

# Versuchsplanung und Standardmeßzelle zur umfassenden Charakterisierung von MT-PEM Brennstoffzellen

B. Lutter, M. Heinen, V. Peinecke

4. Workshop AIF-Brennstoffzellenallianz

ZBT, Duisburg, 3. Mai 2011

## Übersicht

- **Versuchsplanung**
  - Anforderungen an den Teststand
  - Messmethoden, Versuchsvorschriften
  - Langzeitmessungen / beschleunigte Alterung
- **Standard MT-Meßzelle**
  - Grund für die Meßzelle
  - Ausführung der Meßzelle

## Hintergrund der Versuchsplanung

### Ziele

- Schaffung einheitlicher Versuchsvorschriften für Leistungsverhalten, Degradation von Katalysator/Membran und Langzeitverhalten

### Ausgangsbedingungen

- Kaum einheitliche Messbedingungen in Veröffentlichungen
- Richtlinien für NT-PEM vom USFCC<sup>[1]</sup> und European Joint Research Center<sup>[2]</sup>
- Keine vergleichbaren Richtlinien für MT-BZ vorhanden

### Aufgaben

- Erstellen von Messvorschriften für:
  - U-i-Kennlinien
  - elektrochemische Bestimmung der Katalysatoroberfläche
  - Diffusion des H<sub>2</sub>
  - Langzeitmessungen
- Erweiterung der NT-PEM Vorschläge

[1] [www.fchea.org](http://www.fchea.org)

[2] <http://ec.europa.eu/dgs/jrc/>

## Anforderungen an die Teststände

### Messwerte

- Zellspannung
- Leistung der Zelle

### Regelgrößen

- Stromstärke
- Mengenströme Anode und Kathode; Stöchiometriefaktoren Anode = 1,5; Kathode = 2,5;  
Mindestfluss für 50 mA/cm<sup>2</sup> berechnen
- Druck für Anode und Kathode
- Relative Feuchten für Anode und Kathode
- H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Anteil im Anoden- bzw. Kathodengas
- N<sub>2</sub> für Anode und Kathode

### Erfassen der Messwerte

- Messwerte und Istwerte der eingestellten Parameter mindestens mit 1 Hz messen
- Richtwert für Genauigkeit: 1% der Messbereiche

## Optionale Messgeräte

### Durchzuführende Messungen

Bestimmung von:

1. AC-Widerstand der MEA,
2. Oberfläche der Katalysatoren,
3. Diffusionsrate des Wasserstoffs

### Erforderliche Geräte

AC-Milliohmmeter (für 1.)

Potentiostat (für 2. und 3.)

## Überprüfen der Messzelle auf Lecks

### Gefahren durch Gaslecks

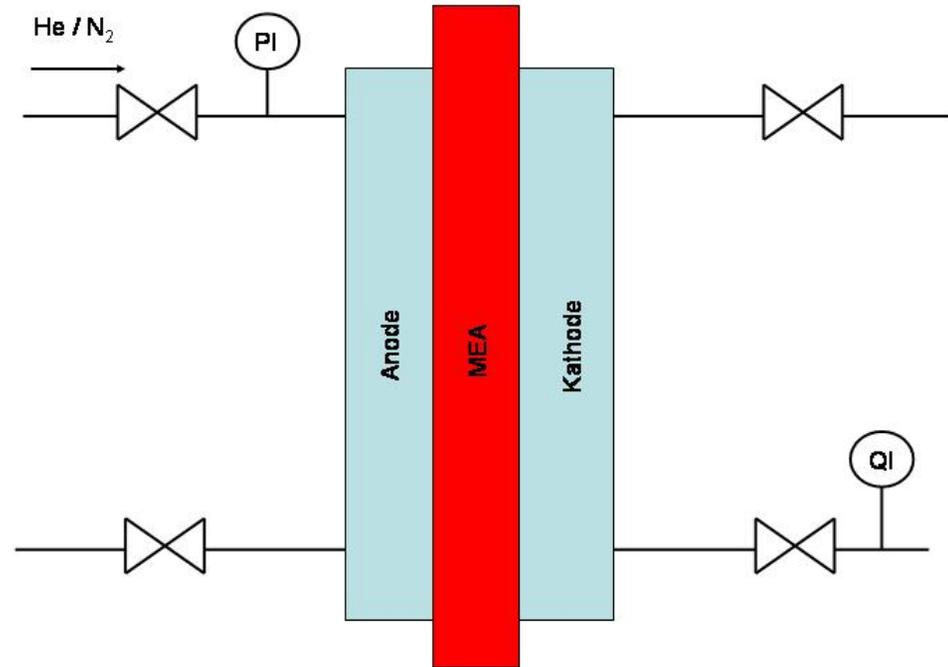
- Sicherheitsrisiko bei Lecks nach außen
- Verlust von Brennstoff
- Verringerung des Wirkungsgrades
- Bildung von Mischpotentialen
- Undefinierte Bedingungen in der Zelle

