



Zentrum für
BrennstoffzellenTechnik

Entwicklung von Lebensdauerprognosemodellen von Brennstoffzellen in realen Anwendungen (LDP)

Förderkennzeichen: 03ET2007A
Bewilligungszeitraum: 01.01.2011 – 30.04.2014

Zuwendungsempfänger: ZBT GmbH

Zuwendungsgeber: Gefördert vom Bundesministerium für
Wirtschaft und Energie

Partner: Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme - FHG ISE
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-
Württemberg - ZSW
Energie-Forschungszentrum Niedersachsen – EFZN
Technische Universität Berlin - TUB

Projektleiter: Dr. Peter Beckhaus

Bearbeiter ZBT: Sönke Gößling, Ulrich Misz, Mike Szesny, Zülfü Engin

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor
Duisburg, im Juni 2014



Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines
Beschlusses des deutschen Bundestags.

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik
ZBT GmbH
Carl-Benz-Straße 201
47057 Duisburg
Telefon: +49-203-7598 0
Telefax: +49-203-7598 2222
www.zbt-duisburg.de
info@zbt-duisburg.de

Geschäftsführung:
Prof. Dr. rer. nat. A. Heinzl

Handelsregister Duisburg HRB 9166
USt. Ident. Nr./ VAT No.
DE 217681999
Konto 20 900 91 25
BLZ 350 500 00
Sparkasse Duisburg

0 Inhaltsverzeichnis und Abbildungsverzeichnis

0	Inhaltsverzeichnis und Abbildungsverzeichnis	1
1	Kurze Darstellung des Projektes 03ET2007A	5
1.1	Aufgabenstellung.....	5
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	6
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	7
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	7
2	Eingehende Darstellung	9
2.1	AP1 Analyse von Betriebs- und Testdaten.....	9
2.2	AP 2 Erstellung eines ereignisbasierten Lebensdauermodells.....	10
2.3	AP 3 Bewertung der lebensdauerrelevanten Ereignisse	10
2.3.1	Degradationsfaktor	11
2.3.2	Degradationsphänomene im Mind-Map Tool	15
2.3.3	Zusammenfassung AP 2	18
2.4	AP 4 Detailuntersuchung der gefundenen physikalisch-chemischen Prozesse/Langzeitmessungen	19
2.4.1	Untersuchung Lebensdauer und Degradationsmechanismen von Dichtungen und Bipolarplatten	19
2.4.2	Langzeitbetrieb von Brennstoffzellen	30
2.4.3	Round Robin Versuche der Institute	41
2.4.4	Zusammenfassung AP 4	48
2.5	AP 5 Übersetzung der Degradationskinetik in Modelle und Ersatzschaltbilder	48
2.5.1	Modell zur Beschreibung der Impedanzspektren	49
2.5.2	Modellbildung nach Berg.....	51
2.5.3	Modellbildung nach Larminie	52
2.5.4	Larminie basierte Auswertung der Langzeitversuche.....	56
2.5.5	Modellbildung nach Kulikovsky	61
2.5.6	Zusammenfassung der Modellbildung	66
2.5.7	Zusammenfassung AP 5	66
2.6	AP 6 Verifizierung der Lebensdauerprognosemodelle	66
2.6.1	Ereignisbasiertes Modell	67
2.6.2	Physikalisches Modell	70
2.6.3	Zusammenfassung Lebensdauerprognosemodelle	72
2.7	Koordination, Berichterstellung, Ergebnistransfer	72
2.8	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse ...	73
2.9	Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	74
2.10	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	74



ABBILDUNG 1: AUFTEILUNG DER ARBEITEN IM KONSORTIUM	5
ABBILDUNG 2: EXEMPLARISCHER ZBT-DATENSATZ	9
ABBILDUNG 3: POLARISATIONSKURVE DER BRENNSTOFFZELLE (THEORIE)	11
ABBILDUNG 4: POLARISATIONSKURVEN VON 3 STACKS VOR UND NACH DAUERVERSUCH (STACKSPANNUNG 5-ZELLER).....	12
ABBILDUNG 5: DAUERBETRIEB VON 3 STACKS BEI KONSTANTSTROMBELASTUNG ²	12
ABBILDUNG 6: KENNLINIE NEUER UND GEALTERTER STACK UND BETRACHTUNGSPUNKT.....	13
ABBILDUNG 7: DAUERVERSUCH / DARSTELLUNG DES DEGRADATIONSFAKTORS	FEHLER!
TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.	
ABBILDUNG 8: MIND-MAP „EINFLUSS VON EREIGNISSEN AUF BRENNSTOFFZELLENKOMponenten“	15
ABBILDUNG 9: ENTWICKLUNG DES ZWEIFES „ANODENUNTERVERSORGUNG“	16
ABBILDUNG 10: KOMPLETTER ZWEIF „ANODENUNTERVERSORGUNG“	16
ABBILDUNG 11 MIND-MAP „GRÜNDE FÜR ALTERUNG VON BRENNSTOFFZELLENKOMponenten“	17
ABBILDUNG 12: ENTWICKLUNG ZWEIF „MEMBRAN“	17
ABBILDUNG 13: KOMPLETTER ZWEIF „MEMBRAN“	18
ABBILDUNG 14: SCHEMATISCHER AUFBAU DES TESTSTANDES ZUR NASSCHEMISCHEN AUSLAGERUNG	20
ABBILDUNG 15: TESTSTANDAUFBAU IM LABORABZUG	20
ABBILDUNG 16: DICHTUNGSPROBENKÖRPER FÜR DIE AUSLAGERUNG.....	20
ABBILDUNG 17: DICHTUNG MIT HILFE VON PTFE UND EDELSTAHLPLATTEN VERPRESST	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
ABBILDUNG 18: ÄNDERUNG DER PROBENMASSE VON D-E UND D-S IN GLYKOL/WASSER- GEMISCH MIT LUFTBEAUFSCHLAGUNG ÜBER 500 UND 1000H BEI RT UND 80°C	23
ABBILDUNG 19: ÄNDERUNG DER PROBENDICKEN VON D-E UND D-S IN GLYKOL/WASSER- GEMISCH MIT LUFTBEAUFSCHLAGUNG ÜBER 500 UND 1000H BEI RT UND 80°C	23
ABBILDUNG 20: ÄNDERUNG DER PROBENHÄRTE VON D-E UND D-S IN GLYKOL/WASSER- GEMISCH MIT LUFTBEAUFSCHLAGUNG ÜBER 500 UND 1000H BEI RT UND 80°C	FEHLER!
TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.	
ABBILDUNG 21: MASSENVERLUST DER DICHTUNGSMATERIALIEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN VERSPANNUNGEN VON 10, 20 U. 30 BAR SOWIE BEI 50, 80 U. 110°C FÜR 100H	25
ABBILDUNG 22: MASSENVERLUST DER DICHTUNGSMATERIALIEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN VERSPANNUNGEN VON 10, 20 U. 30 BAR SOWIE BEI 50, 80 U. 110°C FÜR 200H	25
ABBILDUNG 23: PROBENDICKENVERLUST DER DICHTUNGSMATERIALIEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN VERSPANNUNGEN VON 10, 20 UND 30 BAR SOWIE BEI 50, 80 UND 110°C FÜR 100H	25
ABBILDUNG 24: PROBENDICKENVERLUST DER DICHTUNGSMATERIALIEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN VERSPANNUNGEN VON 10, 20 UND 30 BAR SOWIE BEI 50, 80 UND 110°C FÜR 200H	25
ABBILDUNG 25: 5000X D-E QS VORHER	27
ABBILDUNG 26: 5000X D-E QS NACH 1000 H IN H ₂ O/GLYKOL BEI RT	27
ABBILDUNG 27: 500X D-S QS VORHER	28
ABBILDUNG 28: 500X D-S QS NACH 1000H IN H ₂ O/GLYKOL BEI RT	28
ABBILDUNG 29: AUFGEBAUTER TESTSTAND MIT MESSKAMMER UND ANALYSEGERÄTEN	29
ABBILDUNG 30: MESSZEITABHÄNGIGE KONZENTRATIONEN UND PERMEATIONSRATEN AN ZBT MATERIAL	30



ABBILDUNG 31: TESTSTAND FÜR DEN PARALLELEN BETRIEB VON 3 STACKS MIT JE 5 ZELLEN	31
ABBILDUNG 32: SCHEMA DES 24/7 BELASTUNGSZYKLUS	33
ABBILDUNG 33: UNTERBRECHUNGEN DES VERSUCHES (3GLEICHE)	34
ABBILDUNG 34: POLARISATIONSKURVEN VERTEILT ÜBER DIE GESAMTE VERSUCHSZEIT (3GLEICHE)	35
ABBILDUNG 35: DEGRADATIONEN IN ABHÄNGIGKEIT DISKRETER STROMDICHTEN (3GLEICHE)	35
ABBILDUNG 36: IMPEDANZSPEKTREN STACK 1 ÜBER DIE GESAMTE VERSUCHSZEIT (3GLEICHE) VERTEILT	36
ABBILDUNG 37: POLARISATIONSKURVEN ZU BEGINN DES VERSUCHS; DIE LEISTUNGSUNTERSCHIEDE ENTSPRECHEN DEN ERWARTUNGEN AN DIE UNTERSCHIEDLICHEN ELEKTRODEN (3BELADUNGEN)	37
ABBILDUNG 38: POLARISATIONSKURVEN AM ENDE DES VERSUCHES (3BELADUNGEN)	37
ABBILDUNG 39: NYQUIST-DIAGRAMME IM VERGLEICH; DIE MEMBRANWIDERSTÄNDE SIND IDENTISCH (3BELADUNGEN)	38
ABBILDUNG 40: DEGRADATIONEN IN ABHÄNGIGKEIT DER STROMDICHTEN; STACK 1 DEGRADIERT AM STÄRKSTEN (3BELADUNGEN)	38
ABBILDUNG 41: SPANNUNGSABHÄNGIGE DEGRADATION	39
ABBILDUNG 42: POLARISATIONSKURVEN ZU BEGINN DES VERSUCHS; DIE LEISTUNGEN SIND NAHEZU IDENTISCH (3STROMDICHTEN)	40
ABBILDUNG 43: POLARISATIONSKURVEN NACH 600 H BETRIEBSZEIT; ES GIBT BEREITS MINIMALE LEISTUNGSUNTERSCHIEDE (3STROMDICHTEN)	40
ABBILDUNG 44: POLARISATIONSKURVEN NACH INSGESAMT 2100 H BETRIEBSZEIT (3STROMDICHTEN)	40
ABBILDUNG 45: DEGRADATIONEN NACH 2100 H IN ABHÄNGIGKEIT DER STROMDICHTEN; STACK 3, MIT DER HÖCHSTEN MITTLEREN STROMDICHTEN, WEIST DIE HÖCHSTE DEGRADATION AUF, MIT HÖHERER STROMDICHTEN STEIGEN DIE UNTERSCHIEDE (3STROMDICHTEN)	40
ABBILDUNG 46: SCHEMATISCHER ABLAUF DES ROUND ROBINVERSUCHS	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
ABBILDUNG 47: POLARISATIONSKURVEN; 1A START TROCKENE KATHODENVERSORGUNG, 2 VOLL BEFEUCHTET	44
ABBILDUNG 48: LASTSPRÜNGE VOR (1) UND NACH (2) DER DEGRESSIONSMESSUNG	44
ABBILDUNG 49: DEGRESSIONSMESSUNG	44
ABBILDUNG 50: STACK 003 - 1A START TROCKENE KATHODENVERSORGUNG	45
ABBILDUNG 51: STACK 003 - 1B ENDE TROCKENE KATHODENVERSORGUNG	45
ABBILDUNG 52: STACK 003 – 2 VOLL BEFEUCHTET	45
ABBILDUNG 53: 003 DEGRESSION	46
ABBILDUNG 54: 003 LASTSPRÜNGE 2	47
ABBILDUNG 55: ELEKTROCHEMISCHES ERSATZSCHALTBILD DER ZELLE	49
ABBILDUNG 56: PARAMETERENTWICKLUNG AN DER ANODE	50
ABBILDUNG 57: PARAMETERENTWICKLUNG AN DER MEMBRAN	50
ABBILDUNG 58: PARAMETERENTWICKLUNG AN DER KATHODE	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
ABBILDUNG 59: VERGLEICH VON MESSDATEN UND MODELLGLEICHUNG NACH [1]	51
ABBILDUNG 60: BESTIMMUNG DER STARTPARAMETER IN DER ERSTEN UND ZWEITEN ABLEITUNG DER LARMINIE GLEICHUNG	53
ABBILDUNG 61: NUMERISCHE APPROXIMATION MITTELS NELDER-MEAD-METHODE	54
ABBILDUNG 62: SYSTEMATISCHE VARIATION DER PARAMETER UM DAS LOKALE MINIMUM	54
ABBILDUNG 63: ERNEUTE NUMERISCHE APPROXIMATION	54
ABBILDUNG 64: SYSTEMATISCHE VARIATION DER SCHRITTWEIT UM DAS ABSOLUTE GLOBALE MINIMUM ZU FINDEN	54





ABBILDUNG 65: SENSITIVITÄTSANALYSE IM AKTIVIERUNGSBEREICH	55
ABBILDUNG 66: SENSITIVITÄTSANALYSE IM MASSENTRANSPORTBEREICH.....	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
ABBILDUNG 67: LANGZEITVERSUCH 3 GLEICHE: PARAMETERENTWICKLUNG MIT DEM SCHWERPUNKT AUF DEN AKTIVIERUNGSBEREICH	57
ABBILDUNG 68: LANGZEITVERSUCH 3 GLEICHE: PARAMETERENTWICKLUNG MIT DEM SCHWERPUNKT AUF DEN OHMSCHEN- UND MASSENTRANSPORTBEREICH.....	58
ABBILDUNG 69: LANGZEITVERSUCH 3 BELADUNGEN: PARAMETERENTWICKLUNG MIT DEM SCHWERPUNKT AUF DEN AKTIVIERUNGSBEREICH	59
ABBILDUNG 70: LANGZEITVERSUCH 3 STROMDICHTEN: PARAMETERENTWICKLUNG MIT DEM SCHWERPUNKT AUF DEN AKTIVIERUNGSBEREICH	61
ABBILDUNG 71: LANGZEITVERSUCH 3 STROMDICHTEN: PARAMETERENTWICKLUNG MIT DEM SCHWERPUNKT AUF DEN OHMSCHEN- UND MASSENTRANSPORTBEREICH.....	61
ABBILDUNG 72: VERGLEICH DER ELEKTRODENALTERUNG ZWISCHEN DEN MODELLEN NACH LARMINIE UND KULIKOVSKY	62
ABBILDUNG 73: LANGZEITVERSUCH 3 GLEICHE: PARAMETERENTWICKLUNG KULIKOVSKY; OHMIC VORGEGBEN.....	63
ABBILDUNG 74: LANGZEITVERSUCH 3 GLEICHE: PARAMETERENTWICKLUNG KULIKOVSKY; OHMIC FREI.....	63
ABBILDUNG 75: LANGZEITVERSUCH 3 BELADUNGEN: PARAMETERENTWICKLUNG KULIKOVSKY; OHMIC VORGEGBEN.....	64
ABBILDUNG 76: LANGZEITVERSUCH 3 BELADUNGEN: PARAMETERENTWICKLUNG KULIKOVSKY; OHMIC FREI.....	64
ABBILDUNG 77: LANGZEITVERSUCH 3 STROMDICHTEN: PARAMETERENTWICKLUNG KULIKOVSKY; OHMIC VORGEGBEN.....	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
ABBILDUNG 78: LANGZEITVERSUCH 3 STROMDICHTEN: PARAMETERENTWICKLUNG KULIKOVSKY; OHMIC FREI.....	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
ABBILDUNG 79: AUSZUG AUS EINER MESSDATENDATEI FÜR DIE SOFTWARE	67
ABBILDUNG 80: PROGNOSEWERKZEUG: DATENIMPORT	68
ABBILDUNG 81: PROGNOSEWERKZEUG: DATENANALYSE.....	69
ABBILDUNG 82: REGRESSIONSWERKZEUG: DATENFILTERN	70
ABBILDUNG 83: REGRESSIONSWERKZEUG: REGRESSIONSANALYSE.....	71



1 Kurze Darstellung des Projektes 03ET2007A

1.1 Aufgabenstellung

Ziel des Gesamt-Vorhabens war es, mit einem Softwarewerkzeug

- auf Basis von Kenntnissen über die durch Ereignisse im Betrieb verursachte Degradation einer Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle (PEFC),
- unterstützt von einem Modell, das die physikalisch-chemischen Auswirkungen von Betriebsbedingungen und Ereignissen analysieren kann,

eine Vorhersage der zu erwartenden Lebensdauer eines PEFC-Stacks bzw. seiner Komponenten in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen zu treffen.

Die aus den zu entwickelnden Werkzeugen gewonnenen Erkenntnisse sollen zur Optimierung der Regelungsstrategie von Brennstoffzellenstacks eingesetzt werden.

Die technischen Aufgaben des ZBT lagen hierbei speziell in der Analyse der betriebsbedingten Degradationsmechanismen an Short-Stacks, Bipolarplatten und Dichtungen sowie in der Modellierung und der Erprobung der Softwaretools. Die Aufgabenteilung über alle Projektpartner ist der Abbildung 1 zu entnehmen.

					
Dichtungen Bipolarplatten	Elektroden	Membran Diffusionslage	Membran Diffusionslage	Komponenten	
Short-Stacks Komponenten	Einzelzellen Komponenten	Short-Stacks	Short-Stacks	Messprogramm	
Phänomene Querabh.	Phänomene	Phänomene	Master-Modell Querabh.		Modellierung
Erprobung Stack & System	Erprobung Short-Stack	Erprobung Stack	Erprobung Short-Stack		Verifikation

Abbildung 1: Aufteilung der Arbeiten im Konsortium

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Zentrum für BrennstoffzellenTechnik entwickelt seit 2001 Brennstoffzellen und Brennstoffzellensysteme. Das ZBT bietet Forschungs- und Entwicklungsdienstleistungen im Bereich der Brennstoffzellentechnologie an. In das Projekt war insbesondere die Abteilung Brennstoffzellen- und Systemtechnik involviert.

Die Abteilung Brennstoffzellen- und Systemtechnik des ZBT beschäftigt sich neben der Entwicklung und Charakterisierung von Komponenten für Brennstoffzellenstacks (insb. Bipolarplatten) hauptsächlich mit der Leistungsoptimierung, der Kostenreduktion sowie Untersuchungen der Langzeitstabilität von Brennstoffzellensystemen. Es werden sowohl luft- als auch wassergekühlte PEM-Brennstoffzellen im Leistungsbereich von einigen hundert Watt auf Basis der Niedertemperatur-PEM-Technologie erfolgreich entwickelt und für Versuchszwecke und Kleinanwendungen hergestellt. Die Brennstoffzellenstacks werden dabei hauptsächlich aus graphitischen im Spritzgussverfahren hergestellten Bipolarplatten aufgebaut. An diesen Brennstoffzellenstacks wird sowohl produktionstechnische Forschung evaluiert als auch innovative Konstruktionen und Betriebsführungskonzepte validiert. Am ZBT standen für die Durchführung des Projektes verschiedene Brennstoffzellen-Teststände zur Verfügung, die im Rahmen des Vorhabens an die spezifischen Messbedingungen adaptiert wurden. Für die Untersuchungen im Bereich der Materialstabilität von Bipolarplatten und Dichtungen waren verschiedene Messapparaturen bereits verfügbar, zusätzliche Aufbauten wurden im Rahmen des Projektes entwickelt und qualifiziert.

Insgesamt beschäftigt das ZBT ca. 100 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter. Für die Entwicklungsarbeit stehen am ZBT hochtechnisierte Brennstoffzellentestlabore und Werkstätten mit einer nutzbaren Fläche von über 2.400 m², ausgerüstet mit der notwendigen Ausstattung u.a. zur Herstellung von Bipolarplatten und Brennstoffzellenstacks, der elektrochemischen Charakterisierung von Einzelzellen und Stacks sowie der Qualifizierung von Peripheriekomponenten zur Verfügung.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Projektes war ZBT für die Projektkoordination und wissenschaftliche Arbeiten im Bereich der Komponentenqualifizierung, Dauerversuchsdurchführung und modellbasierten Auswertung verantwortlich. Die Projektkoordination beinhaltete dabei neben



der Organisation regelmäßiger projektinterner Meetings und Telefonkonferenzen auch die Organisation von Industrieworkshops.

Die entsprechend dem Antrag zu bearbeitenden Arbeitspakete wurden vollständig bearbeitet, diverse Verzögerungen konnten im Rahmen einer kostenneutralen Laufzeitverlängerung um 10 Monate ausgeglichen werden. Wesentliche Verzögerungen haben sich insbesondere durch den unerwartet hohen messtechnischen Aufwand und die Vorbereitung und letztendlich Durchführung der Dauerversuche ergeben.

Das Projekt konnte vollständig durchgeführt werden.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

ZBT GmbH hatte bereits vor Projektbeginn umfangreiches Know-How im Bereich der Untersuchung von Brennstoffzellen sowohl in ex-situ und in-situ Messungen als auch in der Auswertung und Bewertung von Messdaten auch mit modellbasierten Ansätzen. Entsprechende Vorarbeiten zum Beispiel zu den Auswirkungen von Schadgasen auf Brennstoffzellen bzw. die analytischen Instrumente zur Quantifizierung dieser Auswirkungen wurden ebenso mit in das Projekt eingebracht wie Arbeiten zur mathematischen Auswertung von Messdaten zur Statusanalyse von Brennstoffzellen (Projekt Zustandsklassifikator¹).

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es wurden regelmäßig Projekttreffen mit allen involvierten Partnern durchgeführt. Hierfür wurden Treffen des Gesamtkonsortiums (1 bis 3 Treffen pro Jahr) reihum bei den einzelnen Partnern durchgeführt. Bei diesen 1-2-tägigen internen Treffen wurde konstruktiv und offen der Stand der Entwicklungen und Untersuchungen diskutiert und wesentliche Weichenstellungen für die weiteren Schritte beschlossen. Zusätzlich gab es bi- und trilaterale Treffen, um spezifische aktuelle Fragestellungen zu lösen. Insbesondere zu Projektende wurden außerdem vierzehntägige Telefonkonferenzen und Online-Meetings abgehalten.

Darüber hinaus wurde gerade zu Projektbeginn mit unterschiedlichen Unternehmen und Institutionen in Deutschland das Projekt besprochen und somit die Zielrichtungen den Bedürfnissen der Industrie angepasst. Die Einbindung industrieller Partner erfolgte

¹ Sönke Gößling, Daniel Herfert: Entwicklung von modellbasierten und intelligenten Zustandsklassifikatoren zur sensoreduzierten Führung von Brennstoffzellenstacks; Abschlussbericht 16160 BG, 1.10.2009 - 29.02.2012



außerdem in 3 Industrieworkshops, in denen sowohl Beiträge der Industrie als auch Ergebnisse des Projektes diskutiert wurden.



2 Eingehende Darstellung

2.1 AP1 Analyse von Betriebs- und Testdaten

Im Rahmen des AP 1 wurden verschiedene Datensätze des ZBT aus sowohl Teststandbetrieb als auch Systembetrieb zunächst analysiert. Entsprechend der Vollständigkeit der Messdaten und der zugehörigen Ereignisdokumentation wurden die entsprechenden Daten überarbeitet und anschließend dem Partner EFZN zur Verfügung gestellt. Eine beispielhafte Betriebskurve ist nachfolgend abgebildet. Insgesamt wurden 6 Datensätze zur Verfügung gestellt.

