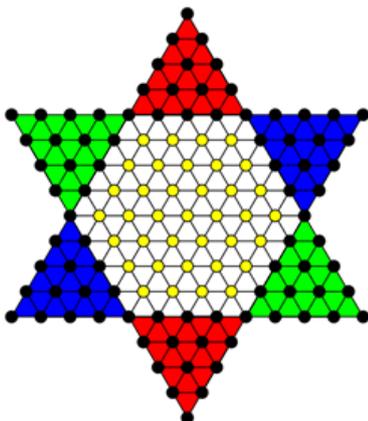


ABSCHLUSSBERICHT FÜR DAS VERBUNDVORHABEN „H₂- UND KATIONEN-KONTAMINATION: ALTERUNGSEFFEKTE, MATERIAL- UND SENSORENTWICKLUNG“ (HALMA*); TEILPROJEKT KONTAMINATIONSEFFEKTE

Förderkennzeichen: 03ET6098A

Laufzeit: 01.12.2016 – 30.06.2021



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

* In dem Brettspiel Halma gilt es die Spielkegel so zu positionieren, dass lange Sprungfolgen die Kegel schnellstmöglich ins Ziel befördern. In Analogie hierzu wird im Projekt HALMa untersucht, wie die Protonenleitung entlang der Sulfonsäureketten in der Polymerelektrolytmembran einer Brennstoffzelle durch Kontaminationen beeinflusst wird.

Sebastian Prass, Dr. Nada Zamel, Dr. Anneke Georg, Ulf Groos

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
in Freiburg

Heidenhofstraße 2
79110 Freiburg

Email: nada.zamel@ise.fraunhofer.de

Inhalt

1	Kurzdarstellung.....	4
1.1	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	4
1.2	Aufgabenstellung.....	5
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4	Wissenschaftlicher Stand der Technik zum Zeitpunkt der Antragstellung.....	5
1.4.1	Kontamination	5
1.4.1.1	Kontamination durch Korrosion	5
1.4.1.2	Kontaminationen im Wasserstoff	7
1.4.2	Membranentwicklung	7
1.4.3	H ₂ -Qualitätsüberwachung	7
2	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse	9
2.1	Arbeitsschwerpunkt 1: Kontaminationseffekte	9
2.1.1	Testumgebung und Eintrag der Kontamination	11
2.1.2	4-fach Testzell-Aufbau	13
2.1.3	Labortestzellen	15
2.1.4	Fenton-Testaufbau	16
2.1.5	Ergebnisse.....	17
2.1.5.1	Kontamination durch Korrosion: ex-situ Versuche	17
2.1.5.2	Kontamination durch Korrosion: in-situ Versuche	26
2.1.5.3	Kontamination im Wasserstoff	35
3	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	42

1 Kurzdarstellung

1.1 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Mit Brennstoffzellen angetriebene Elektrofahrzeuge verursachen im Betrieb keine Emissionen und Wasserstoff als Kraftstoff kann mittels Wasserelektrolyse in Verbindung mit regenerativen Stromerzeugern ebenfalls emissionsfrei erzeugt werden. Hier setzte der Projektvorschlag HAiMa (H₂- und Kationen-Kontamination: Alterungseffekte, Material- und Sensorentwicklung) an. Im automobilen Antrieb sollten Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen (NT-PEMFC) ab 2015 weltweit durch die führenden Automobilkonzerne (Audi, BMW, Daimler, Ford, GM, Honda, Hyundai, Nissan, Toyota, Volkswagen, etc.) in Serienstückzahlen auf dem Markt eingeführt werden.¹ Dabei galt Deutschland als einer der Leitmärkte.

Allerdings herrschte in Bezug auf die Effekte von Kontaminationen auf die Brennstoffzelle noch signifikanter Forschungsbedarf. Während hinsichtlich von Luftschadstoffen Untersuchungen von Fraunhofer ISE und Zentrum für Brennstoffzellentechnik mit Unterstützung durch das BMWi durchgeführt wurden, waren Kontaminationen durch Korrosion sowie durch Verunreinigungen im Wasserstoff nur unzureichend untersucht worden:

- Unter Dauerstress, insbesondere im Leerlauf und bei niedriger Feuchte, tritt chemische Degradation der Membran auf. Zusätzlich können metallische Werkstoffe z.B. in Bipolarplatten, Fittings, Verrohrung, aber auch aktive Peripheriekomponenten wie Ventile, Pumpen, Kompressoren gerade unter den in der Brennstoffzelle herrschenden chemisch aggressiven Bedingungen korrodieren. Die durch Korrosion gelösten Elemente, insbesondere metallische Kationen, können die Alterung der Brennstoffzellenmembran beschleunigen bzw. sogar zum Totalversagen führen.
- Gasförmige Verunreinigungen des Wasserstoffs, z.B. aus der vorausgehenden Reformierung oder Kompressorschäden, verursachen Schäden auf der Anode der Brennstoffzelle. Darüber hinaus war es damals kaum möglich, die durch den internationalen Standard SAEJ vorgeschriebenen Grenzwerte für Kontaminationen im Tankstellen-Wasserstoff zu überwachen, da keine entsprechende Analytik vorhanden war.

¹ FuelCellToday, analyst view, Fuel Cell Electric Vehicles: Turns in the Road, 13.02.2013, Download <http://www.fuelcelltoday.com> am 04.03.2013

1.2 Aufgabenstellung

HAIMa hatte folgende, wissenschaftliche Zielsetzungen:

- Erstes Projektziel war, dass die Projektpartner Fraunhofer ISE, NEXT ENERGY, und FUMATECH gemeinsam das Schädigungspotenzial für Membran und Anode untersuchen.
- Auf Basis dieser Erkenntnisse zur Membranschädigung v.a. durch Kationenkontamination aufgrund von Korrosion sollten durch FUMATECH chemisch stabilere Membranen entwickelt und getestet werden.
- Ein weiteres Projektziel war die Entwicklung eines Sensorsystems, welches direkt an der Tankstelle die Qualität des Wasserstoffs überwacht bzw. mögliche Kontaminationen detektiert. Dieser Projektteil wurde federführend von den Partnern HYDAC, ZeMa und Fraunhofer ISE verantwortet.

Dieser Bericht behandelt die beiden erstgenannten Projektziele.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt behandelt drei Arbeitsschwerpunkte:

- Die Auswirkung von Kontaminationen im Wasserstoff oder durch Korrosionsprodukte auf die Komponenten einer Brennstoffzelle
- Die Entwicklung einer chemisch stabilen Polymerelektrolytmembran
- Die Entwicklung eines Sensorsystems zur on-line-Überwachung der Qualität des Tankstellen-Wasserstoffs

Dieser Bericht konzentriert sich auf die beiden erstgenannten Arbeitsschwerpunkte.

1.4 Wissenschaftlicher Stand der Technik zum Zeitpunkt der Antragstellung

1.4.1 Kontamination

Wissenschaftlich adressierte das Projekt HAIMa die Auswirkung von Kontaminationen auf die Anode und Membran einer automobilen Brennstoffzelle: Die Membran wird durch Metallionen (Kationen) geschädigt. Die Anode altert durch Wasserstoff-Kontamination. Das Projektziel von HAIMa war es, die Toleranz dieser einzelnen Lagen einer Catalyst Coated Membrane (CCM) gegenüber Kontaminationen experimentell zu untersuchen.

1.4.1.1 Kontamination durch Korrosion

Bei Komponenten, insbesondere Bipolarplatten, aber auch Systemkomponenten wie Rohre, Fittings und Metallen in Peripheriekomponenten wie Wärmeübertrager, Pumpen, Kompressoren, Ventile, Befeuchter, Luftfilter etc. muss auf eine hohe Korrosionsbeständigkeit geachtet werden. Bei schlechter chemischer oder elektrochemischer Beständigkeit lösen sich Metallionen, welche die chemische Zersetzung der Membran

beschleunigen können. ¹ In der Literatur wurden bereits Schadwirkungen einzelner Elemente auf Polymerelektrolytmembranen in einzelnen Experimenten untersucht ², eine vergleichende Untersuchung mit wissenschaftlich belastbaren ex-situ- und kombinierten in-situ-Testverfahren zur Schadwirkung verschiedener Elemente auf Elektroden und Membrane in unterschiedlichen Konzentrationen fehlte jedoch. Wegen des fehlenden Wissens über die Schädigung von Brennstoffzellen durch Kationen war eine Materialauswahl nicht zweifelsfrei möglich.

Neben der Stabilität der Komponente selbst stellte sich dann die Frage, wie schädlich die durch Korrosion gelösten Ionen, insbesondere die Metallionen (Kationen) für die Brennstoffzelle sind. Kationen schädigen die Membranelektrodeneinheit von NT-PEMFC im Wesentlichen durch folgende Effekte:

- Chemische Membrandegradation kann durch reaktive Angriffe von •OH- und •OOH-Radikalen auf die F-C- sowie C-S-Bindungen in den Polymerketten entstehen. Solche Radikale entstehen vorwiegend aus der Zersetzung von H₂O₂, das aus Nebenreaktionen aufgrund von Gas-Cross-Over entsteht, und diese Zersetzung wird durch Verunreinigung mit bestimmten Metallionen (z.B. Fe) massiv beschleunigt^{3, 4, 5, 6}. Diese chemische Degradation der Membran durch Radikale führt dann zu vermehrtem Gasdurchtritt (Crossover) und verstärkt sich somit selbst. Sie kann durch verschiedene Verfahren nachgewiesen werden: z.B. ex-situ durch Messung der Zersetzungsprodukte (Fluorid-Emission) im Produktwasser mit Hilfe einer Fluorid-sensitiven Elektrode oder Ionenchromatografie, oder in-situ durch Messung des Gas-Crossovers mit Linear-Sweep-Voltammetrie Messungen. Sehr starke Membranausdünnung kann mit Dickenmessung im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht werden.
- Zum anderen können Kationen (metallisch und nicht-metallische) die Protonen in den Sulfonsäure-Gruppen im Polymer ersetzen und somit die Protonenleitfähigkeit herabsetzen. ⁷
- Metallionen können auch den Katalysator vergiften. ¹
- Metallionen bewirken eine Degradation der Katalysatorschicht insbesondere an der Kathode durch die Anwesenheit der Ionen am Interface zwischen Platin-Katalysatorschicht und Ionomer. ⁸ Dieser Effekt tritt schon ab 1% Verunreinigung auf.

¹ Vielstich, W. et al., Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications, Volume 3, Fuel Cell Technology and Applications Part 1, 2003, John Wiley & Sons, ISBN: 0-471-49926-9

² T. Okada, "Effect of ionic contaminants", Chapter 48, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, edited by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm, Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications, 2003 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49926-9

³ Minoru Inaba „Chemical Degradation of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes“, in Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability, Springer 2009

⁴ Kinumoto et al. „Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide“, Journal of Power Sources 158 (2006) 1222-1228

⁵ Hui Li, Ken Tsay, Haijiang Wang, Jun Shen, Shaohong Wu, Jiujuun Zhang, Nengyou Jia, Silvia Wessel, Rami Aboutallah, Nathan Joos, Jeremy Schrooten "Durability of PEM fuel cell cathode on the presence of Fe³⁺ and Al³⁺" Journal of Power Sources 195 (2010) 8089-8093

⁶ B.S. Pivovar, B. Kienitz, T. Rockward, F.A. Uribe, F.H. Garzon, "Performance impact of cationic contaminant", in Handbook of Fuel Cells, Vol. 6, Wiley 2009

⁷ F.A. de Bruijn, V.A.T. Dam, G.J.M. Janssen „Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components“, Fuel Cells 08, 2008, No. 1, 3-22

⁸ T. Okada, "Effect of ionic contaminants", Chapter 48, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, edited by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm, Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications, 2003 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49926-9

1.4.1.2 Kontaminationen im Wasserstoff

In der Vergangenheit wurden ausführliche Untersuchungen zum Einsatz von Reformatgas in stationären Brennstoffzellen für die Kraft-Wärme-Kopplung durchgeführt. Allerdings fehlten reproduzierbare und publizierte Forschungsergebnisse zum Einfluss von Schadgasen im Tankstellen-Wasserstoff, insbesondere bei denen im internationalen Standard SAE J2719 bzw. ISO/DIS 14647-2 niedrigen Konzentrationen. Die fehlende experimentelle Datenbasis begründete auch das hohe Interesse der Industrie an dieser Thematik.

1.4.2 Membranentwicklung

Darüber hinaus sollten in HAIMa beständigere Membranen mit einer erhöhten chemischen Stabilität gegenüber Korrosionsprodukten entwickelt und im Vergleich zu Referenzmaterialien evaluiert werden. DuPont hatte bereits Nafion-Membranen mit verbesserter chemischer Stabilität entwickelt. ¹ Nafion ist eine Membran aus mit Perfluorosulfonsäure (PFSA) modifiziertem Polytetrafluorethylen (PTFE). Nafion XL basiert auf chemisch stabilisiertem PFSA/PTFE und hat unter Brennstoffzellenbedingungen eine erhöhte Lebensdauer und geringere Fluoridemission. ² Nafion XL ist bereits kommerziell erhältlich. Für den automobilen Einsatz stand die Erhöhung der Leistungsdichte im Vordergrund der Membranentwicklung. Hierzu wurde die Protonenleitung verbessert, insbesondere auch im Zusammenhang mit immer dünneren Membranen. So lieferte Gore bereits zum Projektbeginn CCMs mit einer Dicke kleiner als 15 µm aus und hatte als Entwicklungsziel für die nächste Generation Dicken um die 5 µm bekannt gegeben.

1.4.3 H₂-Qualitätsüberwachung

Normen wie die SAE J2719 oder die ISO/DIS 14647-2 geben Reinheitsanforderungen für den Wasserstoff an Wasserstofftankstellen vor (Abb. 01:). Die Grenzwerte sind zum Teil jedoch so niedrig, dass deren Nachweis eine sehr aufwändige Analytik erfordert. Gleichzeitig war die Schadwirkung der beschriebenen Kontaminationen nicht im Detail nachgewiesen. Darüber hinaus waren aus den Betriebserfahrungen der ersten Wasserstoff-Tankstellen weitere Fehlerfälle bekannt (z.B. Kontamination durch Schmieröle aus defekten Kompressorsystemen), welche teilweise in den Normen noch nicht erfasst wurden.

¹ Dennis E. Curtin, Robert D. Lousenberg, Timothy J. Henry, Paul C. Tangeman, Monica E. Tisack „Advanced materials for improved PEMFC performance and life“, Journal of Power Sources 131 (2004) 41-48

² Datenblatt von DuPont „DuPont™ Nafion® PFSA Membranes“, heruntergeladen am 4.8.15 von <http://www.ion-power.com/nafionproducts.html>

Komponente	Maximale Konzentration (ppm)
Wasser	5
Kohlenwasserstoffe (gesamt)	2
Sauerstoff	5
Helium	300
Stickstoff	100
Argon	100
Kohlendioxid	2
Kohlenmonoxid	0,2
Schwefelkomponenten (gesamt)	0,004
Formaldehyd	0,01
Ameisensäure	0,2
Ammoniak	0,1
Halogenierte Stoffe (gesamt)	0,05
Partikel	1 mg/kg

Abb. 01: Grenzwerte nach SAE J2719 bzw. ISO 14687

Aufgrund der Vielzahl der Verbindungen und den niedrigen Grenzwerten war eine entsprechende Analyse bereits im Labor eine Herausforderung und erforderte den Einsatz mehrerer Messmethoden wie unterschiedliche Methoden der Gaschromatographie, der Ionenchromatographie und der Fourier-Infrarotspektroskopie. Eine direkte Übertragung der Labormessmethoden auf ein Sensorsystem zur online-Messung der Wasserstoffqualität an der Tankstelle war nicht möglich, so dass hier ein neuer Ansatz verfolgt werden musste.

2

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

2.1

Arbeitsschwerpunkt 1: Kontaminationseffekte

Aufgrund der sehr verschiedenen Wirkweisen von Kontaminationen durch Korrosion und Kontaminationen im Wasserstoff standen unterschiedliche Fragestellungen im Fokus beider Kontaminationsarten. Korrosionsprodukte, insbesondere metallische Kationen, begünstigen die Bildung von Radikalen und verstärken somit die chemische Degradation des Ionomers in Membran und Elektroden. Darüber hinaus können die positiv geladenen Kationen protonische Pfade im Elektrolyten blockieren und somit Ohm'sche Leistungsverluste verstärken. Die Wirkweise von Kontaminationen im Wasserstoff hängt hingegen von der Spezies ab. Einige Stoffe, wie z.B. Kohlenmonoxid (CO) oder Formaldehyd (HCOH) adsorbieren auf Katalysatoroberflächen und blockieren diese reversibel gegenüber der Wasserstoffoxidationsreaktion. Schwefel- oder halogenhaltige Stoffe wie Schwefelwasserstoff (H₂S) und Chlorwasserstoff (HCl) adsorbieren hingegen irreversibel bzw. tragen zur Auflösung des Katalysatormaterials bei. Ammoniak (NH₃) wirkt als einzige, gasförmige Spezies ähnlich kationischer Verunreinigungen, da es in Form des Ammoniumions zur Blockade protonischer Leitbahnen beiträgt.