### Messmethoden außerhalb des Teststandes

- Bestimmen des Druckabfalls in einzelnen Kompartments
- Bestimmung des Gasflusses aus benachbarten Kompartments

### Messmethoden im Teststand

- Bestimmung des Druckverlustes der angeschlossenen Zelle



Schematischer Versuchsaufbau zur Lecksuche in den Messzellen

## Einfahren der Zelle

### Grund für das Einfahren

- Herstellen von einheitlichen, reproduzierbaren Ausgangsbedingungen der MEA für alle Versuche

### Durchführen des Einfahrens

- Neue und gebrauchte Zellen vor jedem Versuch neu einfahren
- Zellspannungen  $< 300$  mV und  $> 900$  mV vermeiden; Bildung von Peroxiden und Oxidation des Katalysatorträgers
- Aufheizen der Zelle und des Teststandes bei 0,6V (potentiostatischer Betrieb)
- Einfahren bei 0,5V über 2h – 24h (galvanostatischer Betrieb)
- Stöchiometrien: Anode 1,5, Kathode 2,5
- Zelle eingefahren, wenn  $dU < 10$  mV über 1h

### Optionale Messungen

- Bestimmung des AC-Widerstandes  
(ZBT-Einzeller ( $50 \text{ cm}^2$ ): ca.  $150\text{-}200 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , Compound-Bipolarplatten)  
(Baltic-Zelle ( $25 \text{ cm}^2$ ): ca:  $100\text{-}125 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , graphitische Bipolarplatten)

## U-i-Kennlinie

### Verwendung der U-i-Kennlinie

- Bestimmung der elektrischen Leistungsfähigkeit und Limitierungen durch elektrochemische sowie Stofftransport-Hemmungen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen

### Durchführung der U-i-Kennlinien

- Galvanostatischer Betrieb
- $I_{\max}$  ist Strom bei  $U_{\text{zelle}} = 0,3\text{V}$ ; Vorversuch
- 11 Stromstufen von  $I_{\max}$ : 0%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 90%, 100%
- Gasflüsse entsprechend Stöchiometriewerten nachregeln
- Gasflüsse 30s vor Stromstärke erhöhen
- Stromstufe halten, bis  $dU < 5\text{mV}$  über 5 min
- Zellspannung über 5 min mitteln; Leerlaufspannung über 30s

## Elektrochemische Quantifizierung der H<sub>2</sub>-Permeation

### Ursachen und Ziele

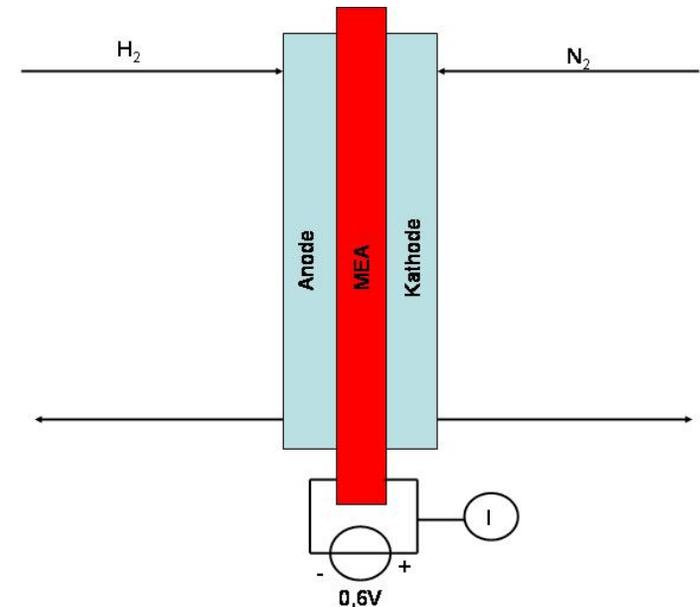
- Alternde, versprödete Membranen lassen mehr H<sub>2</sub> zur Kathode permeieren
- Versuchsnahe Erfassung der Permeation