Bei der weiteren Auswertung dieser Datensätze und der Datensätze Dritter hat das ZBT im Rahmen der Projektmeetings beratend unterstützt.

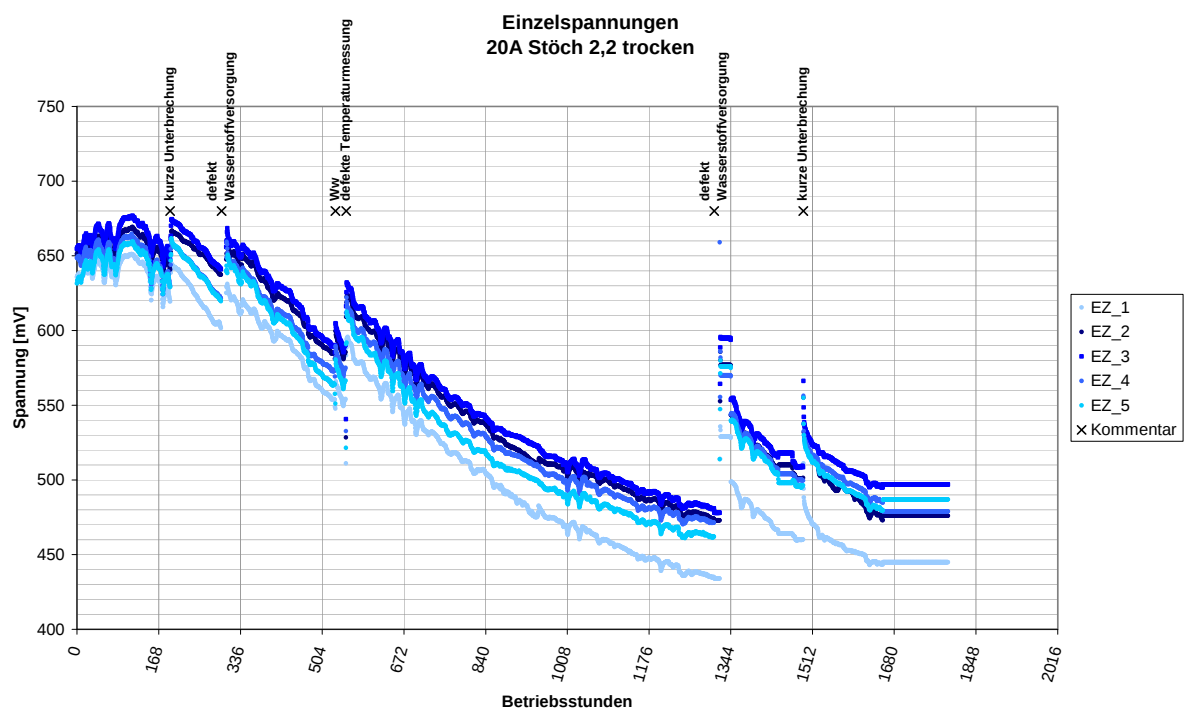


Abbildung 2: Exemplarischer ZBT-Datensatz



2.2 AP 2 Erstellung eines ereignisbasierten Lebensdauermodells

Dieses Arbeitspaket wurde ausschließlich vom Projektpartner EFZN durchgeführt. ZBT hat im Rahmen der Projekttreffen und der Projektkoordination bei der Durchführung des Arbeitspaketes beraten.

2.3 AP 3 Bewertung der lebensdauerrelevanten Ereignisse

Die Projektpartner haben in verschiedenen Meetings und in den Industrieworkshops im November 2011 und November 2012 die lebensdauerrelevanten Ereignisse definiert. Dabei wurden folgende Begriffe zur eindeutigen Definition festgelegt.

- Ein **Vorgang** wird ausgelöst durch die Betriebsführung, hier insbesondere Startvorgang, Normalbetrieb, Lastwechsel, Variation der Medienversorgung, Abschaltvorgang und so weiter.
- Ein (unter Degradationsgesichtspunkten zu betrachtendes) **Ereignis** für die Brennstoffzelle wird durch einen Vorgang oder auch ein anderes Ereignis ausgelöst, es kann lokal oder global sein, zum Beispiel Abkühlung / Erwärmung, hohe Spannung, H_2 / O_2 –Front, hoher Strom, Unterversorgung Reaktanden, Membran-Feuchte-Variation und so weiter.

Dabei ist festzuhalten, dass die Einzelkomponenten (Membran, Katalysator, Diffusionslage, Dichtung, Bipolarplatte) auf Ereignisse reagieren, die Reaktion einer Einzelkomponente kann wiederum ein Ereignis auslösen und die einzelnen Komponenten beeinflussen sich gegenseitig.

Um die Auswirkungen von Ereignissen auf die Lebensdauer von PEM-Brennstoffzellen zu **quantifizieren**, wird in der Regel die Zellspannung als Messwert zu Grunde gelegt. Da die Zellspannung aber erheblich von Betriebsbedingungen, Medienversorgung und eingesetzten Komponenten abhängt, ist eine vergleichende Bewertung verschiedener Brennstoffzellen hierüber nicht möglich. Im Projekt wurde daher ein **Degradationsfaktor** (Kapitel 2.3.1) zur Bewertung evaluiert.

Des Weiteren wurden die Erkenntnisse über die Degradationsphänomene in einem Mind-Map Tool (Kapitel 2.3.2) zusammengefasst.



2.3.1 Degradationsfaktor

Eine Brennstoffzelle wird in der Regel über die Spannungsantwort auf eine Stromabnahme charakterisiert. Optimalerweise werden auf eine Einzelzelle bezogene Daten der Spannung ($U_z = U_{\text{Stack}} / N_z$) angenommen, außerdem auf die aktive Fläche einer Zelle bezogene Stromwerte ($J = I / A_{\text{aktiv}}$). (Mit N_z Anzahl Zellen eines Stacks und A_{aktiv} aktive Fläche einer Einzelzelle).

Die realen Strom-Spannungswerte einer Brennstoffzelle werden sich im Betrieb grundsätzlich in einem Fenster **rund um** die Strom-Spannungs-Kennlinie / Polarisationskurve (Abbildung 3) einpendeln. Diese gilt für einen aktuellen Zustand der Brennstoffzelle und ist direkt beeinflusst von aktueller Medienversorgung (Stöchiometrie, Druck, Feuchte ...), vom aktuellen Zellzustand (Feuchtigkeit, Temperatur, ...) und Aktivität der Zelle - also der ursprünglichen Qualität der Zelle und der bereits erfahrenen Degradation

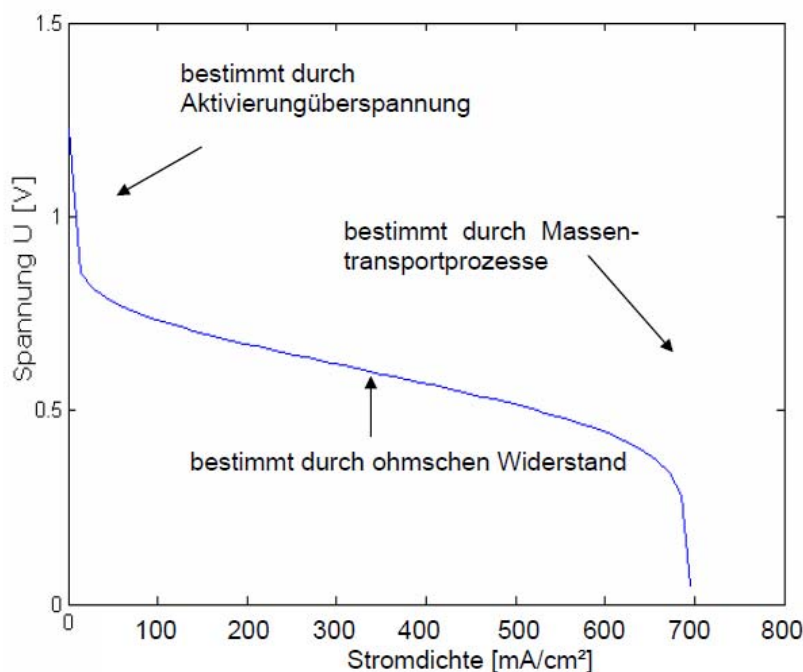


Abbildung 3: Polarisationskurve der Brennstoffzelle (Theorie)



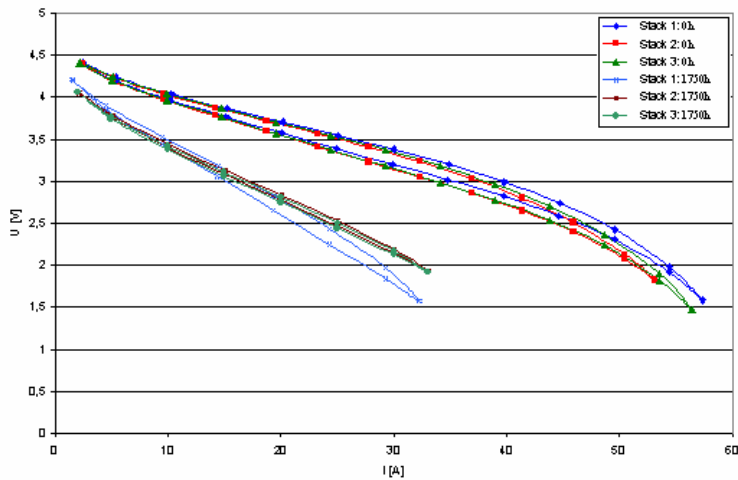


Abbildung 4: Polarisationskurven von 3 Stacks vor und nach Dauerversuch (Stackspannung 5-Zeller)²

Wird ein Dauerversuch betrachtet, bei dem ein Konstantstrom von den Brennstoffzellen gezogen wird, so wird die Bewertung der Degradation der Zellen in der Regel auf den jeweils festen Stromwert bezogen, in Abbildung 5 sind die Spannungswerte aufgetragen über der Zeit eindeutig als Degradationswert der 3 hier betrachteten 5-Zeller-Stacks / 50 cm² zu erkennen, die bei 20 A dauerhaft belastet wurden.

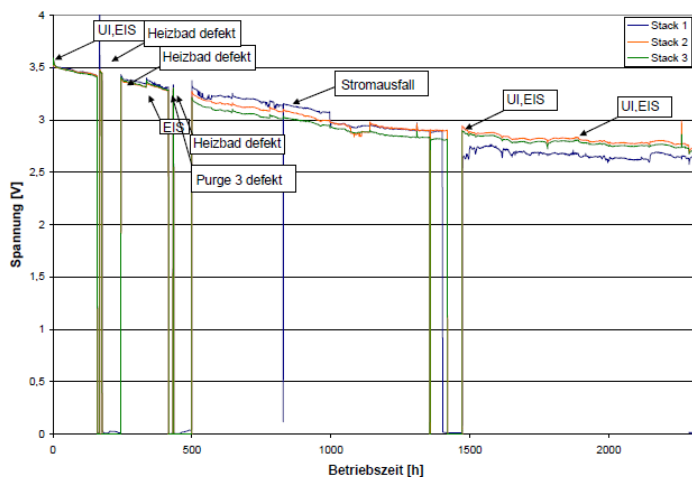


Abbildung 5: Dauerbetrieb von 3 Stacks bei Konstantstrombelastung²

² Gößling, Beckhaus, Stark, Krost: Systematische Untersuchung des Einflusses von Stromwelligkeit im hoch- und niederfrequenten Bereich auf Polymer-Elektrolyt-Membrane in Niedertemperatur-Brennstoffzellen (Kurzform: Stromwelligkeit an Brennstoffzellen); Abschlussbericht 15279 N; 01.08.2007; 31.12.2009



Bei einem Dauerversuch, der Lastwechsel beinhaltet, also bei dem verschiedene Stromwerte angefahren werden, ist die Bewertung der Degradation aber schwierig, siehe auch Abbildung 34 und Abbildung 35. Prinzipiell ist somit zur Bewertung der Degradation nicht ein einzelner Strom-Wert und die entsprechende aktuelle Spannungsantwort ausreichend, vielmehr wäre die Betrachtung der vollständigen Polarisationskurve sinnvoll, leider aber nicht praktikabel und schlecht visualisierbar bzw. mathematisch im Zeitverlauf zu bewerten. Gleichzeitig ist es aufgrund höchst unterschiedlicher Stromdichten verschiedener Brennstoffzellenstacks und Systeme nicht sinnvoll, einen definierten Stromdichtewert als Bezugsgröße vorzugeben. Die Nennstromdichte / Betriebsstromdichte bei einem stationären Brennstoffzellensystem liegt ggfs. um einen Faktor 10 niedriger als der von Automotive-Anwendungen. Es ist also notwendig, in geeigneter Form eine stromdichteunabhängige Normierung der Zellspannung vorzunehmen.

Für jeden Stack bzw. jedes Brennstoffzellensystem kann eine „ideale“ Polarisationskurve angenommen werden. Diese ergibt sich zum Beispiel in einem Teststandsystem durch Aufnahme einer solchen Kennlinie bei Inbetriebnahme des Stacks (nach eventuellen Einfahrprozeduren), bei späteren Produkten ergeben sich die notwendigen Daten auf Basis der Qualifizierungs- und Prüfprozesse einmalig. Diese Initial- oder Referenzkennlinie ist somit eine den nicht-degradierten Stack charakterisierende Funktion.

Beispielhaft ist in Abbildung 6 in grün eine U-I-Kurve aufgezeichnet, wie sie sich nach einer Inbetriebnahme eines Stapels ergibt (neuer Stack) und zusätzlich eine solche für einen gealterten Stack.

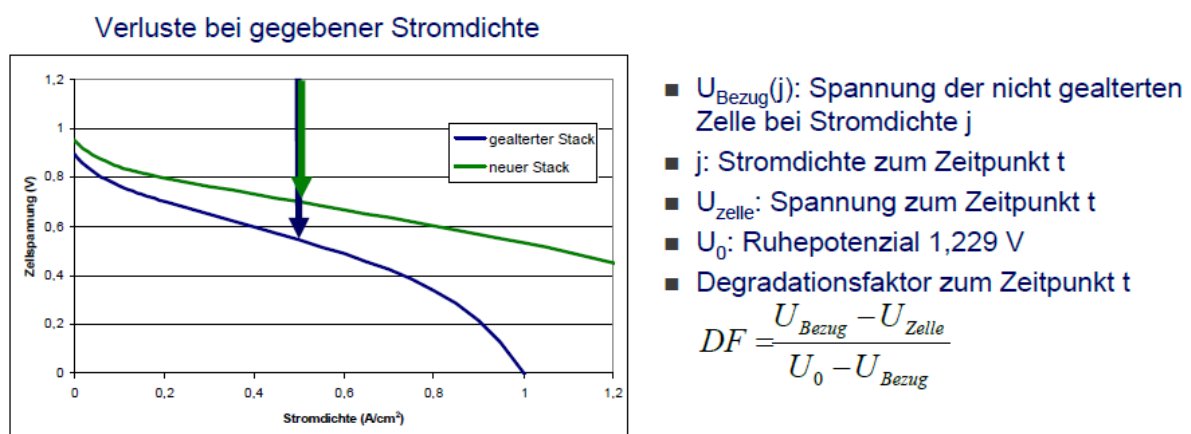


Abbildung 6: Kennlinie neuer und gealterter Stack und Betrachtungspunkt



Der Degradationsfaktor ist dann zu berechnen allein auf Basis der Differenz der beiden Kennlinien, wobei immer die stromdichteabhängigen Werte der Bezugskennlinie (bei Inbetriebnahme aufgenommen) und der aktuellen Messwerte (U_{Zelle}) verglichen werden. Der zu einer Stromdichte zugehörige Spannungswert der ersten Polarisationskurve eines Brennstoffzellenstacks wird als Bezugswert oder Normierungswert aller Spannungsmesswerte im Stackbetrieb in Abhängigkeit der Stromdichte verwendet.

Der Faktor $DF = (U_{\text{Bezug}}(j) - U_{\text{Zelle1}}(j)) / (U_0 - U_{\text{Bezug}}(j))$ ist dann der Degradationsfaktor, der sich zum Zeitpunkt t bei einer aktuellen Stromdichte von j ergibt. U_0 ist zu 1,229 V gesetzt.

In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ist der Degradationsfaktor für einen Versuch, der im Rahmen des Projektes über den Zeitraum von 6.000 h durchgeführt wurde, dargestellt. Die Spannung des Stacks (U_{Zelle}) sowie die Stromdichte (J_1) sind die real gemessenen Werte. Um transiente Vorgänge im Stackbetrieb auszublenden wird außerdem der gleitende Mittelwert des berechneten Degradationsfaktors über 6 Stunden betrachtet. Charakteristisch für die Alterung einer Brennstoffzelle ist dann der Anstieg der Verluste im betrachteten Arbeitspunkt. Im betrachteten Dauerversuch (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) liegt nach 5.500 h Versuchszeit eine berechnete Alterung von 10 % vor.

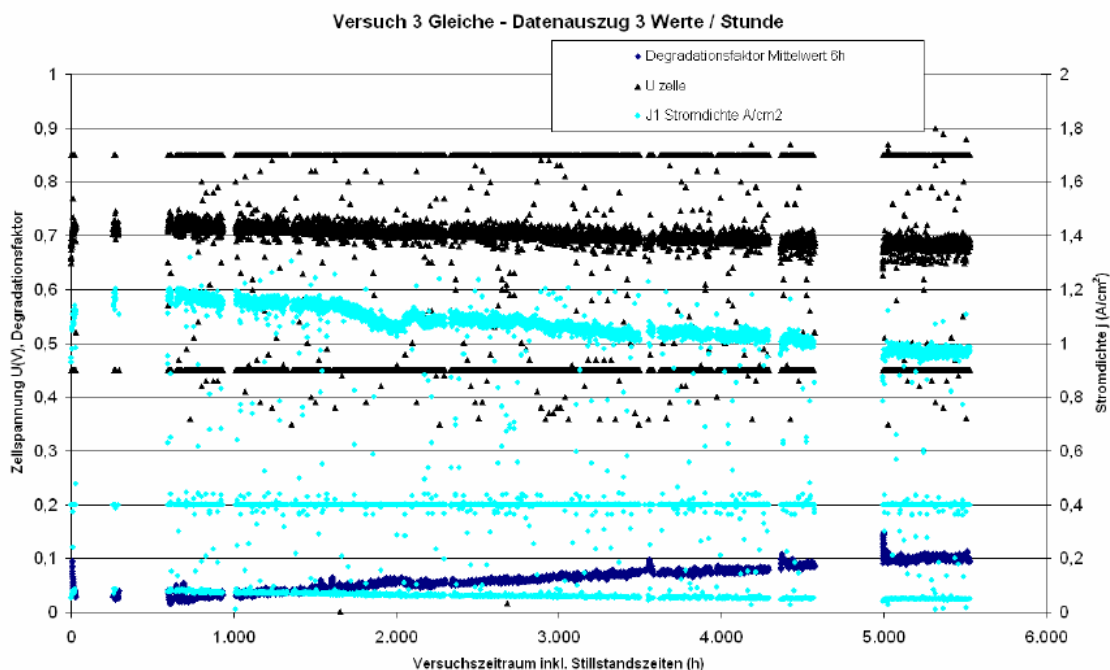


Abbildung 7: Dauerversuch / Darstellung des Degradationsfaktors

Die Berechnung des Degradationsfaktors hat sich als praktikabel erwiesen, sobald eine Referenz-Strom-Spannungs-Kurve vorliegt, die idealerweise mathematisch als parametrisierte Formel in die Berechnung eingebracht wird (siehe Kapitel 2.5).

2.3.2 Degradationsphänomene im Mind-Map Tool

Zur Systematisierung der Erkenntnisse wurde im Projektverlauf ein Mind-Map Tool genutzt. Hiermit können die einzelnen Degradationsphänomene der beteiligten Komponenten schnell erfasst werden. Auch die auslösenden Ereignisse der einzelnen Schädigungsmechanismen und die von den Ereignissen potenziell ausgelösten Mechanismen können über diese Daten leicht erfasst werden. Die Mind-maps lassen sich unterschiedlich je nach Bedarf aufbauen. Folgend sind zwei Mind-maps beschrieben, die sich grundlegend unterscheiden. Die erste Mind-map betrachtet die Einflüsse von Ereignissen auf Brennstoffzellenkomponenten als Ausgangspunkt. An einem Beispiel wird erklärt, wie sich die Mind-map aufbaut und entwickelt. Abbildung 8 zeigt den Überblick über mögliche Einflüsse von Ereignissen. Nachfolgend wird am Pfad „Anodenunterversorgung“ der weitere Aufbau der Mind-map erläutert.

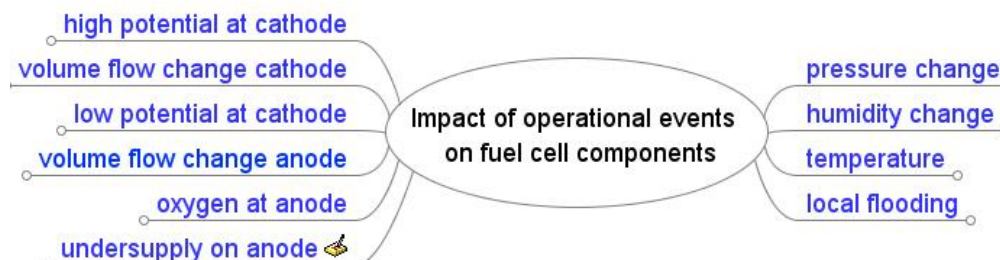


Abbildung 8: Mind-map „Einfluss von Ereignissen auf Brennstoffzellenkomponenten“

Es wird in Abbildung 8 deutlich, dass es eine Vielzahl von Ereignissen gibt, die einen Einfluss auf die Brennstoffzellenkomponenten haben. Beispielhaft für alle Einflüsse wird nachfolgend der Pfad der Anodenunterversorgung beschrieben. Eine Unterversorgung auf der Anode führt zum Beispiel zu hohen Spannungen auf der Kathode, zur Anodenkorrosion sowie zur Platinoxidation und Ablösung des Platins vom Katalysatorträger. Diese drei Effekte lassen sich weiter auftrennen. Abbildung 9 zeigt die weiteren Aufspaltungen des Pfades. Es ergeben sich Alterungseffekte, die einzelnen Komponenten zugeschrieben werden können. In Abbildung 10 ist der komplette Pfad abgebildet. Durch die hohen Spannungen auf der



Kathode entsteht Kohlenstoffkorrosion. Diese führen zur Schädigung von Gasdiffusionslage, Katalysatorträger und graphitisch basierten Bipolarplatten. Auch die Anodenkorrosion sorgt für Alterungseffekte an kohlenstoffhaltigen Materialien, wie Bipolarplatten, GDL und Katalysatorträger.

Die Platinoxidation führt letztendlich zur Partikelvergrößerung und damit zur Abnahme aktiver Katalysatorfläche. Auch ein Ablösen des Platins vom Katalysatorträger und somit ein Austragen aus der Zelle oder auch eine Einlagerung eines Platinbandes in der Membran verkleinern die aktive Katalysatorfläche.

