ein Aufbau zur parallelen Alterung von vier Zellen in einem Teststand entwickelt, um die Messdatenaufnahme zu beschleunigen (Abb. 04:). Dazu wurden vier von den in Kapitel 2.1.5 vorgestellten Testzellen in einem Rack übereinander gestellt und fluidisch parallel geschaltet. Zusätzlich wurde eine Produktwasser-Sammelanlage entwickelt und installiert, um die Gase pro Zelle getrennt für Anode und Kathode auszukondensieren. Damit sind Produktwasseranalysen während der Alterungsversuche möglich.

Um die Belastbarkeit der parallelen Charakterisierung im Teststand gewährleisten zu können, wurde vor den eigentlichen Prüfläufen zur Langzeitstabilität eine Validierung des Aufbaus durchgeführt. Hierzu wurden 4 gleiche MEA's insgesamt 4 mal hintereinander mit den für die Dauertests relevanten Methoden charakterisiert. Ziel hierbei war es zum einen zu bestätigen, dass die Charakterisierung an sich keinen Einfluss auf die Leistung der Zellen hat und mit den angewandten Methoden tatsächlich nur Degradationseffekte gemessen werden, welche durch die jeweils angewandten Alterungsprotokolle hervorgerufen wurden. Außerdem wurde bestätigt, dass die Charakterisierung aller 4 Zellen zu den gleichen Ergebnissen führt und der Aufbau fortan auch für die Charakterisierung unterschiedlicher Materialien eingesetzt werden kann.



Abb. 04: 4fach-Aufbau mit wassergeführter Gastemperierung und Kondensations-einheit zum Auffangen des Produktwassers von Anode und Kathode getrennt für die 4 Testzellen

Die Reproduzierbarkeit des Aufbaus wurde mit Hilfe von vier identischen CCMs verifiziert (Abb. 05.; Abb. 06.; Abb. 07:).

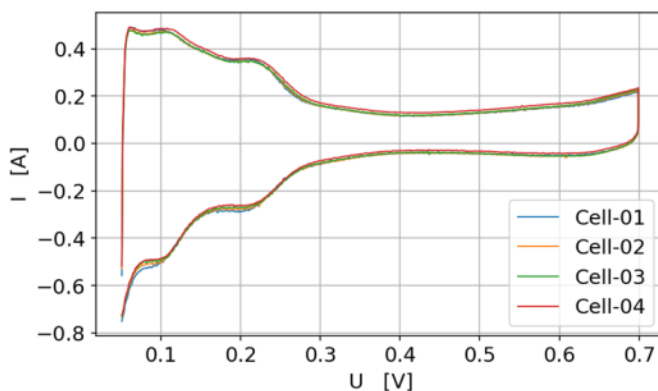


Abb. 05: ECSA von 4 gleichen Testzellen und MEAs im 4fach-Aufbau

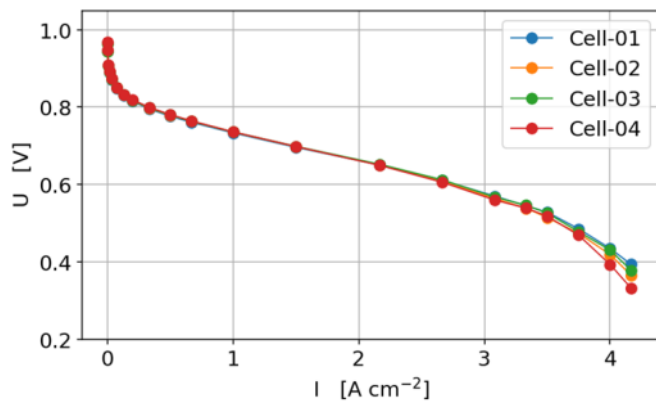


Abb. 06: Strom-Spannungskennlinie von 4 gleichen Testzellen und MEAs bei 100% rH

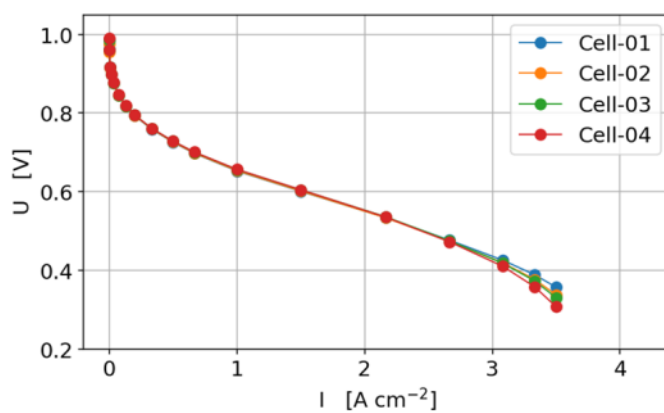


Abb. 07: Strom-Spannungskennlinie von 4 gleichen Testzellen und MEAs bei 40% rH

2.1.5 Testzelle

Die Versuche in QuBK wurden mit einer sogenannten differentiellen Testzelle durchgeführt, um möglichst homogene Umgebungsbedingungen zu gewährleisten und Einflüsse des Flowfields bei der Material- und Komponentencharakterisierung zu minimieren. Auf Grund der Geheimhaltungs-Aspekte und den Anforderungen an die Testzelle im Hinblick auf die im Projekt geplanten Charakterisierungsprotokolle, sowie der nach der Auflösung von AFCC Ende des zweiten Halbjahres 2018, hatte sich das Fraunhofer ISE in Abstimmung mit Baltic für die Entwicklung einer eigenen differentiellen Testzelle entschlossen (Abb. 08:). Es konnte eine hervorragende Reproduzierbarkeit nachgewiesen werden (Abb. 09:). Die Testzelle steht der Fachöffentlichkeit über balticFuelCells zur kommerziellen Nutzung zur Verfügung.

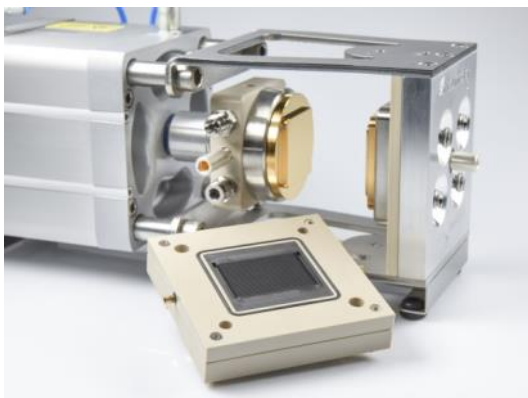


Abb. 08: Testzelle des Fraunhofer ISE. Gemeinschaftsentwicklung mit balticFuelCells.

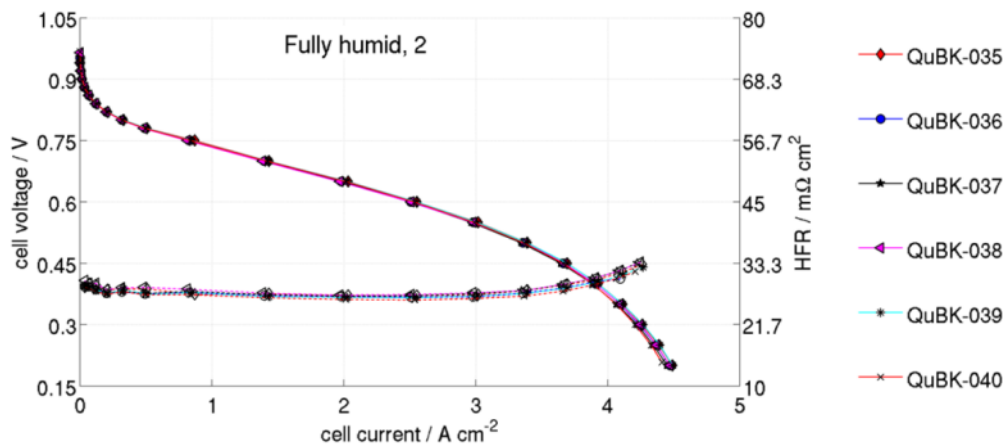


Abb. 09: Reproduzierbarkeit mit der neuen Testzelle: Charakterisierung von 6 gleichen CCMs.

2.1.6 Vergleich der Testprotokolle

Die unterschiedlichen Testprotokolle von DOE (USA), NEDO (Japan) sowie von JRC (EU) wurden beschafft und vergleichend gegenübergestellt (Abb. 10:).

Abb. 10: Vergleich der Testprotokolle des DOE und NEDO
** nicht für NEDO

Was?	Unterschiede			Gemeinsamkeiten
	Parameter	DOE	NEDO	
Kat**	Grenzen	0,6 bis 0,95V (Rechteck)	0,6 bis 1V (Rechteck)	Zykldauer 6s, 80/80/80
	Zyklenzahl	30000	400000	
	Zyklusstart	direkter Start der Zyklen	zu Beginn 30s halten bei LPL	
	Druck	atm	keine Angabe	
	Fluss	H2: 0,2 nl/min, N2: 0,075 nl/min (50cm ² -Zelle)	H2: 0,2 nl/min, N2: 0,8 nl/min (25cm ² -Zelle)	
	Charakterisierung (Wann? Was?)	i_m : min. BoT und EoT U-i: 0, 1k, 5k, 10k, 30k CV: 10, 100, 1k, 3k, 10k, 20k, 30k	U-i, i_m , CV: nach 0, 500, 1k, dann jede 1k Zyklen	
Träger	Zyklenzahl	5000	60000	1 bis 1,5V (Dreieck), 2s/Zyklus, 80/80/80
	Zyklusstart	direkter Start der Zyklen	zu Beginn 30s halten bei LPL	
	Druck	atm	keine Angabe	
	Fluss	keine Angabe	H2: 0,2 nl/min, N2: 0,8 nl/min (25cm ² -Zelle)	
	Charakterisierung (Wann? Was?)	i_m : min. BoT und EoT U-i, CV: 0, 10, 100, 200, 500, 1k, 2k, 5k	U-i, i_m , CV: nach 0, 500, 1k, dann jede 1k Zyklen	
OCV	Druck	1,5 bara	keine Angabe	500h, 90/61/61 (30% RH)
	Fluss	Stoichs: 10/10 @0,2 A/cm ²	H2: 0,829 nl/min, Luft: 0,829 nl/min	
	Charakterisierung (Wann? Was?)	Crossover, HFR, Kurzschlusswiderstand, F-Ionen:jede 24 h	Crossover:jede 50 bis 100h	
Membran**	Druck	atm	keine Angabe	0 bis 150%, 20000 Zyklen, 4min/Zyklus, 80°C,
	Charakterisierung (Wann? Was?)	Crossover, Kurzschlusswiderstand:jede 24h	Crossover, Kurzschlusswiderstand:jede 1000 Zyklen (67h)	

Da die Tests mit einer differenziellen Testzelle durchgeführt wurden, wurden auch jeweils gleiche (stark überstöchiometrische) Durchflüsse eingestellt. Soweit nicht näher definiert, werden die gleichen Bedingungen für alle Protokolle verwendet.