### Durchführung der Messung

- Anode mit feuchtem H<sub>2</sub>, Kathode mit feuchtem N<sub>2</sub> spülen
- Kathode auf 0,6V vs. Anode polarisieren
- permeierender Wasserstoff wird elektrochemisch oxidiert

### Auswertung

- Gemessener Strom entspricht Permeation des H<sub>2</sub>
- H<sub>2</sub> diffundiert auch durch unbeschädigte MEAs
- 2,5 mA/cm<sup>2</sup> akzeptabel bei 50 Mikrometer dicken Membranen [3]



Schematischer Versuchsaufbau zur elektrochemischen Quantifizierung der Wasserstoff-Permeation durch die Membran

## Messung der Oberfläche des Katalysators

### Ursache und Ziele

- Degradation des Katalysators verringert Oberfläche
- Messen der Katalysatoroberfläche im Betrieb

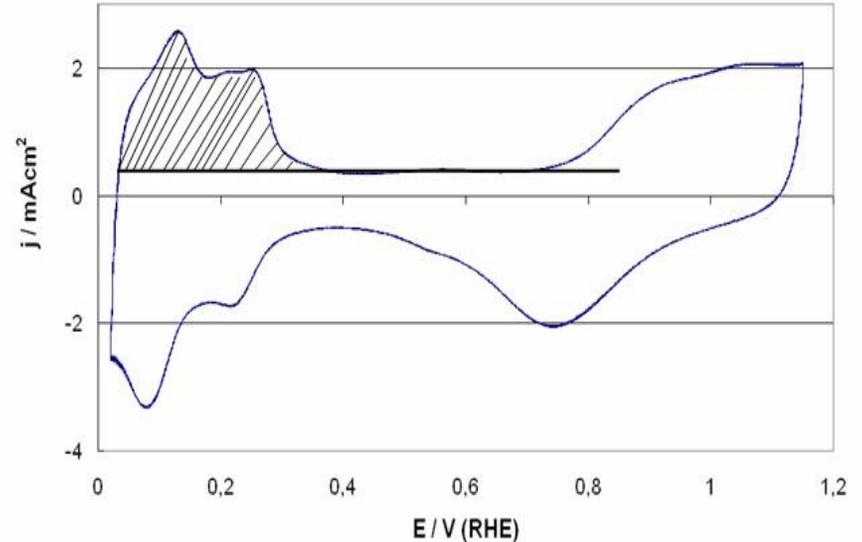
### Durchführung der Messung

- Anode mit feuchtem  $H_2$ , Kathode mit feuchtem  $N_2$  versorgen
- CV-Messungen (Zyklovoltammetrie);  
0,05V – 0,9V vs. Anode, 20 mV/s

### Auswertung

- Bestimmung der Ladung des H-Desorptionspeaks
- Fläche =  $Q / (0,211(\text{mQ}/\text{cm}^2) * 0,77)$

Zyklisches Voltamogramm einer Pt/C Elektrode



CV-Messung zur Ermittlung der aktiven Oberfläche des Pt-Katalysators; schraffiert: Desorption des Wasserstoffs von der Oberfläche