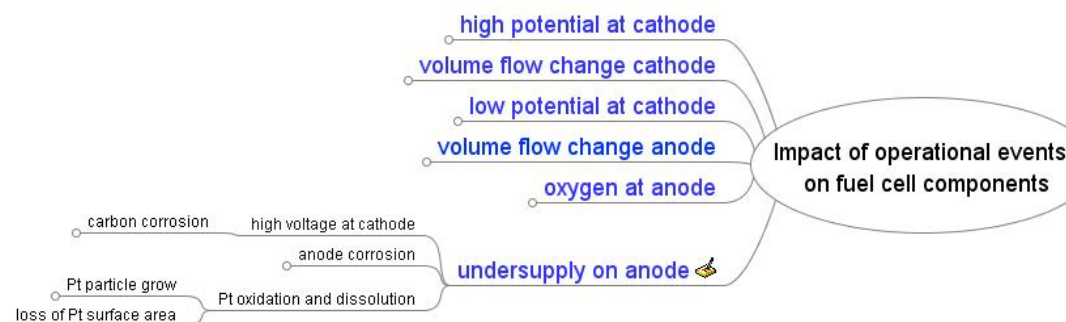


Abbildung 9: Entwicklung des Zweiges „Anodenunterversorgung“

Die Mind-map zeigt somit, welches operative Ereignis für eine Alterung von spezifischen Brennstoffzellenkomponenten verantwortlich ist.

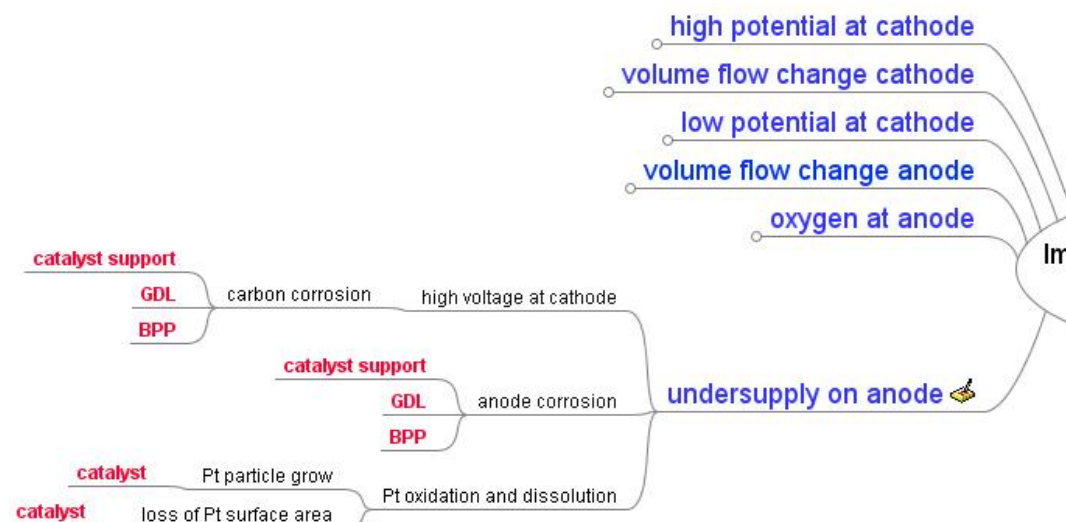


Abbildung 10: Kompletter Zweig „Anodenunterversorgung“

Eine alternative Möglichkeit zur Erstellung einer Mind-map ergibt sich, wenn als Ausgangsbasis die Alterungsgründe der einzelnen Brennstoffzellenkomponenten betrachtet

werden. Somit ergeben sich als Ausgangspfade die in der Brennstoffzelle eingesetzten Komponenten, siehe Abbildung 11. Bei dieser Mind-map wird beispielhaft der Pfad „Membran“ analysiert und beschrieben. Die Membran altert aus unterschiedlichen Gründen. So besteht die Möglichkeit, dass die Membran dünner wird, das Membranmaterial altert und somit instabil wird, eine Lochbildung entsteht oder Makromoleküle chemisch gespalten werden. Abbildung 12 zeigt die vier möglichen Alterungserscheinungen.

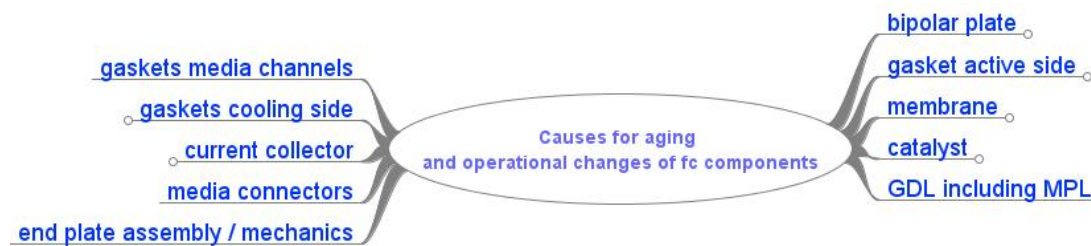


Abbildung 11 Mind-map „Gründe für Alterung von Brennstoffzellenkomponenten“

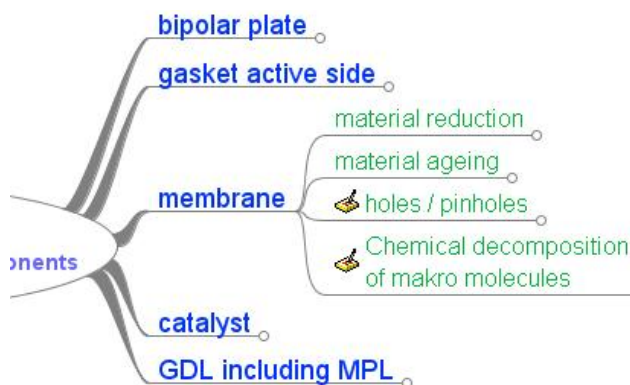


Abbildung 12: Entwicklung Zweig „Membran“

Der weitere Pfad erörtert nun die Gründe für die unterschiedlichen Materialalterungen. Abbildung 13 zeigt den kompletten Pfad der Membranalterung. Somit lässt sich nachverfolgen, dass für die Membranverdünnung die Betriebstemperatur, insbesondere Extremtemperaturen wie erhöhte Temperatur oder extrem tiefe Temperaturen (Freezing) verantwortlich sind. Auch Radikalbildung an der Kathode während der Sauerstoff-Reduktions-Reaktion führt zur Ausdünnung der Membran. Die Materialalterung der Membran wird hervorgerufen durch den Wasserhaushalt. Ein häufiger Wechsel zwischen Austrocknung und hoher Befeuchtung sorgt für mechanische Belastung, die bis zur Rissbildung der Membran führen kann.



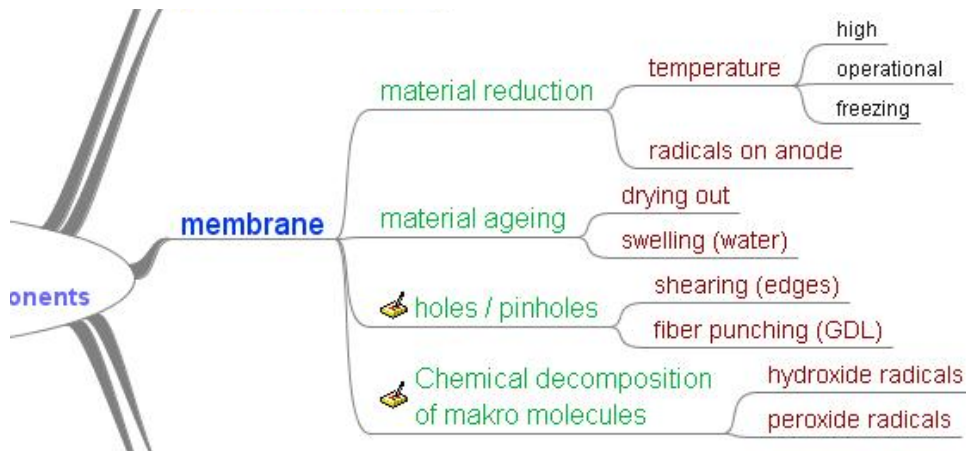


Abbildung 13: Kompletter Zweig „Membran“

Eine Lochbildung entsteht potenziell auch schon in der Produktion der MEAs. So können GDL Fasern bei der Produktion in die Membran gelangen und diese vorschädigen oder direkt zur Lochbildung führen. Weiterhin sind die Randbereiche besonders anfällig, weil dort hohe mechanische Kräfte vorhanden sind. Im Zusammenspiel mit den Dichtungen kann es dort zu Lochbildungen oder Rissen in der Membran kommen. Chemische Veränderungen der Membran werden hervorgerufen durch Radikalbildung.

Letztendlich werden alle Mind-map auf Grundlage von Literaturquellen und eigenen Untersuchungen zum Aufbau einer strukturierten Wissensbasis erstellt. Ergänzungen sind jederzeit vorzunehmen. Durch die jeweiligen Pfade kann schnell ein erster Eindruck über Materialalterung und der Einfluss von bestimmten Ereignissen vorgenommen werden. Somit zeigt das Prinzip eine schnelle Übersicht über Degradationsmechanismen und deren Auswirkungen auf. Detailbetrachtungen werden bewusst nicht in die Mind-map aufgenommen, um die Komplexität der Vorgänge nicht unnötig zu erhöhen.

2.3.3 Zusammenfassung AP 2

Diese Arbeiten zur theoretischen Bewertung lebensdauerrelevanter Ereignisse sind in den verschiedenen projektinternen Treffen mit den Partnern vorgestellt und diskutiert worden und bildeten somit eine wichtige Basis für die Entwicklung des ereignisbasierten Lebensdauerprognosemodells durch den Partner EFZN. Im Arbeitspaket wurden bewusst verschiedene Methoden zur Bewertung und Systematisierung von lebensdauerbe-



einflussenden Effekten erprobt, um eine Transparenz in dieser höchst komplexen und vielschichtigen Materie zu erreichen.

Diese Methoden und Ergebnisse wurden außerdem in den projektbegleitenden Industrieworkshops schrittweise vorgestellt und diskutiert und können somit direkt in die industriellen Entwicklungen mit einfließen.

2.4 AP 4 Detailuntersuchung der gefundenen physikalisch-chemischen Prozesse/Langzeitmessungen

Eine wichtige Aufgabe des ZBT im Projektverlauf war es, Detailuntersuchungen zur Materialqualifizierung sowohl in-situ als auf ex-situ durchzuführen. Dabei wurden am ZBT intensiv Analysen zu graphitischen Bipolarplatten und unterschiedlichen Dichtungsmaterialien vorgenommen und deren Einfluss auf die Lebensdauer von Brennstoffzellen bewertet. Es erfolgten auch Langzeituntersuchungen der Materialien aber auch von unterschiedlichen Betriebsbedingungen im Stackbetrieb, um die Lebensdauer der Brennstoffzellen unter realen Betriebsbedingungen zu untersuchen.

2.4.1 Untersuchung Lebensdauer und Degradationsmechanismen von Dichtungen und Bipolarplatten

2.4.1.1 Materialenauswahl und Aufbau des Auslagerungsteststands

Im Rahmen des Projektes wurden zwei unterschiedliche Dichtungsmaterialien für eine beschleunigte ex-situ Alterung präpariert und unter brennstoffzellähnlichen Bedingungen ausgelagert. Diese Bedingungen sehen vor, physikalische Einflüsse wie mechanischer Druck (Verpressung) und Temperatur sowie nasschemische Einflüsse unterschiedlicher Medien (VE-Wasser, verdünnte Schwefelsäure, Wasser/Glykol-Gemisch) analog zu den in der Zelle zu erwartenden Beanspruchungen eingehender zu untersuchen. Die nasschemischen ex situ Auslagerungen finden in Reaktionsgläsern aus Borosilikaten statt. Die Medien in den Reaktionsbehältern werden kontrolliert temperiert. Zusätzlich werden die Probekörper in den Medien mit Luft beaufschlagt um eine kathodenseitige Medienversorgung besser abzubilden bzw. die Reaktionsbedingungen mit Luft oder Luftsauerstoff zu sättigen, siehe Abbildung 14. Insgesamt wurden 8 Reaktionsgefäße in 2 Laborabzügen aufgestellt, (Abbildung 15). Für mechanische Untersuchungen wurde eigens eine Apparatur entwickelt, **Fehler!**
Verweisquelle konnte nicht gefunden werden..



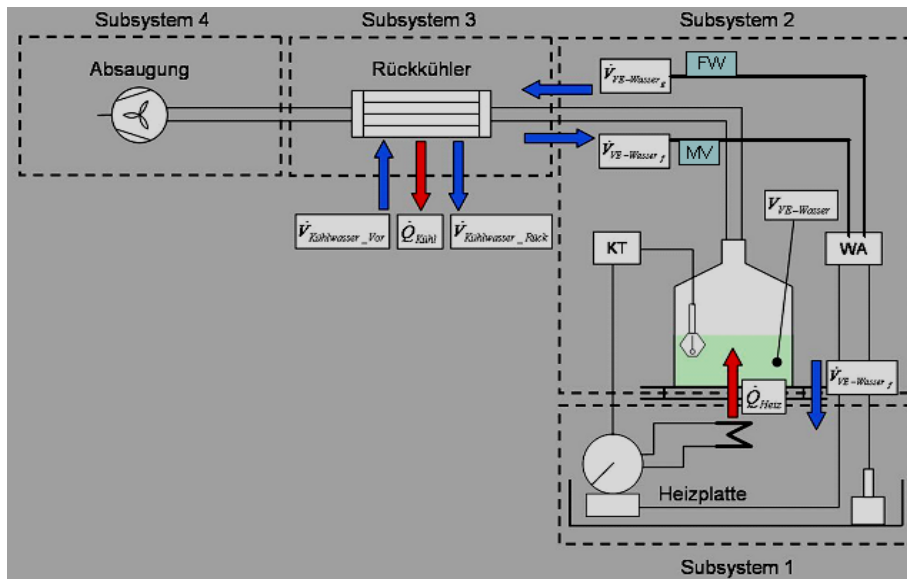


Abbildung 14: schematischer Aufbau des Teststandes zur nasschemischen Auslagerung



Abbildung 15: Teststandaufbau im Laborabzug



Abbildung 16: Dichtungsprobenkörper für die Auslagerung



Abbildung 17: Dichtung mit Hilfe von PTFE und Edelstahlplatten verpresst



Die Kontaktflächen bestehen aus PTFE, um eine ausreichende nicht haftende Kontaktierung von Probe und Werkzeug zu gewährleisten. Um jedoch die erwünschte Kraft auf die PTFE-Scheiben und somit auf die Proben zu übertragen, werden diese von außen mit Hilfe von vier Gewindestangen (M6), Schraubenmuttern und Tellerfedern durch Edelstahl-Platten verpresst. Mit dieser Pressvorrichtung können physikalische Einflussgrößen wie mechanischer Druck im Zusammenwirken einer erhöhten Temperatur nachgebildet werden.

2.4.1.2 Methoden und Analytik

Die Untersuchungen der Massen- und Dickenänderungen der Probenkörper vor und nach einer physikalischen oder chemischen Belastung erlauben erste Aussagen über mögliche Materialabbau- oder Quellprozesse. Um Änderungen der mechanischen Eigenschaften festzuhalten werden mittels eines portablen Härteprüfgerätes bei Elastomeren die Shore A-Härte bestimmt. Mit Hilfe einer Kraft/Weg-Messung der Dichtungsmaterialien können Formstabilitäten der Elastomere ermittelt werden. Änderungen der Oberflächenbeschaffenheiten bzw. Oberflächenparameter wie Rauheit und Welligkeit werden mit einem konfokalen Mikroskop von Nanofocus μ surf custom[®] nach DIN EN ISO 4288 „Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit“ an ausgewählten Probekörpern ermittelt und als ein 3D-bildgebendes Verfahren zur erweiterten Analytik herangezogen. Ebenfalls genutzt wird ein im Rahmen des Projektes aufgebauter Prüfstand zur Bestimmung der Permeationsrate von Wasserstoff durch zellinterne Komponenten wie Dichtungen oder Bipolarplatten, siehe auch Kapitel 2.4.1.6.

Zur Aufklärung der chemischen Stabilität der Dichtungen stellt das Messen der elektrischen Leitfähigkeit der nasschemischen Auslagerungsmedien durch das Einführen der Leitfähigkeitsmesszelle eine einfache und indikatorische Methode dar. Sich über die Auslagerungsdauer hin aus dem Probekörper auslösende Ionen agieren dabei als Ladungsträger und somit als eine Indikation für die Degradation der Materialien. Um die ausgelösten Ionen identifizieren und quantifizieren zu können, besteht hierzu die Möglichkeit mittels instrumenteller Analytik. Dazu gehören beispielsweise ein Atomabsorptionsspektrometer (AAS), ein Ionen-chromatographen (IC), ein Massenspektrometer mit vorgeschalteten Gaschromatographen (GC-MS) oder Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographen (HPLC-MS). Somit lassen sich anorganische



sowie organische leichtflüchtige und schwerflüchtige Substanzen nachweisen und bestimmen. Zum Aufschluss der nanoskaligen und elementaren Oberflächenzusammensetzung der Dichtungen wird ein Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenanalytik (REM-EDX) eingesetzt. Eine Aufklärung der molekularen Struktur bzw. Modifikationen auf der molekularen Ebene durch einen chemischen oder physikalischen Angriff kann ein Infrarotspektrometer mit einer ATR-Einheit (attenuated total reflection) ermöglichen.

2.4.1.3 Chemische Auslagerungen

Im Projektzeitraum wurden Prüfstände aufgebaut und die Pressvorrichtung entwickelt. Es wurden zunächst zwei unterschiedliche Dichtungsmaterialien ausgelagert und untersucht. Diese Dichtungen werden im weiteren Verlauf als D-E und D-S gekennzeichnet.

Die ersten chemischen Auslagerungen sind mit den Dichtungsmaterialien D-E und D-S in einem Ethylenglykol/Wasser-Gemisch (50% V/V Wasser) mit einer Luftbeaufschlagung sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 80°C für jeweils 500 Stunden (ca. 3 Wochen) und 1000 Stunden (ca. 6 Wochen) erfolgt. Jedoch hat die Messung der Mediumleitfähigkeit zu keiner eindeutigen Aussage geführt, da keine Änderung bzw. Zunahme der Leitfähigkeit über Auslagerungsdauer hin detektiert werden konnte. Erklärungen dafür könnten sein, dass die Dichtungsmaterialien keine Ionen ausgelöst haben oder durch hohe Viskosität des flüssigen Mediums nur eine geringe Ionenmobilität verursacht wurde. Im weiteren Vorgehen wurden diese Vermutungen überprüft.

In Abbildung 18 sind die Probenmassenänderungen der Dichtungsmaterialien D-E und D-S in Ethylenglykol/Wasser-Gemisch mit Luftbeaufschlagung nach 500 und 1000 Stunden bei Raumtemperatur sowie bei 80°C dargestellt. Eine Massenzunahme von über 0,8 % nach 500 Stunden und über 1,2 % nach 1000 Stunden ist beim Material D-E bei einer Temperatur von 80 °C zu vermerken, während bei restlichen Proben bei unterschiedlichen Temperaturen keine signifikanten Änderungen festzustellen waren. Hieraus ist zu entnehmen, dass das Material D-E und D-S über die Versuchsdauer hin bei Raumtemperatur keinen wesentlichen Absorptionsprozessen des Mediums ausgesetzt sind. Wurde nun die Reaktionstemperatur auf 80°C erhöht, zeigte das DS-Material gegenüber dem DE-Material tendenziell eine höhere Stabilität.



Ähnlich verhielten sich die Probekörper auch hinsichtlich der Probendickenänderung während der chemischen Auslagerung (Abbildung 19). Zwar machte sich hierbei der Einfluss der Temperatur in Abhängigkeit der Zeit stärker bemerkbar als bei der Massenzunahme; das Material D-E verhielt sich jedoch bei 80°C nach 500 und 1000 Stunden aufgrund der minimalen Differenz der Massenänderung von ca. +2 % auffällig. Es könnte sich hierbei um eine Sättigung des Quelleffektes handeln, welcher allein durch die höhere Temperatur induziert wird und nicht zeitdeterminiert ist.

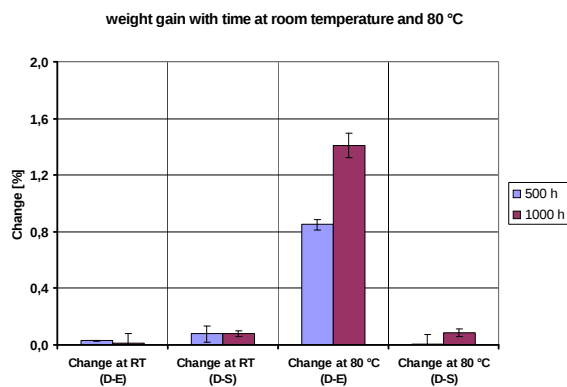


Abbildung 18: Änderung der Probenmasse von D-E und D-S in Glykol/Wasser-Gemisch mit Luftbeaufschlagung über 500 und 1000h bei RT und 80°C

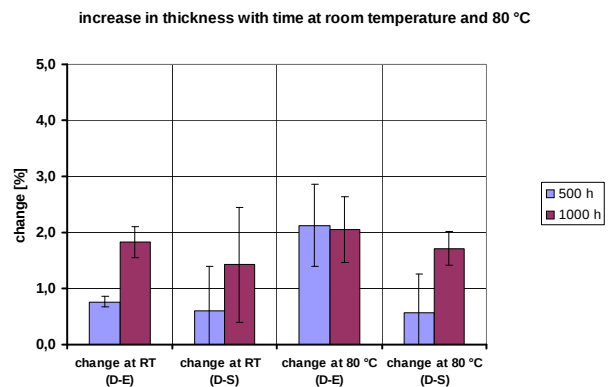


Abbildung 19: Änderung der Probendicken von D-E und D-S in Glykol/Wasser-Gemisch mit Luftbeaufschlagung über 500 und 1000h bei RT und 80°C

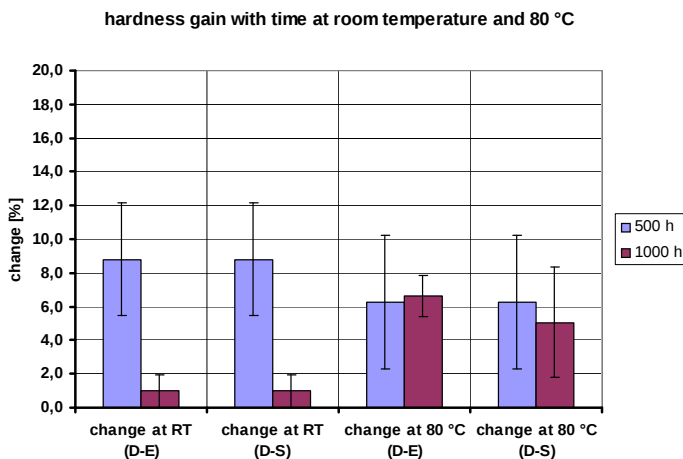


Abbildung 20: Änderung der Probenhärte von D-E und D-S in Glykol/Wasser-Gemisch mit Luftbeaufschlagung über 500 und 1000h bei RT und 80°C



Aus **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** geht hervor, dass während einer Auslagerung im Ethylenglykol/Wasser-Gemisch bei Raumtemperatur die Härte der ausgewählten Elastomere abnahm. Während nun das Probenvolumen bzw. die Probendicke über die Auslagerungsdauer zunahm, reduzierte sich gleichzeitig die Shore-A-Härte des Dichtmaterials. Diese Korrelation untermauerte den Quelleffekt. Bei 80°C war erneut eine geringe Differenz nach 500 und 1000 Stunden zu erkennen. Dies stützte ebenfalls die Induktion von Quellprozessen der Dichtungen durch Temperatur aufgrund Volumenzunahme und Härtereduzierung.