Das europäische Testprotokoll bezieht sich auf die Charakterisierung der kompletten MEA mit Hilfe von realitätsnahen Betriebsbedingungen und ist daher in diesem Vergleich der Alterungstests für die Einzelkomponenten einer MEA nicht aufgeführt.

2.1.7 Abstimmung mit internationalen Unternehmen

Das Thema „Testprotokolle“ und „Testzelle“ wurde bei einem Besuch vor Ort in Vancouver mit den Firmen AFCC und Ballard besprochen. Bei AFCC wurden erste Vergleichsmessungen der verschiedenen Zellplattformen vorgestellt und die Vergleichbarkeit mit internen Messdaten als sehr zufriedenstellend beurteilt. Das beschriebene neue Konzept für das eigene, frei verfügbare Zelldesign wurde mit beiden Firmen diskutiert und für gut befunden.

Bei beiden Firmen spielen interne Abnahmeprotokolle eine große Rolle zur Bewertung der Haltbarkeit von zugelieferten Zellmaterialien. Diese Protokolle unterliegen teilweise der Geheimhaltung und werden nur mit den jeweiligen Zulieferern geteilt. Teilweise wurden auch eigene Abnahmeprotokolle entwickelt und veröffentlicht. Die standardisierten Protokolle nach DoE werden zusätzlich zu den internen Abnahmeprotokollen dazu verwendet, eigene Messungen mit Ergebnissen aus den öffentlichen Protokollen zu benchmarken und veröffentlichte Messdaten mit internen Messungen zu vergleichen.

2.2 CCM & GDL & MEA

Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Messdaten, wurde ein Laminierprozess für die MEA entwickelt. Die Laminierung geschieht über das Einlegen der CCM zwischen zwei PEN-Folien und anschließendem Heißpressen. Dadurch werden eine leichtere Handhabbarkeit, eine bessere Positionierung der CCM in der Testzelle und eine exakte Definition der aktiven Zellfläche ermöglicht. Der Laminierprozess wurde in QuBK bereits erprobt und weiterentwickelt.

2.2.1 Einfluss der Einfahrprozedur

Die ersten Experimente wurden mit CCMs mit Legierungskatalysatoren durchgeführt. Dabei wurde eine ungenügende Reproduzierbarkeit festgestellt. Durch mehrere Wiederholungsversuche konnte außerdem eine starke Degradation der Zellen, welche bereits durch die Einfahrprozedur, sowie durch Teile der Charakterisierungsprozedur hervorgerufen wird, festgestellt werden. Die Degradation ist irreversibel und wird vermutlich durch niedrige Zellpotentiale im Betrieb verursacht. Durch die Vermeidung von kritischen Zuständen in der Einfahrprozedur und während der zunächst durchgeführten Grenzstromdichtemessung, konnte eine deutlich höhere Zelleistung erreicht werden. Ein Test mit CCMs mit reinen Pt-Katalysatoren zeigte eine hohe Reproduzierbarkeit.

Die Unverträglichkeit des Legierungskatalysators mit Teilen der Standard-Einfahrprozedur sowie der Grenzstromdichtemessung führt dazu, dass bei unterschiedlichen CCMs nicht auf die gleiche Zellkonditionierung zurückgegriffen werden kann. Im Gegenteil muss die Zellkonditionierung jeweils auf die CCM angepasst werden (Abb. 11:). Dies erschwert die Vergleichbarkeit verschiedenartiger CCMs bzw. verschiedener Alterungsprotokolle.

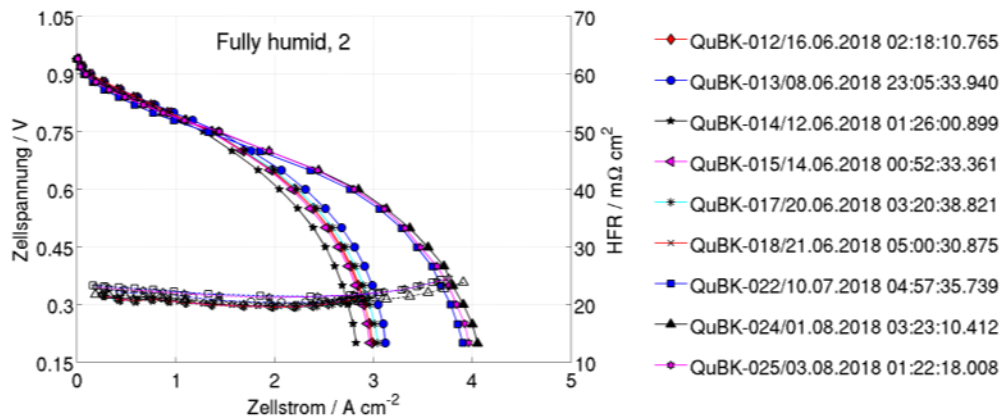


Abb. 11: Vergleich der Reproduzierbarkeit der begin-of-life Performance von CCMs mit Legierungskatalysatoren. 12-18 mit alter und 22, 24, 25 mit neuer Einfahrprozedur.

2.2.2 Katalysatorträger-Alterung

Verschiedene CCM-Materialien wurden nach den „Catalyst Support“ Protokollen nach DoE und NEDO gealtert. Dabei werden Potenzialzyklen zwischen 1,0 und 1,5 V aufgeprägt. Abb. 12: zeigt beispielhaft die Verläufe der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) für einen CCM-Typ über die Alterungsdauer. Die Protokolle unterscheiden sich lediglich in den Charakterisierungs-Zeitpunkten und der Charakterisierungsmethode. Aus Abb. 12: wird ersichtlich, dass die Alterungsverläufe identisch verlaufen. Dies trifft auch auf die nicht gezeigten CCM-Materialien zu.

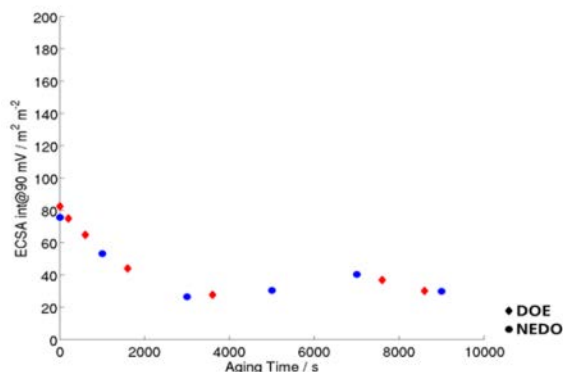


Abb. 12: ECSA-Verlauf während der Alterung nach dem „catalyst-support“ Alterungsprotokoll nach DoE (Raute) und Nedo (Punkte).

2.2.3 Katalysator-Alterung

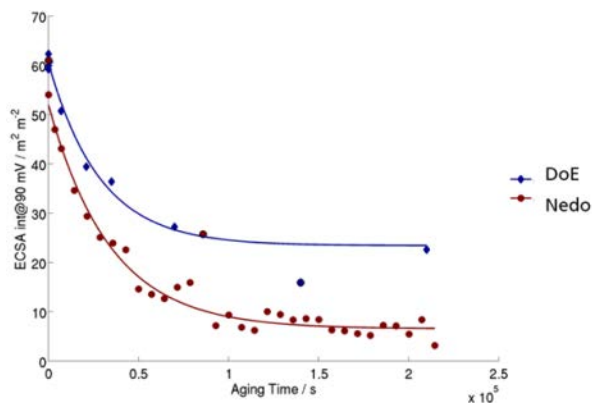


Abb. 13: ECSA-Verlauf während der Alterung nach dem Catalyst Alterungsprotokoll nach DoE (Raute) und Nedo (Punkte).

Die Katalysator-Alterungs-Protokolle unterscheiden sich sowohl in den Charakterisierungs-Zeitpunkten, Charakterisierungs-Methoden als auch im maximalen Potential während der Alterung (DoE: 0,95 V, NEDO: 1,0V). Sehr wahrscheinlich sind die deutlich unterschiedlichen Alterungsverläufe (Abb. 13:) durch die leicht höheren Potentiale des NEDO-Protokolls verursacht.

2.2.4 Lastzyklen

Als weitere Alterungsprotokolle wurden sogenannte Lastzyklen angewandt. Ziel der Drive-Cycle-Tests ist eine möglichst realistische Lastumgebung für Brennstoffzellenkomponenten im Fahrzeugbetrieb zu schaffen. Hierbei werden verschiedene Strompunkte galvanostatisch unter trockenen und feuchten Bedingungen angefahren, um Komponenten wie Membran und Katalysatorschicht in realistischen Betriebszeiten zu altern. Aufgrund des hohen Zeitaufwands für die Lastzyklen wurden diese im neuen 4fach-Aufbau durchgeführt und bis zu vier verschiedene CCMs gleichzeitig getestet.

Es wurden drei verschiedene Lastzyklen getestet: DoE, FC-DLC und ID-FAST. Dabei wurden jeweils 4 verschiedene MEAs gleichzeitig untersucht (Abb. 14:). Bei der MEA_01 wurde aufgrund eines Beschriftungsfehlers Anode und Kathode verwechselt, so dass auf der Kathode eine sehr niedrige Pt-Beladung vorlag.