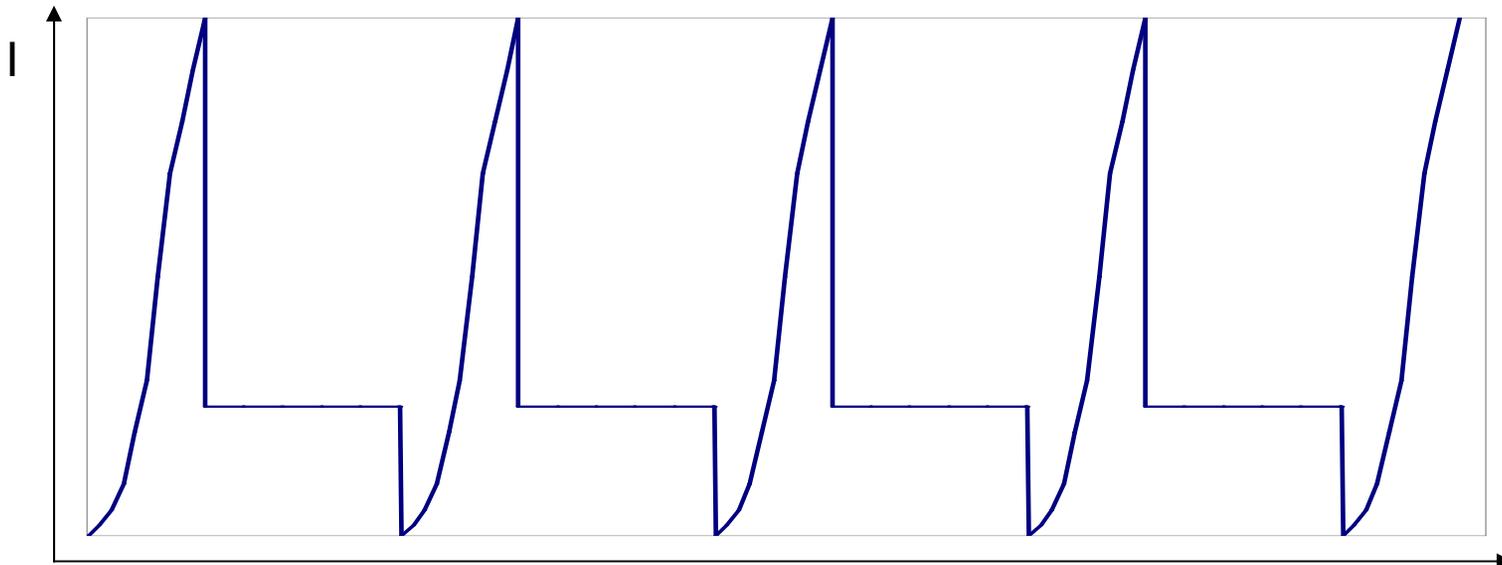
## Langzeitmessungen

### Ziele

- Überprüfen der Zelle bei langen Betriebszeiten

### Durchführung der Langzeitmessungen

- Galvanostatischer Betrieb bei festgelegter Stromstärke und Betriebsbedingungen über 500h – 10000h
- U-i-Kennlinien zu Anfang, dann alle 10% der Messzeit
- Optional; AC Widerstand, Diffusion des H<sub>2</sub>, Oberfläche des Katalysators zu Beginn und Ende der Messung



Variation des Stromes mit der Zeit bei Langzeitmessungen; nur die ersten 4 Zyklen dargestellt

## Beschleunigte Alterung

### Ziele

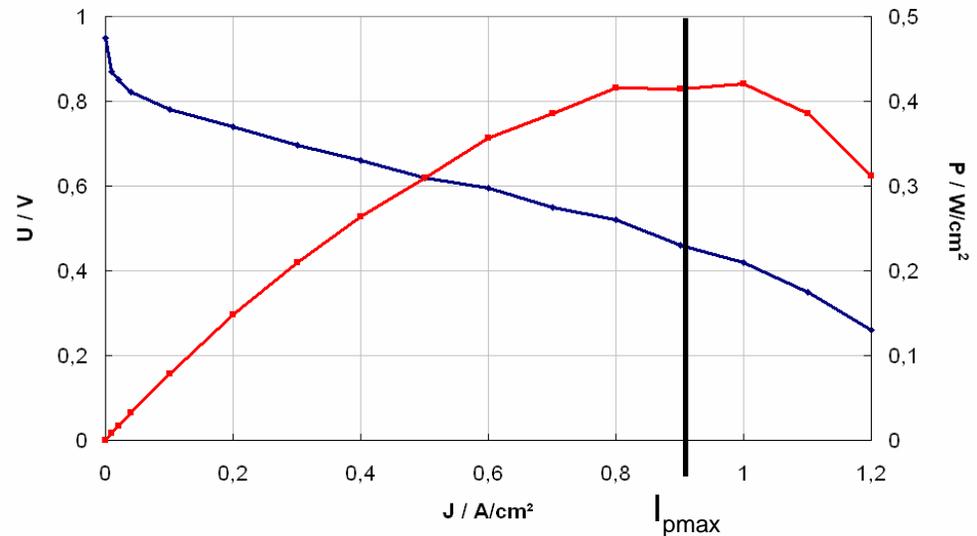
- Verkürzen der Messzeit; Erhöhen der Produktivität