2.4.1.4 Physikalische Untersuchungen

Die ersten physikalischen Untersuchungen fanden ebenfalls mit Dichtungsmaterialien D-E und D-S statt. Dazu wurden zunächst systematisch die Einflüsse der Temperatur und der mechanischen Verpressung sowie beides in Synergie auf die Dichtungsmaterialien untersucht. Für die Untersuchung der Degradation bzw. Ausgasungen durch die Temperatur wurden die Proben im Ofen bei 50 °C, 80 °C und 110 °C eingelagert.

In Abbildung 21 sind die Massenverluste der Dichtungsmaterialien bei unterschiedlichen Temperaturen von 50 °C, 80 °C und 110 °C mit unterschiedlichen mechanischen Verpressungen bei 10 bar, 20 bar und 30 bar sowie ohne Verspannung (0 bar) nach 100 Stunden Einlagerungsdauer aufgetragen.

Auffällig ist hierbei, dass bei 50 °C kaum Massenverluste bzw. Ausgasungen zu vermerken waren. Die erfassten Messdaten lagen zudem im Bereich der Messungenauigkeit und können daher vernachlässigt werden. Bei 110 °C jedoch war eine deutliche Massenreduzierung bei allen Probenkörpern messbar. Nennenswert ist, dass die Proben ohne Verspannung (0 bar) stets die höchste Zu- bzw. Abnahme an Masse nach einer Temperierung verzeichneten (-0,5 % bei 110 °C für 100 h beim D-E-Material), während die Massenabweichungen bei den restlichen Spannungszuständen (10, 20 und 30 bar) und konstanter Temperatur von 80 °C bzw. 110 °C sich kaum unterschieden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Proben ohne Verspannung viel mehr „freie“ Oberfläche besitzen, wodurch mehr Ausgasungen stattfinden können.



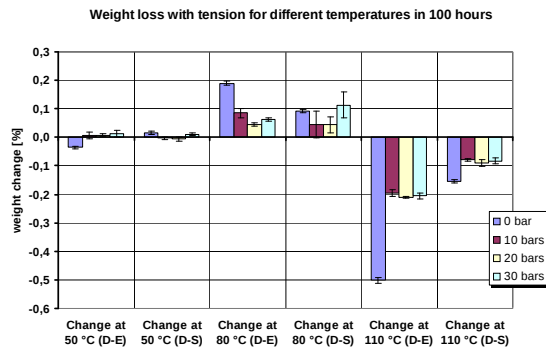


Abbildung 21: Massenverlust der Dichtungsmaterialien bei unterschiedlichen Verspannungen von 10, 20 u. 30 bar sowie bei 50, 80 u. 110°C für 100h

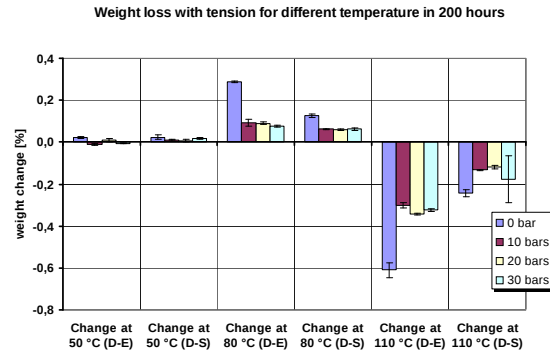


Abbildung 22: Massenverlust der Dichtungsmaterialien bei unterschiedlichen Verspannungen von 10, 20 u. 30 bar sowie bei 50, 80 u. 110°C für 200h

Die gleichen Tendenzen finden sich ebenfalls in Abbildung 22 wieder, worin die Massenänderungen der Probenkörper von über 200 Stunden bei gleichen Zuständen dargestellt sind. Wie erwartet verzeichneten sich hierbei aufgrund höherer Belastungsdauer von 200 Stunden höhere Ab- bzw. Zunahmen. Bemerkenswert war auch, dass bei 80°C tendenziell eine Massenzunahme zu vermerken war. Dies könnte auf die Feuchtigkeit im Material zurückzuführen sein, welche bei 110°C deutlich niedriger ist.

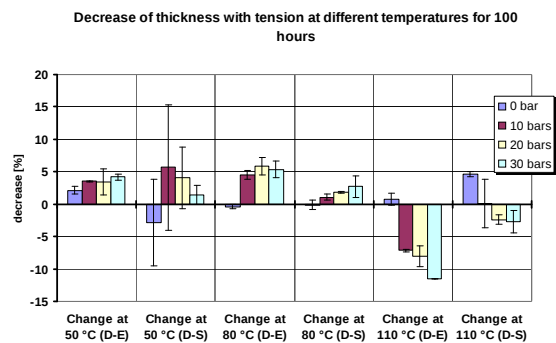


Abbildung 23: Probendickenverlust der Dichtungsmaterialien bei unterschiedlichen Verspannungen von 10, 20 und 30 bar sowie bei 50, 80 und 110°C für 100h

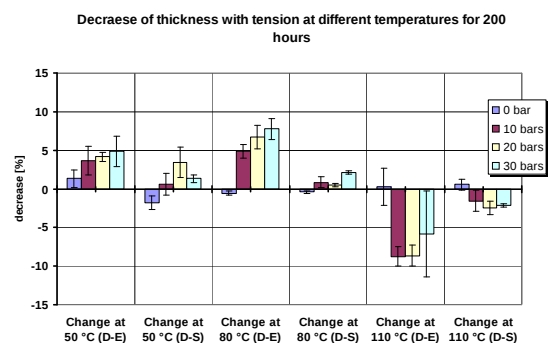


Abbildung 24: Probendickenverlust der Dichtungsmaterialien bei unterschiedlichen Verspannungen von 10, 20 und 30 bar sowie bei 50, 80 und 110°C für 200h

In Abbildung 23 und Abbildung 24 sind Reduzierungen der Probendicken in Abhängigkeit der oben genannten Zustandsgrößen wie Temperatur und Verspannung nach 100 und 200 h aufgetragen. Positive Abweichungen stehen in diesem Zusammenhang für Abnahmen während negative Abweichungen für Zunahme der Probendicken stehen. Nach 200 Stunden



waren Tendenzen stärker bemerkbar. Bei 50°C und 80°C nahm das D-E-Material nahezu konstant an Dicke ab. Bei 110°C jedoch nahmen nach 200 Stunden Probendicken beim D-E-Material stärker zu als beim D-S-Material. Diese Besonderheit war zum einen auf das Kriechverhalten und zum anderen auf die Rückstellkräfte wie beispielsweise Druckverformungsrest der Elastomere zurückzuführen. Bei höheren Temperaturen schienen die Materialien einen negativen Druckverformungsrest aufzuzeigen, welches jedoch sehr unwahrscheinlich ist. Vielmehr könnte die Messmethode eine Fehlerquelle haben oder aber auch ein Quelleffekt für hohe Abweichungen verantwortlich sein. Die Ursache hierfür wurde in weiteren Arbeitsschritten näher untersucht. Jedoch war auffällig, dass das D-E-Material stets die höheren Abweichungen nachweist.

2.4.1.5 Elektronenmikroskopische und energiedispersive Röntgenanalytik

Für die elektronenmikroskopische und energiedispersive Röntgenanalytik mussten die Probenkörper zunächst im flüssigen Stickstoff gebrochen und dann elektrisch leitfähig gemacht werden. Dazu wurden die ausgewählten Elastomere für ca. 1,5 Minuten mit Gold und Palladium gesputtert. Diese Deposition machte die Probenoberflächen erst sichtbar und war notwendig für eine qualitative und quantitative Elementaranalytik. Es sind jeweils das D-E und D-S-Material mit einem Elektronenmikroskop untersucht worden, die chemisch in Ethylenglykol/Wasser-Gemisch (50:50 V:V) ausgelagert wurden. Es sind zunächst die Querschnitte von unbelasteten Elastomeren aufgenommen worden, die nahezu im gleichen Vergrößerungsfaktor mit Proben nach 1000-stündiger Auslagerung bei Raumtemperatur (RT) und 80°C mit Luftbeaufschlagung gegenübergestellt werden.

Beim Vergleich von Abbildung 25 und Abbildung 26 (Aufnahmen mit Vergrößerungsfaktor 5000) scheinen die weißen Punkte in Abbildung 26 stärker aufzuleuchten. EDX-Aufnahmen auf diesen punktuellen Arealen haben ergeben, dass es sich hierbei überwiegend um Metalle wie Eisen und Aluminium handelt. Dies sind Elemente, die sowohl als Katalysatoren bei der Herstellung der Dichtungsmaterialien funktionieren, als auch die Stabilität hinsichtlich Lebensdauer und Mechanik erweitern. Diese sind jedoch unerwünschte Begleitelemente, da dreiwertige Kationen wie Aluminium (Al^{3+}) oder auch Eisen ($\text{Fe}^{2+/3+}$) bei Mobilisierung die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) erreichen können und somit zu irreversiblen Schäden in der Brennstoffzelle führen können.



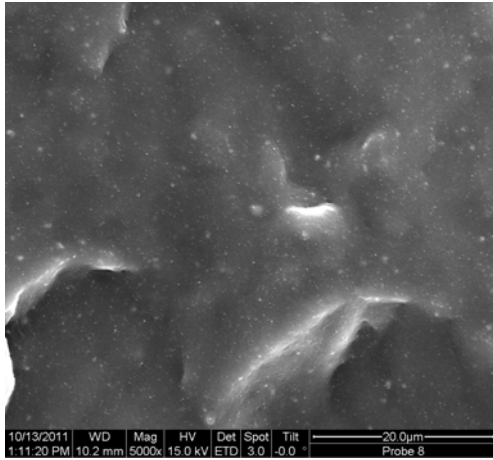


Abbildung 25: 5000X D-E QS vorher

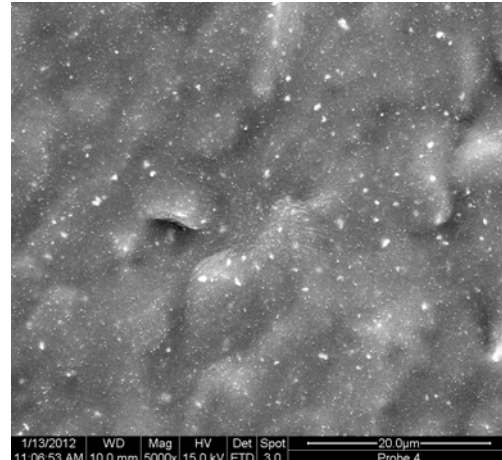


Abbildung 26: 5000X D-E QS nach 1000 h in H2O/Glykol bei RT

In der Tabelle 1 sind die EDX-Daten der Probenoberflächen vor Auslagerung im Vergleich nach 1000 h bei Raumtemperatur sowie 80 °C von Material D-E dargestellt.

Tabelle 1 : EDX- Daten der Probenquerschnittsflächen vom D-E-Material

	EDX vor Auslagerung	EDX (RT) nach 1000h	EDX (80°C) nach 1000h
Elemente	Atomratio	Atomratio	Atomratio
Kohlenstoff (C)	45,5	47,24	49,74
Sauerstoff (O)	14,77	16,34	17,39
Silizium (Si)	38,66	36,42	32,87
Eisen (Fe)	1,06	0,0	0,0

Der Anteil an Silizium auf allen Oberflächen ist höchstwahrscheinlich auf die Polysiloxanketten (Silikon) zurückzuführen. Zudem war Eisen nur bei der unbelasteten Probe zu detektieren. Möglicherweise lagen die Metalle nach der Auslagerung in einer anderen Bindung vor, welche die Detektion hinderte.

Bei den Aufnahmen und Analysen mit Dichtungsmaterial D-S konnte eine gute chemische Stabilität festgestellt werden. Beispielhaft zeigen die Abbildung 27 und Abbildung 28 das Material D-S bei 500-facher Vergrößerung vor Auslagerung und nach 1000 h. Es sind keine Veränderungen sichtbar. Bestätigt wird die chemische Stabilität durch die EDX-Daten der Probenquerschnittsfläche (Tabelle 2).



Tabelle 2: EDX- Daten der Probenquerschnittsflächen vom D-S-Material

	EDX vor Auslagerung	EDX (RT) nach 1000h	EDX (80°C) nach 1000h
Elemente	Atomratio	Atomratio	Atomratio
Kohlenstoff (C)	45,23	47,96	41,83
Sauerstoff (O)	17,16	17,98	14,32
Silizium (Si)	35,50	32,27	41,67
Aluminium (Al)	2,12	1,8	2,13

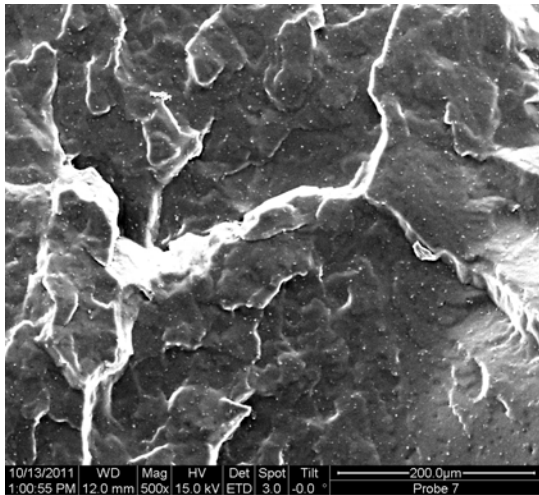


Abbildung 27: 500X D-S QS vorher

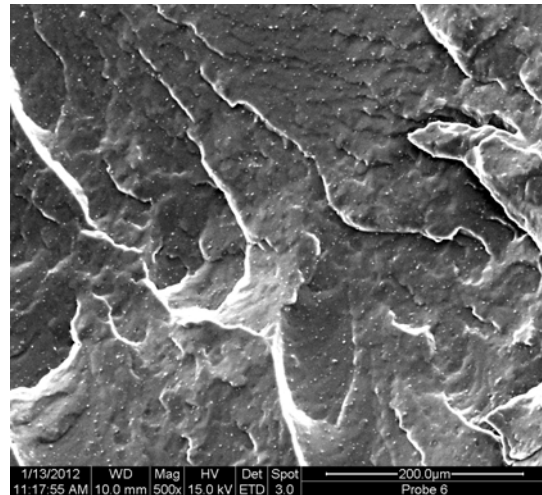


Abbildung 28: 500X D-S QS nach 1000h in H2O/Glykol bei RT

Auffällig hierbei ist der Anteil an Aluminium, der auf bzw. in allen Proben mit gleichem Atomverhältnis vorkam und auch erfasst wurde. Die restlichen Elemente wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium waren in ihrem Atomverhältnis nahezu unverändert und gaben einen weiteren Hinweis auf die chemische Stabilität des D-S-Materials.

2.4.1.6 Entwicklung und Inbetriebnahme eines Permeationsteststands

Die Gasdichtheit von Bipolarplatten und Dichtungen ist eine sehr wichtige Eigenschaft für den Betrieb von Brennstoffzellenstacks. Durch Bipolarplatten permeierender Wasserstoff gelangt in die Umgebung, birgt somit Sicherheitsrisiken und ist nicht an der gewünschten elektrochemischen Reaktion beteiligt. Dies gilt es zu verhindern, indem die Gasdurchlässigkeit der Bipolarplatten durch verschiedene Maßnahmen reduziert wird. Um die Permeation insbesondere von Wasserstoff durch Proben quantifizieren zu können, wurde ein Teststand entwickelt, welcher in der Lage ist, unstrukturierte Feststoffe variabler Dicke



hinsichtlich ihrer wasserstoffspezifischen Gasdurchlässigkeit zu untersuchen (Abbildung 29). Die Apparatur ist so ausgelegt, dass beliebig große Proben mit einem Mindestdurchmesser von 30 mm vermessen werden können. Somit können kleine Bipolarplatten-Proben wie auch einzelne Bereiche sehr großer Platten untersucht werden.



Abbildung 29: Aufgebauter Teststand mit Messkammer und Analysegeräten

Die konstruktive Gestaltung berücksichtigt die erwarteten geringen Gasdurchlässigkeiten der Bipolarplatten- oder Dichtungsproben. Eine Seite der Probe wird mit H_2 beaufschlagt und nach einem definierten Zeitraum der Konzentrationsanstieg in der gegenüberliegenden Kammer mit einem wasserstoffspezifischen Halbleitersensor bestimmt. Die ermittelten Konzentrationen in ppm können in gängige Permeationseinheiten umgerechnet werden. Durch den spezifischen Aufbau und die quantitative Messung des durch die Probe in die Messkammer gelangten Wasserstoffs ist diese Apparatur auch unempfindlich gegenüber potenziellen Leckagen der Prüfapparatur.

Die folgende Abbildung 30 zeigt die exemplarische Untersuchung von unbearbeiteten Probenkörpern aus dem ZBT-Bipolarplatten-Referenzmaterial. Bis zu einer Messzeit von 25 min bzw. 40 ppm H_2 ist ein linearer Verlauf auszumachen und somit von plausiblen



Messergebnissen auszugehen. Die darüber hinaus gehenden Abweichungen sind auf den großen Abstand zum Kalibrierpunkt von 10 ppm zurückzuführen.

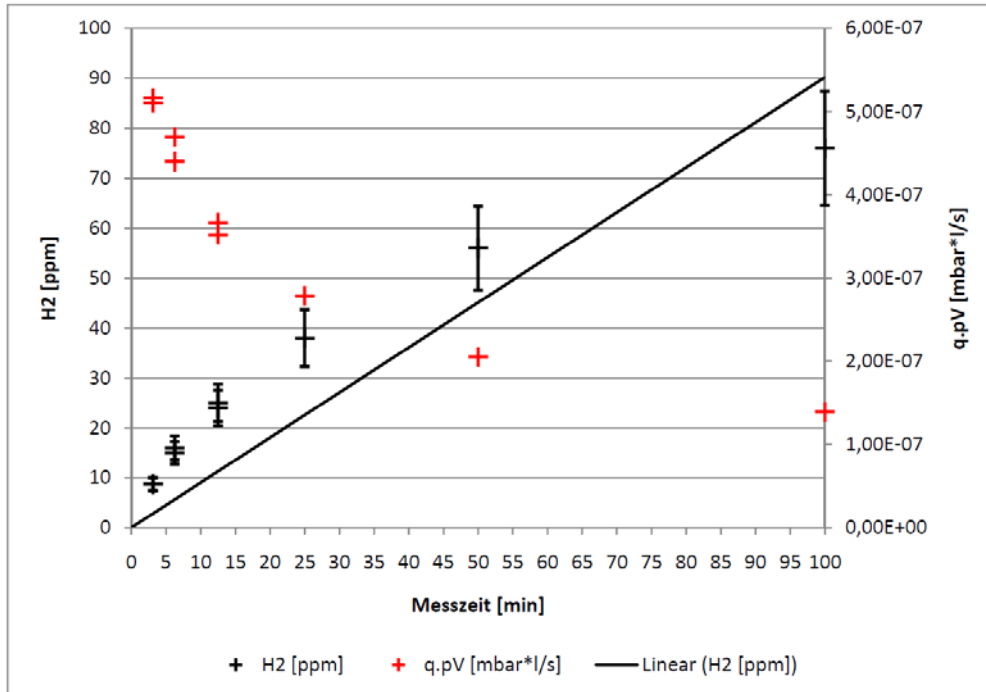


Abbildung 30: Messzeitabhängige Konzentrationen und Permeationsraten an ZBT Material

Die Betrachtung der Ergebnisse um den Kalibrierpunkt liefert Permeationsraten von 4 bis $5 \cdot 10^{-7}$ mbar*l/s, was per Definition im Bereich von Gasdichtheit liegt und somit den Anforderungen der Brennstoffzelle genügt. Die Permeationsmessapparatur hat sich also bewährt und steht im Forschungsbetrieb für die Qualifizierung unterschiedlichster Proben zur Verfügung.

2.4.2 Langzeitbetrieb von Brennstoffzellen

Ziel der meisten Degradationsuntersuchungen ist eine quantitative Beschreibung der Auswirkung eines bestimmten Einflussfaktors auf die Degradation. Häufig ist diese selektive Betrachtung bei einer Brennstoffzelle nur bedingt möglich, da die Zelle selber als komplexes System zu betrachten ist und sich verschiedene Einflussfaktoren gegenseitig beeinflussen. Eine weitere mögliche Degradationsuntersuchung ist ein quantitativer Vergleich der Degradation bei einer Variation eines zu untersuchenden Einflussfaktors. Dafür existiert am ZBT ein Teststand, bei dem drei Stacks mit je fünf Zellen parallel betrieben werden können



(Abbildung 31). Bei einem ansonsten identischen Versuchsaufbau kann hier ein Einflussfaktor (MEA, Bipolarplatte, Flowfield, Dichtungen, Medienversorgung etc.) gezielt variiert und die Auswirkung auf die Degradation im Langzeitbetrieb untersucht werden. Zu den Langzeitversuchen wurden modellbasierte Untersuchungen durchgeführt, die in den Kapiteln 2.5 und 2.6 beschrieben werden.

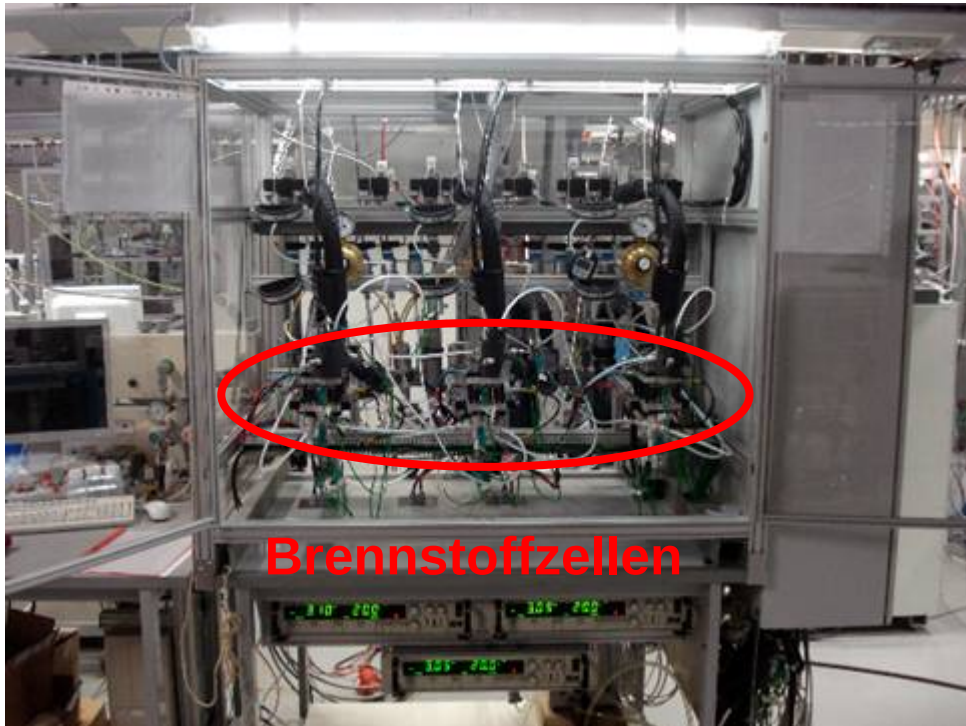


Abbildung 31: Teststand für den parallelen Betrieb von 3 Stacks mit je 5 Zellen

2.4.2.1 Teststandsentwicklung für die qualitative Untersuchung von Degradationsmechanismen

Mit dem Teststand konnten in den vergangenen Jahren bereits interessante Ergebnisse gewonnen werden². Die Versuche haben aber auch die Defizite des Teststandes aufgezeigt. Der Teststand wurde für die Messungen im Rahmen dieses Projektes wie folgt weiterentwickelt:

- Der Teststand ist mit neuen Rezirkulationspumpen ausgestattet worden. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie chemisch sehr beständig gegenüber dem im Anodenkreis der Brennstoffzelle vorkommenden VE-Wasser sind. Des Weiteren wird die mittlere Lebensdauer der Pumpen mit 20.000 Stunden angegeben, was die durchschnittliche Lebensdauer von Membranpumpen deutlich übersteigt und das



Wechselintervall der Pumpen, das bisher bei wenigen 1.000 Stunden lag, deutlich vergrößert.