MEA	Pt loading [mg/cm ²]		GDL
	Anode	Cathode	
MEA_01	0.4	0.08	GDL_01
MEA_02	0.05	0.15	GDL_00
MEA_03	0.1	0.4	GDL_00
MEA_04	0.1	0.4	GDL_00

Abb. 14: In den Lastzyklen eingesetzte MEAs

2.2.4.1 DoE Drive Cycle

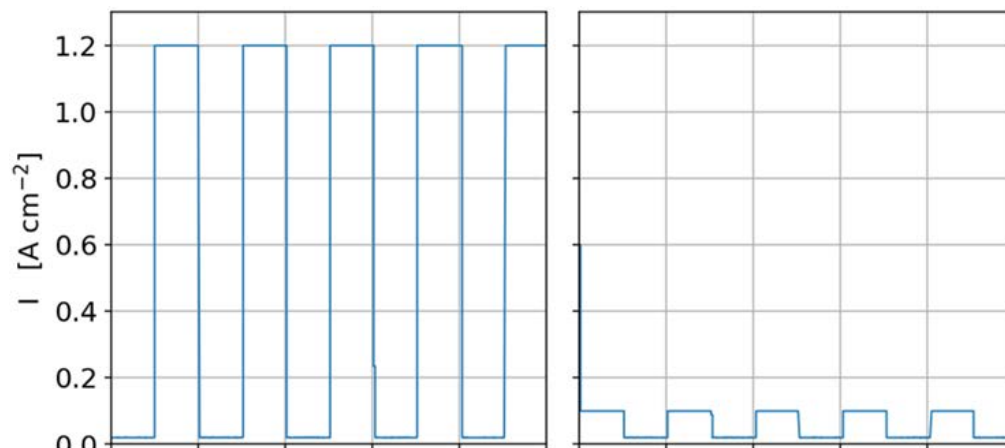


Abb. 15: Stromverlauf eines Lastzyklus des DoE-Drive Cycle Protokolls

Abb. 15: zeigt den Stromverlauf für einen Zyklus nach dem DoE Drive Cycle Protokoll. Im Bereich der hohen Strombelastung wird eine Feuchte von 110 % r.H. eingestellt, im Bereich der niedrigen Strombelastung beträgt die relative Feuchte 30 % r.H. jeweils auf Kathode und Anode. Der Druck beträgt 2,0 bara, die Temperatur 75 °C. Dieser Zyklus wurde bis zu 340 Betriebsstunden wiederholt mit Zwischencharakterisierungen alle 48 Stunden. Im Rahmen dieser Zwischencharakterisierungen wurden Polarisationskennlinien, Linear Sweep Voltammetrie, Impedanzspektroskopie und Cyclovoltammetrie

durchgeführt, um Degradationseffekte in den Elektroden und der Membran zu untersuchen und den jeweiligen Komponenten zuordnen zu können.

Abb. 16: stellt den zeitlichen Verlauf dieses Lastzyklus' über die 340 h Betrieb dar.

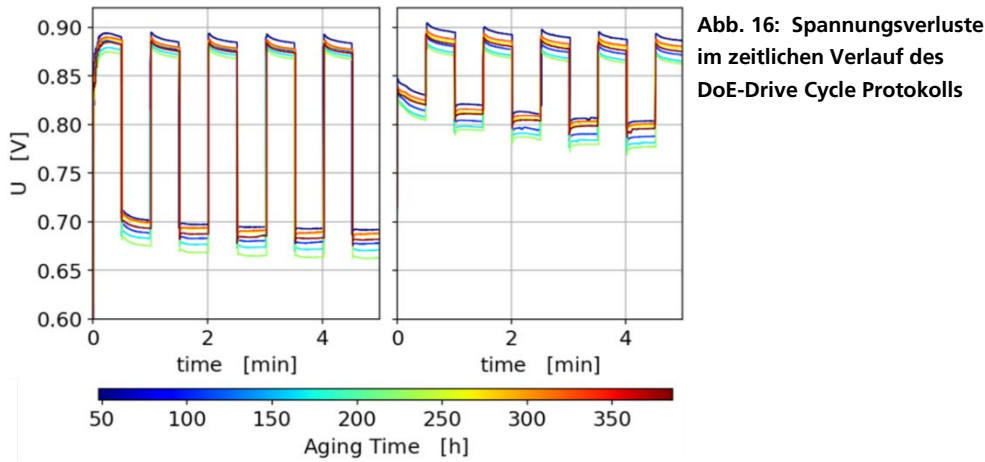


Abb. 16: Spannungsverluste im zeitlichen Verlauf des DoE-Drive Cycle Protokolls

2.2.4.2 FC-DLC Drive Cycle

Abb. 17: zeigt den Stromverlauf für einen Zyklus nach dem FC-DLC Drive Cycle, der in einigen europäischen Projekten etabliert wurde. Über den gesamten Lastzyklus wird eine Feuchte von 50 % r.H. auf der Anode und 30 % r.H. auf der Kathode eingestellt. Der Druck beträgt 2,5 bara auf der Anode und 2,3 bara auf der Kathode, die Temperatur 80 °C. Dieser Zyklus wurde bis zu 340 Betriebsstunden wiederholt mit Zwischencharakterisierungen alle 48 Stunden.

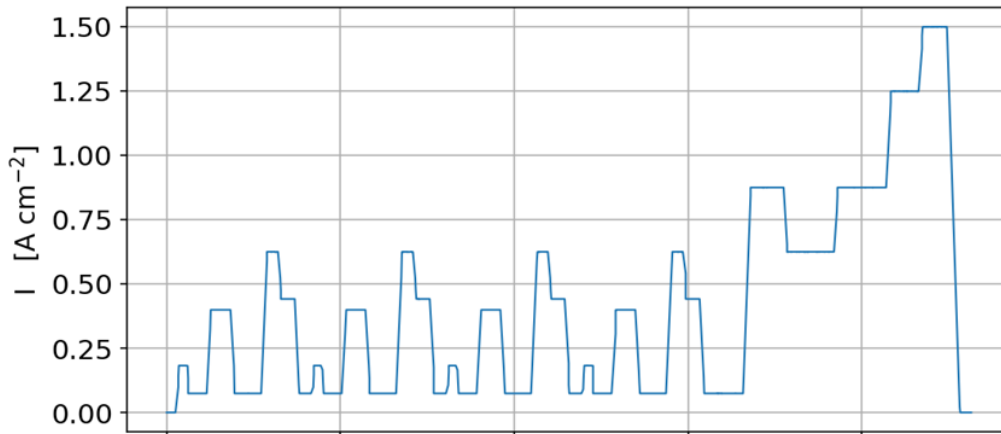


Abb. 17: Stromverlauf eines Lastzyklus des FC-DLC-Drive Cycle Protokolls

Abb. 18: stellt den zeitlichen Verlauf dieses Lastzyklus' über die 340 h Betrieb dar.

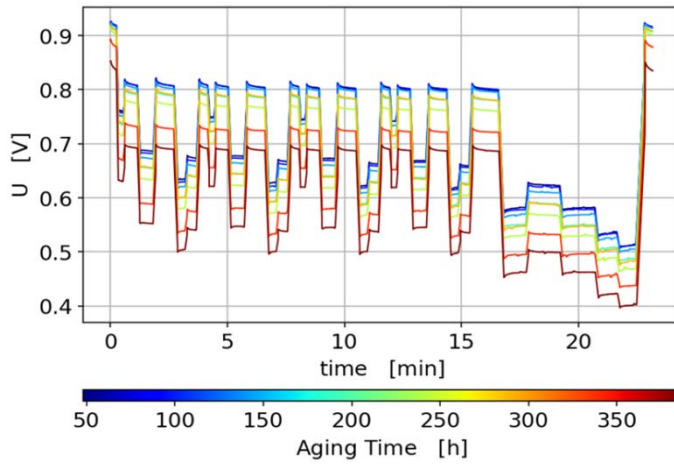


Abb. 18: Spannungsverluste im zeitlichen Verlauf des FC-DLC-Protokolls

2.2.4.3 ID-FAST Drive Cycle

ID-FAST ist ein von der FCH JU gefördertes EU-Projekt, in dem ein Schnellalterungstest entwickelt werden soll. Hier wurde ein eigener Lastzyklus entwickelt (Abb. 19:). Im niedrigen Strombereich von 0,1 bis 1,25 A/cm² wird eine Feuchte von 100 % r.H. auf Anode und Kathode eingestellt, bei hoher Strombelastung von 1,27 bis 1,75 A/cm² eine niedrige Feuchte von 50%. Der Druck beträgt 2,0 bara auf Anode und Kathode, die Temperatur 75 °C. Dieser Zyklus wurde bis zu 340 Betriebsstunden wiederholt mit Zwischencharakterisierungen alle 48 Stunden.

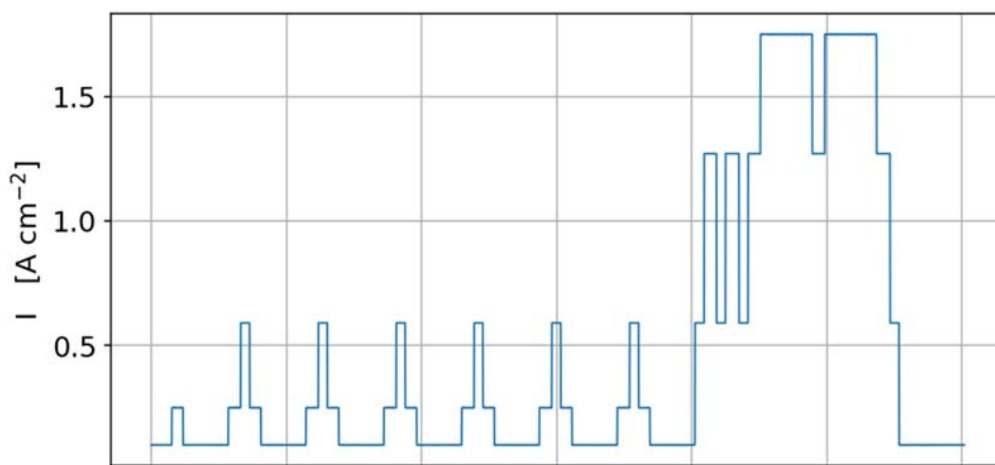


Abb. 19: Stromverlauf eines Lastzyklus des ID-FAST-Drive Cycle Protokolls

Abb. 20: stellt den zeitlichen Verlauf dieses Lastzyklus' über die 340 h Betrieb dar.