Aus diesen unterschiedlichen Wirkweisen und im Hinblick auf reale Betriebsweisen und Materialien entsprechend dem Stand der Technik aktueller Brennstoffzellensysteme wurden folgende Fragestellungen formuliert:

- 1) Kontamination durch Korrosion:
 - a. Wie groß sind die Wirkungen der Kationen von Eisen (Fe), Chrom (Cr), Kupfer (Cu) sowie Aluminium (Al) auf die chemische Beständigkeit verschiedener Membrantypen? Diese Metalle wurden ausgewählt, da sie entweder bereits Bestandteil bzw. Kandidaten verschiedener Komponenten in BZ-Systemen sind und insbesondere Fe und Cu stark Fenton-reaktiv wirken.
 - b. Wie unterschiedlich wirken diese metallischen Verunreinigungen, wenn sie innerhalb oder außerhalb der Membran vorliegen? Metallische Verunreinigungen können bei der Herstellung der Membran, oder aber durch Korrosion von Brennstoffzellensystemkomponenten während des Betriebs in deren Nähe gelangen und ggf. Degradationseffekte hervorrufen.
 - c. Unterscheiden sich die chemischen Stabilitäten der Short-Side-Chain (SSC) Ionomere mit unterschiedlichen Äquivalenzgewichten? Wie verändert sich die chemische Stabilität beider Ionomertypen bei zunehmender Dotierung mit Cerdioxid, einem Radikallöcher? Solche Ionomertypen bzw. die Dotierung mit Radikallöchern zählen heute zum Stand der Technik automotiver Membranen, da sie eine gute, protonische Leitfähigkeit mit chemischer Stabilität vereinen.
 - d. Können metallische Kationen aus Korrosionsprozessen die Membran bzw. Elektroden während des Betriebs erreichen? Dazu müssten diese Kationen in gelöster Form durch die Gasdiffusionslage (GDL) bis hin zur Catalyst Coated Membrane (CCM) transportiert werden, sodass sich deren schädigendes Potential entfalten kann.
 - e. Unterscheiden sich die Wirkungen metallischen Kationen, wenn sie auf Anoden- oder Kathodenseite zur CCM gelangen? Aufgrund der

Gaszusammensetzung und dem anliegenden Potential kann je nach Elektrode mehr oder weniger Wasserstoffperoxid entstehen, welches dann durch anwesende Metallionen zu Radikalen reagiert.

2) Kontamination im Wasserstoff:

- a. Wie groß ist die Wirkung der Verunreinigungen CO, H₂S und CO₂ im Wasserstoff bei ISO 14687 Konzentrationen auf Anodenelektroden entsprechend dem Stand der Technik? Die erlaubten Konzentrationen für diese drei Spezies liegt bei 0,2 ppm für CO, 0,004 ppm für H₂S sowie 2 ppm für CO₂.
- b. Wie stark hängt die Toleranz gegenüber diesen Kontaminationen von der Beladung mit Katalysatormaterial auf der Anodenseite ab? Geringere Beladungen stellen generell einen kleineren Puffer an Katalysatorflächen zur Verfügung, falls Katalysatormaterial im Laufe des Betriebs degradiert oder vergiftet. Gleichzeitig ist die Verringerung der Beladung jedoch Voraussetzung für Kostenreduktionen und einem erfolgreichen Roll-Out der Technologie.
- c. Können übliche Betriebseffekte wie Ab- und Anschaltvorgänge (Shut-Down / Start-Up, SD/SU) vorwiegend irreversible Vergiftungen durch Schwefel vermindern? Bei solchen Vorgängen kondensiert Wasser in Poren der CCM, GDL und den Kanalstrukturen aus und könnte möglicherweise zur Erholung vergifteter Katalysatoroberflächen beitragen.

Für die Untersuchungen dieser Fragestellungen boten sich in- sowie ex-situ Testverfahren an. Für Untersuchungen zur Kontamination durch Korrosion wurde das ex-situ Fenton-Testverfahren sowie in-situ Brennstoffzellentests herangezogen. Zu Untersuchung der Fragestellungen 1a) bis 1c) kamen Fenton-Testaufbauten zum Einsatz, da diese eine hervorragende Kontrolle der Konzentration metallischer Kationen in Lösung ermöglichen und verhältnismäßig rasch und einfach durchzuführen sind. Die Fenton-Tests dienen daher dem „Screening“ einer großen Anzahl verschiedener Membranmaterialien und Metallionen. Die Fragestellungen 1d) und 1e) hingegen wurden via in-situ Brennstoffzellentests bearbeitet, da zur Beantwortung der Betrieb von Brennstoffzellen notwendig war. Für die Untersuchungen zu Kontaminationen im Wasserstoff zu Fragestellungen 2a) bis 2c) kamen ebenfalls in-situ Tests zum Einsatz.

2.1.1 Testumgebung und Eintrag der Kontamination

Die in-situ Brennstoffzellenversuche zu Kontaminationen wurden auf zwei bestehenden Testständen des Fraunhofer ISE durchgeführt (Abb. 02:). Das Teststandskonzept erlaubt einen Druckbetrieb, eine zuverlässige und dynamische Befeuchtung von Anoden- und Kathodengas und einen weiten Durchflussbereich für geringe bis hohe Stromdichten. Neben den bereits am Fraunhofer ISE üblichen Charakterisierungsmethoden Polarisationskennlinien, elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Zyklovoltammetrie (CV) und Linear Sweep Voltammetrie (LSV), bieten diese Teststände Möglichkeiten für Grenzstromdichtemessungen (iLim) an.

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse



Abb. 02: Neue Generation von Einzel-Testständen des Fraunhofer ISE mit installierter Testzelle und Dosiervorrichtung für zusätzliche Gase

Für die in-situ Untersuchungen zu gasförmigen Kontaminationen (im Folgenden genannt GasX) im Wasserstoff waren zudem Erweiterungen eines Teststands um Dosiereinheiten notwendig (Abb. 03:). Hierzu zählten die Implementierung eines Massendurchflussregler (MFC) für nicht-adsorbierende, gasförmige Verunreinigungen (z.B. CO oder CO₂) in den Teststand, sowie der Aufbau einer sogenannten External Gas Unit (EGU) mit SilkoNert®-beschichteten Komponenten speziell für adsorbierende Verunreinigungen (z.B. H₂S oder NH₃). Darüber hinaus mussten zusätzliche Gasleitungen und ein Gasflaschenschrank zur sicheren Aufbewahrung verschiedener Prüfgasflaschen installiert werden.

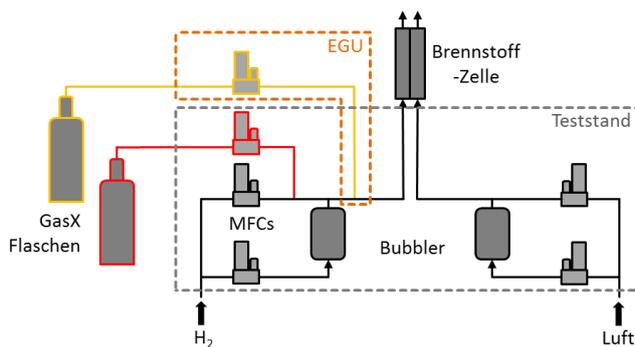


Abb. 03: Erweiterungen des Teststands für H₂-Kontaminationsuntersuchungen, rot: interner MFC für nicht-adsorbierende Gase und gelb: EGU für adsorbierende Gase

Für in-situ Untersuchungen mit Kontaminationen durch Korrosionsprozesse existierten mehrere Alternativen, die metallischen Verunreinigungen in eine Brennstoffzelle für nachfolgende in-situ Tests einzubringen:

- Zerstäuben einer Lösung aus gelösten Metallbestandteilen (Metallionen bzw. -Kationen) mittels einer Düse in die Reaktionsgase
- Spülen und Fluten der Brennstoffzelle mit der flüssigen Kationenlösung

- c) Vorkontamination durch Eintrag der metallischen Verunreinigung in den Herstellungsprozess von Brennstoffzellenelektroden oder der Membran
- d) Vorkontamination durch Eintauchen verschiedener Brennstoffzellenkomponenten in eine Kationenlösung vor dem Zusammenbau der Zelle

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse

Jede dieser Methoden besitzt Vor- und Nachteile, wie z.B. bei einer Zerstäubung mittels Düse oder einem Spülverfahren nicht sichergestellt sein kann, ob die metallischen Verunreinigungen in die Nähe der Elektroden oder Membran gelangen, wo sie ggf. ihr Schädigungspotential entfalten könnten. Dafür lägen die Verunreinigungen jedoch in kationischer Form vor, was für die Entfaltung des Schädigungspotentials ausschlaggebend ist. Diese Voraussetzung ist für einen Eintrag mittels Vorkontamination der Elektroden oder anderer Komponenten unter Umständen nicht erfüllt, da die Komponenten vor dem Zusammenbau der Zelle getrocknet werden und Metall nicht mehr in ionischer Form vorliegen.

Im Projektverlauf wurden daher zwei dieser Alternativen getestet, um deren Durchführbarkeit und Schädigungspotential zu ermitteln. Zuerst wurde das Spülen und Fluten der Brennstoffzelle mit einer Kationenlösung getestet. Diese Methode stellt eine grobe Simulation realer Verhältnisse in Brennstoffzellensystemen dar, in welchen während eines Abschaltvorgangs (Shut-Down) Flüssigwasser auskondensiert, das wiederum eine Brücke für Korrosionsprodukte zu Elektroden bzw. Membran bildet. Darüber hinaus erwies sich diese Methode gut durchführbar sowie wissenschaftlich interessant, da unseres Wissens diese Methode in der Literatur bisher nicht ausprobiert wurde. Des Weiteren wurde der Eintrag von Verunreinigungen in die Elektroden bzw. der Membranen während des Herstellungsprozesses untersucht, da eine solche Kontamination durch Materialien der verwendeten Werkzeuge prinzipiell möglich ist. Außerdem konnte auf diesem Wege sichergestellt werden, dass eine definierte Menge metallischer Verunreinigung in der Nähe der PEM war, welche u.U. ihr Schädigungspotential entfalten würden.

2.1.2 4-fach Testzell-Aufbau

Aufgrund der langen Standzeiten der verwendeten Membran-Alterungsprotokolle wurde zeitweise ein spezieller Aufbau zur parallelen Alterung von vier Zellen in einem Teststand verwendet, um die Messdatenaufnahme zu beschleunigen (Abb. 04:). Dazu wurden vier von den in Kapitel 2.1.3 vorgestellten Testzellen in einem Regal gestellt und fluidisch parallel betrieben. 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.

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse



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

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

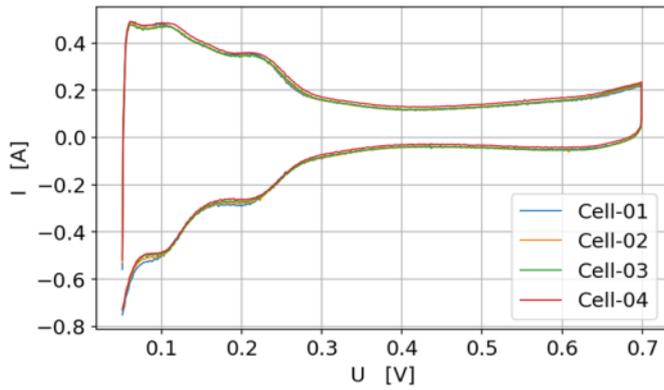


Abb. 05: ECSA von 4 gleichen Testzellen und MEAs im 4fach-Aufbau

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

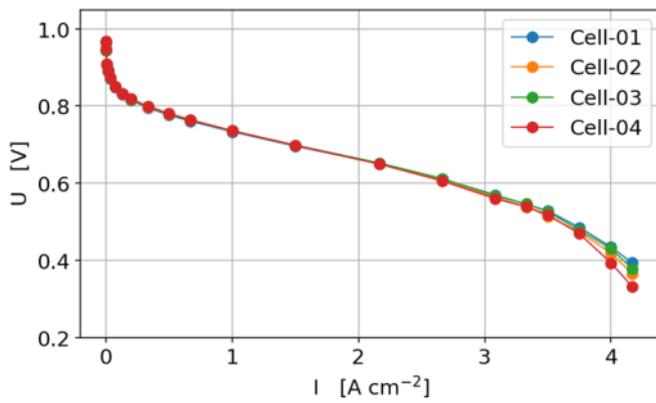


Abb. 06: Strom-Spannungskennlinie von 4 gleichen Testzellen und MEAs bei 100% RH

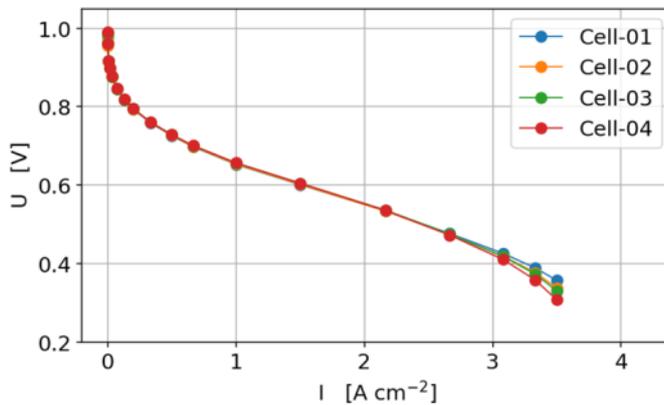


Abb. 07: Strom-Spannungskennlinie von 4 gleichen Testzellen und MEAs bei 40% RH

2.1.3 Labortestzellen

Innerhalb des Konsortiums wurde ausführlich die Thematik der Testzelle diskutiert, insbesondere im Hinblick auf die geforderte wissenschaftliche Reproduzierbarkeit. So stand der Fachöffentlichkeit zu Beginn des Projektes nur eine anerkannte, differenzielle Testzelle für Material und Komponententests zur Verfügung: die von Daimler und AFCC modifizierte Testzelle von balticFuelCells GmbH, einem deutschen Hersteller (Abb. 08:).



Abb. 08: Testzelle von balticFuelCells GmbH angeschlossen am Teststand

Diese Testzelle wurde für den überwiegenden Teil der in-situ Kontaminationsuntersuchungen verwendet. Zwar bestand eine Geheimhaltungsvereinbarung mit AFCC, welche eine Veröffentlichung Testzellen-spezifischer Parameter nicht genehmigte, allerdings standen für die Kontaminationsuntersuchungen ausschließlich Leistungskurven bzw. -Verluste durch Kontaminationen im Vordergrund, sodass die Publikation von Details zum Zelldesign nicht notwendig war.

Im Laufe des Projekts standen zudem neue differentielle Testzellen zur Verfügung, welche aus einer Kooperation des Fraunhofer ISE in Abstimmung mit balticFuelCells GmbH entstand (Abb. 09:). Mit diesen Testzellen wurde der unter Kapitel 2.1.2 vorgestellte 4fach-Aufbau ausgestattet. Diese Testzelle steht der Fachöffentlichkeit über balticFuelCells GmbH zur kommerziellen Nutzung zur Verfügung.

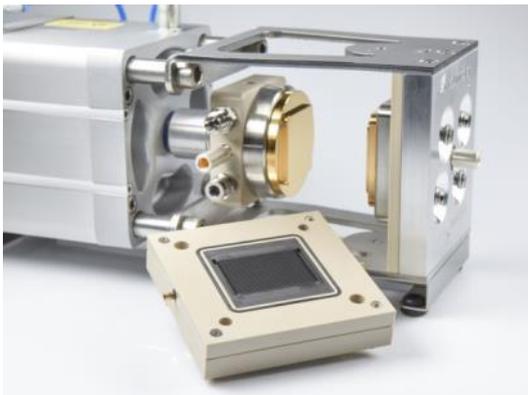


Abb. 09: Testzelle des Fraunhofer ISE. Gemeinschaftsentwicklung mit balticFuelCells.

2.1.4 Fenton-Testaufbau

Neben den in-situ Untersuchungen zur Kontamination durch Korrosion stand zudem ein ex-situ Versuchsaufbau zur beschleunigten Alterung von Membranen, der sog. Fenton-Testaufbau (Abb. 10:), zur Verfügung. Aufgrund der großen Anzahl an Membranalterungstests wurde dieser Aufbau im Rahmen dieses Projekts dupliziert, um die Testkapazitäten dem Bedarf anzupassen.