- Eine Weiterentwicklung hat auch der Kühlkreislauf des Teststandes erfahren. Die bis dahin als stabil angesehenen Kunststoff-Schnellverbinder sind, trotz der ihrerseits bereits vorhandenen hohen chemischen Resistenz, im Laufe der vergangenen Langzeitversuche stark angegriffen worden und haben sich teilweise aufgelöst. Das hat zu Undichtigkeiten und auch zu einer Verschmutzung der Brennstoffzelle geführt. Diese Verbinder sind durch Schnellverbinder aus Edelstahl 316L ersetzt worden, die eine noch weitaus höhere chemische Resistenz versprechen.
- Im Teststand wurde die Möglichkeit integriert, eine elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) durchzuführen. Um die Genauigkeit der Messung im hochfrequenten Bereich ($> 1000 \text{ Hz}$) weiter zu verbessern, wurde ein Hochpräzisions-Mess-Shunt unmittelbar neben dem Stack integriert. Diese Maßnahme hat die Induktivität des Messaufbaus um mehrere Größenordnungen reduziert.

2.4.2.2 Entwicklung eines geeigneten 24/7 Belastungszyklus

Neben der Teststandstechnik ist das Belastungsszenario für die Zellen von entscheidender Bedeutung für die Degradation der Zellen. Der bisherige Betrieb sah eine konstante Belastung mit 400 mA/cm^2 vor. Bei diesem Betrieb ist insbesondere bei unbefeuchtetem Kathodengas eine hohe Sensibilität der Zellen auf Einflüsse von Verunreinigungen der Umgebungsluft auffällig, die für die Versorgung der Kathode verwendet wird. Entsprechende durch Betriebsführung nicht beeinflussbare Faktoren sind aber im Projekt nicht zu betrachten. Des Weiteren entspricht dieser konstante Betrieb nur dem Anwendungsfall der stationären und konstanten Strom- und Wärmeversorgung. Die verwendeten MEA sind für diesen Anwendungsfall nicht optimiert. Aus diesen Gründen wurde ein Lastzyklus entwickelt, der dem realen Betrieb der verwendeten MEA sehr viel näher kommt.

Der 24 h Zyklus beinhaltet folgende Elemente (Abbildung 32):

- Alle 24 Stunden wird ein 120 Minuten **Messzyklus** durchgeführt. Dafür wird, nach 20 Minuten konstantem Betrieb mit 400 mA/cm^2 eine EIS mit einer Grundlast von 400 mA/cm^2 durchgeführt, eine potentiostatische Polarisationskurve von OCV bis



unter 0,4 mV aufgenommen und erneut eine EIS mit einer Grundlast von 400 mA/cm² durchgeführt.

- Der 60 Minuten **Lastzyklus** hat wiederum eine Grundlast von 400 mA/cm². Im Lastzyklus wird die Brennstoffzelle darüber hinaus für 15 Minuten bei einer mittleren Zellspannung von 450 mV und für 5 Minuten bei 850 mV betrieben. Die Lastwechsel erfolgen sprunghaft. Die Medienversorgung ist bei den Lastsprüngen so programmiert, dass es zu keiner Unterversorgung kommen kann.
- Der **Temperaturzyklus** wird in 24 Stunden vier mal durchgeführt. Dabei werden die Zellen zunächst unter der Grundlast von 400 mA/cm² um 10 °C abgekühlt. Ist die Temperatur erreicht, werden die Zellen abgeschaltet und kontinuierlich weiter gekühlt. Nach 45 Minuten sind die Zellen auf nahezu 20 °C abgekühlt und werden wieder neu gestartet.

Minute / Start	Messzyklus	Gesamtzeit
0	400 mA/cm ²	120 min
20	EIS, 400 mA/cm ²	
45	UI, 400 mA/cm ²	
95	EIS, 400 mA/cm ²	

Minute / Start	Lastzyklus	Gesamtzeit
0	400 mA/cm ²	60 min
10	U _{min} I _{max}	
25	400 mA/cm ²	
25	0,85 V pro Zelle	
50	400 mA/cm ²	

Minute / Start	Temperaturzyklus	Gesamtzeit
0	400 mA/cm ² , abkühlen	60 min
T _{soll} - 10 °C	Shutdown, abkühlen	
45	Start, 400 mA/cm ²	

Start Stunde	Ablaufplan	Gesamtzeit
0:00	Messzyklus	24 Stunden
1:00		
2:00	Lastzyklus	
3:00	Lastzyklus	
4:00	Lastzyklus	
5:00	Lastzyklus	
6:00	Temperaturzyklus	
7:00	Lastzyklus	
8:00	Lastzyklus	
9:00	Lastzyklus	
10:00	Lastzyklus	
11:00	Temperaturzyklus	
12:00	Lastzyklus	
13:00	Lastzyklus	
14:00	Lastzyklus	
15:00	Lastzyklus	
16:00	Temperaturzyklus	
17:00	Lastzyklus	
18:00	Lastzyklus	
19:00	Lastzyklus	
20:00	Lastzyklus	
21:00	Temperaturzyklus	
22:00	Lastzyklus	
23:00	Lastzyklus	

Abbildung 32: Schema des 24/7 Belastungszyklus



2.4.2.3 Inbetriebnahme des weiterentwickelten Teststandes und Erstbetrieb des 24/7 Zyklus – Versuch „3gleiche“

Zur Inbetriebnahme des weiterentwickelten Teststandes und auch um den 24/7 Zyklus zu testen ist ein Versuch mit identischen Stacks durchgeführt worden. Der Test soll, neben der erneuten Inbetriebnahme, dabei helfen, die Abweichungen der Messplätze untereinander einschätzen zu können. Der Versuch wurde 9 Monate lang durchgeführt. Die einzelnen Stacks haben dabei knapp 4000 Betriebsstunden gesammelt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Betriebsstunden und Start/Stopps der einzelnen Stacks

	operating hours	start / stop
overall	3876	862
stack 1	3875	859
stack 2	3485	766
stack 3	3585	784

Der Versuch hatte dabei folgende Unterbrechungen (Abbildung 33):

- I. Zwei elektronische Lastsenken hatten einen Defekt
- II. Probleme in der 24/7 Programmierung mit der Sommerzeit/Winterzeit
- III. Eine Zelle musste zwei mal gewechselt werden (Betriebsstunde 342 & 2512)
- IV. Fehlerhafte Programmierung hat 48 Stunden OCV verursacht

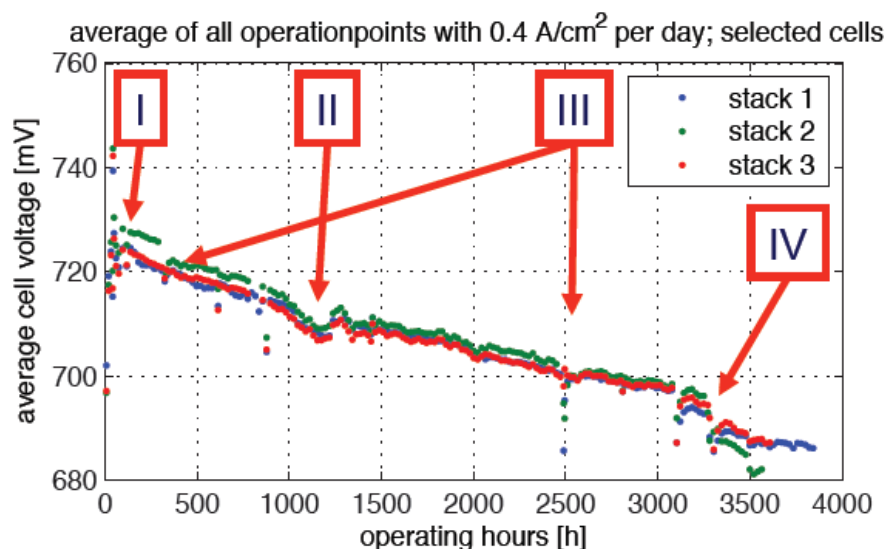


Abbildung 33: Unterbrechungen des Versuches (3gleiche)



Die drei Messplätze zeigen sehr gut reproduzierbare Ergebnisse. Die Polarisationskurven sind nahezu deckungsgleich (Abbildung 34).

Um die Degradation bewerten zu können, werden die Spannungen bei identischen Stromdichten betrachtet. Diese werden durch eine lineare Interpolation aus den benachbarten Strom-Spannungswerten der einzelnen Polarisationskurven berechnet. In Abbildung 35 sind die entsprechenden Degradationen dargestellt. Auch hier zeigen die berechneten Degradationen, besonders in dem für reale Anwendungen wichtigen Arbeitsbereich oberhalb von 0,6 V pro Zelle, eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

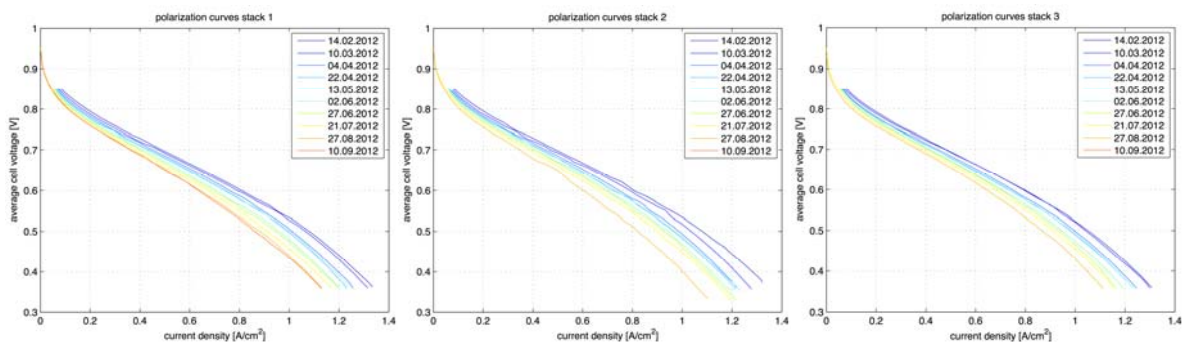


Abbildung 34: Polarisationskurven verteilt über die gesamte Versuchszeit (3gleiche)

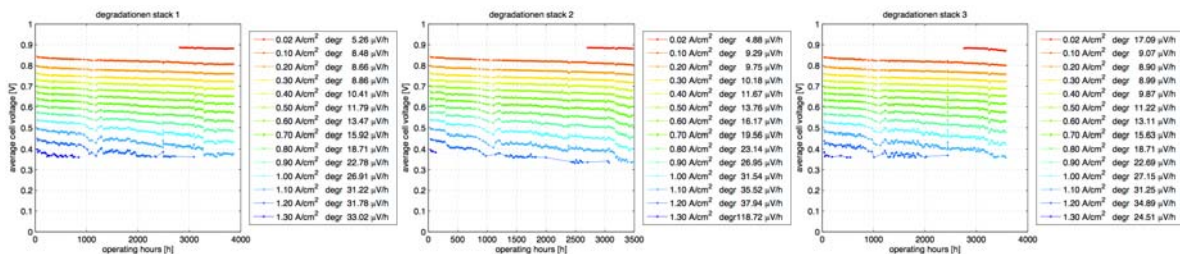


Abbildung 35: Degradationen in Abhängigkeit diskreter Stromdichten (3gleiche)

Es konnten tägliche elektrochemische Impedanzmessungen automatisiert durchgeführt werden. 10 Spektren, die über die Betriebszeit des gesamten Versuches verteilt sind, werden in Abbildung 36 dargestellt.



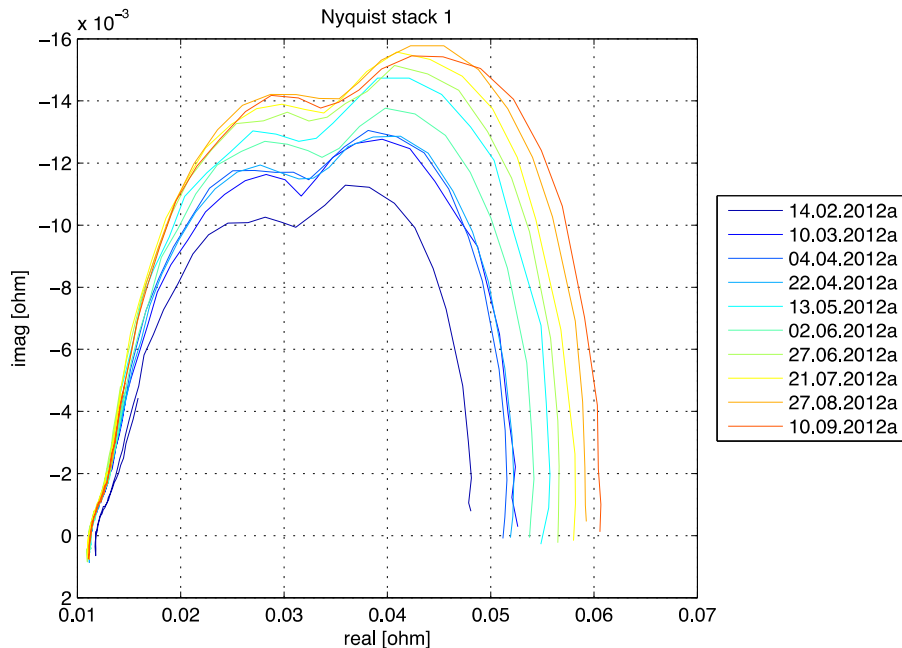


Abbildung 36: Impedanzspektren Stack 1 über die gesamte Versuchszeit (3gleiche) verteilt

2.4.2.4 Langzeitversuch mit unterschiedlichen kathodenseitigen Katalysatorbeladungen (3Beladungen)

Die Elektrode an der Kathodenseite der Brennstoffzelle konnte in den vergangenen Versuchen als wesentlicher Degradationsfaktor identifiziert werden. Um den Einfluss auf die Alterung noch differenzierter untersuchen zu können, wurden 3 Kurzstacks aufgebaut, bei denen sich einzig die Elektrode der Kathode unterscheidet. Die Elektroden sind dafür am ZBT hergestellt worden. Mit den ZBT Elektroden kann zwar qualitativ nicht der aktuelle Stand der Technik nachgebildet werden, im Versuch galt es aber, das Verhalten von Zellen mit unterschiedlichen Katalysatormengen zu vergleichen; hierfür reicht der qualitative Vergleich. Der Katalysator-Typ wurde dabei jeweils identisch angesetzt, es wurde nur eine unterschiedliche Anzahl an Schichten aufgetragen, wodurch sich eine unterschiedliche Beladung mit Platin ergibt (Tabelle 4). Diese Stacks wurden anschließend unter identischen Bedingungen betrieben (Abbildung 37).



Tabelle 4: Katalysatorbeladungen der Kurzstacks

Pt at cathode [mg/cm²]

stack 1	0.12
stack 2	0.24
stack 3	0.36

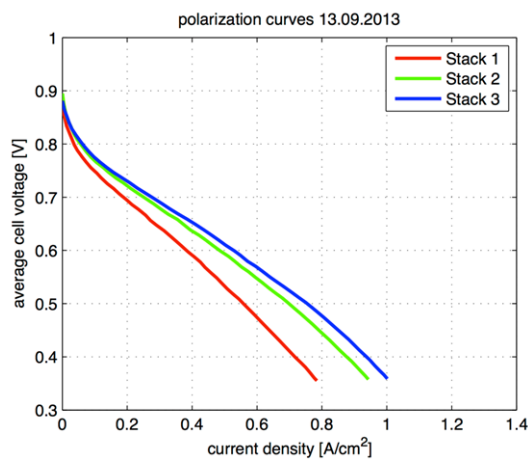


Abbildung 37: Polarisationskurven zu Beginn des Versuchs; Die Leistungsunterschiede entsprechen den Erwartungen an die unterschiedlichen Elektroden (3Beladungen)

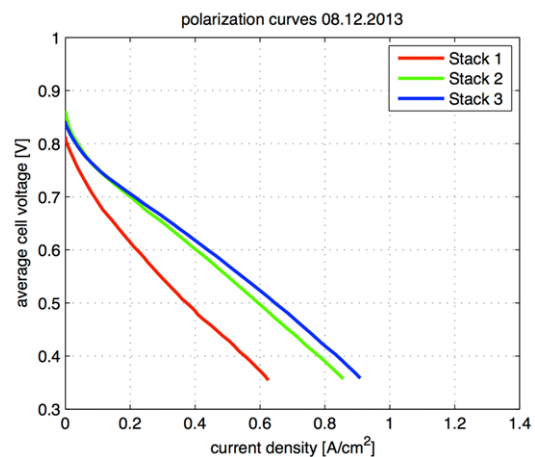


Abbildung 38: Polarisationskurven am Ende des Versuchs (3Beladungen)

Das allgemeine Leistungsniveau liegt unter dem sonst üblichen Leistungsniveau. Des Weiteren ist die Leistungsfähigkeit des Stack 1 mit der kleinsten Beladung im Vergleich am geringsten und der Stack mit der höchsten Beladung erreicht die besten Werte.

Der Membranwiderstand konnte, der Theorie entsprechend, bei allen Stacks mit dem gleichen Wert aus den Impedanzspektren bestimmt werden (Abbildung 39).



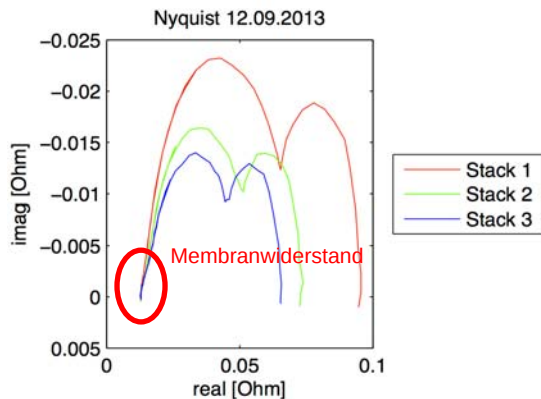


Abbildung 39: Nyquist-Diagramme im Vergleich; die Membranwiderstände sind identisch (3Beladungen)

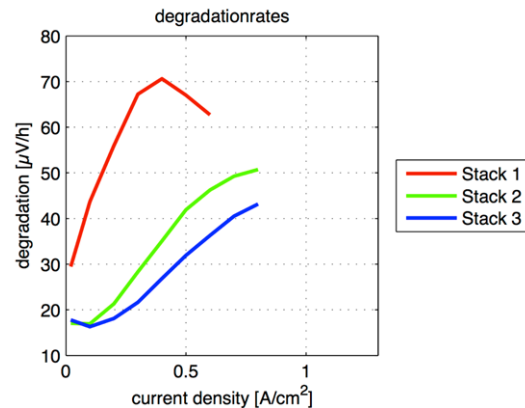


Abbildung 40: Degradationen in Abhängigkeit der Stromdichte; Stack 1 degradiert am stärksten (3Beladungen)

Das Ergebnis des Langzeitversuches ist, dass die Elektrode mit der dünnsten Katalysatorschicht auf der Kathodenseite (Stack 1) nicht nur die geringsten Leistungen aufweist, sie altert auch mit Abstand am stärksten. Die Belastung der Elektroden ist in der Summe bei den Elektroden der 3 Stacks aber identisch. Verantwortlich wird hierfür ein doppelter, selbstverstärkender Effekt gemacht:

1. Die geringere Schichtdicke führt zu einer stärkeren Belastung im Bezug auf die freie Platinoberfläche, was zu den Leistungsunterschieden der Stacks führt.
2. Die Leistungsunterschiede haben dann bei der dünnsten Elektrode wiederum den stärksten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit. Eine absolut gleiche Veränderung der Elektroden wirkt sich, relativ betrachtet, bei der dünnsten Elektrode am stärksten aus.

2.4.2.5 Langzeitversuch mit unterschiedlichen durchschnittlichen Strombelastungen (3Stromdichten)

Als Grundlage des ereignisbasierten Alterungsmodells wurde im Projektkonsortium eine „Badewannenkurve“ (Abbildung 41) gewählt, die eine Bewertung der Schädigung der Brennstoffzelle in Abhängigkeit der gemessenen Zellspannung ermöglicht (weitere Informationen: Abschlussbericht LDP des Partners EFZN). Es wird den unterschiedlichen Betriebsspannungen der Brennstoffzelle eine Degradation zugewiesen: In dem Bereich oberhalb von 0,8 V ist die Spannung selber bzw. entsprechend das hohe Kathodenpotenzial ursächlich für die Alterung verantwortlich, da der Katalysator und auch der Katalysatorträger oxidiert. In dem Bereich unterhalb von 0,5 V ist weniger die Spannung verantwortlich für die



Degradation, sie dient aber als Indiz für eine hohe Strom-Belastung: In diesem Bereich kommt es, auch unter optimalen Bedingungen, zu lokalen Unterversorgungen, die zum Beispiel die Wasserstoffperoxyd-Bildung begünstigt, was wiederum dem Katalysatorträger schadet.

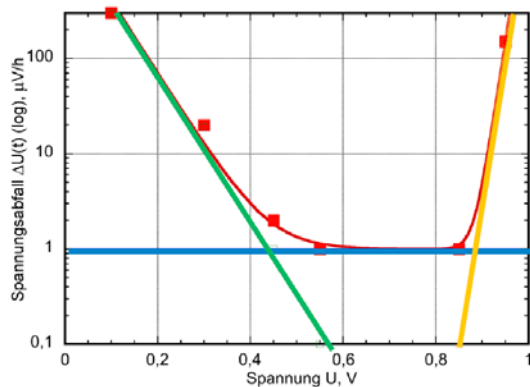


Abbildung 41: Spannungsabhängige Degradation³

Die „Badewannenkurve“ beinhaltet auch ein Plateau zwischen 0,6 und 0,8 V, das keine Unterschiede in der Degradation aufweist. Um diese Annahme zu stützen, wird ein Langzeitversuch durchgeführt, bei dem 3 Stacks mit unterschiedlichen durchschnittlichen Stromdichten in diesem Bereich belastet werden. Die Stromdichten wurden dabei so gewählt, dass sich die Spannungen der Stacks in dem Bereich zwischen 0,6 und 0,8 V bewegen. Der Belastungszyklus (Abbildung 32) wird dafür so verändert, dass die beschriebenen Strombelastungsbereiche (400 mA/cm^2) von ihrer Dauer ausgeweitet werden, so dass sie 80 % der gesamten Belastung einnehmen. Genau dieser Strombelastungspunkt wird dann auch bei den drei Stacks individuell auf die Werte $0,20 \text{ A/cm}^2$, $0,40 \text{ A/cm}^2$ und $0,8 \text{ A/cm}^2$ angepasst (Tabelle 5).