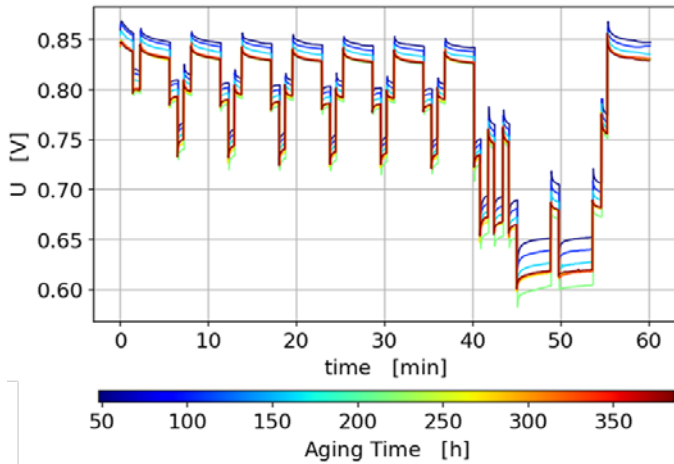


Abb. 20: Spannungsverluste im zeitlichen Verlauf des ID-FAST-Protokolls

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

2.2.4.4 Vergleichende Auswertung der Drive Cycle

Hinsichtlich des Verlusts an elektrochemisch aktiver Oberfläche (ECSA) zeigt sich für alle MEA-Materialien ein gleicher Trend (Abb. 21.): Der DoE-Drive-Cycle zeigt den stärksten und der FC-DLC-Lastzyklus den kleinsten Verlust. Da der DoE-Drive-Cycle die höchsten Spannungen erzeugt und gleichzeitig die steilsten Stromrampen aufweist, wird die Alterung durch Platin-Auflösung und Ostwald-Reifung begünstigt. Im FC-DLC dagegen führen die langsameren Zyklen zur vermehrten Platinoxid-Bildung und dadurch werden die Katalysatoren geschützt.

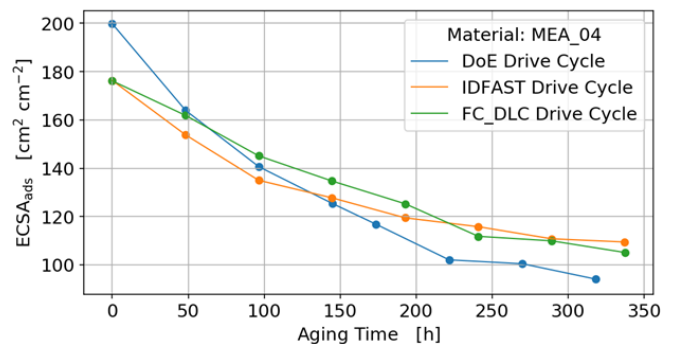
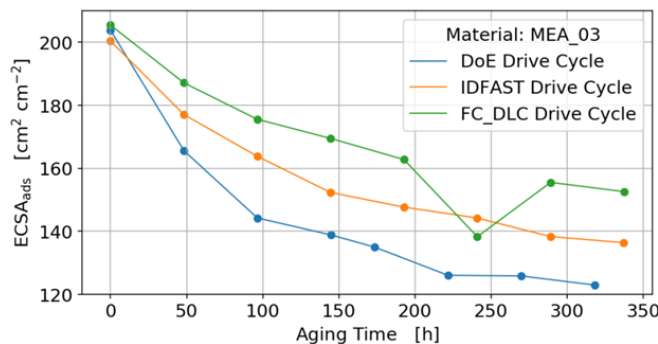
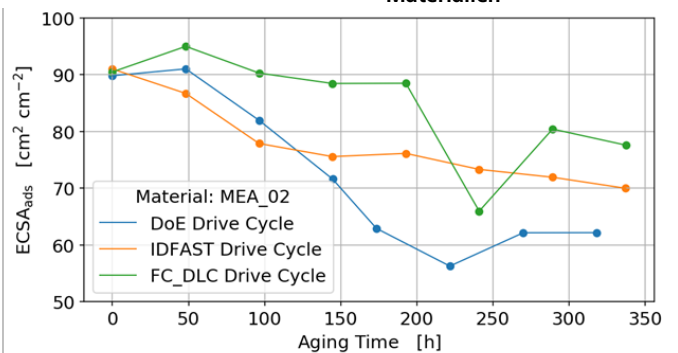
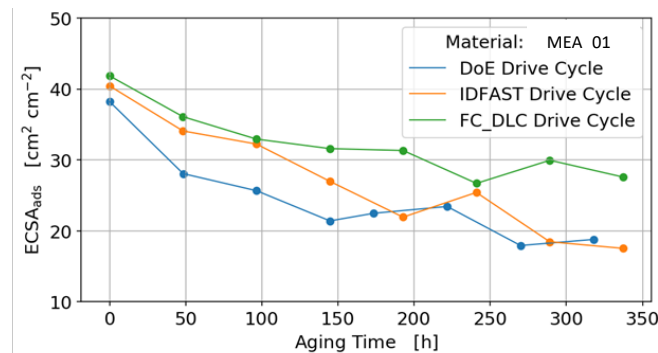
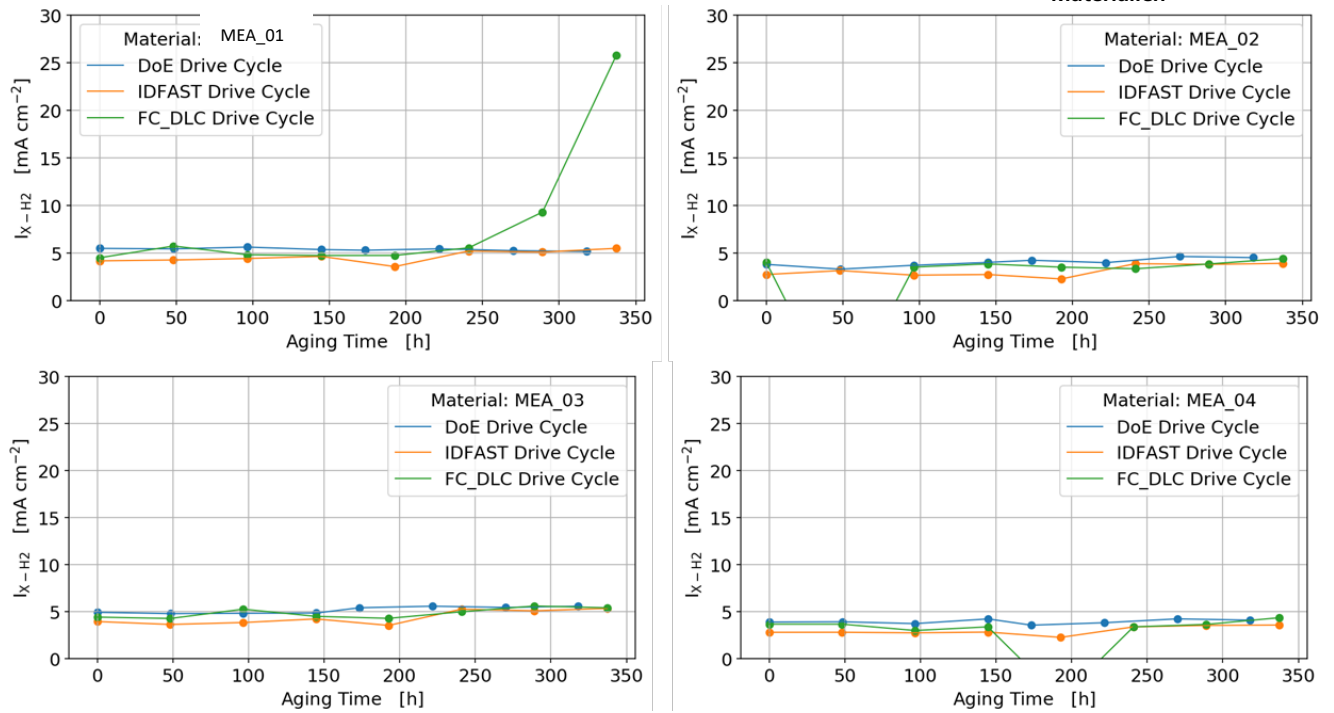