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse

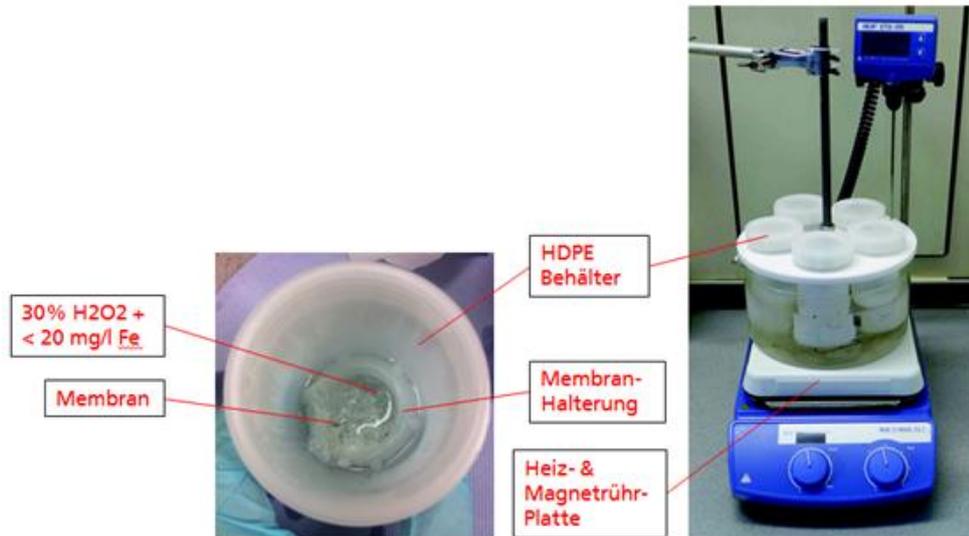
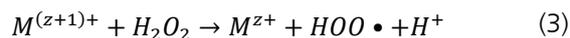
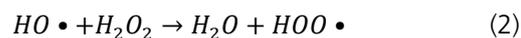
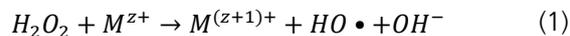


Abb. 10: Fenton-Testaufbau mit 5 Behältern für gleichzeitig ablaufende Membranalterungstests

Der Fenton-Testaufbau besteht im Wesentlichen aus einem Behälter mit Fenton-Lösung, in den ein Stück einer Membran zur Alterung für Brennstoffzellen üblichen Temperaturen eingelegt wird. Die Fenton-Lösung enthält Wasserstoffperoxid, Wasser sowie Metallionen. Diese Ionen zersetzen Wasserstoffperoxid zu Radikalen (Reaktion 1 – 3), welche die Membranprobe chemisch angreifen.



Je nach Metallionenart wird diese Zersetzungsreaktion unterschiedlich stark katalysiert. Zudem unterscheiden sich die chemischen Stabilitäten verschiedener Membranmaterialtypen erheblich. Die Degradationsrate einer Membranprobe in Anwesenheit eines Metallions wird während des Tests mithilfe einer Ionenselektiven Elektrode (ISE) bestimmt, welche Fluoridionen, einem Zersetzungsprodukt der Membran, in Lösung detektiert.

2.1.5 Ergebnisse

Insgesamt fanden zwei Testphasen zu Kontaminationen durch Korrosion statt, während derer zuerst kommerziell erhältliche Membranen, und später speziell hergestellte Membranen in Fenton-Tests sowie in in-situ Tests gealtert wurden.

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse

2.1.5.1 Kontamination durch Korrosion: ex-situ Versuche

2.1.5.1.1 Erste Fenton-Testphase

In der ersten Phase der Fenton-Testreihe fand ein Screening von insgesamt 9 verschiedenen, kommerziell erhältlichen Perfluoro-Sulfonsäure (PFSA)-Membranen des Herstellers FUMATECH BWT GmbH, einer Nafion® XP-Membran von DuPont sowie einer Aquivion-Membran von Solvay statt (Abb. 11:). Diese Membranen unterscheiden sich im Ionomertyp (Short oder Long Side Chain, SSC/LSC), Äquivalenzgewicht (EW), der Verwendung einer chemischen oder mechanischen Stabilisierung sowie in der Stärke bzw. des Flächengewichts.

Membran-bezeichnung	Hersteller	SSC / LSC	EW [g/mol]	Stabilisierung		Stärke [µM]
				Chem.	Mech.	
FS-715-RFS	FUMATECH	SSC	~700	X	X	15
FS-720	FUMATECH	SSC	~700			20
FS-930-RFS	FUMATECH	SSC	~900	X	X	30
FS-930	FUMATECH	SSC	~900			30
F-930-RFD	FUMATECH	LSC	~900		X	30
F-1030-RFS	FUMATECH	LSC	~1000	X	X	30
F-1025	FUMATECH	LSC	~1000			25
Nafion-XL	DuPont	LSC	~1100	X	X	30
Aquivion E87-05S	Solvay	SSC	~900	X		50

Abb. 11: Membrantypen der ersten Fenton-Testphase

Zwar ist bei diesen sehr verschiedenartigen Membranen ein Vergleich der chemischen Stabilität untereinander nicht aussagekräftig, dafür fußt die Einordnung der Fenton-Reaktivität verschiedener Metallionen auf einer breiteren Datenbasis. Darüber hinaus diente diese Bandbreite der Evaluation der Fenton-Testaufbauten und der nachfolgenden Analyse bei sehr unterschiedlichen Membrantypen.

Die Fenton-Tests der ersten Testphase wurden mit Eisen (Fe), Chrom (Cr), Kupfer (Cu) und Aluminium (Al) durchgeführt. Fe sowie Cr kam ein besonderes Augenmerk zugute, da sie Grundstoffe des Edelstahls für Bipolarplatten und weiterer Komponenten im Brennstoffzellensystem sind. Al ist aufgrund der hervorragenden Formbarkeit und dem geringen spezifischen Gewicht ebenfalls ein interessanter Kandidat für Bipolarplatten, findet allerdings aufgrund verschiedenartiger Probleme bisher kaum Anwendung. Cu ist nach Fe bekanntermaßen ein weiteres, stark Fenton-reaktives Metall und wurde ebenfalls für diese Fenton-Tests ausgewählt.

Jede Fenton-Testreihe je Membrantyp wurde bei verschiedenen Metallkonzentrationen von jeweils 4, 8, 10, 20 und 30 mg/l durchgeführt, um Szenarien verschiedener Kontaminationsgrade in einer Brennstoffzelle zu simulieren. Beispielhaft für alle diese Tests ist die Testreihe von Nafion XL mit Fe, Cu, Cr und Al dargestellt (Abb. 12:).

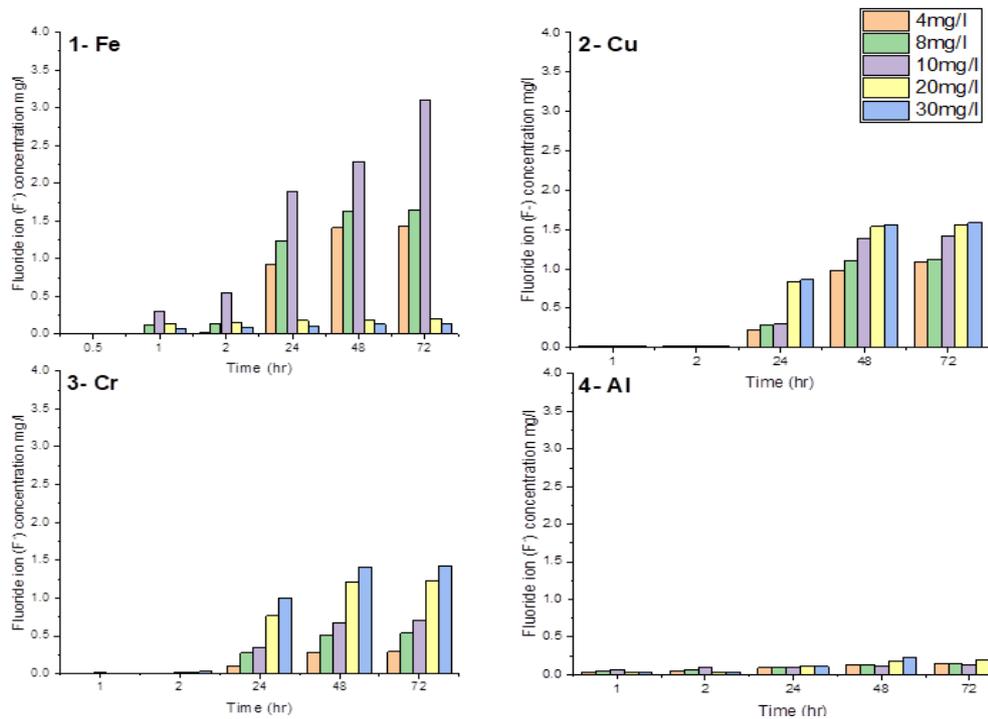


Abb. 12: Fluoridemission einer Nafion XL Membran in Fenton-Lösungen mit Fe, Cu, Cr und Al in verschiedenen Konzentrationen

Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen absoluten Fluoridkonzentrationen bei verschiedenen Metallen gemäß einer Abstufung von $Fe > Cu > Cr > Al$. Eisen wirkt demnach am stärksten Fenton-reaktiv, Aluminium am schwächsten. Darüber hinaus ist eine Trendwende in der Fluoridkonzentration mit steigender Eisenkonzentration zu erkennen. Bei geringen Konzentrationen nimmt die Fluoridkonzentration mit steigender Fe-Konzentration zu, wogegen hohe Fe-Konzentrationen $> 10 \text{ mg/l}$ wiederum geringere Fluoridkonzentrationen auslösten. Dies ist auf die stark exotherme Reaktion mit zunehmendem Fe-Gehalt in der Fenton-Lösung zurückzuführen. Je höher der Fe-Gehalt, desto exothermer reagiert die Fenton-Lösung und desto mehr H_2O_2 wird zersetzt, wobei die Radikale untereinander abreagieren und nicht die Membran attackieren.

In der Literatur werden Fenton-Tests oftmals mit 20 mg/l in einer Fenton-Lösung durchgeführt, daher wird im Folgenden ein Vergleich der Fluoridkonzentrationen verschiedener Membrantypen bei ebendieser Konzentration dargestellt (Abb. 13:). Nicht dargestellt sind die Ergebnisse der Membrantypen FS-930-RFD, F-1025 und Aquivion E87-055.

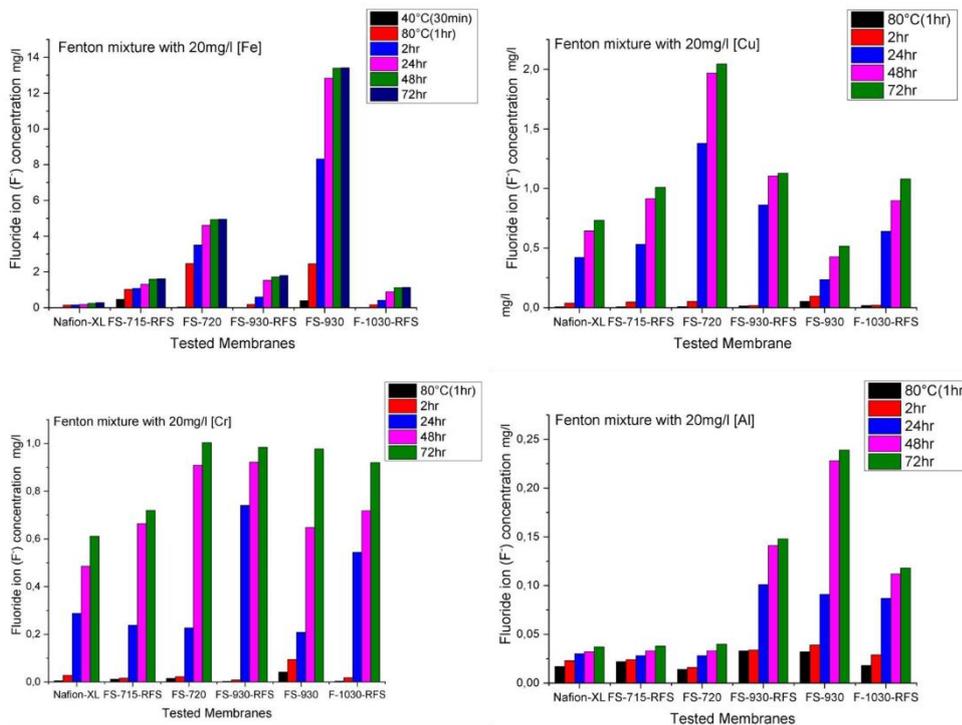


Abb. 13: Fluoridkonzentration im Fenton-Test mit je 20 mg/l Fe, Cr, Cu, Al für verschiedene Membrantypen

Insgesamt ist ersichtlich, dass die verschiedenen Membrantypen sehr unterschiedlich stark im Fenton-Test degradieren, wobei generell folgende Trends hervortreten:

- Die Abstufung der katalytischen Aktivität der Metalle $Fe \gg Cu > Cr > Al$ trifft für die meisten Membrantypen zu. In wenigen Fällen wie (z.B für FS-930) scheinen die Reaktivitäten von Cu und Cr gleichauf oder umgekehrt zu liegen.
- Mit fortschreitender Versuchszeit (1 bis 72 h) steigt die Fluoridkonzentration an. Für Fe sind jedoch Plateaus in der Fluoridkonzentration bei 48 und 72 h erkennbar, was auf fast vollständig abreagiertes Wasserstoffperoxid mit fortschreitender Versuchszeit zurückzuführen ist.
- Membranen mit chemischer Verstärkung (FUMATECH-Membranen mit Endung -RFS sowie Nafion XL) zeigen vorwiegend geringere Fluoridkonzentrationen als chemisch unstabilierte Membranen. Allerdings ist für keine der Membranen die Art sowie Beladung der chemischen Verstärkung bekannt, sodass ein quantitativer Vergleich nicht möglich ist.

So liegt z.B. die Fluoridkonzentration der Vergleichsmembran Nafion XL bei rund 20% der Fluoridkonzentration für FS-715-RFS, wenn Fe in der Fenton-Lösung ist, allerdings unterscheiden sich diese beiden Membranen im Ionentyp (LSC vs. SSC), der Membrandicke und vermutlich der Beladung mit chemischer Stabilisierung.

2.1.5.1.2 Zweite Fenton-Testphase

Aus dieser Fenton-Versuchsreihe entstanden letztlich weitere, grundlegende Fragestellungen, die in einer zweiten Fenton-Versuchsreihe mit speziell hergestellten

Membranen (Versuchsmaterial, VM-FS-730 und VM-FS-930¹) untersucht werden sollten. Hierfür stellte FUMATECH BWT dem Fraunhofer ISE 22 Membranen zur Verfügung, die sich in Äquivalenzgewicht, Beladung mit Metallkontaminationen und Radikallöschern gemäß Abb. 14: und Abb. 15: unterschieden. Grundsätzlich fiel die Wahl auf zwei SSC PFSA-Ionomertypen, da diese Ionomere vorwiegend in automotiven Anwendungen Verwendung finden. Darüber hinaus stellte sich die Frage, ob Kontaminationen (Fe, Cu, Cr), die durch den Herstellprozess in Membrane gelangen, ebenso schädigend wie Kontaminationen in einer Fenton-Lösung außerhalb der Membran wirken. Außerdem sollte der Einfluss verschiedener Beladungen an Cerdioxid (CeO_2), einem Radikallöcher, auf die chemische Stabilität beider Ionomertypen untersucht werden.

Membranbezeichnung	Fe/Cu/Cr-Kontamination [ppm]	SSC / LSC	EW [g/mol]	Stärke [μm]
FS-730	0 / 10 / 30	SSC	720	30
FS-930	0 / 10 / 30	SSC	870	30

Abb. 14: Versuchsmaterial: Membrantypen mit Metallkontaminationen in der Membran

Die Konzentrationen sind in parts per million (ppm) angegeben, welches sich auf Gewichtsanteile Kontamination per Gewichtsanteile Membran bezieht.

Membranbezeichnung	CeO_2 -Konzentration [%]	SSC / LSC	EW [g/mol]	Stärke [μm]
FS-730	0 / 0,5 / 1 / 2 / 3,5	SSC	720	30
FS-930	0 / 0,5 / 1 / 2 / 3,5	SSC	870	30

Abb. 15: Versuchsmaterial: Membrantypen mit Ceriumdioxidbeladungen in der Membran

Laut einer ersten Hochrechnung waren 108 Fenton-Tests notwendig, um diese Materialvariationen inklusive Wiederholungen gemäß den Fenton-Testvariationen in Abb. 16: zu untersuchen.

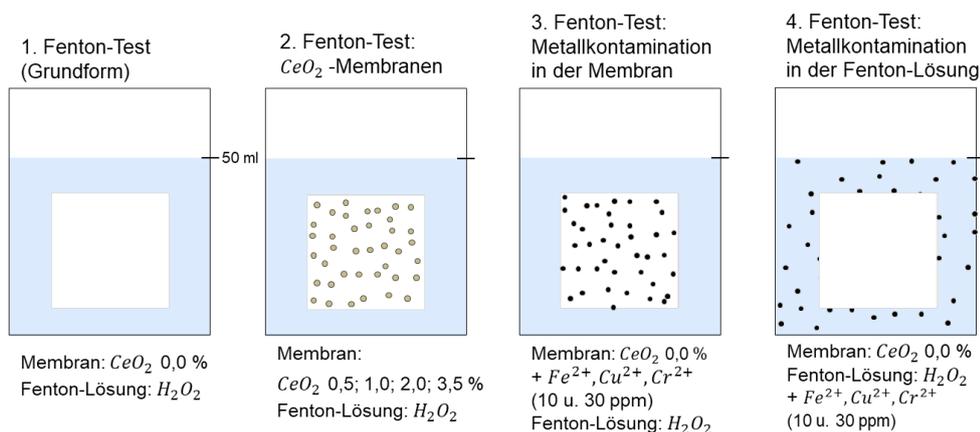


Abb. 16: Schematische Darstellung der Fenton-Testreihe mit verschiedenen Kombinationen von Cerdioxid- und Kontaminationskonzentrationen in Membran und Fenton-Lösung

Fenton-Tests gemäß Variante 1 (Grundform) dienen der Ermittlung der Basislinie, d.h. der Fluoridkonzentration in einer Fenton-Lösung ohne Metallkontamination oder CeO_2 . Diese Basislinie dient dem Vergleich aller weiteren Fenton-Tests mit

¹ Hinweise, von jetzt ab werden die Membranen zur besseren Lesbarkeit mit FS-730 und FS-790 bezeichnet.