Tabelle 5: Strombelastungen der 3 Stacks

main current density (80%)

stack 1	0.2 A/cm^2	ca. 0.80 V
stack 2	0.4 A/cm^2	ca. 0.72 V
stack 3	0.8 A/cm^2	ca. 0.60 V

³ Masendorf, Xin, Bonitz: Ereignisbasiertes Lebensdauerprognose Modell - Analyse und Bewertung von Messdaten – Vortrag beim Abschluss-Workshop „Lebensdauerprognose für PEM-Brennstoffzellen“ Ulm, 21. Januar 2014



Die Stacks zeigen zu Beginn des Versuches ein stabiles und gleichmäßiges Leistungsbild. Auch nach 600 Stunden Betrieb sind die Polarisationskurven noch nahezu deckungsgleich.

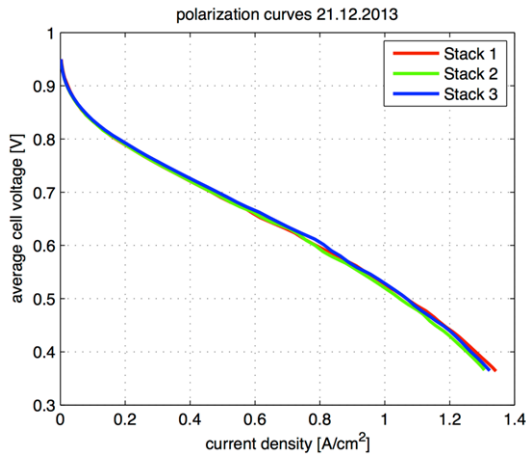


Abbildung 42: Polarisationskurven zu Beginn des Versuchs; Die Leistungen sind nahezu identisch (3Stromdichten)

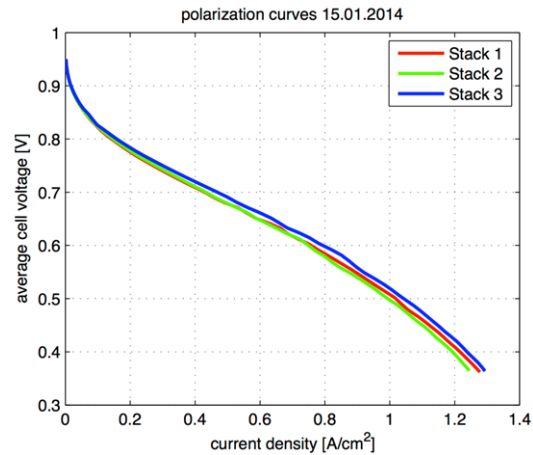


Abbildung 43: Polarisationskurven nach 600 h Betriebszeit; Es gibt bereits minimale Leistungsunterschiede (3Stromdichten)

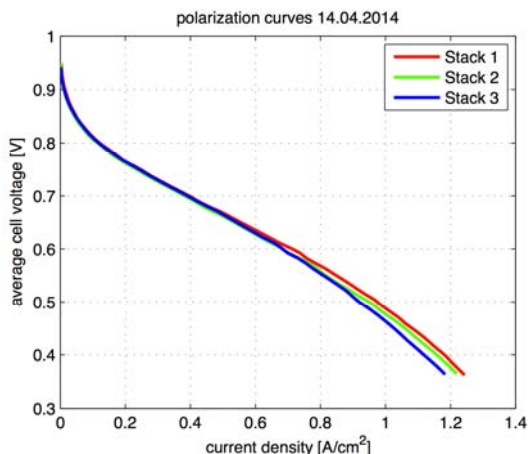


Abbildung 44: Polarisationskurven nach insgesamt 2100 h Betriebszeit (3Stromdichten)

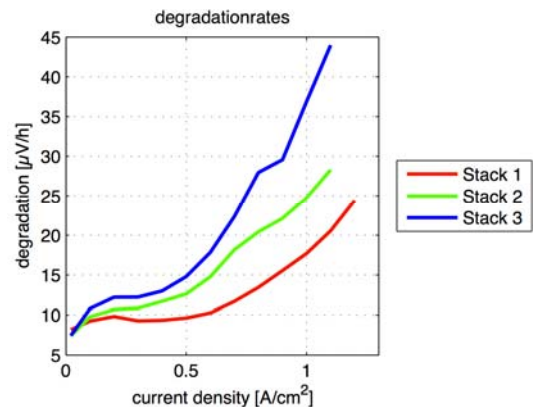


Abbildung 45: Degradationen nach 2100 h in Abhängigkeit der Stromdichte; Stack 3, mit der höchsten mittleren Stromdichte, weist die höchste Degradation auf, mit höherer Stromdichte steigen die Unterschiede (3Stromdichten)

Nach einer Betriebszeit von ca. 1000 Stunden und darüber wird deutlich, dass gemäß Ihrer durchschnittlichen Strombelastung Stacks mit höherer Belastung auch eine höhere Degradation aufweisen. Höhere Ströme scheinen somit zu höherer Degradation zu führen. Die Badewannenkurve (Abbildung 41) müsste somit in dem mittleren und horizontalen Bereich angepasst werden. Die Anpassung ist aber gering und, im Vergleich zu den übrigen



Degradationsfaktoren, fällt der Einfluss durch unterschiedliche Stromdichten minimal aus. Die prinzipielle Annahme der Badewannenkurve konnte somit durch diesen Versuch bestätigt werden.

2.4.3 Round Robin Versuche der Institute

2.4.3.1 Bedeutung und Struktur des Round Robin Versuchs

Untersuchungen an Brennstoffzellen verschiedener Institute sind in der Regel schwerlich quantitativ miteinander zu vergleichen, da folgende Parameter wesentlich die Ergebnisse beeinflussen:

- Eingesetzte Stackkomponenten, hier insbesondere die Materialien der Membran-Elektroden-Einheit (GDL, Katalysator, Membran)
- Flow-Field des Stacks
- Teststandkomponenten (Aktorik zur Medienversorgung)
- Gewählte Betriebsstrategie (Strategie der Medienversorgung)
- Gewähltes Belastungsprofil

Die am Projekt beteiligten Partner haben sich darauf verständigt im Rahmen des Projektes einen so genannten Round-Robin-Versuch durchzuführen, um eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Teststandversuche zu erreichen. Bei einem solchen Versuch wird in der Regel ein zu testendes Objekt auf den zu qualifizierenden Testständen nacheinander mit vorgegebenen Prüfvorgaben getestet und die Daten dann verglichen. Abweichungen in der Prüftechnik können somit identifiziert und ggf. abgestellt oder bei der Datenauswertung berücksichtigt werden.

Für den Ringversuch wurden vom ZBT zwei identische Einzeller mit am ZBT verwendeten Standard-Materialien aufgebaut. Gemeinsam wurde außerdem ein standardisiertes Belastungsprotokoll und Vorgaben für die Medienversorgung erarbeitet.

Das Belastungsprotokoll ist so strukturiert, dass die Zelle zunächst umfangreich konditioniert wird und anschließend mit verschiedenen Belastungsszenarien vermessen wird. Die Bereiche sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** schematisch dargestellt und folgend erläutert:



Dauer	Ablaufplan	Versorgung	Gesamtzeit
1:00	Start, aufwärmen, einschwingen Bubbler	Kathode: Stöchiometrie 2,0; trocken Anode: konstant; 700 norm ml/min H ₂ ; 700 norm ml N ₂ ; TP 50°C entspricht einer Stöchiometrie 2,0 bei 1 A/cm ² T BZ 60°C	22:36 Stunden
3:12	Polarisation A		
2:00	Lastsprünge		
6:00	"Degressionsmessung"		
2:00	Lastsprünge		
3:12	Polarisation A		
1:00	Referenzpunkt, einschwingen Bubbler	Kathode: Stöchiometrie 3,0; TP 50°C Anode: Stöchiometrie 2,0; TP 50°C T BZ 70°C	
3:12	Polarisation B		
0:30	Referenzpunkt		
0:30	Abfahren		

Abbildung 46: Schematischer Ablauf des Round Robinversuchs

1. In der Startphase wird der Teststand aufgeheizt, die Brennstoffzelle wird dabei mit Stickstoff gespült. Anschließend wird die Zelle mit den Brenngasen beaufschlagt und durch Wechsel zwischen hohen Strömen und hohen Spannungen zyklert.
2. Eine „Startpolarisationskurve“ wird aufgenommen. Dabei wird die Zelle mit trockener Luft und stöchiometrisch (2.0) versorgt.
3. Eine Folge von Lastsprüngen zeigt die Dynamik des Wasserhaushaltes der Zelle und eventuelle Einflüsse durch dynamische Unterschiede der Teststände



4. Im Bereich der Degressionsmessung wird die Zelle für 6 Stunden mit einem konstanten Strom belastet. Hier würden sich Unterschiede in der Luftversorgung deutlich zeigen.
5. Der Feuchtehaushalt der Zelle hat sich durch den stationären Betrieb der Degressionsmessung verändert. Die zweite Polarisationskurve zeigt eventuelle Auswirkungen durch die Degressionsmessungen im gesamten Betriebsbereich.
6. Die Luftversorgung sowie die Anodenversorgung werden jetzt voll befeuchtet und überstöchiometrisch dosiert. Diese Medienversorgung minimiert mögliche Unterversorgungen und sorgt für eine optimale Befeuchtung der Zelle. Nach einer Vorlaufzeit von einer Stunde wird eine Polarisationskurve zur Charakterisierung aufgenommen.
7. Zum Abschluss der Messungen werden drei aufeinander folgende Impedanzspektren aufgenommen. Die Impedanzspektroskopie gehört zu den Standardmessungen und die Vergleichbarkeit der Messungen an den Instituten kann gezeigt werden.

Allgemein lässt sich über den Versuch Folgendes berichten:

- Der trockene Betrieb weist ein schlechteres Strom-Spannungsverhalten (Abbildung 47 1A und 1B) als die voll befeuchtete Messung (Abbildung 47 2) auf. Des Weiteren ist eine Austrocknung durch den mehrstündigen trockenen Betrieb zwischen 1A und 1B zu erkennen.
- Die Lastsprünge werden unter trockenen Bedingungen gefahren. Am Spannungsverlauf zu erkennen ist die Selbstbefeuchtung des Stacks mit zunehmender Stromstärke bzw. eine Austrocknung mit sinkender Stromstärke (Abbildung 48). Das dynamische Verhalten kann interessante Informationen im Round Robin Vergleich liefern.
- Die Degressionsmessung mit einem konstanten Betrieb über 6 h weist eine stetig sinkende Zellspannung auf. Sollte es Unterschiede in der Luftversorgung bezüglich der Genauigkeit der Massendurchflussregler oder Verunreinigungen in der Versorgungsluft geben, so werden sich diese hier im Spannungsverlauf abbilden.



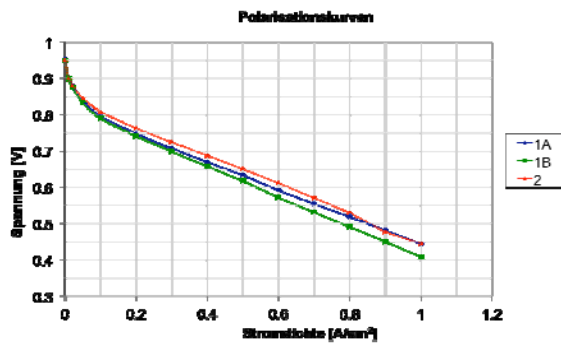


Abbildung 47: Polarisationskurven; 1A Start
1B Ende trockene Kathodenversorgung, 2
voll befeuchtet

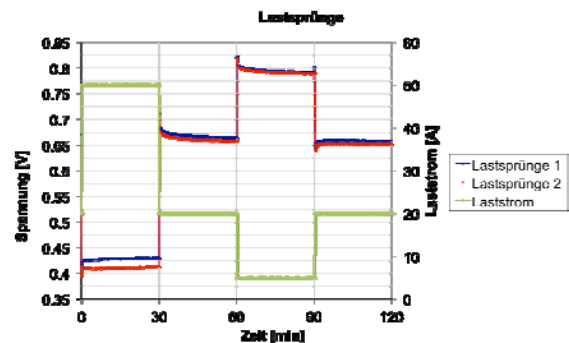


Abbildung 48: Lastsprünge vor (1) und nach
(2) der Degressionsmessung

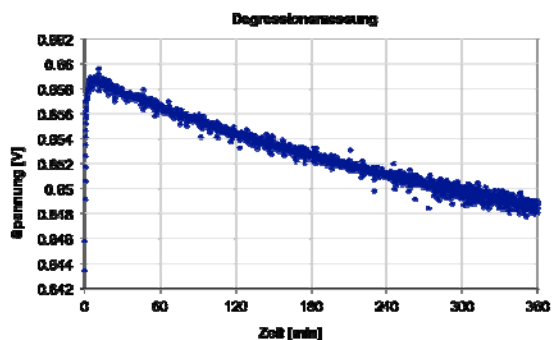


Abbildung 49: Degressionsmessung

2.4.3.2 Durchführung des Round Robin

Der Round Robin wurde mit 2 ZBT Standard Stacks durchgeführt. Das Einfahren und die erste Messung wurden am ZBT durchgeführt. Anschließend wurden die Messungen vom ISE und dann vom ZSW wiederholt. Der Stack 2013 002 konnte dabei zum Einrichten der Teststände und für Probelaufe genutzt werden, die Messungen mit dem Stack 2013 003 erfolgten im Anschluss und werden hier beschrieben.

2.4.3.2.1 *Polarisationskurven*

Die Zelle weist, je nach Teststand, deutlich voneinander abweichendes Verhalten auf. Nach einem Vergleich der Messungen am ZBT und am ISE wurde die Zelltemperatur als mögliche Ursache für die Abweichungen identifiziert. Um den Einfluss besser einschätzen zu können wurden sämtliche Messungen am ZSW mit zwei unterschiedlichen Temperaturen („low“ und „high“) durchgeführt. Während beim ZBT und beim ZSW die Kühlmitteltemperatur geregelt ist,



wird beim ISE die Temperatur der Zelle selber als Regelgröße genutzt. Das hat zur Folge, dass sich die Zelle am ZBT und am ZSW bei höheren Belastungen stärker erwärmen kann, wohingegen die Zelltemperatur am ISE konstant ist. Ein unbekannter Einflussfaktor ist die Durchflussrate der Flüssigkühlung. Da diese nicht definiert wurde, muss davon ausgegangen werden, dass diese in den verschiedenen Versuchsaufbauten unterschiedlich sind und sich so bei den Instituten unterschiedliche Temperaturgradienten innerhalb der Zelle einstellen.

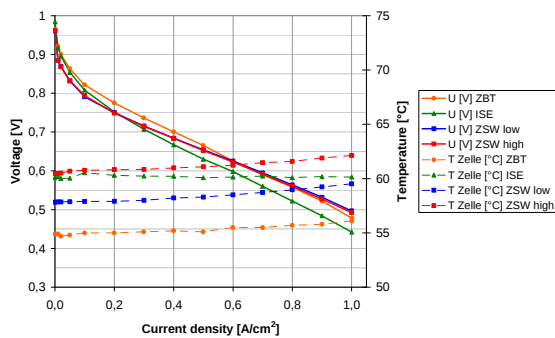


Abbildung 50: Stack 003 - 1A Start trockene Kathodenversorgung

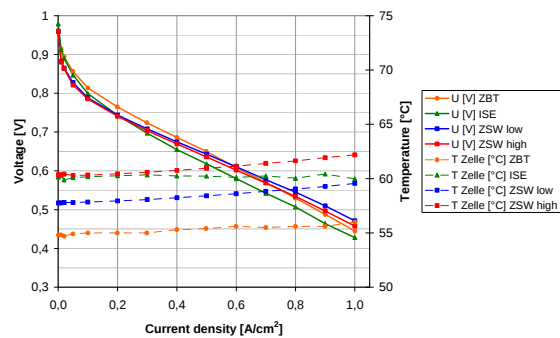


Abbildung 51: Stack 003 - 1B Ende trockene Kathodenversorgung

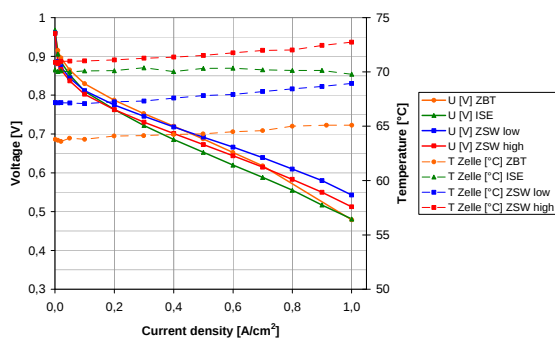


Abbildung 52: Stack 003 - 2 voll befeuchtet

Die Abweichungen der Messungen betragen bei höheren Stromdichten bis zu 70 mV. Generell können die Abweichungen über die Temperaturunterschiede erklärt werden. Je kälter die Zelle ist, desto höher ist die relative Feuchte der Zelle, desto geringer sind die Spannungsverluste in der Membran und desto höher ist die Zellspannung. Abweichungen von dieser Regel können vermutlich auf die nicht erfassten unterschiedlichen Durchflussraten zurückgeführt werden.



2.4.3.2.2 Degressionsmessung

Die Degressionsmessung weist, relativ betrachtet, ähnliche Ergebnisse auf. Der Spannungsverlust zwischen der maximalen Spannung in diesem Zeitraum und der Endspannung bewegt sich zwischen 7 und 10 mV. Das absolute Spannungsniveau ist wiederum stark vom Teststand abhängig.

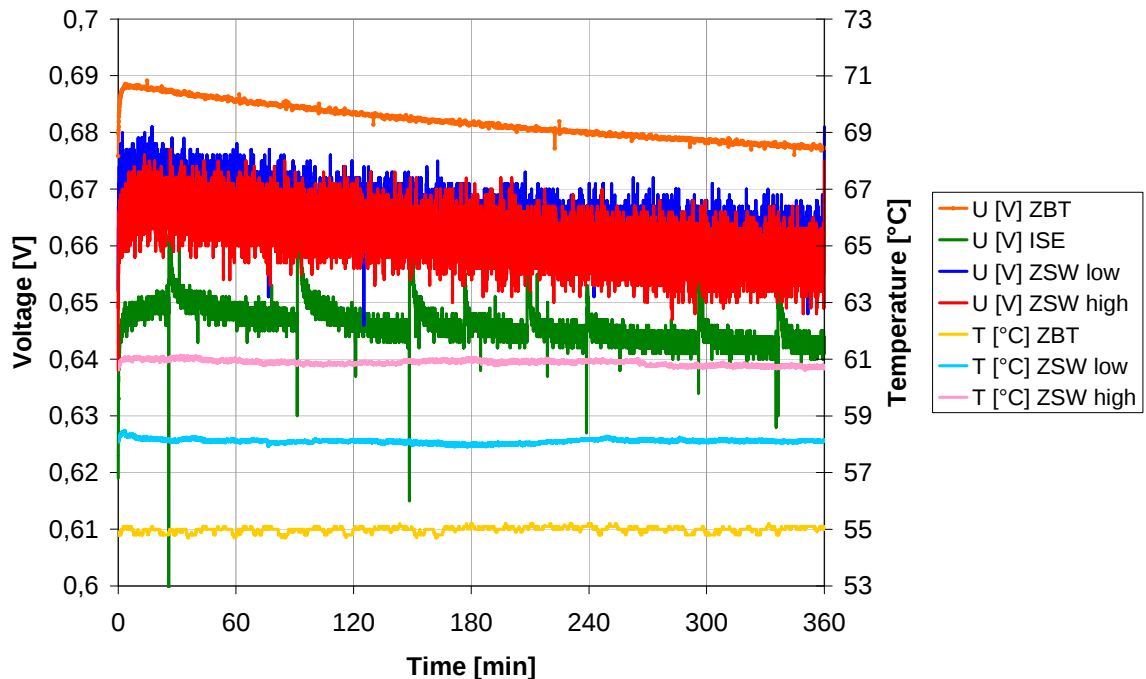


Abbildung 53: 003 Degression

2.4.3.2.3 Lastsprünge

Für einen Vergleich der Teststände werden die Lastsprünge 2, nach der Degressionsmessung, genutzt. Das absolute Spannungsniveau entspricht wiederum dem schon bekannten Bild. Die Messungen des ZSW weisen eine etwas bessere Spannungsstabilität auf. Die Veränderungen der Spannung in den ersten Minuten nach den jeweiligen Strombelastungswechseln, sind am ZSW geringer als am ZBT und am ISE. Die Abweichungen liegen aber in einem relativ kleinen Toleranzbereich und können eventuell auf unterschiedliche Dynamiken bei den Betriebspunktwechseln zurückgeführt werden.



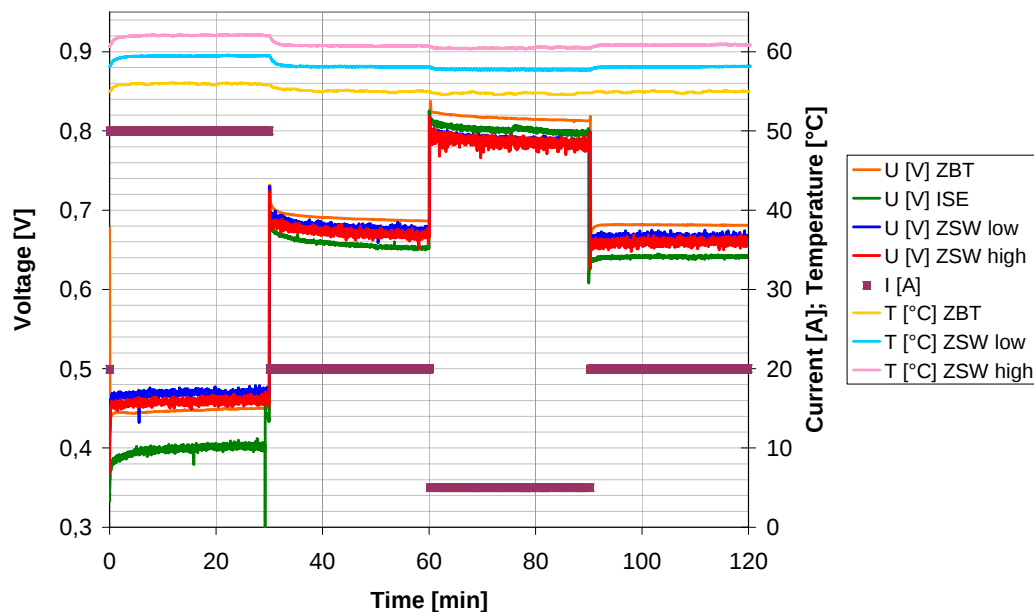


Abbildung 54: 003 Lastsprünge 2

2.4.3.2.4 Zusammenfassung des Round Robin

Der technische Aufwand für den Round Robin ist groß und der Vergleich der Teststände ist so erst zum Ende des Projektes fertig gestellt worden. Die Teststände sind strukturell unterschiedlich aufgebaut und das Testprotokoll muss mit dem kleinsten gemeinsamen Nenner arbeiten. Die Anpassung der Protokolle für die Teststände und insbesondere hier der technischen Vorgaben für die Medienversorgung und Temperierung müssen dabei aber mit einem noch größeren Aufwand betrieben werden; kleine Unterschiede führen bei Brennstoffzellen zu großen Wirkungen. Folgende wesentliche Punkte müssen für zukünftige Messungen unbedingt berücksichtigt werden:

- Die Temperaturmessung der Zelle muss durch einen Sensor erfolgen, der fest mit der Zelle verbunden, am besten verklebt, ist.
- Die Regelung der Zelltemperatur muss einheitlich erfolgen. Wenn auf eine Kühlmitteltemperatur geregelt wird, so ist unbedingt auch der Durchfluss des Kühlmittelstroms über eine Austrittstemperatur oder einen definierten Durchfluss zu regeln.
- Die Konditionierung der Zelle vor den eigentlichen Vergleichsmessungen muss noch aufwändiger gestaltet werden.