Abb. 21: ECSA-Verlauf für die 3 Lastzyklen und 4 MEA-Materialien

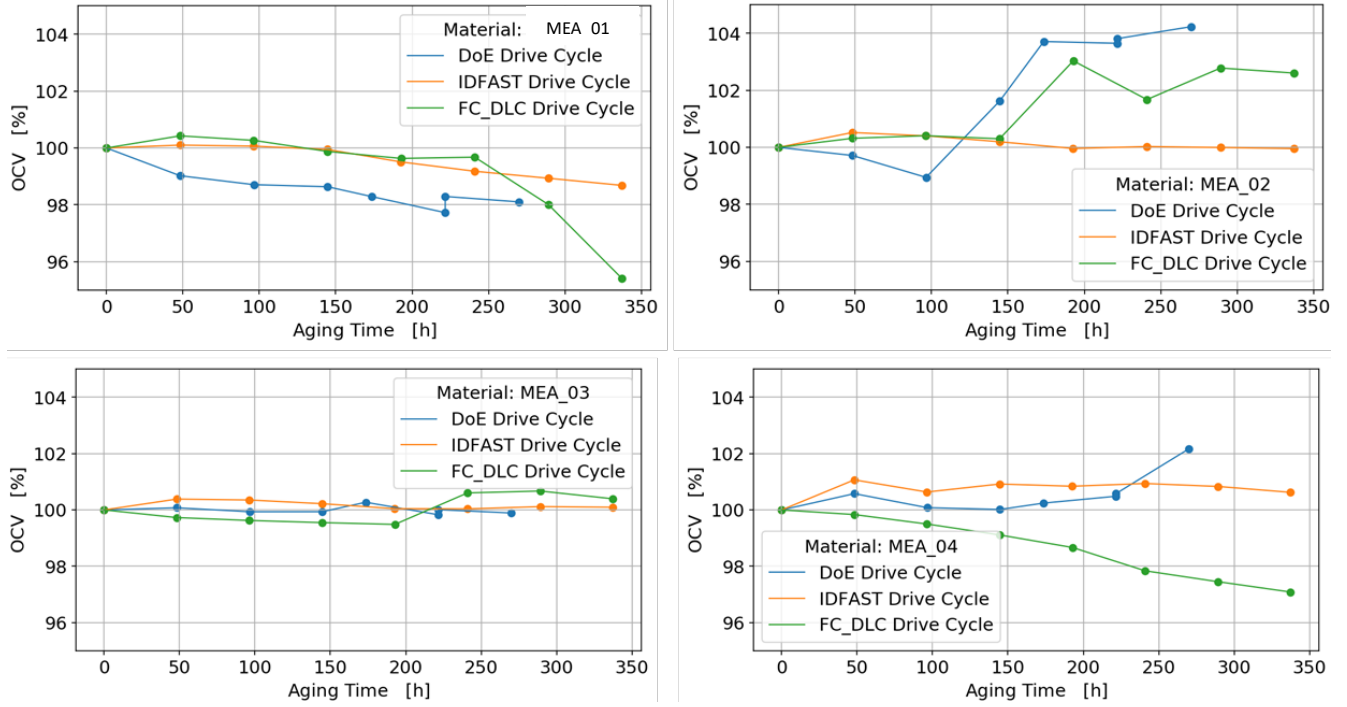
Hinsichtlich der Membranalterung entfalten alle Lastzyklen keine signifikante Wirkung (Abb. 22:). Allerdings wurde bei MEA01 im FC-DLC-Drive-Cycle nach 250 h ein steiler Anstieg des Wasserstoff-Cross-Overs bemerkt. Dies kann ein Ausreißer sein, könnte aber auch durch die unterschiedliche und vergleichsweise sehr niedrige Feuchte auf Anode und Kathode ausgelöst sein.

Abb. 22: Verlauf des H₂-Cross-Over-Stroms für die 3 Lastzyklen und 4 MEA-Materialien



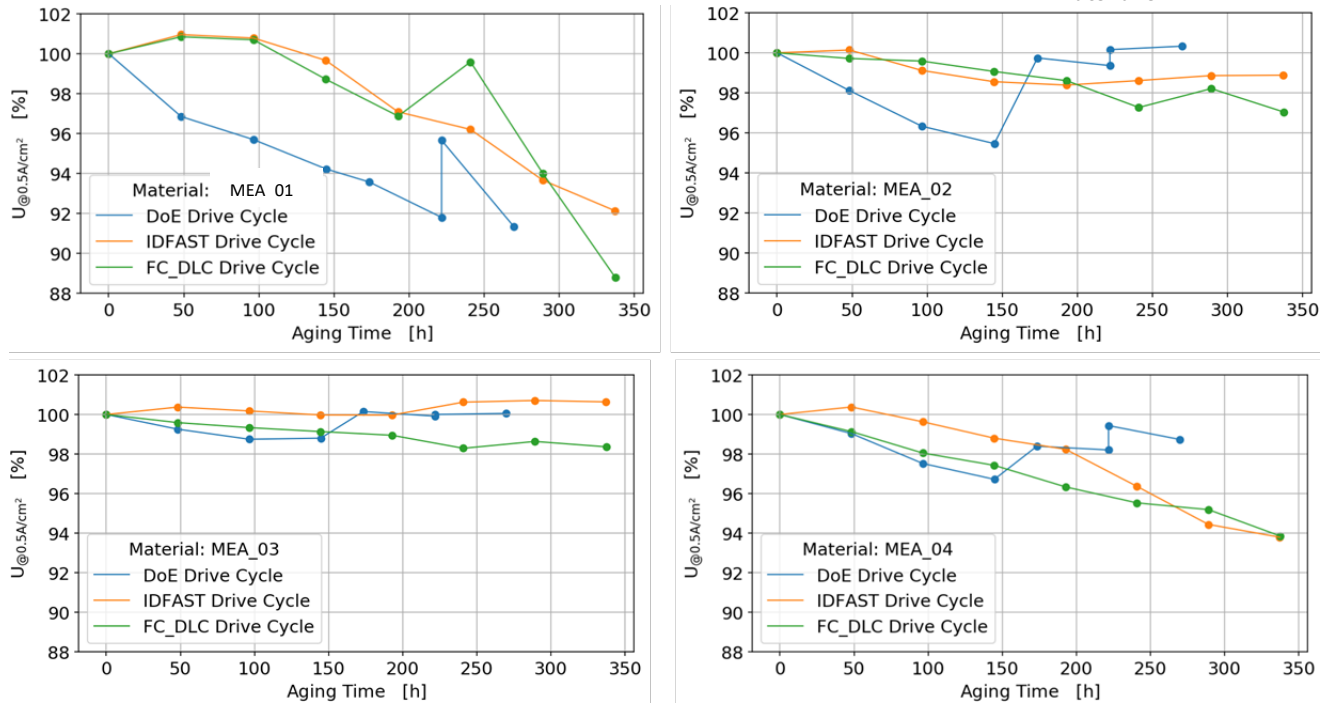
Dieser Anstieg des Wasserstoff-Cross-Overs für MEA01 im ID-FAST-Drive-Cycle zeigt sich auch im Verlauf der Ruhezellspannung (OCV) (Abb. 23:). Allerdings beträgt der maximale Verlust an OCV nur 5%. MEA03 zeigt keinerlei Veränderung der OCV für alle drei Lastzyklen.

Abb. 23: Verlauf der Ruhezellspannung für die 3 Lastzyklen und 4 MEA-Materialien



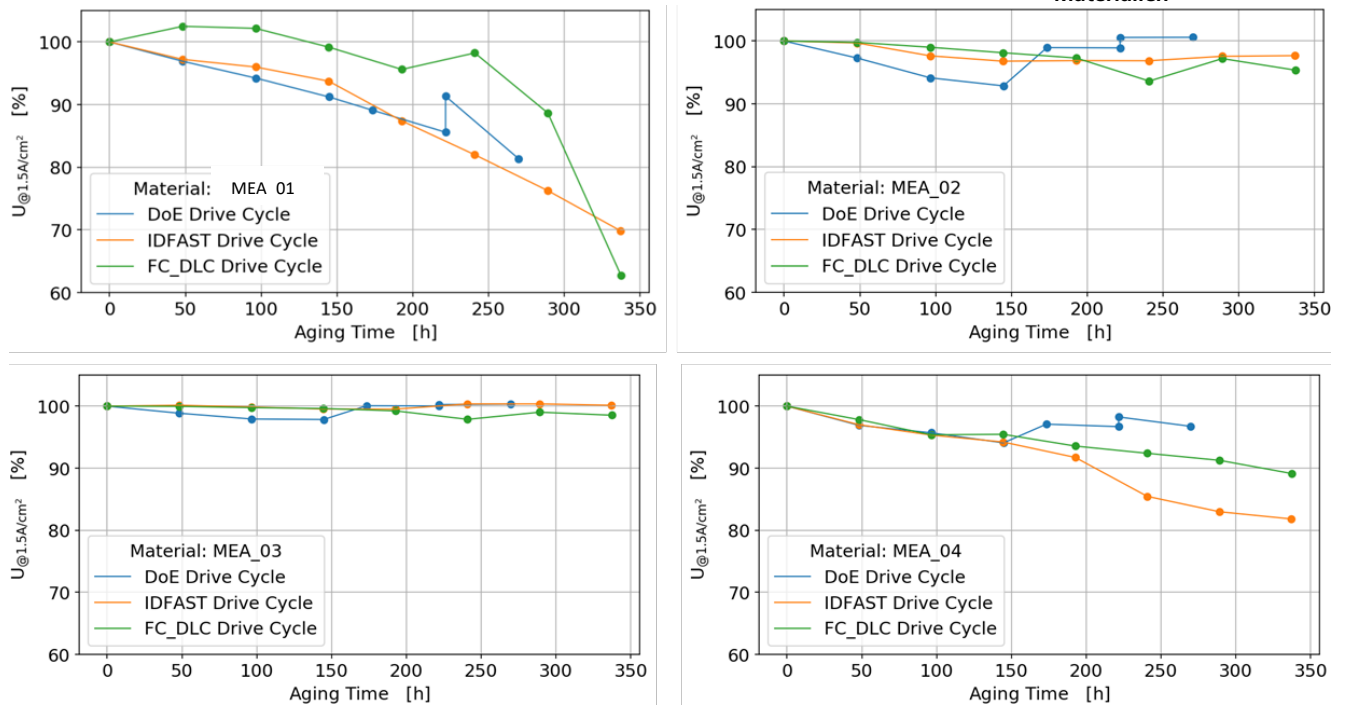
Für den Betrieb ist der Spannungsverlauf bei den Lastzyklen relevant. Hierzu wurden zwei Stromdichten ausgewertet. Bei einer niedrigen Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ zeigt sich, dass MEA01 die stärksten Verluste aufweist (Abb. 24:). Dies kann durch die extrem niedrige Kathodenbeladung von $0,05 \text{ mg/cm}^2$ erklärt werden. Außerdem scheint der ID-FAST-Drive-Cycle vergleichsweise wenig Verluste auszulösen. Der Leistungsgewinn beim DoE-Drive-Cycle nach ca. 150 h kann mangels detaillierter Angaben zum Material nicht erklärt werden.

Abb. 24: Spannungsverlauf bei einer niedrigen Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ für die 3 Lastzyklen und 4 MEA-Materialien



Bei einer hohen Stromdichte von $1,5 \text{ A/cm}^2$ zeigt MEA01 ebenfalls die stärksten Verluste (Abb. 25:), vermutlich wegen der extrem niedrigen Kathodenbeladung von $0,05 \text{ mg/cm}^2$. Wieder verursacht der ID-FAST-Drive-Cycle die geringsten Verluste und der DoE-Drive-Cycle zeigt einen Leistungsgewinn nach ca. 150 h.