Metallkontaminationen innerhalb oder außerhalb der Membran, sowie mit CeO_2 -Konzentrationsvariationen.

Liegen Metallkontaminationen in der Fenton-Lösung außerhalb der Membranproben vor, so ist dies deutlich in der Entwicklung der Fluoridkonzentrationen für beide Membrantypen sichtbar (Abb. 17:).

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse

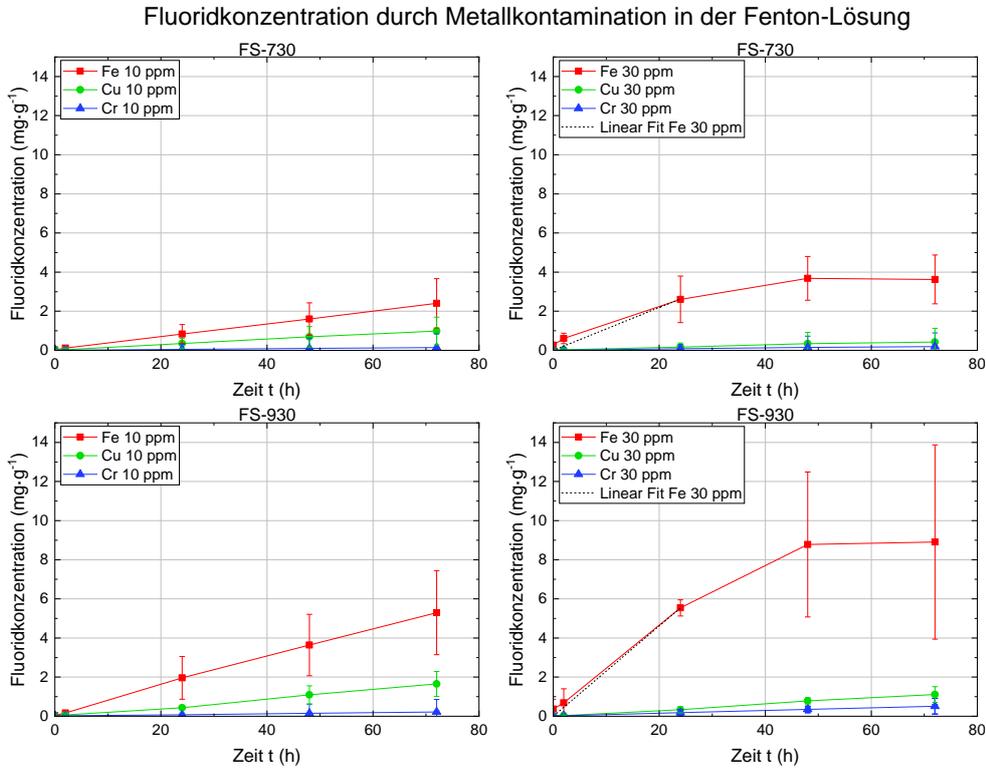


Abb. 17: Fluoridkonzentration der Membranen mit 10 und 30 ppm Fe, Cu oder Cr in der Fenton-Lösung im Vergleich zur Basislinie (CeO_2 0,0 %). Dargestellt sind die Membranen FS-730 und FS-930

Gut zu erkennen sind die verhältnismäßig hohen Fluoridkonzentrationen, wenn Fe in der Fenton-Lösung enthalten ist. Darüber hinaus liegen die Fluoridkonzentrationen für FS-930 Membranen etwas über den Werten der FS-730 Membranen, was sich ebenso in der ermittelten Fluorid-Emissions-Rate (FER) widerspiegelt (Abb. 18:). Diese FER entspricht der Steigung der Fluoridkonzentration über die Versuchszeit. Für Fe-Konzentrationen von 30 ppm wurde jedoch nur die Versuchszeit bis 24 h in Betracht gezogen, um das Plateau der Fluoridkonzentrationen nicht mit einzubeziehen.

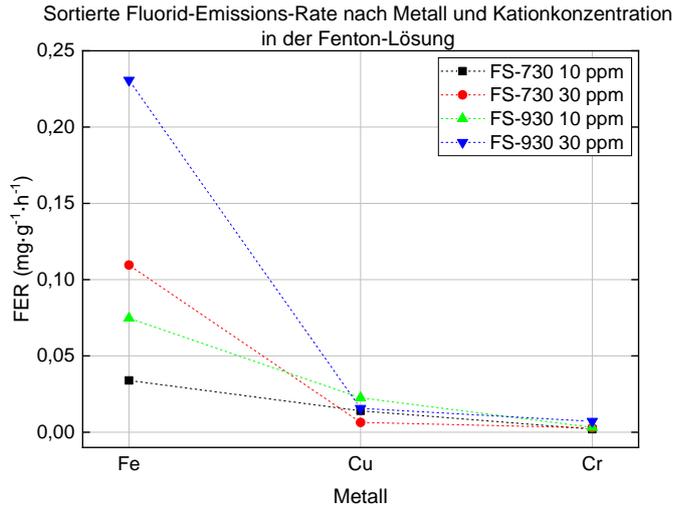


Abb. 18: FER der Membranen mit 10 und 30 ppm Fe, Cu oder Cr in der Fenton-Lösung im Vergleich zur Basislinie (CeO_2 0,0 %). Dargestellt sind die Membranen FS-730 und FS-930

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

Sobald Metallkontaminationen innerhalb der Membranen vorlagen und die Fenton-Lösung nur noch Wasserstoffperoxid und Wasser enthielt, wurden um 1-2 Größenordnungen geringere Fluoridkonzentrationen gemessen (Abb. 19):.

Fluoridkonzentration durch Metallkontamination in der Membran

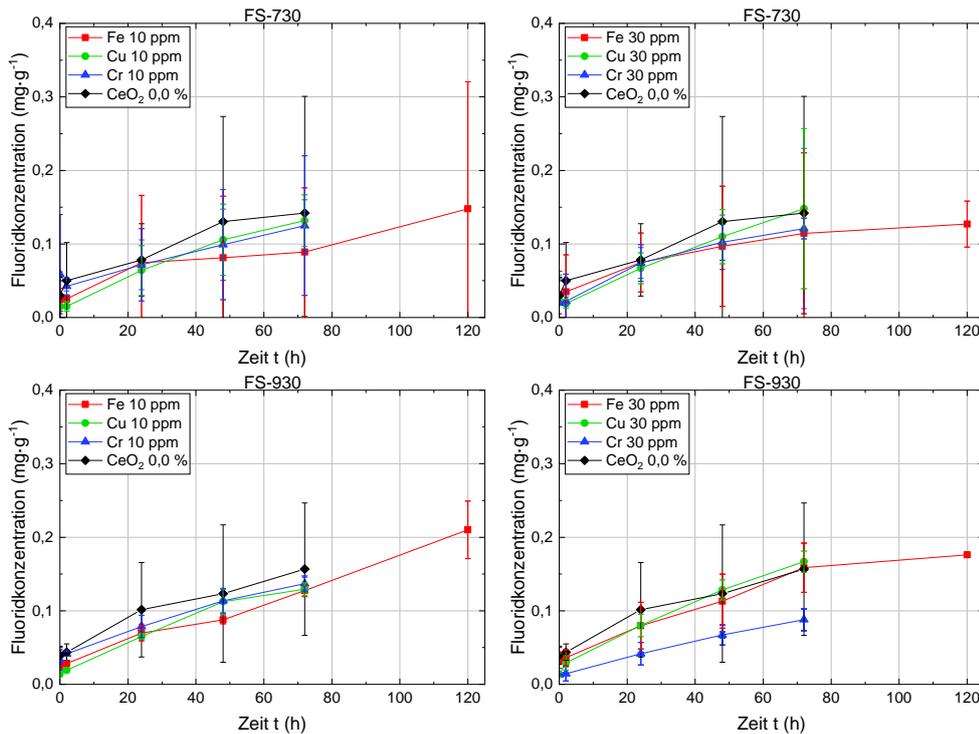


Abb. 19: Fluoridkonzentration der metallkontaminierten Membranen im Vergleich zur Basislinie (CeO_2 0,0 %). Dargestellt sind die Membranen FS-730 und FS-930 mit den Metallen Fe, Cu und Cr in den Konzentrationen 10 und 30 ppm

Während sich die Fluoridkonzentrationen zwischen verschiedenen Kontaminationen (Fe, Cu, Cr) und der unkontaminierten Proben (CeO_2 , 0,0%) kaum unterscheiden, ist die Standardabweichung aller Messungen auffallend groß. Dieser Umstand ist auf die verhältnismäßig äußerst geringen Fluoridkonzentrationen und die Messgenauigkeit der Ionenselektiven Elektrode (ISE) zurückzuführen. Aus der Steigung der Fluoridkonzentrationen über die Versuchszeit lässt sich wieder die FER ermitteln (Abb. 20):.

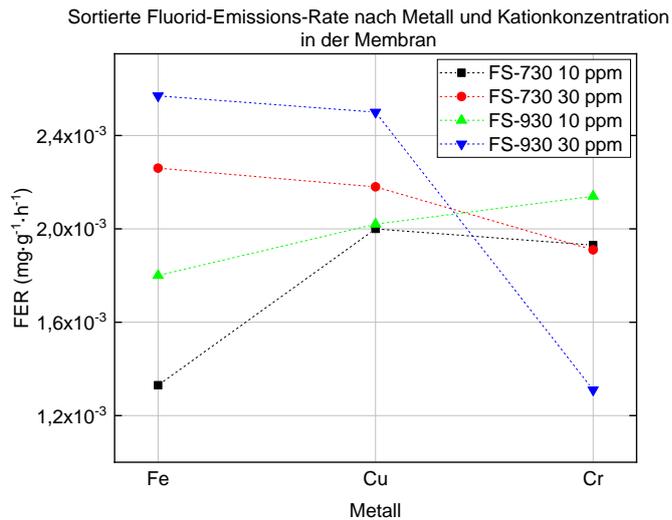


Abb. 20: FER der metallkontaminierten Membranen im Vergleich zur Basislinie (CeO₂ 0,0 %). Dargestellt sind die Membranen FS-730 und FS-930 mit den Metallen Fe, Cu und Cr in den Konzentrationen 10 und 30 ppm

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

Aus diesen Ergebnissen ist kein signifikanter Unterschied in den Fluoridkonzentrationen bzw. der FER zur Basislinie ersichtlich, obwohl sich Fe, Cu oder Cr in den Membranen befanden. Auf den ersten Blick scheint die FER der Membrane in Anwesenheit von Fe unterschiedlich, allerdings liegt dies ebenfalls an den geringen Fluoridkonzentrationen sowie der Messgenauigkeit der ISE.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass metallische Kontaminationen in der Fenton-Lösung ein signifikant höheres Schädigungspotential als Kontaminationen in vergleichbarer Konzentration innerhalb der Membranen entfalten. Ursächlich hierfür könnte der Zustand oder die Erreichbarkeit der Metallionen sein. So können Metallverunreinigungen in den Membranen u.U. in Form des ursprünglich eingesetzten Salzes oder anderweitig gebundener Form vorliegen. Liegt das Metall nicht in kationischer Form vor, nimmt es nicht oder nur bedingt an der Fenton-Reaktion teil und ist somit letztlich deaktiviert. In Fenton-Tests scheinen also solche Metallkontaminationen in einer Membran inaktiv zu sein, was sich allerdings in einem Brennstoffzellenbetrieb über viele hundert oder tausend Stunden jedoch anders verhalten kann. Darüber hinaus könnte die Reaktion von Wasserstoffperoxid auf aktiven Metallionen erschwert stattfinden, da H₂O₂ zuerst durch das Ionomer diffundieren müsste.

Eine weitere Fenton-Testreihe umfasste die Alterung von Membranen mit verschiedenen CeO₂-Konzentrationen. CeO₂ bildet in Lösung Ce-Kationen, welche mit Radikalen reagieren und diese somit löschen. Ebenso wie zuvor galt es eine Basislinie aller Membranen mit unterschiedlichen CeO₂-Konzentrationen in Fenton-Lösungen exklusive metallischer Ionen aufzunehmen (Abb. 21:).

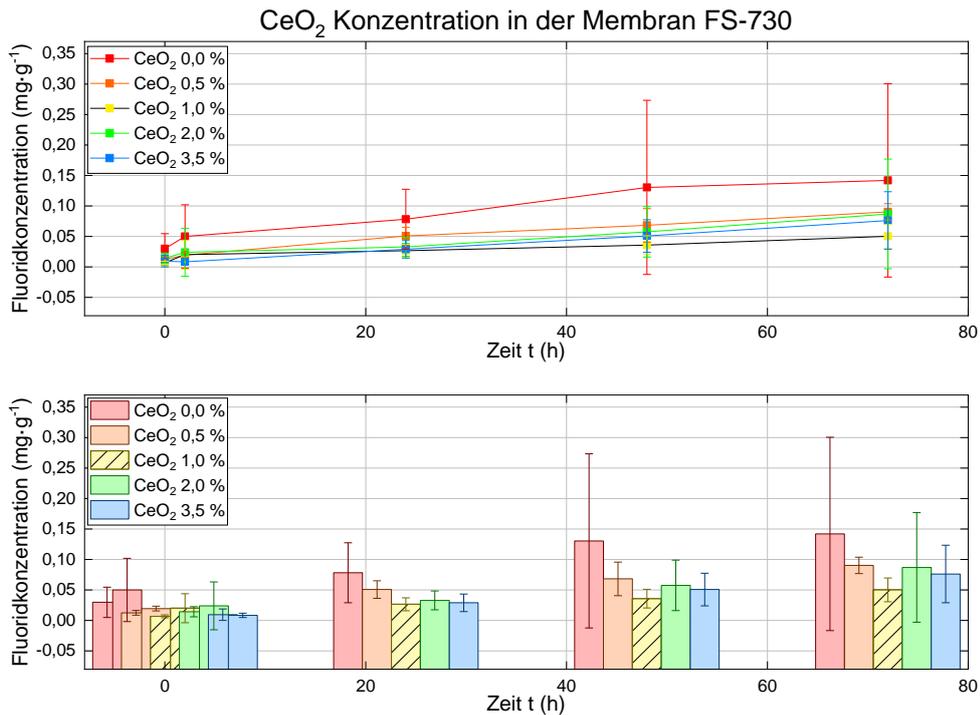


Abb. 21: Fluoridkonzentration in der Fenton-Lösung exklusive metallischer Verunreinigungen bei verschiedenen CeO₂-Konzentrationen in der Membran FS-730

Wie schon zuvor sind die absoluten Fluoridkonzentrationen verhältnismäßig gering und rangieren im Bereich der Messgenauigkeit der ISE. Die FER dieser Basislinien ist in Abb. 22: abgebildet.

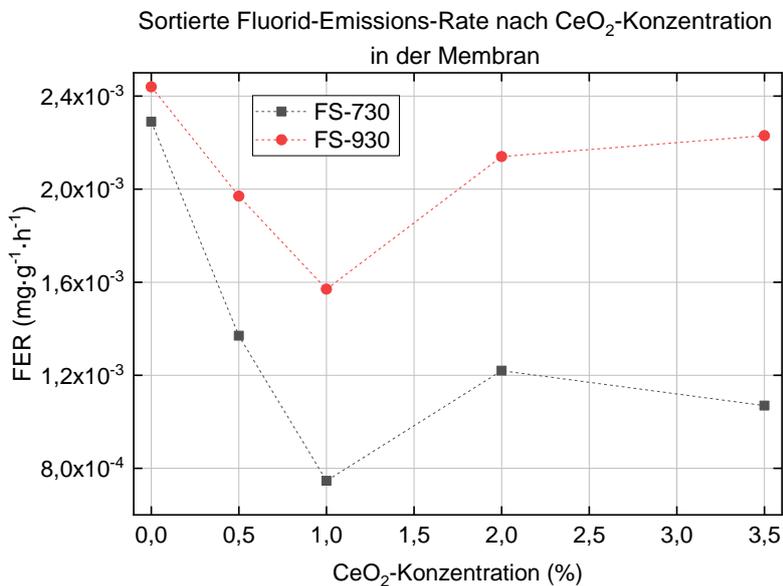


Abb. 22: FER der CeO₂-Membranen in Fenton-Lösung exklusive metallischer Verunreinigungen. Die FER ist in Abhängigkeit von der CeO₂-Konzentration für die Membrantypen FS-730 und FS-930 dargestellt

Die FER nimmt mit zunehmender CeO₂-Konzentration von 0 bis 1 % ab und nimmt darüber wieder zu. Allerdings sind ebenfalls wie zuvor die Magnituden der FER verhältnismäßig gering, sodass dies wieder auf Schwankungen im Bereich der Genauigkeit der ISE zurückzuführen ist. Dies verhält sich anders, sobald metallische Verunreinigungen von 10 bzw. 30 ppm Fe in der Fenton-Lösung enthalten sind (Abb. 23:).