- Nach dem Messzyklus muss die Zelle nach einem festen Protokoll abgefahren und am besten getrocknet werden. Auch dieser Bereich muss deutlich aufwändiger gestaltet werden.

Der Round Robin hat gezeigt, dass die Messungen der Institute generell gut vergleichbar sind. Jedoch ist aber für zukünftige Messungen ein noch größeres Parameterfeld hinsichtlich der Medienversorgung zu definieren. Hier ist besonders die Temperierung der Zelle zu erwähnen.

2.4.4 Zusammenfassung AP 4

Im Arbeitspaket 4 konnten auf Basis der ex-situ Untersuchungen von (graphitischen) Bipolarplatten und Dichtungen für die Lebensdauerprognose insofern wichtige Erkenntnisse abgeleitet werden, dass die Betriebsführung keine zusätzlichen Einflüsse auf die Alterung der Komponenten aufweist. Die Materialien altern potenziell durch den Betrieb bzw. die Umgebung in der sie eingesetzt werden, in den betrachteten Zeiträumen konnten jedoch keine expliziten Zusammenhänge zwischen Materialalterung und Betriebsführung identifiziert werden. Dies gilt selbstverständlich nur für solche Komponenten, für die prinzipiell (in ex-situ Versuchen) ihre chemische Stabilität nachgewiesen wurde.

Durch die Versuche zum Einfluss von Betriebsführung in Dauerversuchen konnten außerdem wichtige Erkenntnisse für die Parametrierung des ereignisbasierten aber auch des physikalisch-chemischen Modells abgeleitet werden. Hierzu sei auf den Abschlussbericht des EFZN verwiesen, eigene Arbeiten zur physikalisch-chemischen Modellbildung sind im folgenden Kapitel beschrieben.

2.5 AP 5 Übersetzung der Degradationskinetik in Modelle und Ersatzschaltbilder

Nachfolgend werden die durch das ZBT im Projekt durchgeführten Arbeiten im Bereich der Modellbildung beschrieben. Erste Modelle wurden im Bereich der Impedanzspektroskopie eingesetzt. Hier konnte durch klassische Ersatzschaltbilder eine Unterscheidung zwischen der Membranalterung und der Elektrodenalterung beschrieben werden (Kapitel 2.5.1). Für eine differenziertere Betrachtung der Alterung ist eine Anpassung der Modelle notwendig, da die Betriebsbedingungen in den Versuchen nicht den klassischen Betriebsbedingungen entsprechen. Der stöchiometrische und nicht befeuchtete Betrieb verursacht starke



Gradienten (Sauerstoffkonzentration und Feuchte) innerhalb der Zelle, die einen Einfluss auf die Messungen haben⁴. Dieser Einfluss wird durch die klassischen Modelle nicht erfasst.

Zur Beschreibung und Analyse der Polarisationskurven wurden im Projekt drei Modelle genutzt. Das Modell nach „Berg, Promislow, St. Pierre, Stumper, Wetton“ (Kapitel 2.5.2), „James Larminie, Andrew Dicks“ (Kapitel 2.5.3) und „Andrei Kulikovsky“ (2.5.5). Ziel dieses Arbeitspaketes war es, den Verlauf der gemessenen Brennstoffzellenpolarisationskennlinie durch eine geeignete Modellgleichung auszudrücken und Alterungseffekte mit den Varianzen der Modellgleichungsparameter zu korrelieren. Erst durch das Modell nach Kulikovsky, welches erst 2014 erschienen ist, konnte eine durchweg schlüssige Alterungsbeschreibung erfolgen. Eine detaillierte Begründung folgt in der jeweiligen Modellbeschreibung.

2.5.1 Modell zur Beschreibung der Impedanzspektren

Um Impedanz-Spektren interpretieren zu können, werden sie in der Regel mithilfe eines elektrochemischen Ersatzschaltbildes nachgebildet (Abbildung 55). Dies erlaubt die mathematische Auswertung der Messwerte.

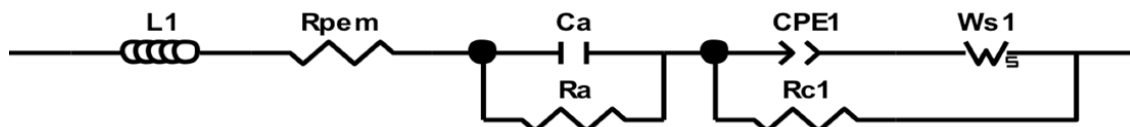


Abbildung 55: Elektrochemisches Ersatzschaltbild der Zelle

Die Ersatzschaltbildkomponenten L, R, C werden mittels mathematischer Approximation so angepasst, dass das gemessene Spektrum mit dem Nachgebildeten möglichst deckungsgleich ist. Auf diese Art und Weise war es möglich, folgende Degradationsmechanismen zu spezifizieren:

- Mögliche Alterungen an der Anode liegen in dem Bereich des Rauschens der Parameter. Es kann somit keine Alterung an der Anode festgestellt werden (Abbildung 56).
- Der Membranwiderstand sinkt zu Beginn des Versuches und bleibt anschließend auf einem konstanten Niveau (Abbildung 57).

⁴ N. Zamel¹*, A. Bhattarai¹, D. Gerteisen: Measurement of Spatially Resolved Impedance Spectroscopy with Local Perturbation



- Der Durchtrittswiderstand an der Kathodenseite steigt über die gesamte Versuchszeit an. Dies ist ein Hinweis auf eine Reduzierung der Katalysatoroberfläche (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).
- Der wesentliche Alterungseffekt scheint der Verlust der Katalysatoroberfläche an der Kathode zu sein. Dieser Verlust kann durch Agglomeration, Ablösung, Wanderung in die Membran oder auch Blockierung des Katalysators erfolgen.

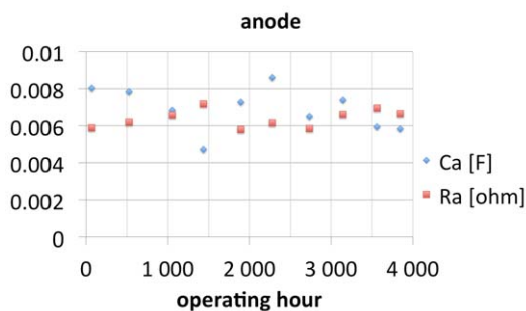


Abbildung 56: Parameterentwicklung an der Anode

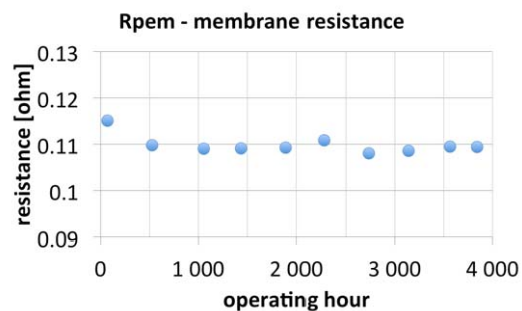


Abbildung 57: Parameterentwicklung an der Membran

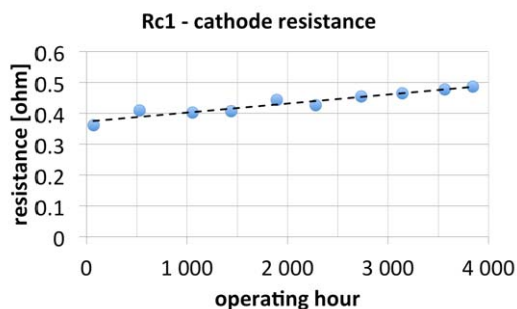


Abbildung 58: Parameterentwicklung an der Kathode

Die Untersuchungen zur mathematischen Analyse der Alterungseffekte mit dem Impedanzspektenmodell wurden am Langzeitversuch „3Gleiche“ (2.4.2.3) durchgeführt. Generell ist die Anwendung mathematischer Modelle auf den speziellen Betrieb am ZBT (ohne Befeuchtung der Kathodengase) schwer. Es gibt verschiedene Ansätze diese speziellen Spektren zu analysieren^{5, 6, 7}, der Stand der Modellentwicklung hat aber noch nicht den Grad erreicht, ein Spektrum ohne orts aufgelöste Informationen zu analysieren.

⁵ J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, and O. Lottin, Journal of The Electrochemical Society, 157 (2010).

⁶ G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas, S. Didierjean, Electrochimica



2.5.2 Modellbildung nach Berg

Das Modell nach Berg⁸ lässt sich in der folgenden Gleichung zusammenfassen:

$$U = E_0 - \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_o^{ref} \cdot H_o}{i_{o,c} \cdot R \cdot T} \cdot \frac{I}{(C_{c,l} - \delta I)} \right) - \left[\frac{I}{\bar{\sigma}} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left(\frac{c_+^a}{c_+^c} \right) \right]$$

Polarisationskurven lassen sich mit diesem Modell sehr gut bis zu dem Punkt beschreiben, an dem die Massentransportverluste einsetzen. Das bedeutet, dass die Polarisationskurven oberhalb einer Spannung von 0,6 V gut zu beschreiben sind, darüber hinaus wird der Fehler durch das Modell aber zu groß.

Abbildung 59 zeigt den Vergleich zwischen Messdaten und den Gleichungen mit den approximierten Parametern. Für die Berechnung der Parameter der Kurve U_Fit1 wurden die gesamten Daten der gemessenen Polarisationseigenlinie verwendet. Diese weist einige Abweichungen in allen drei Bereichen auf. Durch Gleichung U_Fit2 hingegen werden der Aktivierungsbereich und der ohmsche Bereich sehr gut abgebildet. Für diesen Fit wurden nur Kennlinienwerte bis zu einer Stromdichte von $0,6 \text{ A/cm}^2$ benutzt. Die Auswertungen basieren auf den Polarisationseigenkurven des Langzeitversuches „3Gleiche“.

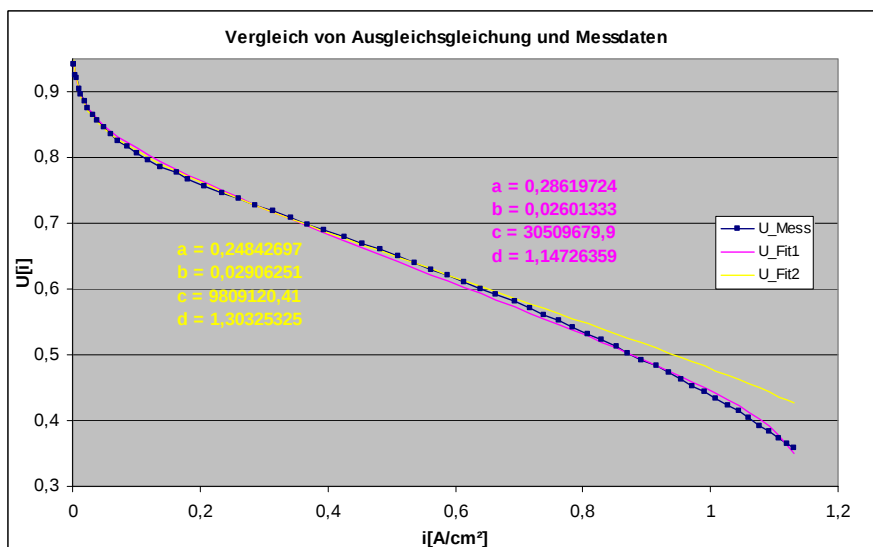


Abbildung 59: Vergleich von Messdaten und Modellgleichung nach [1]

Acta 83 (2012).

⁷ J. Mainka, G. Maranzana, A. Thomas, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, FUEL CELLS 12, 2012, No. 5, 848–861.

⁸ „Water Management in PEM Fuel Cells“, Berg, Promislow, St. Pierre, Stumper, Wetton; Journal of The Electrochemical Society, 151 (3) A341-A353 (2004)



Da aber auch Messungen in dem Massentransportbereich vorliegen und die Analyse der gesamten Strom-Spannungs-Kennlinie präzisere Ergebnisse liefert, wurde das Modell im weiteren Projektverlauf nicht weiter verwendet.

2.5.3 Modellbildung nach Larminie

Das Modell nach James Larminie, Andrew Dicks⁹ ist in der Forschung international weit verbreitet. Die Massentransportverluste, die bei dem Modell von Berg fehlen, werden hier durch einen entsprechenden Term berücksichtigt. Das Modell lässt sich in folgender Gleichung zusammenfassen:

$$U = E_0 - (i + i_n) \cdot r - A \cdot \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + B \cdot \ln\left(1 - \frac{i + i_n}{i_t}\right)$$

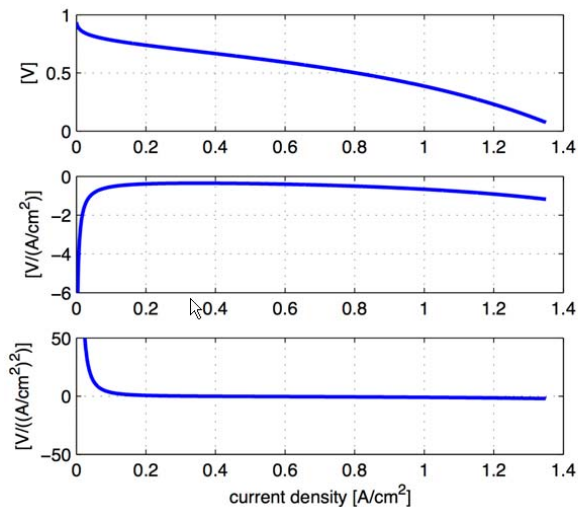
Eine weitere Neuerung ist hierbei die Erweiterung der Gleichung um die interne Stromdichte i_n , wodurch die internen Verluste der Zelle (Hydrogen Crossover) beschrieben werden. Das Modell weist aber insgesamt 6 Parameter auf, die durch ein numerisches Approximationsverfahren bestimmt werden müssen. Hierfür muss ein großer technischer Aufwand betrieben werden, da neben dem absoluten globalen Minimum für die Funktion noch eine Vielzahl lokaler Minima existieren. Das genutzte Lösungsverfahren basiert auf der Nelder-Mead-Methode (Downhill-Simplex-Methode). Diese wurde um eine analytische Abschätzung der Startparameter (2.5.3.1), eine systematische Variationen der Parameter (2.5.3.2) und eine Filterung, basierend auf einer Sensitivitätsanalyse (2.5.3.3), erweitert, um eine noch größere Stabilität bei den Fits zu erreichen.

2.5.3.1 Bestimmung der Larminie Startwerte

Die Startwerte werden anhand der ersten und zweiten Ableitung der Larminie-Gleichung und der zu bearbeitenden Polarisationskurve bestimmt. Bei jeder Ableitung reduziert sich die Gleichung um einen Parameter (Abbildung 60).

⁹ Fuel Cell Systems Explained –Second Edition (2003), James Larminie und Andrew Dicks ISBN 978-0470848579





$$U = 1.2 - (i + i_n) \cdot r - A \cdot \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) - m \cdot e^{n \cdot i}$$

$$\frac{dU}{di} = -r - \frac{A}{i + i_n} - m \cdot n \cdot e^{n \cdot i}$$

$$\frac{d^2U}{di^2} = \frac{A}{(i + i_n)^2} - m \cdot n^2 \cdot e^{n \cdot i}$$

Abbildung 60: Bestimmung der Startparameter in der ersten und zweiten Ableitung der Larminie Gleichung

Zusätzlich sind die Parameter in unterschiedlichen Bereichen sensitiv. So haben die Parameter A und i_n einen Einfluss auf den ersten Bereich (bis ca. $0,2 \text{ A/cm}^2$), der Bereich des Massentransports wird durch m und n dominiert. Dieses wird bei der Bestimmung der Startwerte berücksichtigt. Auf diese Weise lassen sich die Startparameter automatisiert und reproduzierbar ermitteln.

2.5.3.2 Numerische Approximation mit Parametervariation

Mit diesen Startparametern wird dann der eigentliche Fit durchgeführt. Die Variation der Parameter wird folgend an einer 2-dimensionalen Funktion grafisch erläutert. Im ersten Schritt wird mit den Startparametern ein einfacher Fit vorgenommen (Abbildung 61). Die Parameter werden in einem zweiten Schritt systematisch variiert (Abbildung 62). Dabei werden sämtliche Parameter um eine definierte positive und negative Schrittweite variiert, sämtliche Parameterkombinationen zusammengestellt ($3^{\text{Anz.Parameter}}$) und auf Ihren Fehler beim Fit geprüft. Ist bei einer Kombination der Fehler geringer als bei dem bereits durchgeführten Fit, so startet von dieser Parameterkombination aus erneut ein Fit (Abbildung 63). Ausgehend von dem neuen Parametersatz wird die systematische Parametervariation mit unterschiedlichen Schrittweiten, aktuell 100-mal, wiederholt. Die Schrittweiten werden dabei immer weiter reduziert (Abbildung 64).



Der numerische Aufwand für die Fits ist hierbei ziemlich groß und benötigt auf einem handelsüblichen PC eine Rechenzeit von 30 Sekunden pro Polarisationskurven-Fit. Der Aufwand muss aber betrieben werden, um ein stabiles Ergebnis für die Fits der Messreihen zu bekommen.

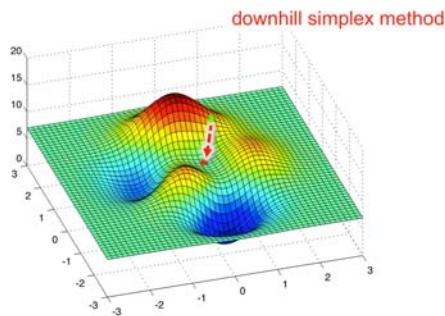


Abbildung 61: Numerische Approximation mittels Nelder-Mead-Methode

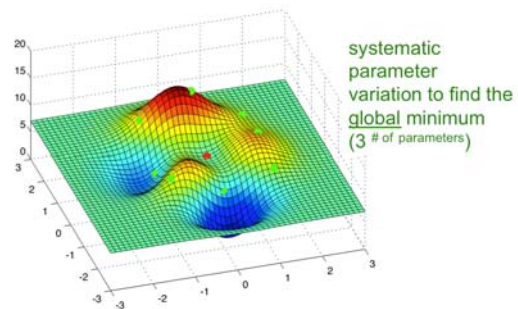


Abbildung 62: Systematische Variation der Parameter um das lokale Minimum

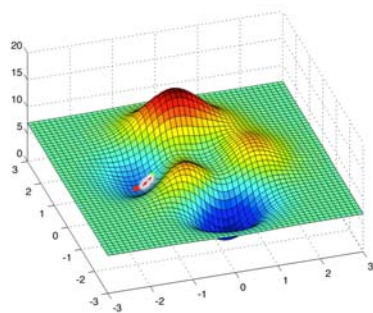


Abbildung 63: Erneute numerische Approximation

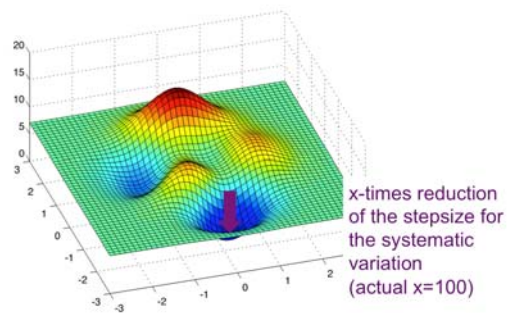


Abbildung 64: Systematische Variation der Schrittweite um das absolute globale Minimum zu finden

2.5.3.3 Polarisationskurvenfilter basierend auf Sensitivitätsanalyse

Neben dem Fit selber erfolgt im Anschluss eine Art Qualitätskontrolle. Ist ein charakteristischer Bereich der Polarisationskurve nicht vorhanden, so kann die Aussage aus dem Fit auch nicht belastbar sein. Bei dem Larminie-Modell können die Parameter auf die drei Bereiche Aktivierung, Linear/Ohmsch und Massentransport aufgeteilt werden. Bei jeder Polarisationskurve wird nach jedem Fit überprüft, ob die entsprechenden Bereiche in den Messdaten vorhanden sind. Dafür wird wieder die erste und zweite Ableitung der Funktion



genutzt. Eine Sensitivitätsanalyse weist hier die notwendigen Grenzwerte auf. So muss für einen stabilen Fit in diesem Bereich die erste Ableitung, die Steigung der Funktion, mindestens eine Steigung von $-1 \text{ Vcm}^2/\text{A}$ haben. Die zweite Ableitung beschreibt die Änderung der Steigung, also bildlich gesprochen die Stärke der Rundung. Dieser Wert muss größer als $300 (\text{Vcm}^2)^2/\text{A}^2$ sein, um einen stabilen Fit zu garantieren.

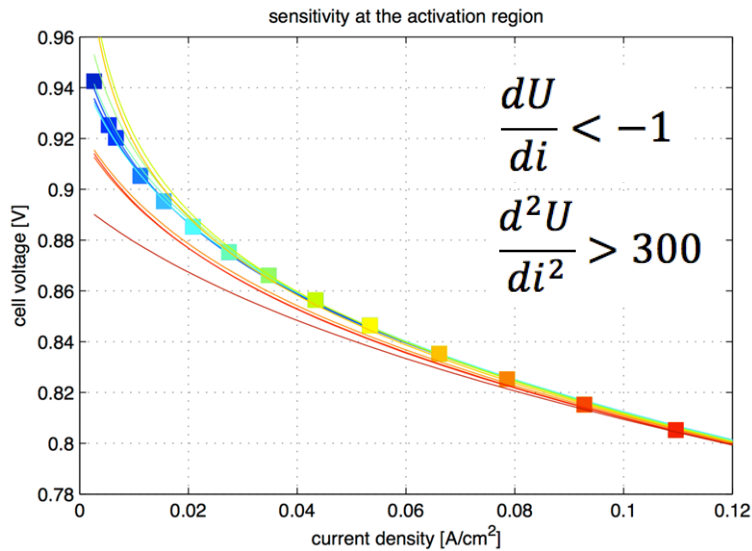


Abbildung 65: Sensitivitätsanalyse im Aktivierungsbereich

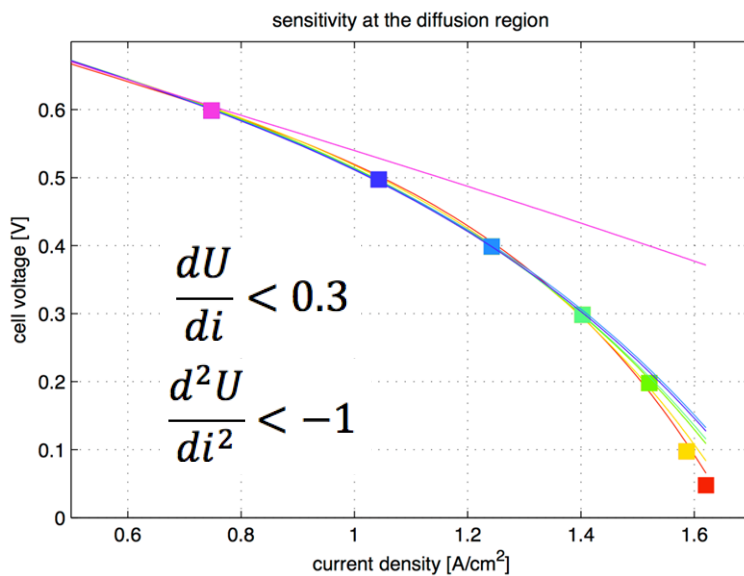


Abbildung 66: Sensitivitätsanalyse im Massentransportbereich



Analog zum Aktivierungsbereich kann auch der Bereich des Massentransports betrachtet werden. Hier liegen die durch die Sensitivitätsanalyse definierten Grenzen für die erste Ableitung bei $0,3 \text{ Vcm}^2/\text{A}$ und für die zweite Ableitung bei $-1 (\text{Vcm}^2)^2/\text{A}^2$. Liegen die Werte außerhalb dieses Bereiches, so werden die Ergebnisse aus der Auswertung gelöscht, um eine fehlerhafte Interpretation zu verhindern.