Abb. 25: Spannungsverlauf bei einer hohen Stromdichte von $1,5 \text{ A/cm}^2$ für die 3 Lastzyklen und 4 MEA-Materialien



2.3 Elektroden & Elektrodenmaterialien

Die Herstellung von CCMs aus Elektrodenmaterialien erfolgt am Fraunhofer ISE über das Dekal-Verfahren, bei dem zunächst die Katalysatorschicht auf eine Transferfolie (Dekal) gedruckt wird und dann in einer Heißpresse mit der Membran verbunden wird. Die Katalysatorschicht wird aus einer Katalysatorpaste als Mischung aus Katalysator auf einem Trägermaterial, Ionomer und Lösungsmittel hergestellt. Das Ionomer muss jeweils hinsichtlich der eingesetzten Membran angepasst werden und somit müssen auch jeweils die Prozessparameter entwickelt werden.

Der Einfluss von Ionomergehalten und Platinbeladungen konnte über umfangreiche Versuchsreihen mit am Fraunhofer ISE über Siebdruck hergestellten CCMs aufgezeigt werden (Abb. 26:).

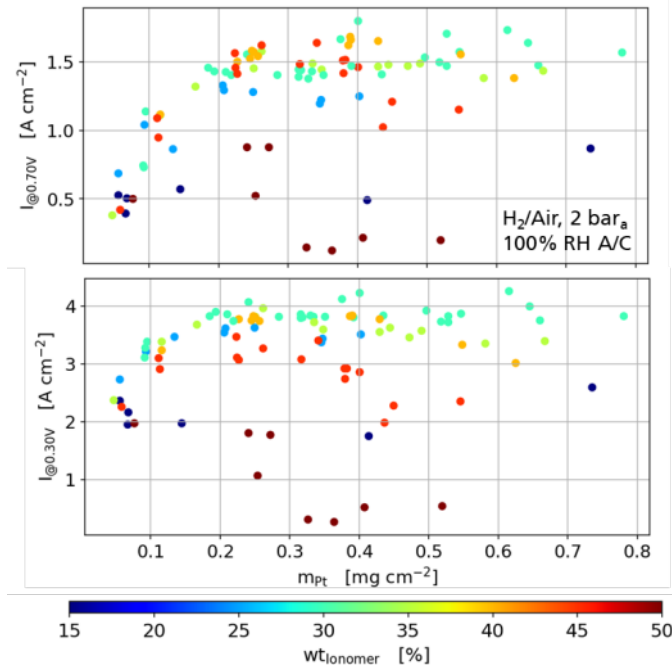


Abb. 26: Stromdichte an zwei Betriebspunkten bei unterschiedlicher Pt-Beladung (auf der Kathode) und unterschiedlichen Ionomergehalten

Es wird deutlich, dass bei niedriger Belastung (oben, 700 mV) ein hoher Ionomer-Anteil vorteilhaft ist, weil die protonische Anbindung der Katalysatorschicht an die Membran verbessert ist. Allerdings führen hohe Ionomer-Anteile zu einer verminderten Sauerstoff-Diffusion in die Katalysatorschicht und wirken daher limitierend bei hoher Strombelastung (unten, 300 mV). Dementsprechend sind bei hohen Stromdichten niedrige Ionomer-Anteil im Vorteil.

2.4 Membran

Insgesamt neun Materialien wurden über 500 Stunden nach dem Membran-Alterungsprotokoll „Membran chemisch“ des Department of Energy gealtert (Abb. 27:). Hierbei wird die Membran chemischem Stress durch die Bildung von Radikalen ausgesetzt.

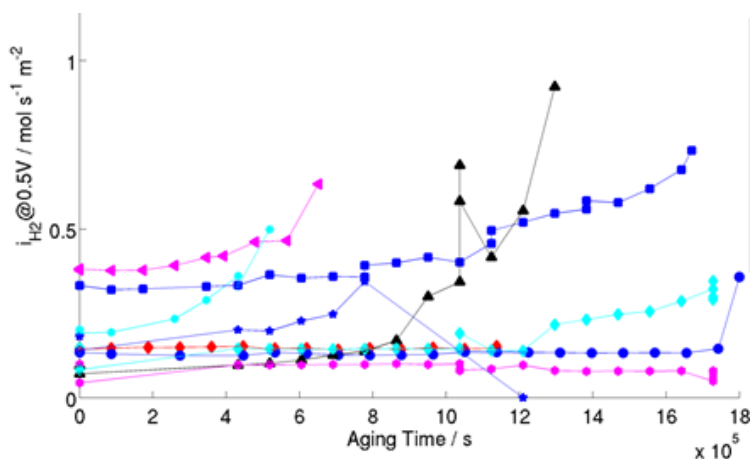


Abb. 27: Wasserstoffcross-over für verschiedene Zellmaterialien während 500 h Membranalterung nach dem „DOE chemical“ Protokoll

Wichtigster Indikator für die Membranalterung ist hierbei der Wasserstoff-Crossover, welcher über eine Linear-Sweep Voltammetrie bestimmt wird. Der Verlauf in Abb. 27: zeigt, dass Membrane mit langen Seitenketten (hellblau, schwarzes Dreieck, blaues Quadrat) besonders empfindlich auf diese Form der Membranbeanspruchung reagie-

ren. Hier deutet ein signifikanter Anstieg des H₂-Crossovers nach 120 h, bzw. 350 h auf eine starke Ausdünnung oder Lochbildung der Membran hin.

Zur Validierung des Alterungsverhaltens im 4-fach-Testzell-Aufbau wurden jeweils vier Zellen vom gleichen Zellmaterial nach dem DoE mechanical/chemical Protokoll gealtert. Abb. 28: zeigt, dass das Alterungsverhalten der Zellen während 500 h Alterung identisch ist.

Zur Untersuchung des Einflusses der Einfahrprozedur auf die Alterung wurde ein zweiter Aufbau mit der gleichen CCM bestückt (QuBK 43-46 in Abb. 28:) und mit demselben Protokoll vermessen, allerdings wurde auf die Break-In Prozedur und die Begin-of-Life-Charakterisierung (BoL) verzichtet. Das sehr ähnliche Alterungsverhalten deutet darauf hin, dass der Alterungsverlauf unabhängig von der CCM-Vorgeschichte ist.

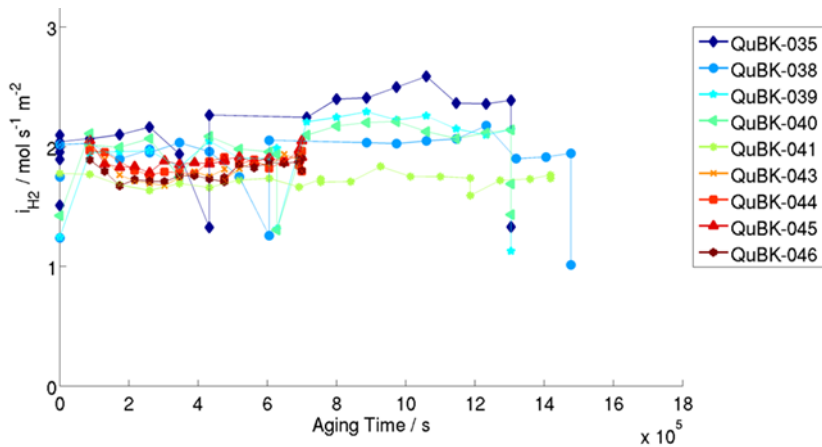


Abb. 28: Wasserstoffcrossover für eine CCM während 500 h Membranalterung nach dem „DOE membrane /chemical“ im 4-Fach Testzellaufbau. QuBK 43-46 wurden ohne Break-In Prozedur gestartet

Ein weiterer 4-fach Aufbau wurde anschließend mit 4 verschiedenen CCM-Materialien bestückt und nach dem „DoE mechanical“ Membranalterungs-Protokoll gealtert. Der Wasserstoff-Crossover in Abb. 29: zeigt einen der Membrandicke (QuBK 73 > QuBK 76 > QuBK74 > QuBK 75) entsprechenden Wasserstoff-Crossover zu BoL.

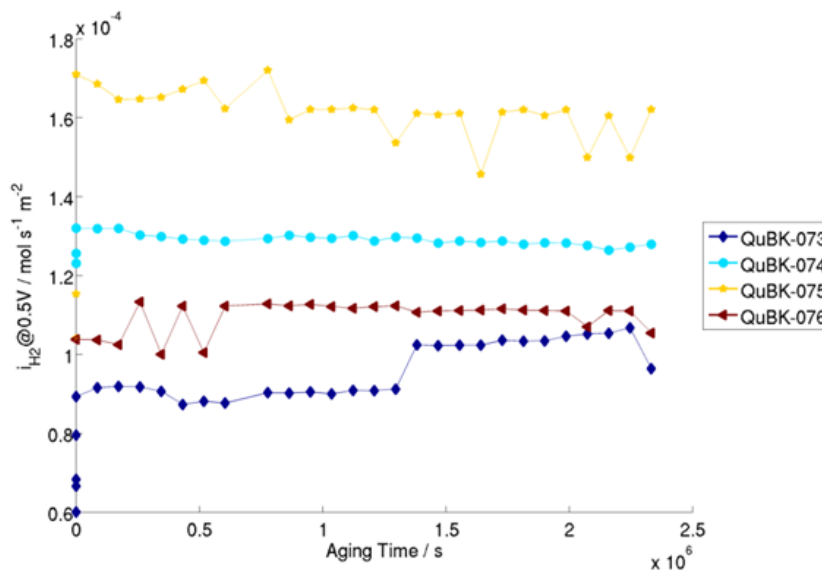


Abb. 29: Wasserstoffcrossover für verschiedene Zellmaterialien während der ersten 640 h Membranalterung nach dem „DOE mechanical“ Protokoll

Der Crossover blieb für alle Membrane während der Alterung konstant.