Fluoridkonzentration in CeO₂-Membranen durch Eisen (10 u.30 ppm) in der Fenton-Lösung

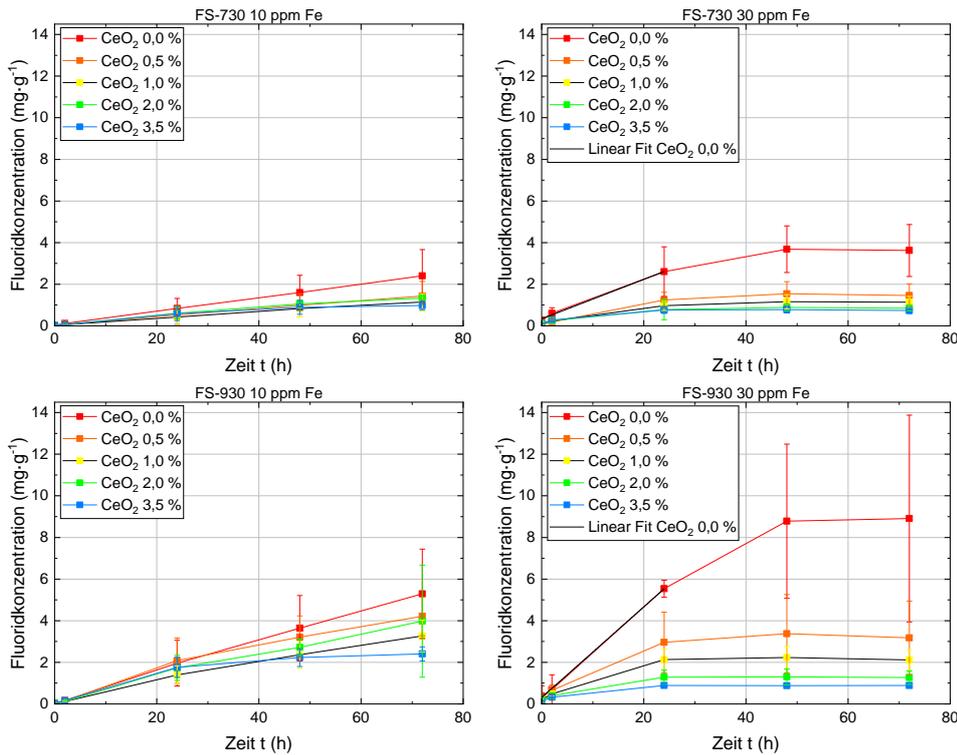


Abb. 23: Fluoridkonzentration durch Eisenkontamination bei verschiedenen CeO₂-Konzentrationen in der Membran. Die Fluoridkonzentration ist in Abhängigkeit von der Zeit für FS-730 und FS-930 dargestellt

Generell treten wieder vergleichsweise hohe Fluoridkonzentrationen bei Fe-Konzentration von 30 ppm sowie bei Membranen des Ionomertyps FS-930 auf. Dies lässt sich auch in den daraus ermittelten FER erkennen (Abb. 24:).

Fluorid-Emissions-Rate der CeO₂-Membranen mit Eisenkontamination von 10 und 30 ppm in der Fenton-Lösung

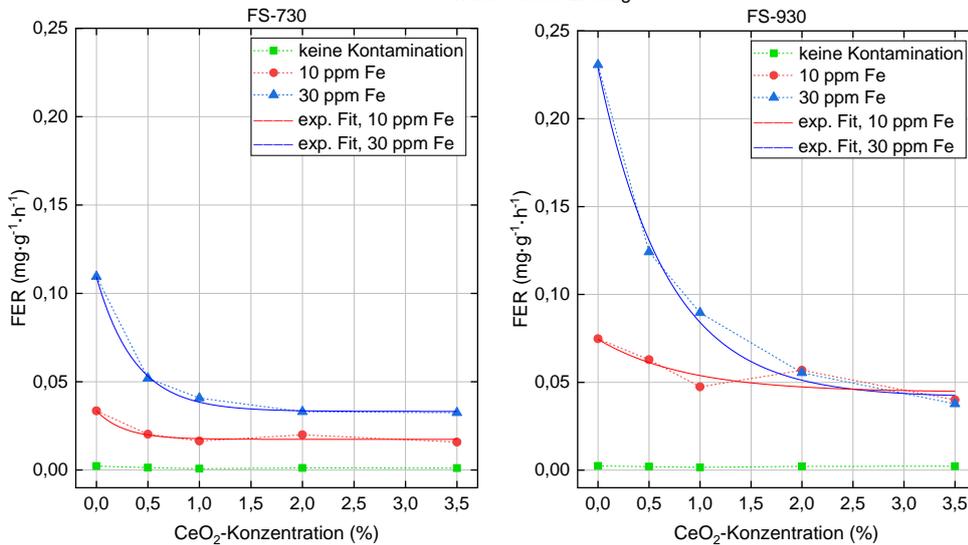


Abb. 24: FER durch Eisenkontamination bei verschiedenen CeO₂-Konzentrationen in der Membran. Die FER ist in Abhängigkeit von der CeO₂-Konzentration für die Membrantypen FS-730 und FS-930 dargestellt

Für beide Membrantypen FS-730 wie auch FS-930 nimmt die FER mit höherer CeO₂-Konzentration exponentiell ab, d.h. die größte Abnahme ist von 0 auf 0,5% CeO₂-Konzentration erkennbar. Interessanterweise scheint die FER der FS-730 Membranen bei Anstieg der CeO₂-Konzentration über 1% kaum oder gar nicht weiter abzunehmen, wogegen die FER der FS-930 Membranen noch weiterhin mit zunehmender CeO₂-Konzentration leicht abnimmt. Zu erkennen ist ebenfalls die verhältnismäßig geringe FER

für beide Membrantypen, wenn keine Fe-Kontamination in der Fenton-Lösung enthalten ist (aus Abb. 22:).

Diese Beobachtungen sind insofern interessant, da Membran- bzw. Ionomermaterialien mit geringerem EW eine höhere Anzahl der protonenleitenden Sulfonsäuregruppen je Gewicht enthalten. Diese Sulfonsäuregruppen sowie Ethergruppen in den Polymerseitenketten, die für die protonische Leitfähigkeit ausschlaggebend sind, gelten als Angriffspunkte für Radikale. Erwartungsgemäß sollten also Ionomere mit geringerem EW (d.h. mehr Sulfonsäuregruppen) chemisch instabiler sein, was sich aus den hier präsentierten Ergebnissen jedoch nicht ableiten lässt. Im Gegenteil, alle Membranproben aus dem Ionomertyp mit höherem EW setzen höhere Fluoridkonzentrationen als ihre Gegenspieler mit geringerem EW in den Fenton-Tests frei. Eine Erklärung könnte sein, dass die höhere Dichte an Sulfonsäuregruppen im Ionomer mit geringerem EW kationische Verunreinigungen effizienter bindet und dadurch für die Fenton-Reaktion deaktiviert. In einer Brennstoffzelle würde sich dieser Umstand in einer verminderten Leitfähigkeit aufgrund blockierter Protonenleitbahnen zeigen, was jedoch als das geringere Übel im Vergleich zu einer degradierten Membran mit sog. Pinholes erscheint. Diese Beobachtung der höheren chemischen Stabilität des Ionomers mit geringerem EW sollte jedoch ebenfalls zukünftig in Brennstoffzellendauertest bestätigt oder widerlegt werden, da im Betrieb einer Zelle viele weitere, wichtige Parameter die chemische Degradation beeinflussen können (wie z. B. die An- oder Abwesenheit von Eduktgasen bzw. Produktwasser oder mechanische Membranbeanspruchung).

Eine weitere Beobachtung ist die exponentielle Abnahme der FER mit Zunahme der CeO_2 -Konzentration bis zu einem Punkt, ab dem eine größere Menge an CeO_2 augenscheinlich keine weitere Reduktion der FER mehr bedeutet. Es scheint also ein Optimum in der Beladung mit Radikallöschern abhängig vom Membrantyp zu geben, wobei zwischen Verringerung der FER oder der protonischen Leitfähigkeit entschieden werden muss.

2.1.5.2 Kontamination durch Korrosion: in-situ Versuche

2.1.5.2.1 Erste In-Situ-Testphase

Bei den in-situ Tests zu Kontamination durch Korrosion lag der Fokus auf Eisen (Fe), da dessen Kationen im ex-situ Fenton-Test die größten Wirkungen entfalteten und ein Vorkommen in Brennstoffzellen am wahrscheinlichsten erschien. Weitere Metallionenarten wurden nicht betrachtet, da in-situ Tests verhältnismäßig zeitaufwendig sind. Das Testprotokoll zielte darauf ab, die Wirkung der Fe-Kontamination auf die Membrandegradation in Brennstoffzellen zu untersuchen. Das Testprotokoll beinhaltete Zellcharakterisierungen zu Beginn (BoT) und zum Ende (EoT) sowie Membranalterungszyklen (sog. Open Circuit Voltage, OCV-Holds, Abb. 25:).

Schritt	Erläuterung
Kontamination während Elektrodenherstellung	
Break-In, Zellkonditionierung	
BoT Charakterisierung	UI-Kennlinie, Zyklovoltammetrie (CV), Linear Sweep Voltammetry (LSV)
Kontamination durch Flutung	Shut-Down und Flutung mit Kationenlösung Start-Up
Beschleunigte Membrandegradation	5/10x OCV-Hold über 24 h in H ₂ /Luft T = 90°C, RH = 30% LSV-Sweeps und HFR-Messungen alle 24 Std.
EoT Charakterisierung	

Abb. 25: Testprotokoll zur Untersuchung der Wirkung von Fe-Kontamination hinsichtlich des Einflusses auf Membrandegradation in Brennstoffzellen

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

Ein Versuch mit einer Membran-Probe dauerte jeweils bis zu 11 Tage, wobei der OCV-Hold den Großteil der Zeit in Anspruch nahm. Während des OCV-Holds wird die Zelle stromlos mit Wasserstoff (H₂) und Luft-Sauerstoff versorgt. Die Gase diffundieren durch die Membran und reagieren auf der jeweils gegenüberliegenden Elektrode u.U. zu Wasserstoffperoxid, welches wiederum zu Radikalen zersetzt werden kann. Diese Radikale greifen die Membran dann chemisch an. Je mehr Radikale entstehen, desto schneller degradiert und dünnt die Membran aus, und desto mehr Gase diffundieren durch sie. Diese Radikalbildung geschieht insbesondere in Anwesenheit der Fe-Kationen. Die Offenklemspannung (OCV) fällt dabei durch Bildung von Mischpotentialen an den Elektroden mit zunehmender Degradation ab. Darüber hinaus wird der Membranwiderstand (High-Frequency-Resistance, HFR) durch Kationenkontamination sowie Membrandickenreduktion beeinflusst, wobei Letzteres dominiert und folglich der HFR abfällt (Abb. 26:).

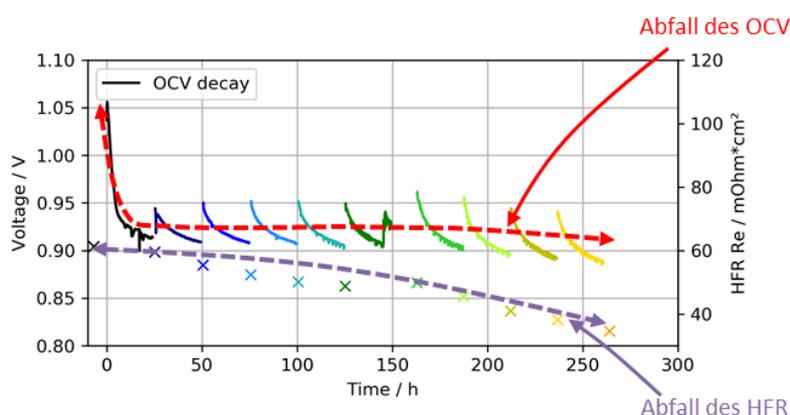
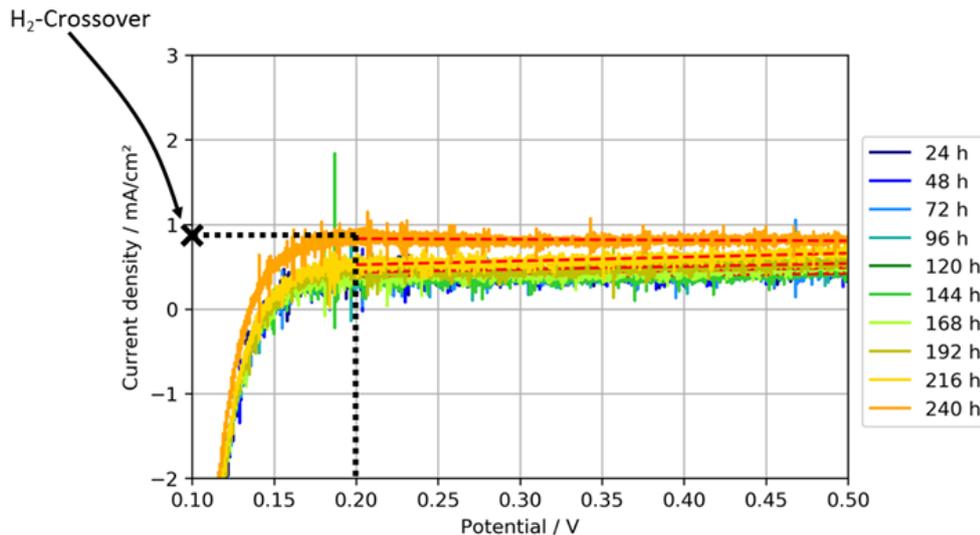


Abb. 26: Spannungsverlauf und Veränderung des HFR einer MEA, die mittels Kationen-Spülung vergiftet wurde

Die Diffusion von gasförmigem Wasserstoff durch die Membran, der sog. H₂-Crossover, wird dabei zu Beginn und danach alle 24 Stunden mittels Linear-Sweep-Voltammetrie gemessen. Abb. 27: stellt beispielhaft eine Reihe solcher LSV-Messungen einer Membranprobe sowie die daraus ermittelte Stromdichte durch H₂-Crossover dar.

Abb. 27: LSV-Messungen und daraus ermittelte Stromdichte durch H₂-crossover



Mit zunehmender Degradation und Ausdünnung der Membran nimmt letztlich die H₂-Crossoverstromdichte zu. Sind nun Fenton-reaktive Kationen vorhanden, wird die Radikalbildung begünstigt und die Ausdünnung der Membran weiterhin beschleunigt. Je nachdem, in welcher Elektrode sich die Kontamination befinden, zeigt sich dies u.U. in einem stärkeren Anstieg der H₂-Crossoverstromdichten. Dieser Anstieg der Crossoverstromdichten ist teilweise ersichtlich in Abb. 28: sowie Abb. 29., welche durch Flutung mit Kationenlösungen kontaminiert wurden.

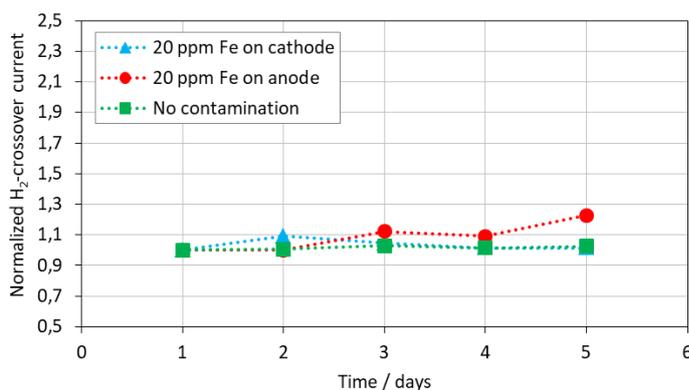


Abb. 28: Entwicklung des H₂-Crossoverstroms einer MEA (mit Gore PEM) bei Zufuhr der Fe-Kationen per Flutung der Zelle. Die Ströme sind auf den ersten Wert normiert

Bei diesem ersten Testlauf schon scheint die Kontamination der Anode mit 20 ppm Fe H₂-Crossover etwas stärker zu beeinflussen als die gleichermaßen kontaminierte Kathode. Dieser Testlauf war jedoch verhältnismäßig kurz, da OCV-Holds zur Membrandegradation normalerweise rund 20 Tage (500 Std. laut DOE) laufen sollten, um aussagekräftige Ergebnisse zur erzielen. Diese äußerst lange Testzeit bedeutet jedoch gleichzeitig, dass mit begrenzter Teststandskapazität relativ wenige Versuche durchgeführt werden können. Ein Kompromiss war daher eine Testlaufzeit von 10 Tagen für alle nachfolgenden OCV-Holds, um mehrere Membran- bzw. Kontaminationsproben zu ermöglichen und dennoch Membrandegradation ausreichend zu ermöglichen. Darüber hinaus wurde bei diesem ersten Testlauf eine Gore Membran verwendet, die chemisch mit Radikallöschern stabilisiert ist. Um auch diesen eigentlich positiven Einfluss zu verhindern, wurden daher für die folgenden Tests eine Aquivion-Membran verwendet, da zu diesem Zeitpunkt die speziellen Membranen von FUMATECH BWT noch nicht verfügbar waren. Diese Aquivion-Membran bestand aus einem SSC-Ionomer ähnlich der Gore Membran, allerdings exklusive mechanischer oder chemischer Stabilisierung.

Auch bei der folgenden Versuchsreihe mit 10 ppm Fe-Kontamination auf Anoden- oder Kathodenseite zeigte sich ein etwas stärkerer Anstieg der H₂-Crossoverstromdichte, wenn die Kontamination auf der Anodenseite vorlag (Abb. 29:).