### Möglichkeiten und Probleme

- 30s Leerlaufspannung + 1h konst.  $I_{0,65V}$  entspricht 19h konst.  $I_{0,65V}$  [4]
- Unterschiedliche Mechanismen bei Langzeit- und beschleunigter Alterung möglich
- Vorversuche: Faktor der Alterung ermitteln

### Durchführung der Versuche

- $I_{p_{max}}$  in Vorversuchen ermitteln



U/I Diagramm einer Brennstoffzelle zur Ermittlung von  $I_{p_{max}}$

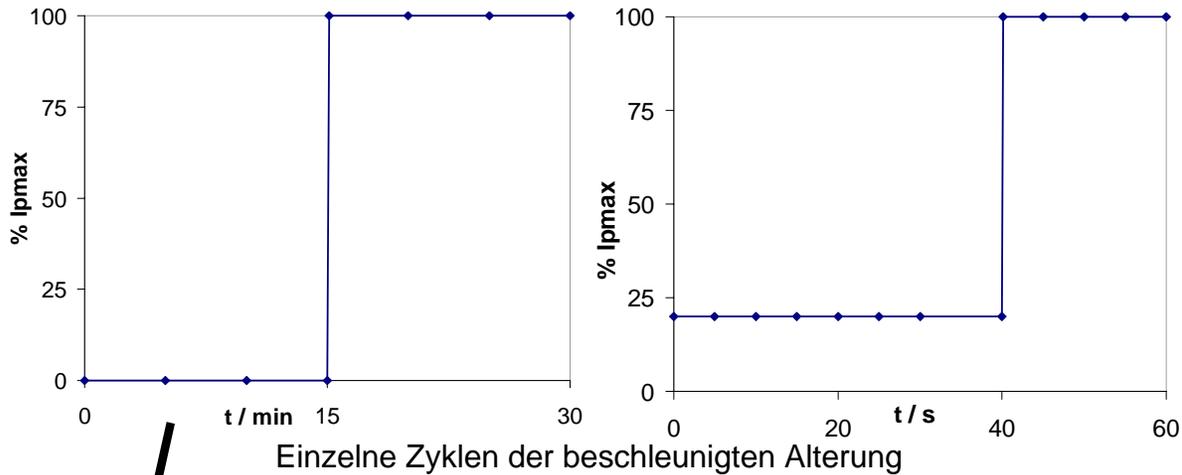
## Beschleunigte Alterung

### Durchführung der Messungen

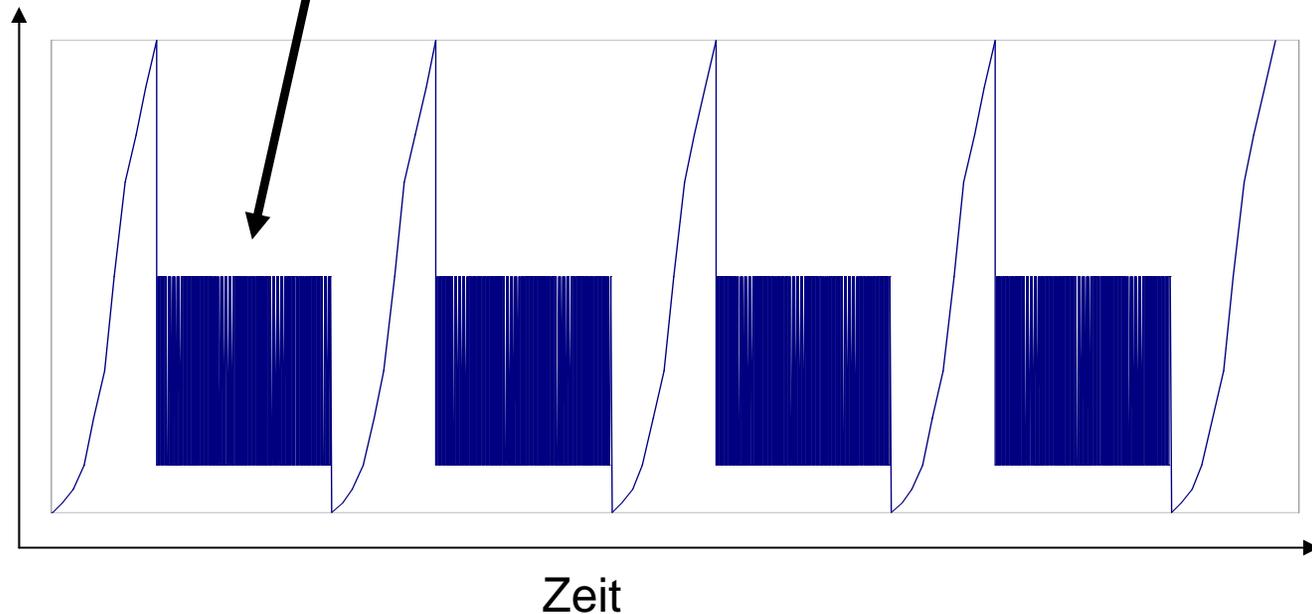
- Ablauf ähnlich  
Langzeitmessung
- An/Aus oder Lastzyklen

### Auswerten

- Auswertung wie bei  
„normalen“  
Langzeitmessungen



Variation des Stromes mit der Zeit bei beschleunigter Alterung; nur die ersten 4 Zyklen dargestellt



## Meßzellen für MT-PEM-Untersuchungen

### Anforderungen an die MT-Meßzelle

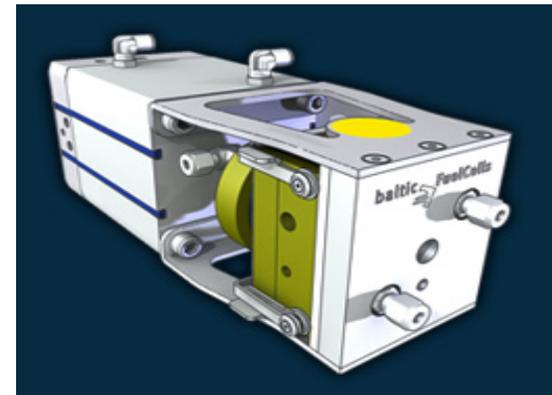
- Messzelle: temperaturbeständig, gute Gasversorgung der MEAs, einfache Handhabung

### Verwendete Meßzelle

- Basis: quickCONNECTfixture; 25cm<sup>2</sup>-HT-Flowfields; Hersteller: balticFuelCells GmbH <sup>[5]</sup>
- Modifizierte Flowfields: bessere Versorgung der Elektroden/Katalys., besserer Austrag von Wasser => höherer Druckabfall im Flowfield erforderlich
- Messzelle mit ZBT-eigenen Flowfield-Designs, 2- und 3-Kanal-Mäander z.Zt. in Erprobung
- Neue Flowfield-Designs ermöglichen sehr hohe Leistungsdichten; im H<sub>2</sub>-Luft-Betrieb bei 80°C sind 2,4 A/cm<sup>2</sup> bei 0,3V möglich



Standard Flowfield der quickConnectfixture



QuickConnectFixture<sup>[5]</sup>

## Zusammenfassung

- Standard-Messvorgänge ermöglichen Vergleichbarkeit und Charakterisierung von MT-PEM-Zellen hinsichtlich:
  - Leistungsfähigkeit
  - Degradation von Membran und Katalysator
  - Langzeitverhalten
- Modifizierte quickCONNECT fixture von balticFuelCells GmbH ist eine geeignete MT-PEM-Messzelle