2.5 Membranalterung mit chemischer Verstärkung

Weiterhin wurde die chemische Stabilität von Membranen mit und ohne chemische Verstärkung durch Cer Oxid sowie variablem Äquivalentgewicht charakterisiert. In Abb. 30: sind die hierbei zum Einsatz gekommenen Membran-Elektroden-Einheiten aufgelistet. Bei der Konfiguration der Membran wurde sowohl zwischen einem Äquivalentgewicht (EW) von 730 g/mol und 930 g/mol, als auch zwischen 0 und 2 % chemischer Verstärkung durch Cer Oxid variiert. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Materialien zu schaffen, wurden Katalysatoren mit 0,245 mg/cm² Pt auf Anode und Kathode transferiert.

Test Name	Elektrode		Membran	
	Anode [mg/cm ²]	Kathode [mg/cm ²]	EW [g/mol]	Cer Oxid [%]
730_0%Ce	0,244	0,245	730 g/mol	0
730_2%Ce	0,245	0,246	730 g/mol	2
930_0%Ce	0,245	0,246	930 g/mol	0
930_2%Ce	0,244	0,246	930 g/mol	2

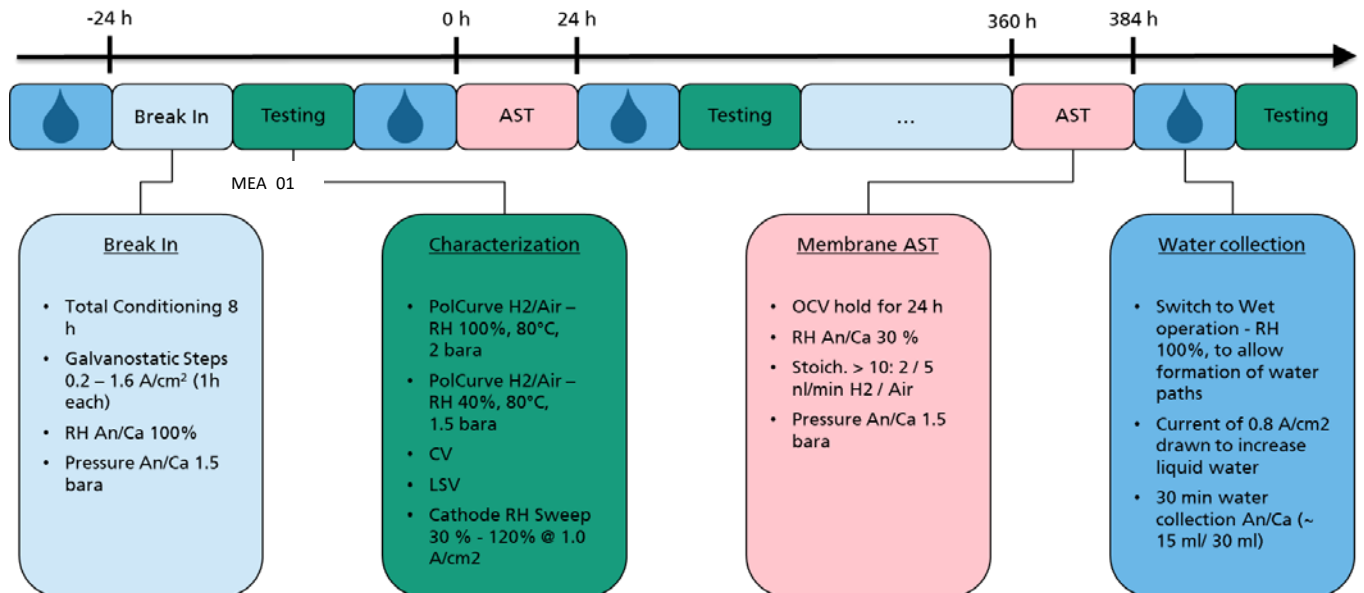
Abb. 30: Verwendete Membran-Elektroden-Einheiten zur chemischen Stabilitätsprüfung

Diese vier Materialien wurden parallel charakterisiert und chemisch degradiert. Hierzu kam der 4-fach Testzell-Aufbau zum Einsatz, der in Kapitel 2.1.4 näher beschrieben wurde. Zusätzlich zur elektrochemischen Charakterisierung der Materialien wurden alle 24 h während der Alterung Produktwasserproben entnommen, die anschließend auf Fluor-Emission getestet wurden. Hierzu kam eine neu entwickelte Produktwassersammelanlage zum Einsatz, die es ermöglicht, vollautomatisiert aus bis zu acht universellen Gasströmen (4 Zellen, Anode + Kathode) Produktwasser zu entnehmen.

In Abb. 31: ist der gesamte Protokollablauf dargestellt, der zum Testen der Materialien zum Einsatz kam.

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse

Abb. 31: Testprotokoll zur Untersuchung der chemischen Membranstabilität



Die chemische Membranalterung wurde dabei in Form eines OCV-Holds unter trockenen Gasbedingungen in 24h-Intervallen durchgeführt. Im direkten Anschluss jedes 24h-Alterungsintervalls wurde jeweils für 30 min Produktwasser anoden- und kathodenseitig entnommen.

Abb. 32: zeigt in der oberen Darstellung die gemessenen OCV-Verläufe über 24 h am Beispiel eines Materials in den unterschiedlichen Alterungsintervallen von 0 – 400 Betriebsstunden. In der unteren Darstellung ist jeweils der finale OCV Wert nach 24 h Alterung aller Materialien über die gesamte Betriebszeit von 400 h abgebildet. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Membranen mit Ce-Verstärkung keinen merklichen Verlust in OCV aufweisen, während beide Membrane ohne Ce schon innerhalb der ersten 100 Betriebsstunden bis zu 10 Prozent OCV einbüßen.

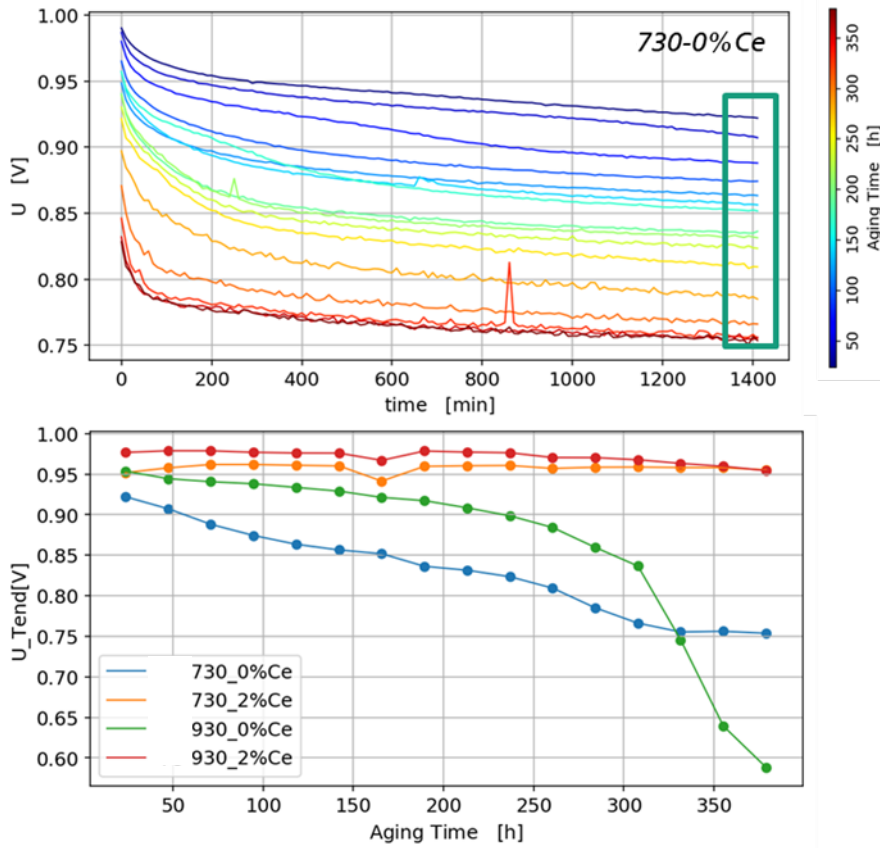


Abb. 32: OCV-Verlauf jeweils über 24h der Membran mit 730 g/mol EW, ohne Ce-Verstärkung (oben), finaler OCV-Wert nach 24 h Alterung – aufgetragen für alle 4 Membrane über 400 Betriebsstunden (unten)

Zwischen den einzelnen Alterungsintervallen wurde zusätzlich der H2 Crossover mittels Linear Sweep Voltammetrie bestimmt. In Abb. 33: sind die LSV Verläufe beispielhaft anhand einer verstärkten Membran sowie einer unverstärkten Membran über 400 h dargestellt. Hier ist zu sehen, dass es im unverstärkten Fall anfangs zu einem leichten Crossoveranstieg kommt, in späteren Alterungsintervallen wird dieser Anstieg deutlich größer und wird zusätzlich noch durch einen abnehmenden Kurzschlusswiderstand überlagert.