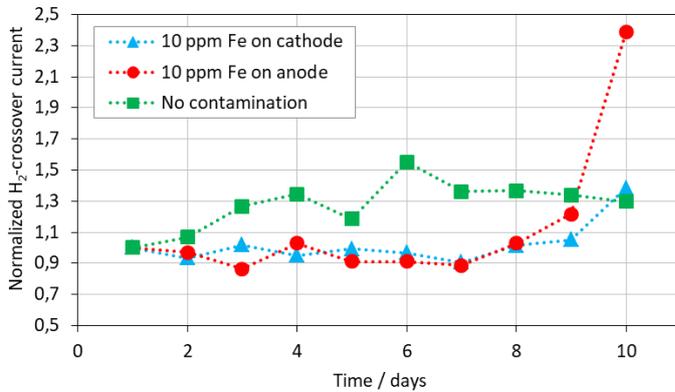


Abb. 29: Entwicklung des H₂-Crossoverstroms einer MEA (mit Aquivion PEM) bei Zufuhr der Fe-Kationen per Flutung der Zelle

Die H₂-Crossoverstromdichten liegen bis Tag 7 ungefähr auf gleichem Niveau und steigen erst in den drei darauffolgenden Tagen weiter an. Dabei steigt die H₂-Crossoverstromdichte stärker an, wenn die Fe-Kontamination auf der Anodenseite ist. Im Vergleich dazu ist die Entwicklung der H₂-Crossoverstromdichte einer Referenzmessung ohne Kontamination eingetragen. Um den Durchsatz zu erhöhen, wurde diese Messung auf einem weiteren Teststand mit gleichartiger Zelle durchgeführt, was sich aufgrund leicht unterschiedlicher Teststandshardware in der durchgängig erhöhten H₂-Crossoverstromdichte zeigt. Dennoch zeigt diese Referenzmessung im Alterungszeitraums von 10 Tagen keinen exponentiellen Anstieg der H₂-Crossoverstromdichte an, was auf ein Pinhole deuten würde.

An diesem Punkt kam jedoch die Frage auf, ob und in welcher Konzentration diese kationischen Verunreinigungen überhaupt bis zur CCM gelangen konnten. Es wurde vermutet, dass bei einer Flutung mit Kationenlösung die Flüssigkeit primär in den Gaskanälen der Bipolarplatten sowie in großen Poren in der GDL vorhanden sein muss. Um die CCM zu erreichen, muss diese Flüssigkeit dann durch die kleineren Poren der hydrophobierten GDL und MPL wandern und somit einen Pfad für die Kationen bereiten. Ausgehend vom ersten Testlauf scheint dies auch der Fall zu sein, jedoch sollte in einem weiteren Testlauf diese Unsicherheit durch eine Kontamination der Elektroden genommen werden. Zuerst musste hierfür der etablierte Elektroden- und CCM-Herstellungprozess angepasst werden, um eine bestimmte Konzentration an Fe-Kontamination in die Elektroden zu integrieren (Abb. 30:).

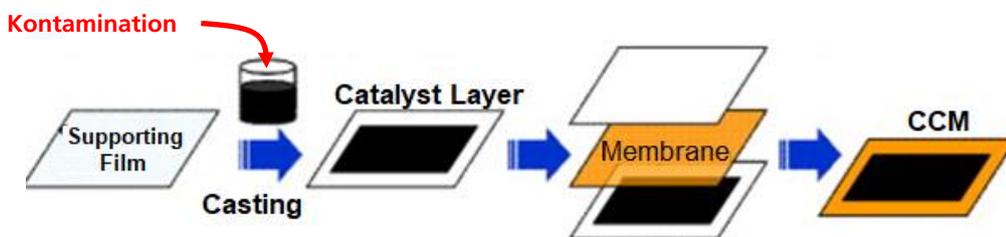


Abb. 30: Prozess zur Herstellung der Elektroden (catalyst layer) und der CCM per Dekalverfahren. Die Fe-Kontamination der Elektrodenpaste beigefügt

Da der Herstellprozess auf kleine Änderung der Pastenzusammensetzung sensibel reagiert, waren mehrere Anläufe bis zur erfolgreichen Herstellung von CCMs notwendig. Eine direkte Zugabe der Fe-Kationenlösung wurde dabei jedoch aufgrund der Befürchtung vermieden, dass die Fe²⁺-Ionen mit dem Lösemittel Ethylenglykol in der Elektrodenpaste reagieren. Daher wurden die Fe²⁺-Ionen zuerst mithilfe von

Wasserstoffperoxid zu Eisenoxiden reagiert und dann der Paste zugegeben. Diese Änderung des Zustands des Eisens gilt als kritisch, da für Fenton-Reaktionen eigentlich Fe-Kationen und kein Eisenoxid notwendig sind. Allerdings waren die Sicherheitsbedenken gravierend, sodass dieser Schritt als notwendig erachtet wurde. Aus der modifizierten Tinte konnten dann Elektroden auf Dekalfolien und anschließend CCMs hergestellt werden, wobei auch diese Schritte Optimierungsarbeit bedurften, bis die Elektroden vollständig auf der Membran haften blieben (Abb. 31:).

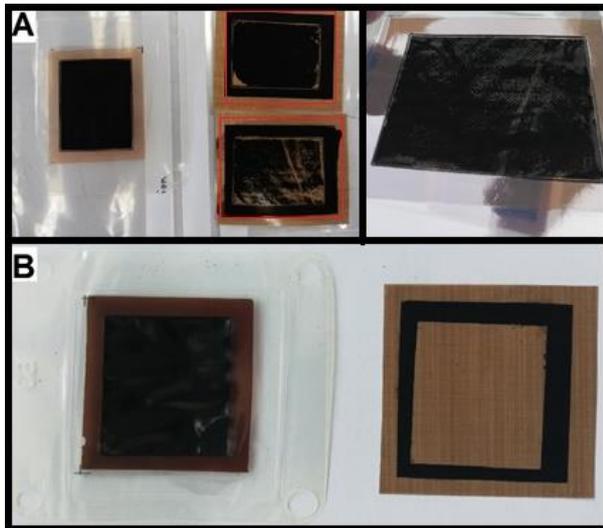


Abb. 31: Dekalfolien mit schlecht (A) und gut (B) transferierten Elektroden und CCM nach Optimierung der Dekaltransferparameter

Die so hergestellten CCMs wurden wieder mit vorigem Testprotokoll inklusive OCV-Holds über 10 Tage gealtert und die Entwicklung der H₂-Crossoverstromdichte aufgenommen (Abb. 32:).

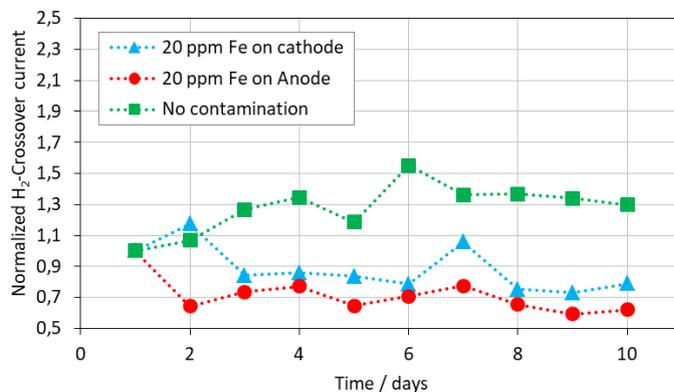


Abb. 32: Entwicklung des H₂-Crossoverstroms einer MEA (mit Aquivion PEM) mit vorkontaminierten Elektroden

Bei diesem Versuchslauf ist trotz der Konzentration von 20 ppm Fe (bzw. Fe-Oxid) in den Elektroden keine erhöhte Degradation innerhalb des beobachteten Zeitraums erkennbar. Die H₂-Crossoverstromdichten beider Tests mit Kontamination auf Anoden- oder Kathodenseite verlaufen auf relativ gleichem Niveau und zeigen keinen exponentiellen Anstieg. Vermutlich nehmen die Fe-Oxide nicht oder kaum an der Zersetzung eventuell entstehenden Wasserstoffperoxids teil, sodass weniger Radikale entstehen. Dies könnte sich im Betrieb einer Brennstoffzelle über mehrere hundert oder tausend Stunden unter variablen Bedingungen jedoch anders verhalten.

2.1.5.2.2 Zweite In-Situ-Testphase

Weiterhin wurde die chemische Stabilität einiger der Membranen aus der 2. Fenton-Testphase in-situ im 4-fach Testzellaufbau, beschrieben unter Kapitel 2.1.2, gealtert. Bei diesen Membranen wurden das Äquivalenzgewicht (EW, 730 g/mol bzw. 930 g/mol), die chemische Verstärkung durch CeO_2 (0 bzw. 2%), sowie die Konzentration an Eisenkontamination (0 und 30 ppm) variiert. Diese sechs Materialien wurden parallel und teilweise zeitlich versetzt gemäß dem Protokoll in Abb. 33: charakterisiert und gealtert. Zusätzlich zur elektrochemischen Charakterisierung der Materialien wurden alle 24 h während der Alterung Produktwasserproben zur Ermittlung der Fluoridkonzentrationen entnommen. Hierzu kam eine neu entwickelte Produktwassersammelanlage zum Einsatz, die es ermöglicht, vollautomatisiert aus bis zu acht Gasströmen (4 Zellen, Anode + Kathode) Produktwasser zu entnehmen.

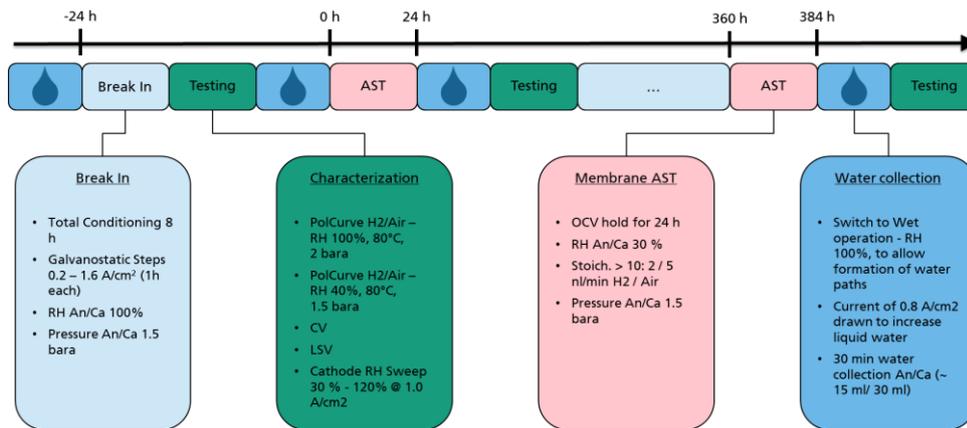


Abb. 33: Testprotokoll zur Untersuchung der chemischen Membranstabilität

Abb. 34: 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 die Membranen ohne Ce kontinuierlich OCV einbüßen bis nach ca. 300 Betriebsstunden ein signifikanter Einbruch zu sehen ist. Die mit Eisen vorkontaminierten Membranen lassen diesen signifikanten Einbruch schon innerhalb der ersten 100 Betriebsstunden erkennen.

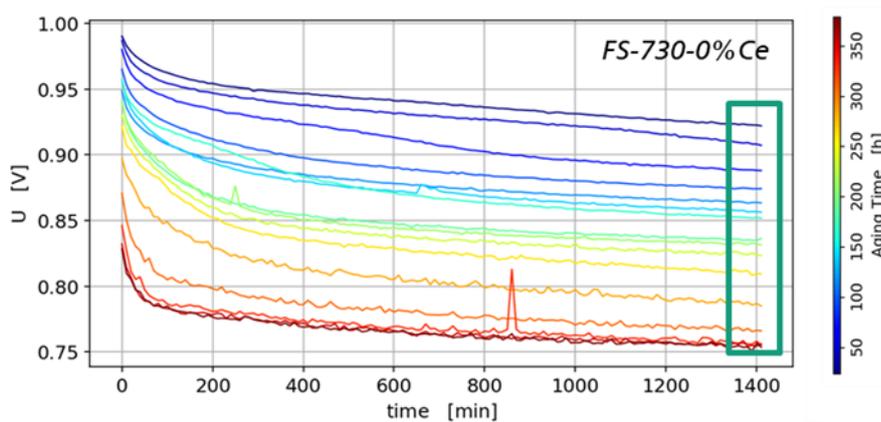
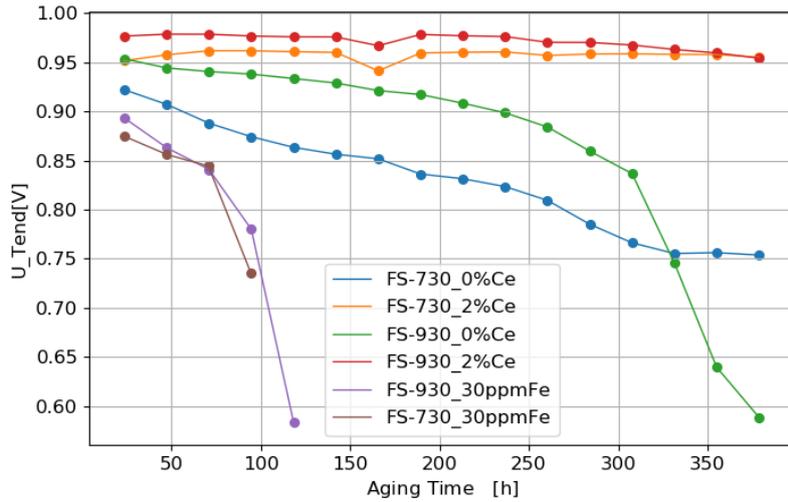


Abb. 34: OCV-Verlauf jeweils über 24h der Membran mit 730 g/mol EW, ohne Ce-Verstärkung (oben), finaler OCV-Wert nach 24 h Alterung – aufgetragen für alle 6 Membrane über den gesamten Alterungszeitraum



Zwischen den einzelnen Alterungsintervallen wurde zusätzlich der H₂ Crossover mittels Linear Sweep Voltammetrie bestimmt. In Abb. 35: sind die LSV-Verläufe beispielhaft anhand je einer Membran mit und ohne CeO₂ über 400 h dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die Membran ohne CeO₂ zuerst einen leichten Crossoveranstieg erleidet, welcher in späteren Alterungsintervallen deutlich größer und zusätzlich noch durch einen abnehmenden Kurzschlusswiderstand überlagert wird.

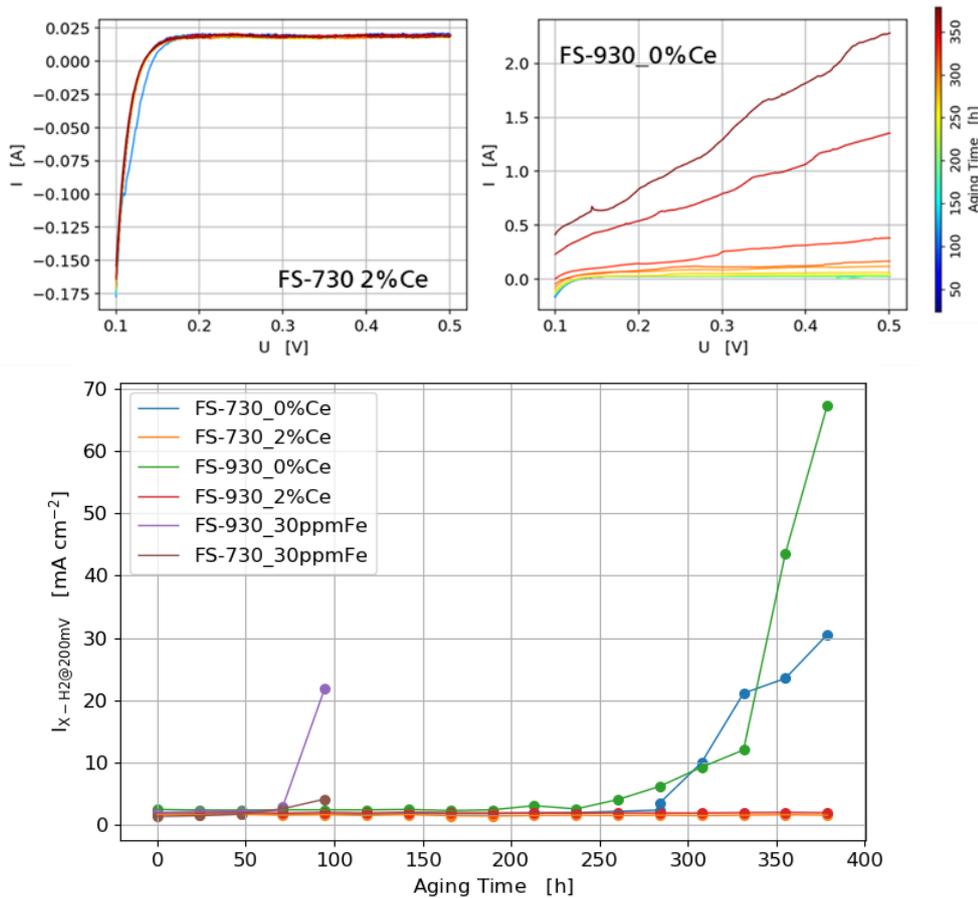


Abb. 35: Darstellung der Linear Sweep Voltammogramme einer verstärkten und unverstärkten Membran, Darstellung der extrahierten Crossover Ströme über den gesamten Alterungszeitraum

In der unteren Darstellung sind die aus der LSV extrahierten Crossover-Werte aller sechs vermessenen Membranen abgebildet. Auch hier zeigt sich - analog zum OCV-Verlust -

ein sehr stabiles Verhalten der Ce-verstärkten Membrane, während die unverstärkten und insbesondere vorkontaminierten Materialien ab ca. 250 bzw. 50 Betriebsstunden immer stärker ansteigende H₂-Crossover vorweisen. Die mit Eisen vorkontaminierten Proben degradierten so rasch, dass LSV-Messungen im Anschluss an die letzte Membranalterung mit diesen Proben nicht mehr möglich waren. Die hier dargestellten finalen Crossover-Werte der vorkontaminierten Membranen erscheinen daher relativ gering im Vergleich zu unkontaminierten Proben.