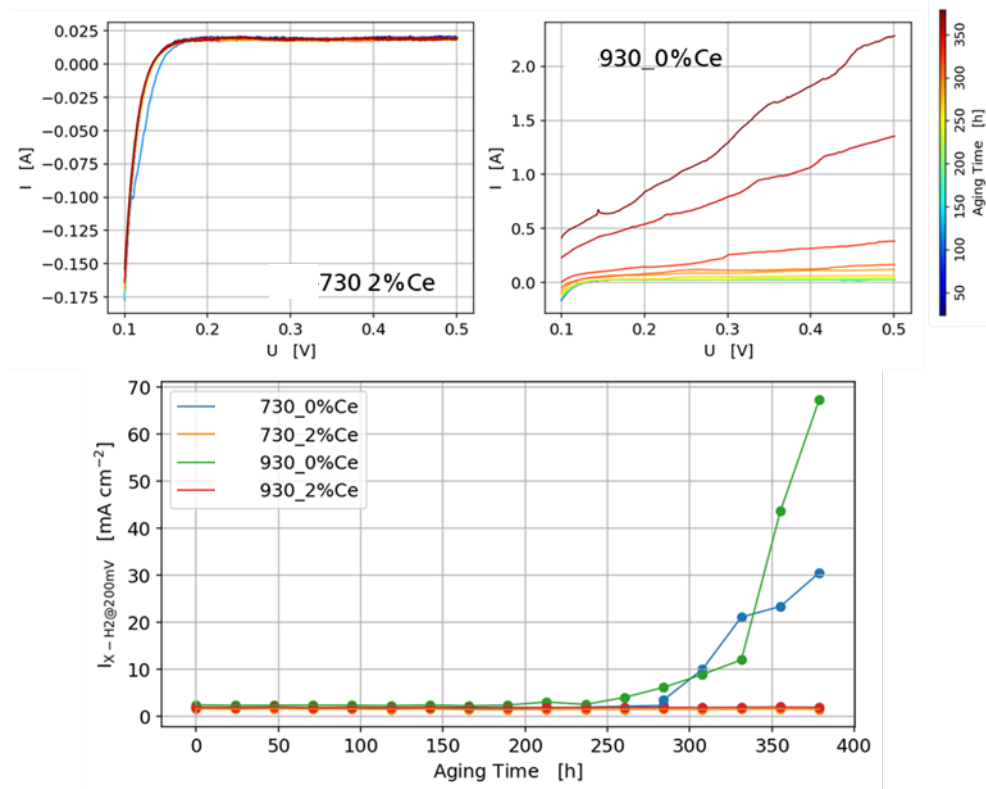


Abb. 33: Darstellung der Linear Sweep Voltammogramme einer verstärkten und unverstärkten Membran, Darstellung der extrahierten Crossover Ströme über den gesamten Alterungszeitraum

In der unteren Darstellung sind die aus der LSV extrahierten Crossover-Werte aller vier vermessenen Membranen abgebildet. Auch hier zeigt sich - analog zum OCV-Verlust - ein sehr stabiles Verhalten der Ce-verstärkten Membrane, während die unverstärkten Materialien ab ca. 250 Betriebsstunden immer stärker ansteigende H2-Crossover vorweisen.

Neben der In-Situ-Charakterisierung wurden zusätzlich die Fluor-Emissionen der einzelnen Membranen anhand der entnommenen Produktwasserproben ermittelt. Zur Bestimmung der hier vorliegenden Konzentrationen kam eine fluoridselektive Elektrode zum Einsatz. Die ermittelten Fluor-Konzentrationen sind in Abb. 34: dargestellt.

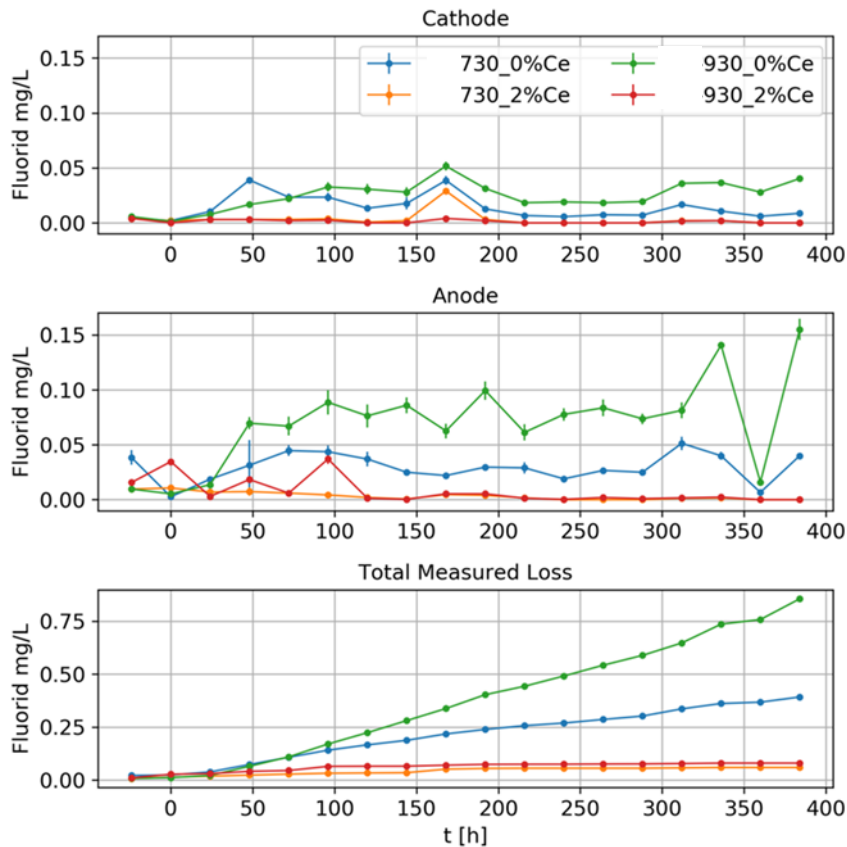


Abb. 34: gemessene Fluorid-Ionen-Konzentrationen im Produktwasser während der Membranalterung

In den beiden oberen Darstellungen sind jeweils die gemessenen Fluorid-Ionen-Konzentrationen auf Anoden- und Kathodenseite abgebildet. Was zunächst auffällt, sind die deutlich niedrigeren Konzentrationen auf der Kathodenseite. Diese stellen jedoch keine tatsächlich vorliegende, niedrigere Emission auf der Kathode dar, sondern kommen durch die zusätzliche Verdünnung durch das entstandene Produktwasser zustande.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die beiden chemisch verstärkten Membrane so gut wie keine gemessenen Fluorid-Ionen-Konzentrationen aufweisen, während sich bei den unverstärkten Membranen nach ca. 50 Betriebsstunden ein relativ konstanter Emissionswert einstellt. Diese Erkenntnisse decken sich sehr gut mit den gemessenen In-Situ-Ergebnissen und begründen gleichzeitig die ermittelten Crossover-Anstiege und OCV-Verluste, die durch sukzessiven Fluorid-Verlust und damit einhergehende Membranausdünnung zustande kommen.

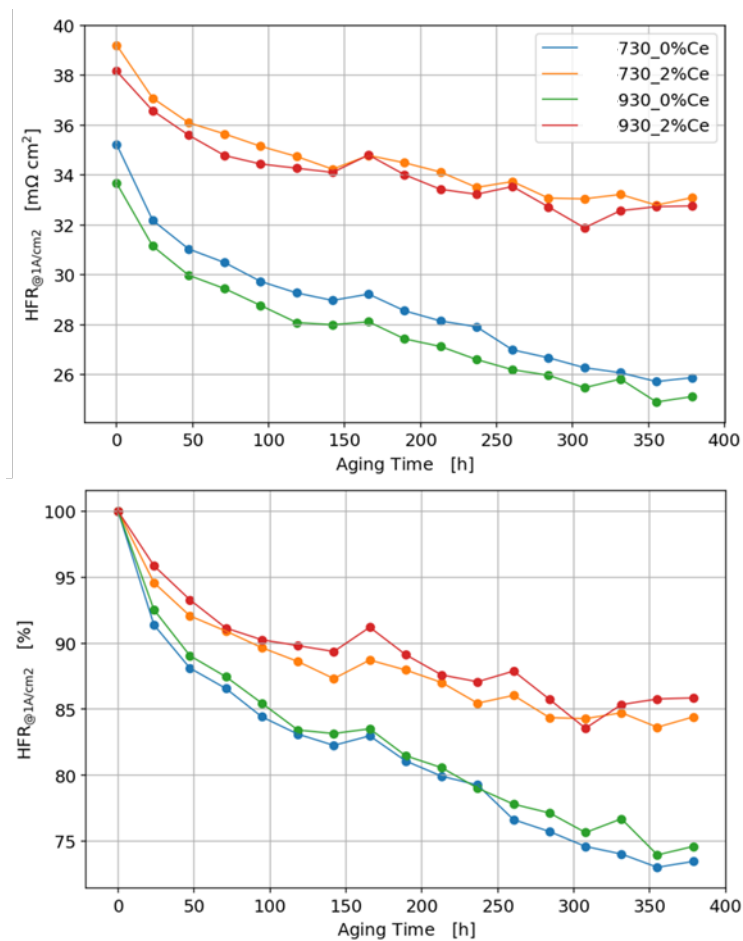


Abb. 35: HFR-Verlauf über die Alterungszeit, absolute (oben) und relative (unten) Werte

Die schrittweise Ausdünnung der Membran zeigt sich auch in der Messung des Hochfrequenzwiderstands in den einzelnen Alterungsintervallen, dargestellt in Abb. 35: In den absoluten Werten zeigen sich zunächst höhere initiale HFR Werte für die Membrane mit Ce-Verstärkung. Dies begründet sich durch die teilweise Blockade protonischer Pfade in der Membran durch Cerium-Oxide. Im HFR-Verlauf über die Alterungszeit zeigt sich dann besonders im relativen Vergleich eine deutlich stärkere Abnahme und damit verbundene Ausdünnung der beiden unverstärkten Membranen.

3 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

3.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

In QuBK wurden international etablierte Testprotokolle zur Untersuchung von Materialien und Einzellagen der Membranelektroden Einheit für Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen vergleichend getestet. Dazu wurden jeweils verschiedene Materialien untersucht. In Vorbereitung dieser experimentellen Studien wurden Testaufbauten für den automatisierten Langzeitbetrieb entwickelt. Als Projektergebnis steht nun ein validiertes Testfeld zur Verfügung inklusive automatisierter Skripte für die automatische Testdurchführung. Dieses kann einerseits durch das Fraunhofer ISE in zukünftigen Projekten genutzt werden, andererseits wurde die Methodik u.a. über den Abschlussbericht der Fachöffentlichkeit erläutert, so dass weitere Stakeholder profitieren können. Darüber hinaus wurde eine Testzelle für die Materialcharakterisierung (differenzielle oder Nullgradienten-Testzelle) entwickelt, die über die Fa. balticFuelCells kommerzialisiert wurde. Somit kann die Öffentlichkeit über diese Testzellen-Technologie für reproduzierbare Messergebnisse profitieren.

3.2 Wissenschaftlich-Technische Erfolgsaussichten

Die entwickelnden und produzierenden Unternehmen können anhand der ausführlichen Messdaten die Alterungswirkung spezifischer Potenzialzyklen oder Lastzyklen erkennen und prognostizieren. Dadurch ist die Entwicklung alterungsbeständiger Materialien und Komponenten sowie lebensdauerverbessernder Betriebsführungsstrategien möglich.