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. 36: dargestellt.

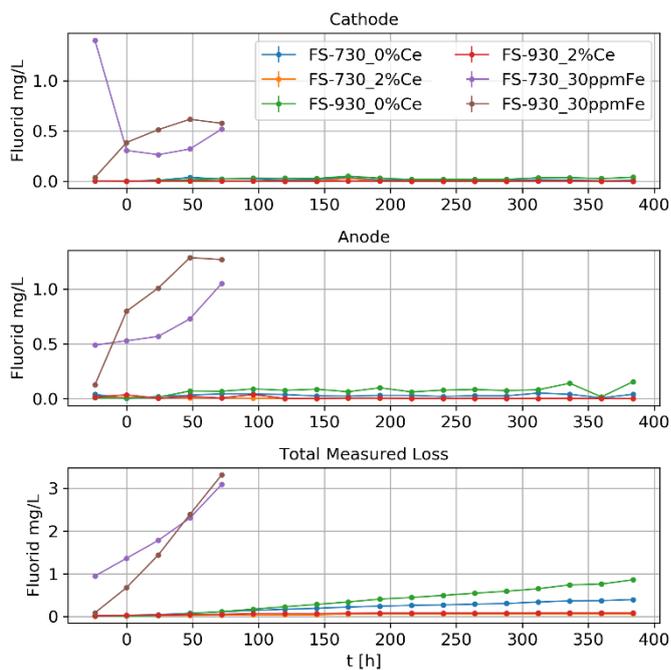


Abb. 36: gemessene Fluorid-Ionen-Konzentrationen im Produktwasser während der Membranalterung

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. Im Vergleich dazu war für die vorkontaminierten Proben eine um 2 Größenordnungen höhere Fluorid-Emission messbar. 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.

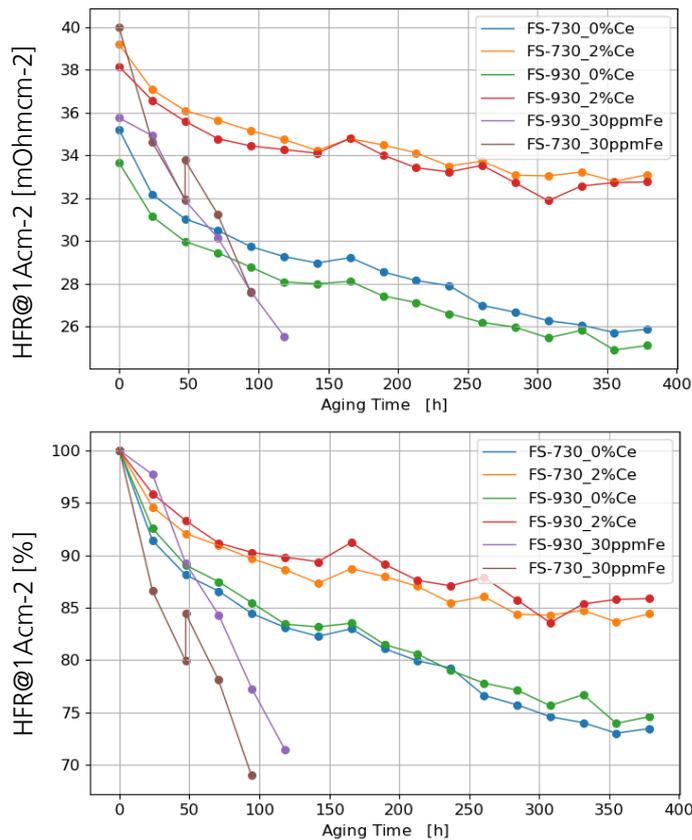


Abb. 37: HFR-Verlauf über die Alterungszeit, absolute (oben) und relative (unten) Werte

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

Die schrittweise Ausdünnung der Membran zeigt sich auch in der Messung des Hochfrequenzwiderstands in den einzelnen Alterungsintervallen, dargestellt in Abb. 37: In den absoluten Werten zeigen sich zunächst höhere initiale HFR Werte für die Membrane mit Ce-Verstärkung sowie Eisenkontamination. Dies begründet sich durch die teilweise Blockade protonischer Pfade in der Membran durch Cerium-Oxide bzw. Eisenionen. Im HFR-Verlauf über die Alterungszeit zeigt sich dann besonders im relativen Vergleich eine deutlich stärkere Abnahme und damit verbundene Ausdünnung der beiden unverstärkten und insbesondere vorkontaminierten Membranen.

Aus den in-situ Versuchen zu Kontamination durch Korrosion lassen sich folgende Schlüsse bzw. Hinweise ziehen:

- Die chemische Form, in der Eisen (und andere Kationen) vorliegen, ist ausschlaggebend für die Wirkung als Katalysator zur Radikalentwicklung: in der vorkontaminierten Katalysatorschicht konnte im Messzeitraum kein Anstieg der H₂-Crossoverstromdichte gemessen werden, während bei einer Kontamination über Flutung der Zelle mit Kationenlösung ein Anstieg gegen Ende des Messzeitraums sichtbar wurde. Lag Eisen-Kontamination in den Membranen vor, so degradierten diese außerordentlich rasch im Vergleich zu unkontaminierten bzw. chemisch verstärkten (mit CeO₂) Membranen. Dies ist ein Unterschied zu den Ergebnissen der Fenton-Tests, in welchen vorkontaminierte Membrane nicht schneller degradierten als unkontaminierte Membrane.
- Der Anstieg der H₂-Crossoverstromdichte fiel stärker aus, sobald die Anodenseite vergiftet wurde. Dies könnte an der für die Bildung von Wasserstoffperoxid günstigeren Spannung auf Anodenseite liegen, welche für die Radikalbildung notwendig ist.
- Aus den Ergebnissen und durch Diskussionen mit fachkundigen Forschern lässt sich schlussfolgern, dass je nach Material bzw. chemischer Verstärkung längere in-situ Tests (500 – 1000 Stunden anstelle der hier durchgeführten 240 bzw. 380 Stunden

je Membranprobe) notwendig sind, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzeugen. Die daraus resultierende signifikante in-situ Messdauer verdeutlicht die Vorteilhaftigkeit beschleunigter ex-situ Alterungsmethoden oder des 4-fach Zellaufbaus vorgestellt in Kapitel 2.1.2.

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse

2.1.5.3 Kontamination im Wasserstoff

Für die Untersuchungen zu Kontaminationen im Wasserstoff war eine Beimischung gasförmiger Schadgase aus Prüfgasflaschen zum Wasserstoff aus der Hausleitung notwendig mithilfe von MFCs. Dieses Mischverfahren ermöglichte eine rasche Anpassung der Schadgaskonzentration, ohne die Prüfgasflasche zu wechseln. Allerdings standen zu Beginn die Überprüfung der Genauigkeit und Dynamik des Mischsystems. Dazu wurde ein Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Spektrometer zur Gasanalyse temporär an den Teststand angeschlossen. Dieses Gasanalysegerät ermöglichte eine kontinuierliche Messung der CO-Konzentration im Wasserstoff (Abb. 38:).

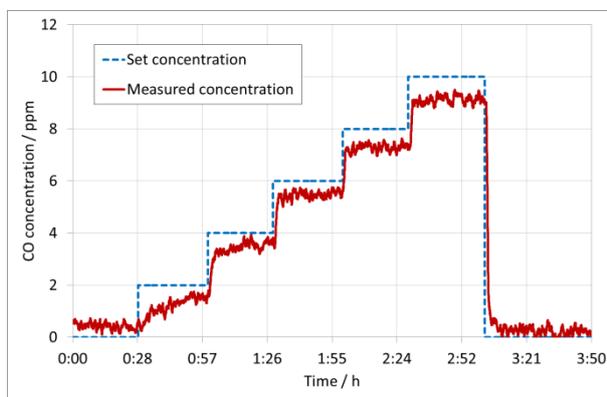


Abb. 38: Abweichung der CO-Konzentration gemessenen mit FTIR-Spektroskopie vom Sollwert.

Die CO-Konzentration wurde für diesen Test stündlich um 2 ppm von 0 bis 10 ppm erhöht. Die Einstellung der CO-Konzentration funktionierte mit einer Abweichung von maximal 10%, wobei die Abweichung bei höheren CO-Konzentrationen etwas zunahm. Signale unterhalb von 1 ppm CO Signalrauschen zu interpretieren, da das FTIR-Spektrometer CO erst ab einer Konzentration von ~1 ppm in der ausgewählten Messgeschwindigkeit detektieren kann. Generell kann eine solche Abweichung in in-situ Brennstoffzellentests durch Anpassung der Durchflüsse ausgeglichen werden. Nach Überprüfung der Mischvorrichtung konnten die in-situ Versuche zu Kontaminationen im Wasserstoff starten. Insgesamt wurden drei verschiedene Schadgase (CO, CO₂ und H₂S) zu je drei Konzentrationen untersucht. Vor und nach (Begin & End of Test, BoT & EoT) jedem galvanostatisch betriebenen Dauertest fand eine vollständige Charakterisierung der Brennstoffzelle statt (Abb. 39:).

Schritt	Erläuterung
Break-In, Zellkonditionierung	
BoT Charakterisierung	UI-Kennlinie, Zyklovoltammetrie (CV) auf Anoden/Kathodenseite, Linear Sweep Voltammetry (LSV)
Kontamination mit Schadgas	Galvanostatischer Betrieb bei 1 A/cm ² für (mind.) 100 Std. 3 Schadgaskonzentrationen T = 80°C, RH = 75/95% an/ca
EoT Charakterisierung	

Abb. 39: Testprotokoll zur Untersuchung der Wirkung von Schadgasen auf die Leistung der Brennstoffzelle

3x für CO,
CO₂, H₂S

Diese Versuche fanden mit drei verschiedenen CCMs statt, deren Anodenelektrode sich in der Beladung mit Pt/C-Katalysator unterschied. Diese Beladungen variierten von 50, 25 zu 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ entsprechend dem aktuellen Stand der Technik automotiver CCMs, sowie den anvisierten, reduzierten Beladungen für zukünftige CCM-Designs nach DOE Vorgaben.

Zu Beginn jeder Kontaminationsuntersuchung stand eine Charakterisierung in reinem Wasserstoff, um die Leistung der CCM-Typen zu vergleichen. Anhand der Polarisationskennlinien in Abb. 40: ist ersichtlich, dass die Leistungen sich trotz unterschiedlicher Anodenbeladungen kaum unterscheiden.

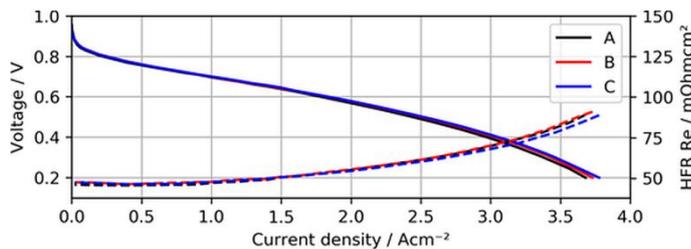


Abb. 40: Polarisationskennlinien und HFR der drei CCM-Typen (A: 50, B: 25, C: 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) vor den Kontaminationstests.

Selbst bei äußerst geringen Beladungen von 25 und 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ scheinen ausreichend aktive Pt-Oberflächen in der Anodenelektrode vorhanden, um die Wasserstoffoxidationsreaktionen auch bei hohen Stromdichten zu gewährleisten. Die Beladung der Anodenelektrode ist demnach kein limitierender Faktor. Jedoch ist nicht nur die Leistung zu Beginn wichtig, sondern auch der Leistungsabfall über eine längere Testdauer, wenn reine Reaktionsgase der Zelle zugeführt werden. Um den Leistungsabfall zu ermitteln, wurden die Brennstoffzellen daher in Dauertests von über 100 Stunden kontinuierlich bei 1 A/cm^2 betrieben und der Spannungsabfall aufgezeichnet (Abb. 41:).

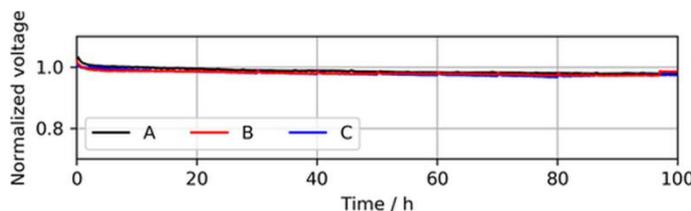


Abb. 41: Spannungsverlauf der drei CCM-Typen (A: 50, B: 25, C: 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) bei 1 A/cm^2 über eine Versuchszeit von 100 h vor den Kontaminationstests.

Ebenfalls hier ist ersichtlich, dass die jeweils zum Start der Messung normierte Leistung bei allen verschiedenen CCM-Typen gleichermaßen zu geringen Raten von $\sim 0,03\%/h$ abfällt. Dieser sehr geringe Leistungsabfall ist auf reversible Degradationsmechanismen zurückzuführen, wie z. B. die Umordnung protonenleitfähiger Gruppen des Elektrolyten in den Katalysatorschichten. Die geringeren Beladungen von 25 und 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ jedoch scheinen wiederum keinen limitierenden Einfluss auf die Leistung auch bei längerer Testdauer aufzuweisen.

Sind nun unerwünschte Verunreinigungen im Wasserstoff enthalten, kann die Anodenelektrode unter Umständen nicht mehr ausreichend Wasserstoff oxidieren und somit die Brennstoffzellenleistung limitieren. Daher sind einige der kritischen Schadgase nach der Wasserstoffqualitätsnorm ISO 14687 nur zu relativ niedrigen Konzentrationen im Wasserstoff erlaubt. Ein erhebliches Vergiftungspotential entfaltet das Katalysatorgift CO, welches reversibel auf Platin adsorbiert und dadurch um aktive Oberflächen mit dem Wasserstoff konkurriert. Schon bei einer geringen Konzentration von 0,1 ppm konnte ein Verlust der Zellspannung von rund 5% bzw. 30% und gar 40% für Anodenelektroden mit 50, 25 und 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ gemessen werden (Abb. 42:).

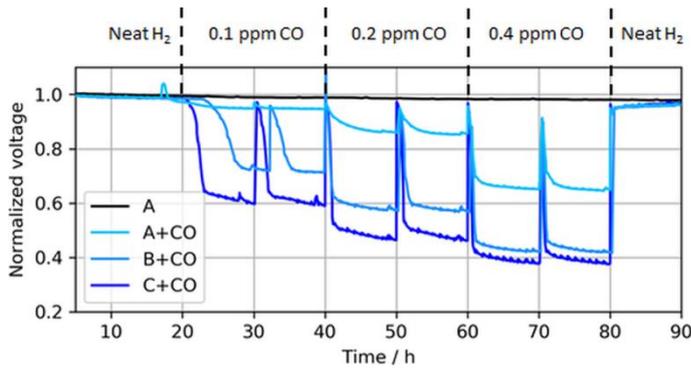


Abb. 42: Spannungverlauf der drei CCM-Typen (A: 50, B: 25, C: 15 µg/cm²) bei 1 A/cm² mit 3 verschiedenen CO-Konzentrationen im Wasserstoff.

Mit zunehmender CO-Konzentration fällt dieser Spannungsverlust umso dramatischer aus und beträgt rund 32%, 58% und 61% für 50, 25 und 15 µg/cm² Elektroden. Der Unterschied im Verlust zwischen beiden sehr niedrig beladenen Elektroden ist verhältnismäßig gering, was auf eine Art der Regeneration der Elektroden bei exzessiver CO-Vergiftung zurückzuführen ist. Steigt das Anodenpotential durch Zunahme der Überspannungsverluste bis zum CO-Oxidationspotential an, oxidiert CO mit Wasser zu CO₂ und Wasserstoff, wodurch die vergifteten Flächen wieder befreit werden. Dies ist ebenfalls ersichtlich im Vergleich der Spannungsverluste in Abb. 43: als abflachende Kurve für 0,4 ppm, je geringer die Beladung ist.

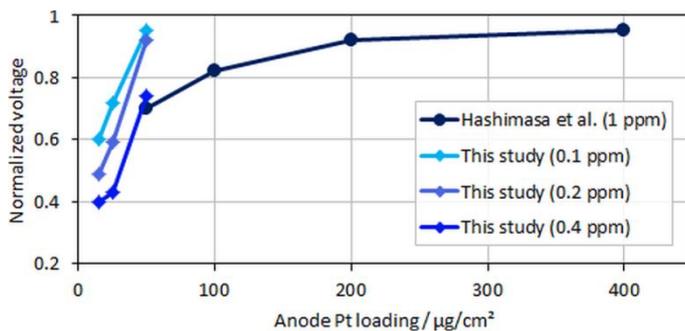
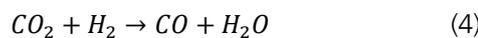


Abb. 43: Relativer Spannungsverlust je CO-Konzentration der CCM-Typen aus dieser Versuchsreihe im Vergleich zur Hashimasa et al.

CO₂ kann ebenfalls in Wasserstoff enthalten sein, wobei die erlaubte Konzentration mit 2 ppm beim Zehnfachen des Grenzwertes für CO liegt. Aus CO₂ kann in umgekehrte Wassergasshiftreaktion (4) CO entstehen, welches dann auf Pt-Oberflächen adsorbiert und diese für die Wasserstoffoxidationsreaktion blockiert.



Doch selbst bei einer Konzentration von 4 ppm CO₂ im Wasserstoff und gering beladenen Elektroden konnte kein erhöhter Spannungsabfall im Vergleich zu Messungen mit reinem Wasserstoff detektiert werden (Abb. 45:).

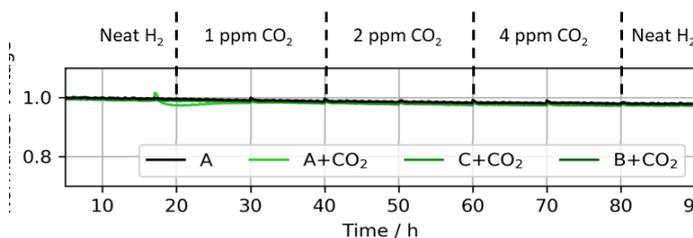


Abb. 45: Spannungverlauf der drei CCM-Typen (A: 50, B: 25, C: 15 µg/cm²) bei 1 A/cm² mit 3 verschiedenen CO₂-Konzentrationen im Wasserstoff.

Negative Wirkungen von CO₂ werden oftmals erst ab Konzentrationen ein oder zwei Größenordnungen über dem Limit von 2 ppm gemessen. Da jedoch Wasserstoff in Brennstoffzellensystemen meist in einem Kreislauf durch das System geleitet wird, kann sich das Spurengas während des Betriebs zunehmend konzentrieren und schädliche Konzentrationen erreichen. Zudem kann CO₂ aus der Luft von der Kathode durch die Membran zur Anode wandern und diese Konzentrierung verstärken.

Schwefelhaltige Stoffe wie H₂S vergiften Katalysatoroberflächen durch dissoziative Adsorption irreversibel, wobei elementarer Schwefel auf den Oberflächen haften bleibt und diese dauerhaft für die Wasserstoffoxidation blockiert. Daher ist die äußerst geringe Konzentration von 4 ppb für schwefelhaltige Stoffe in der Wasserstoffqualitätsnorm ISO 14687 festgelegt. Doch auch bei diesen geringen Konzentrationen sind nach ausreichend langem Betrieb einer Brennstoffzelle die Katalysatorflächen vergiftet, was sich in dann einem abrupten Spannungsabfall zeigt (Abb. 46:).

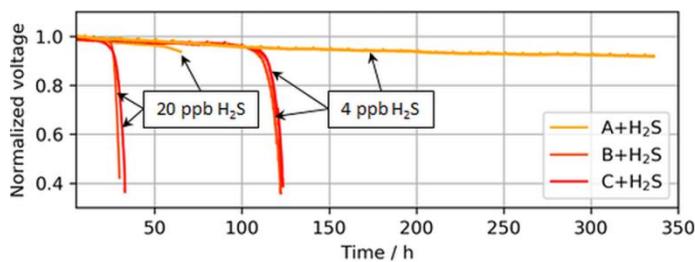


Abb. 46: Spannungsverlauf der drei CCM-Typen (A: 50, B: 25, C: 15 µg/cm²) bei 1 A/cm² mit 2 verschiedenen H₂S-Konzentrationen im Wasserstoff.

Die Zeit bis zum Spannungseinbruch nimmt mit höherer H₂S-Konzentration ab, da eine kritische Dosis und ein Belegungsgrad der Katalysatoroberflächen früher erreicht sind. Interessanterweise scheint sich jedoch diese kritische Dosis bei sehr geringen Beladungen anzugleichen, was wieder in einem Abflachen der Kurven in Abb. 47: zu erkennen ist.

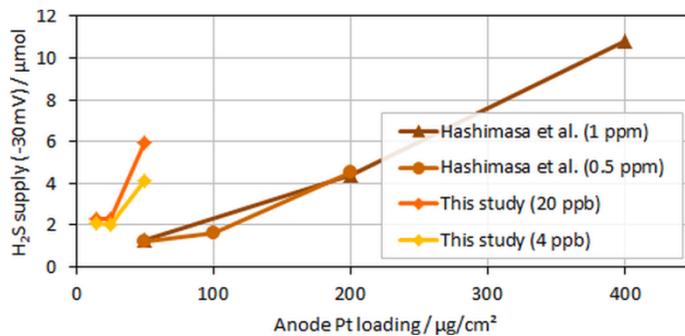


Abb. 47: Relativer Spannungsverlust je H₂S-Konzentration der CCM-Typen aus dieser Versuchsreihe im Vergleich zur Hashimasa et al.

Mit Abnahme der Beladung nimmt also die Toleranz gegenüber Schwefelvergiftung disproportional ab. Dies könnte auf unterschiedliche Wirkungen der Vergiftungen auf verschieden beladenen bzw. Dicken Elektroden gedeutet hindeuten, was sich in folgenden Untersuchungen zum Regenerationsverhalten bei Shut Down und Start Up (SD/SU)-Prozessen weiter verfestigte.

Vor und nach Vergiftungs-Dauertests wurden CVs an Kathoden- und Anodenelektroden durchgeführt, um die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) der Platinkatalysatoren zu ermitteln. Die ermittelten CV Profile beider Elektroden unterschieden sich aufgrund der sehr unterschiedlichen Beladungen auf Anoden- (50, 25, 15 µg/cm²) und Kathodenseite (400 µg/cm²) erheblich (Abb. 48:).

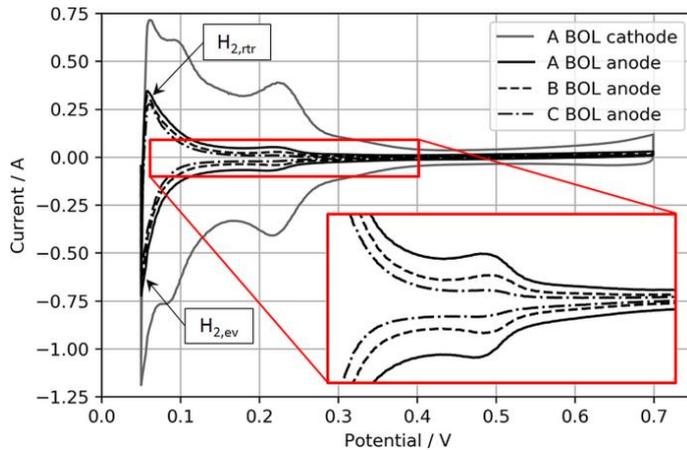


Abb. 48: CV Profile der Kathodenelektrode sowie der Anodenelektroden mit geringeren Pt-Beladungen (A: 50, B: 25, C: 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Bei geringen Pt-Beladungen und geringen Spannungen dominieren die Ströme aus H₂-Evolution und -Rücktransport (H_{2,ev} und H_{2,rt}).

Aus den CV Profilen niedrig-beladener Elektroden konnte dann die ECSA aus dem H₂-Adsorptionsstrom ermittelt werden, wobei die Spannungsgrenzen für die Integration und ECSA-Ermittlung etwas enger gefasst werden mussten (Abb. 49:). Dies war notwendig, da der Strom aus Wasserstoffevolution (H_{2,ev}) verhältnismäßig groß erschien und andernfalls die ECSA-Berechnung zu stark beeinflusst hätte.

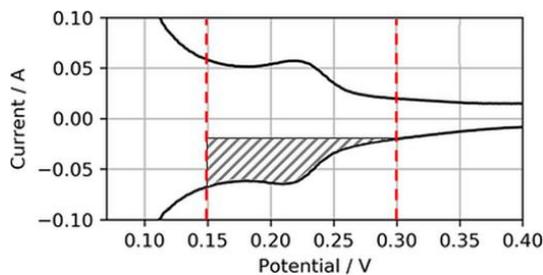


Abb. 49: Schraffierter Bereich zwischen 0,15 – 0,3 V zur Berechnung der ECSA gering beladener Elektroden.

Um den Einfluss von SD/SU-Prozessen auf Schwefelvergiftungen zu ermitteln, wurden solche CV Messungen vor SD/SU-Prozessen jeweils vor und nach den Schwefelvergiftungstest durchgeführt (Abb. 50:).

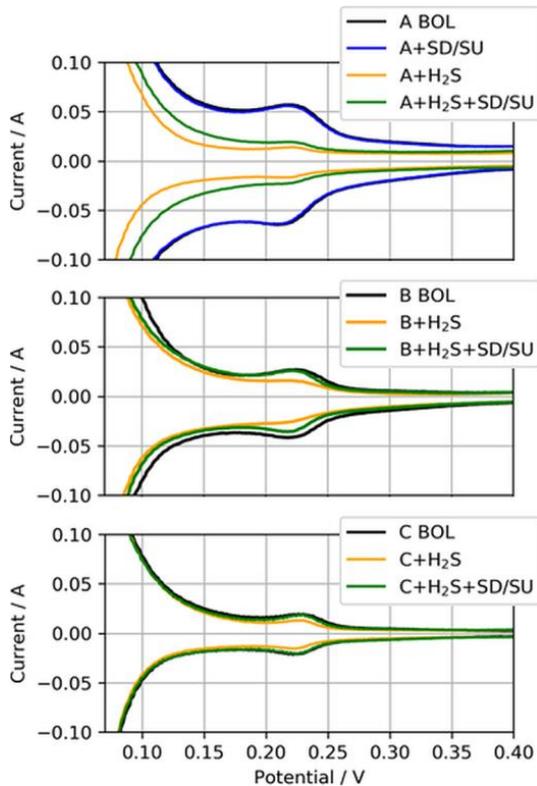


Abb. 50: Ausschnitte der CV-Profile zu Beginn (BOL), nach dem Shut Down/Start Up-Prozess (SD/SU), nach H₂S-Vergiftung (H₂S) sowie nach einem weiteren SD/SU-Prozess (H₂S+SD/SU) der drei CCM-Typen.

Die CV Profile vor und nach einem SD/SU-Prozess überlappen nahezu vollständig vor der Schwefelvergiftung, d.h. die ECSA wird nicht beeinflusst. Wenn die Elektrode jedoch nach dem Dauertest mit H₂S vergiftet ist, scheint ein solcher SD/SU-Prozess einen Teil der ECSA zu befreien (gelbe und grüne CV Profile). Der Anteil der erholten ECSA nimmt mit abnehmender Elektrodenbeladung (A nach C) zu (Abb. 51:).

CCM Typ	ECSA [m ² /g Pt]			
	BOL	Nach SD/SU	Nach H ₂ S	Nach H ₂ S+SD/SU
A	20,5	20,0 (98%)	4,4 (22%)	7,1 (35%)
B	24,4	24,2 (99%)	16,8 (69%)	20,6 (84%)
C	19,6	19,1 (97%)	14,0 (71%)	18,4 (94%)

Abb. 51: ECSA und relative Abnahme der CV-Profile aus Abb. 50: ermittelt gemäß Abb. 49:

Als Begründung für die disproportionale Abnahme der Toleranz mit geringeren Beladungen sowie die bessere Erholung schwefelvergifteter Elektroden wird ein positiver Einfluss der Kontaktflächen zwischen den Komponenten Katalysatorschicht, Membran und Mikroporöse Schicht (MPL) vermutet. An diesen Kontaktflächen bzw. in Poren zwischen Komponenten kann Wasser während des SD auskondensieren, welches zur Regeneration vergifteter Katalysatorflächen führen kann. Obwohl elementarer Schwefel in Wasser unlöslich ist, so kann er in Anwesenheit von Pt-Katalysatoren und Wasser zu wasserlöslichen Sulfiden oder Sulfaten reagieren und somit vergiftete Katalysatoroberflächen freigeben. Da die Beladung der Anodenelektroden durch eine Verringerung der Stärke erreicht wurde, könnten solche Grenzflächeneffekte für geringere Beladung stärker wirken.

Des Weiteren wurden CV-Messungen mit erhöhten oberen Potentiallimits durchgeführt, um adsorbierten Schwefel von Pt-Oberflächen oberhalb von 1 V zu oxidieren und diese wieder zu befreien. Dabei fiel ein Artefakt auf, welches als positiver Strom den

negativen Strom der Platinoxidreduktion niedrig beladener Elektroden überlappte (Abb. 52:).

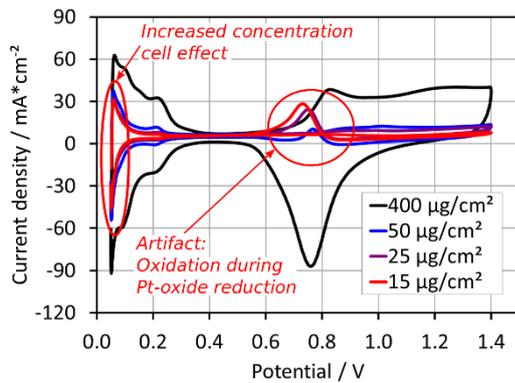


Abb. 52: Artefakte in CV-Profilen niedrig-beladener Elektroden. Die Ströme aus H₂-Evolution erscheinen vergrößert (Increased concentration cell effect), sowie die Oxidation während der Platinoxidreduktion, welche bei der Elektrode mit 400 µg/cm² nicht auftritt.

Durch Änderung der Parameter während der CV Analyse wie eine Variation des Stickstoffflusses in der Arbeitselektrode oder der Gasdrücke in Referenz- oder Arbeitselektrode, sowie Variationen in den CV Parametern wie Vorschubgeschwindigkeit und Potentiallimits konnte das Artefakt spontan oxidierendem Crossover-Wasserstoff zugeordnet werden (Abb. 53:).

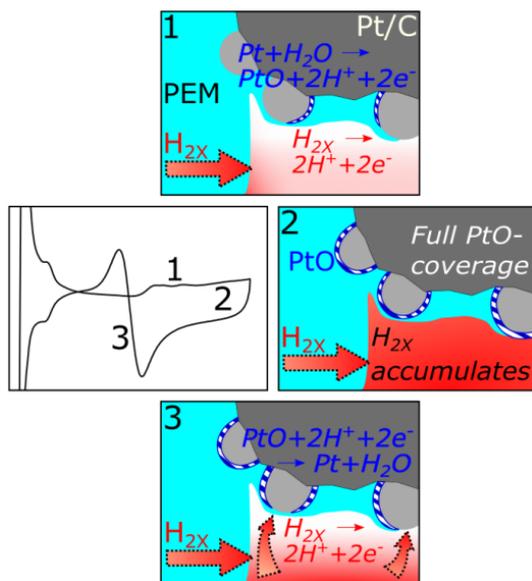


Abb. 53: Artefakt in CV-Profilen niedrig-beladener Elektroden: (1) Crossover-Wasserstoff (H_{2x}) diffundiert molekular durch die PEM und Platinoberflächen passivieren bei erhöhten CV Potentialen, (2) eine vollständige Oxidschicht passiviert Platinkatalysator, so dass H_{2x} nicht mehr oxidieren kann und sich ansammelt, (3) sobald Platinoxid reduziert wird und aktive Flächen befreit werden, tritt spontane Oxidation des angesammelten H_{2x} auf. Dieser positive Oxidationsstrom überlappt dann den negativen Oxidreduktionsstrom.

Dieses Artefakt kann bei gering beladenen Elektroden auftreten, wenn die Stickstoffspülung der Arbeitselektrode ausgeschaltet und deren Katalysatoroberflächen durch eine vollständige Oxidschicht passiviert ist.

3 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Erfolgte oder geplante
Veröffentlichungen

Das Fraunhofer ISE konnte drei Veröffentlichungen zu den Projektergebnissen erreichen:

- S. Prass, K.A. Friedrich, N. Zamel. Tolerance and recovery of ultralow-loaded platinum anode electrodes upon carbon monoxide and hydrogen sulfide exposure. *Molecules*; 24 (2019), 19.
- S. Prass, A. Georg, N. Zamel. Chemische Degradation von BZ-Membranen. *HZwei*, 3 (2020).
- S. Prass, J. St-Pierre, M. Klingele, K.A. Friedrich, N. Zamel. Hydrogen Oxidation Artifact During Platinum Oxide Reduction in Cyclic Voltammetry Analysis of Low-Loaded PEMFC Electrodes. *Electrocatalysis*; 12 (2021), 1.
- Y. Hou; S. Prass; X. Li; Q. Du, K. Jiao, N. Zamel. Pore-scale Modeling of Anode Catalyst Layer Tolerance upon Hydrogen Sulfide Exposure in PEMFC. *Electrocatalysis*; (under review)

Folgende Konferenzvorträge wurden gehalten:

- S. Prass, N. Zamel, U. Groos. Effect of fuel impurities (CO, CO₂, H₂S) on PEM-FCs with ultra-low-loaded anodic catalyst layers. FDFC, Nantes, France, 14.02.2019.

Es wurden keine Schutzrechte angemeldet.