2.5.3.4 Parameterreduktion durch EIS-Messungen

Um die Stabilität der Fits noch weiter zu erhöhen wird die parallele Messung der Impedanzspektroskopie zur Polarisationskurve genutzt. Aus der Impedanzspektroskopie lässt sich mit einfachen Mitteln, ohne eine eigene Modellbildung, der Membranwiderstand ableiten. Dieser entspricht klassisch der 1 kHz Impedanz bzw. der Impedanz bei einer Frequenz größer als 1 kHz, bei dem der Imaginärteil der Impedanz 0 ist. Diese Impedanz wird als Hochfrequenzwiderstand (HFR) bezeichnet¹⁰. Da die Impedanzspektren passend zu den Polarisationskurven vorliegen, wird der Parameter der Larminie-Gleichung, der den ohmschen Widerstand beschreibt, dem HFR gleich gesetzt.

2.5.4 Larminie basierte Auswertung der Langzeitversuche

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Auswertung dargestellt, die mit dem Larminie-Modell zu den drei Langzeitversuchen erreicht wurden.

2.5.4.1 Langzeitversuch 3 Gleiche – Larminie Modell

Die Polarisationskurven des unter Kapitel 2.4.2.3 beschriebenen Langzeitversuches mit drei identischen Stacks wurden mittels Larminie-Modell untersucht. Die Parameterentwicklung wird in den folgenden beiden Grafiken dargestellt. **Abbildung 67 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt den Verlauf der Parameter, die einen besonderen Einfluss auf den Aktivierungsbereich der Zelle haben. Der Parameter OCV ist dabei nicht durch den Fit gegeben, sondern wird in einem zweiten Schritt als Schnittpunkt mit der Spannungs-Achse bei 0 A/cm^2 berechnet. Die Polarisationskurven bis #117 wurden nur zwischen der Zellspannung 0,85 und 0,35 V gemessen. Die Steigung bei 0,85 V ist noch nicht ausreichend, um den Aktivierungsbereich von dem linearen Bereich klar trennen zu können. Somit werden die Polarisationskurven bis #117 von dem Filter (Kapitel 2.5.3.3)

¹⁰ K.R. Cooper, M. Smith / Journal of Power Sources 160 (2006) 1088–1095



assortiert. Ab der Polarisationskurve #118 ist der Aktivierungsbereich bis 0,95 mit aufgezeichnet und somit vollständig. Diese kurze Periode an Polarisationskurven lässt allerdings keine Aussage über eine Entwicklung der Parameter im Bereich der Aktivierung zu. Die Werte der Stacks bewegen sich aber auf einem vergleichbaren und stabilen Niveau.

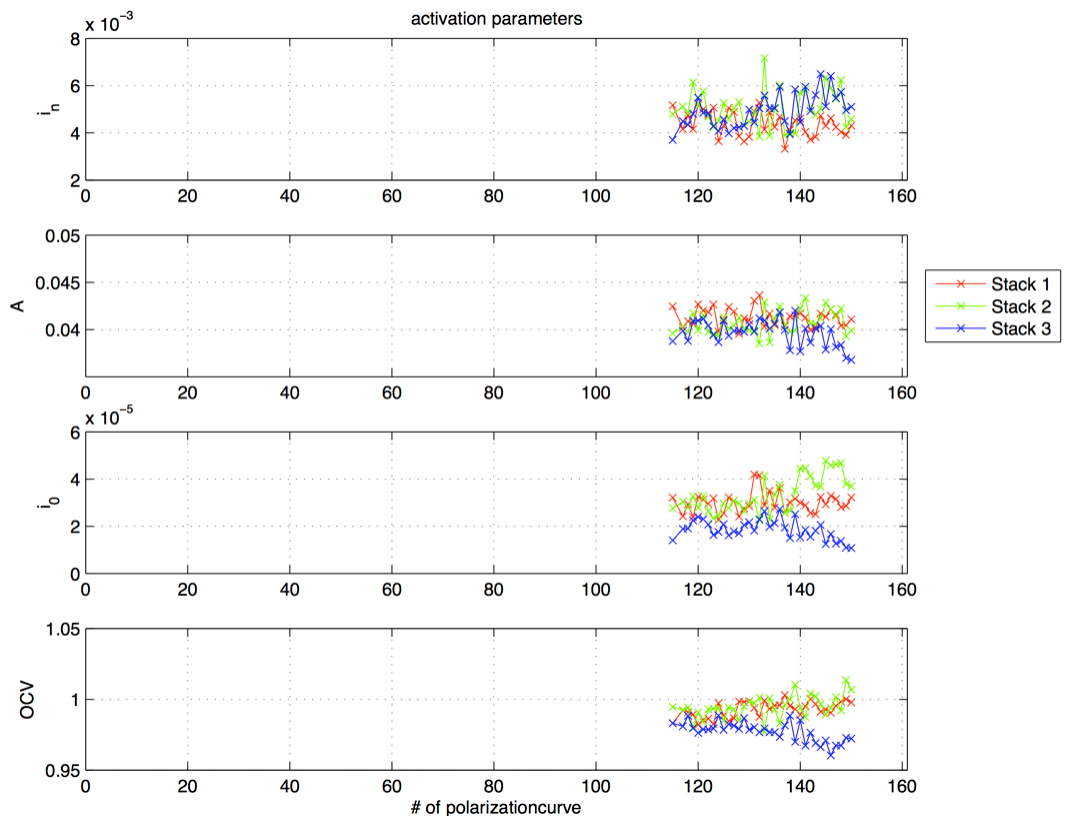


Abbildung 67: Langzeitversuch 3 Gleiche: Parameterentwicklung mit dem Schwerpunkt auf den Aktivierungsbereich

In Abbildung 68 sind die Parameter des ohmschen- und des Massentransportbereiches dargestellt. Der Widerstand r wird durch die Impedanzspektren vorgegeben. Nach einer gewissen „Aktivierung“ ist der Membranwiderstand nach dieser Auswertung stabil und hat keinen Anteil an der Alterung der Zellen. Die Grenzstromdichte i_t ist in dieser Form in der genutzten Larminie-Gleichung nicht vorhanden und wird, wie schon der Wert für die OCV OCV , durch die resultierende Funktion bestimmt. In diesem Falle wird für i_t der Wert bestimmt, bei dem sich die Spannung der Funktion zu 0 V ergibt. Die Grenzstromdichte sinkt über den Verlauf der Polarisationskurven. Die Parameter m und n beschreiben eine



kontinuierliche Veränderung über den Verlauf der Polarisationskurven. Leider ist durch diese Verläufe kein direkter Rückschluss auf die Alterungsmechanismen der Zellen möglich.

Allgemein ist es durch die unter Kapitel 2.5.3 beschriebenen Schritte gelungen, einen stabilen und reproduzierbaren Fit der Polarisationskurven dieses Versuches zu realisieren, der unempfindlich gegenüber manuell gewählten ersten Startparameter ist.

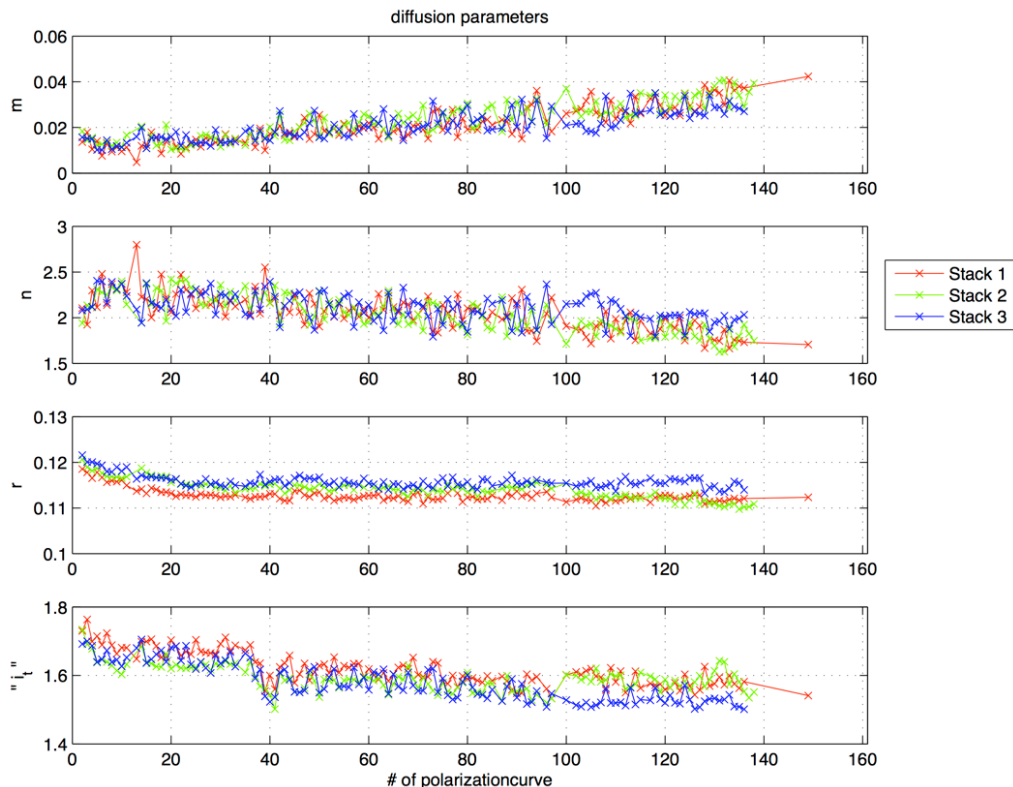


Abbildung 68: Langzeitversuch 3 Gleiche: Parameterentwicklung mit dem Schwerpunkt auf den ohmschen- und Massentransportbereich

2.5.4.2 Langzeitversuch 3 Beladungen – Larminie Modell

Die Polarisationskurven, die bei dem Langzeitversuch mit drei unterschiedlichen Beladungen gemessen wurden, stellen für die modellbasierte Auswertung eine besondere Herausforderung dar. Wie in Abbildung 37 und Abbildung 38 sichtbar, existiert der Massentransportbereich kaum abgrenzbar von den ohmschen Verlusten. Das bedeutet, dass die Polarisationskurve bei höheren Stromdichten einen immer noch nahezu linearen Spannungsverlauf hat und der beschleunigte Spannungsabfall, verursacht durch den Massentransport, nicht erkennbar ist. Auch der Aktivierungsbereich hebt sich kaum von den übrigen Messwerten durch einen stärkeren Spannungsabfall ab. Die Folge davon ist, dass



die meisten Polarisationskurven durch die Filterung (Kapitel 2.5.3.3) aussortiert werden. Das Ergebnis ist ein Parameterverlauf, der häufig unterbrochen ist. Des Weiteren springen die Werte der Austauschstromdichte noch stark, was auf einen nicht stabilen Fit hindeutet. Trotz des großen Aufwandes zum Fitting scheinen hier noch unterschiedliche lokale Minima bei der Parametersuche gefunden zu werden.

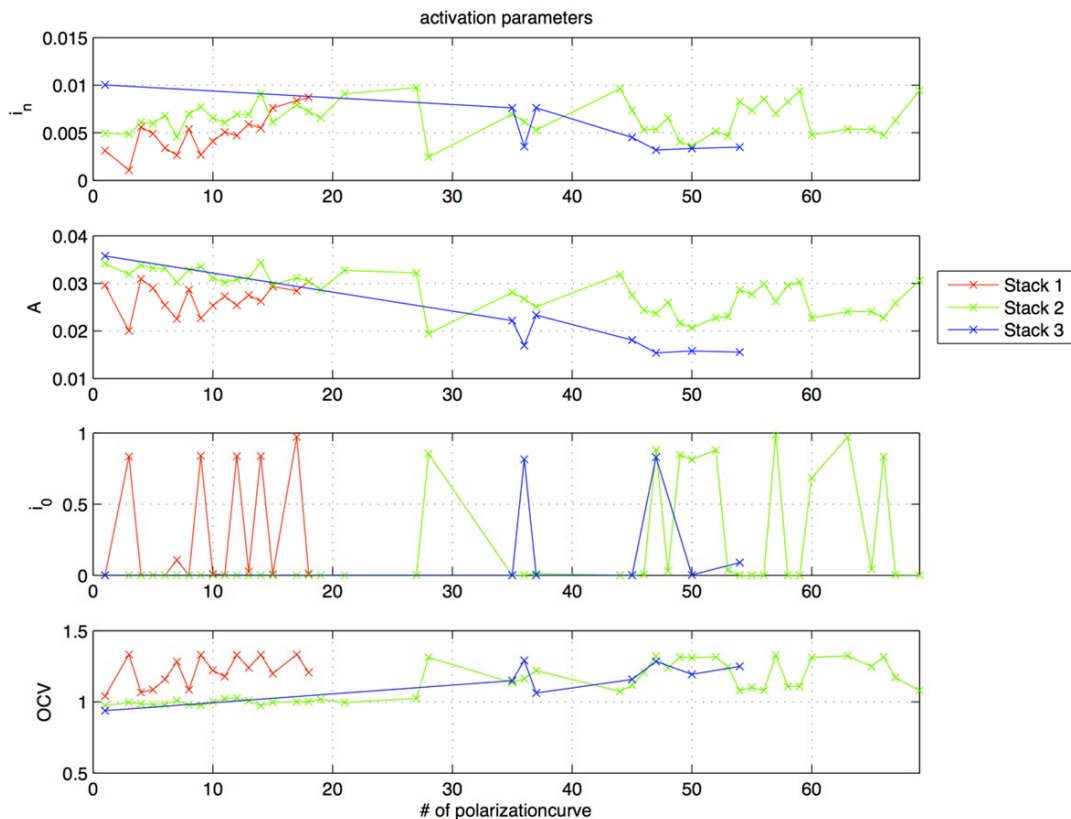


Abbildung 69: Langzeitversuch 3 Beladungen: Parameterentwicklung mit dem Schwerpunkt auf den Aktivierungsbereich

Die Polarisationskurven des Versuches unterscheiden sich stark von sonst üblichen Polarisationskurven. Um hier eine erfolgreiche modellbasierte Auswertung durchführen zu können, müssten neue Ansätze erarbeitet werden. Mit dem Larminie Modell ist der Fit hier nicht möglich.

2.5.4.3 Langzeitversuch 3 Stromdichten – Larminie Modell

Die Larminie Modell basierte Auswertung des Langzeitversuches mit drei unterschiedlichen durchschnittlichen Stromdichten konnte, im Gegensatz zu den drei Beladungen, stabil und



reproduzierbar durchgeführt werden (Abbildung 70 und Abbildung 71). Aber auch hier ist es schwer, die Interpretation der Parameterentwicklung mit den Erwartungen, basierend auf Erfahrungen und wissenschaftlichen Publikationen, überein zu bringen.

- Die interne Stromdichte i_n sinkt mit Alterung der Zelle, was einer Reduzierung des Hydrogen Crossovers entspricht. Das ist eine Entwicklung, die so bislang noch nicht beschrieben wurde und auch auf Basis der Literatur nicht zu erklären ist.
- Die Kombination aus der Tafelsteigung A und der Austauschstromdichte i_0 kann als Orientierungswert für die Aktivität des Katalysators betrachtet werden. Hier ist durch die Reduzierung von i_0 eine Verringerung der Aktivität zu erkennen. Das entspricht zwar den Erwartungen, da der Katalysator der Kathode in der Regel die Hauptursache für die Alterung der Zelle ist, die Alterung entspricht aber nicht der erwarteten Intensität.
- Der ohmsche Widerstand r erfährt die bereits bekannte Aktivierung im ersten Zeitabschnitt und ist folgend konstant. Die unterschiedlichen durchschnittlichen Stromdichten verursachen ein unterschiedliches Maß an interner Befeuchtung der Zellen. Einen entsprechenden Unterschied der Parameter kann im Fit aber nicht gefunden werden. Der Wert wird durch den Hochfrequenzwiderstand (HFR) bestimmt, wo auch der Fehler gesucht werden muss. Leider ist ein Fit durch das Larminie Modell nicht bzw. schwer möglich. Die Ergebnisse werden durch die erhöhte Anzahl freier Parameter instabiler.
- Die den Massentransport definierenden Parameter m und n sind nahezu konstant. Das spricht dafür, dass der Massentransport durch 2200 h Betrieb, nicht beeinträchtigt wird. Dieses Ergebnis wird als realistisch eingeschätzt.



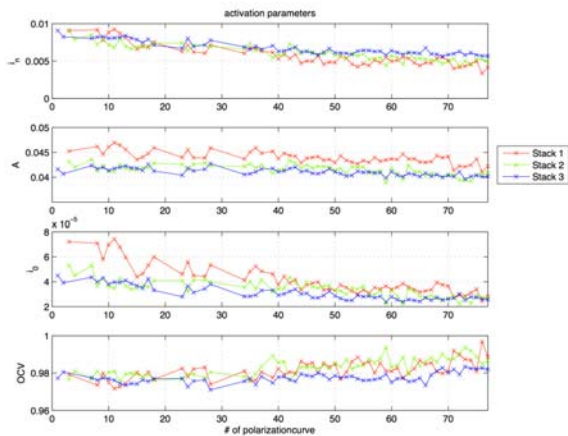


Abbildung 70: Langzeitversuch 3
Stromdichten: Parameterentwicklung mit dem
Schwerpunkt auf den Aktivierungsbereich

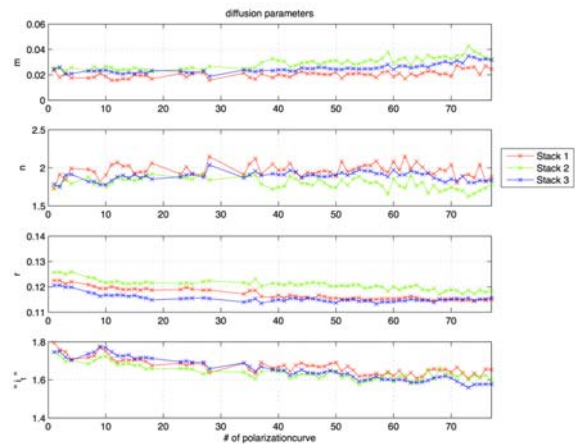


Abbildung 71: Langzeitversuch 3
Stromdichten: Parameterentwicklung mit dem
Schwerpunkt auf den ohmschen- und
Massentransportbereich

2.5.5 Modellbildung nach Kulikovsky

Anfang des Jahres 2014 ist ein neues Modell von Andrei Kulikovsky¹¹ publiziert worden. Ein besonderer Fokus des Modells ist die Elektrode der Kathode, genau der Bereich, dem der wesentliche Anteil an der Zellogradation zugeschrieben wird. Das Modell beschreibt die Zellspannung als eine Startspannung V_{oc} und den Verlusten der Kathode η_0 und der ohmschen Verluste R_Ω .

$$V_{cell} = V_{oc} - \eta_0 - R_\Omega j_0$$

Die Verluste der Kathode werden dabei aus Aktivierungsverlusten act , Diffusionsverlusten in der Elektrode t_{CCL} und Transportverlusten der GDL t_{GDL} zusammen gesetzt.

$$\eta_0 = act + t_{CCL} + t_{GDL}$$

Eine Besonderheit des Modells ist die Auswirkung veränderter Parameter der Kathode auf den gesamten Bereich der Polarisationskurve. Während bei Larminie, dem klassischen Ansatz, eine Alterung der Elektrode noch eine parallele Verschiebung der Polarisationskurve hin zu insgesamt schlechteren Spannungen erfolgt, kann bei dem Modell von Kulikovsky durch den Parameter *Diff CCL*, den Diffusionskoeffizienten der Elektrode, eine Veränderung

¹¹ A Physically-Based Analytical Polarization Curve of a PEM Fuel Cell A. A. Kulikovsky, 10.1149/2.028403jes J. Electrochem. Soc. 2014 volume 161, issue 3, F263-F270



in Abhängigkeit der Stromdichte beschrieben werden. In Abbildung 72 wird der Unterschied der Modelle veranschaulicht. Ausgehend von einer Referenz-Polarisationskurve werden bei beiden Modellen die für die Verluste der Kathoden Elektrode verantwortlichen Parameter verändert. Mit einer höheren Stromdichte steigen bei dem Modell nach Kulikovsky auch die durch die Elektrode verursachten Verluste.

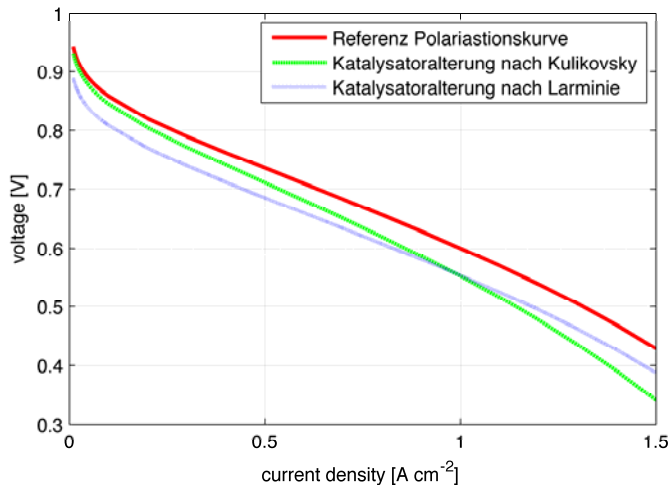


Abbildung 72: Vergleich der Elektrodenalterung zwischen den Modellen nach Larminie und Kulikovsky

Die numerische Approximation basiert wieder auf der Nelder-Mead-Methode und wird um die beschriebene Parametervariation (Kapitel 2.5.3.2) erweitert. Durch die Reduzierung auf 4 numerisch zu bestimmende Parameter ist die Bestimmung des ohmschen Widerstandes jetzt auch ohne die Impedanzspektroskopie wieder besser möglich. Die Ergebnisse zeigen aber noch kein einheitliches Bild bezüglich der Zuverlässigkeit der Übereinstimmung von Modellierung und Messung.

2.5.5.1 Langzeitversuch 3 Gleiche – Kulikovsky Modell

Die Auswertung der Polarisationskurven des Langzeitversuches 3 Gleiche auf der Basis des Kulikovsky Modells konnte ohne aufwändige Filterungen oder Modifikationen durchgeführt werden. Die Entwicklung der Parameter macht einen stabilen und schlüssigen Eindruck. In Abbildung 73 und Abbildung 74 sind die Parameterentwicklungen dargestellt. Bei Abbildung 73 ist der Parameter für den ohmschen Widerstand *Ohmic* durch den HFR vorgegeben, in Abbildung 74 wird dieser durch den Fit bestimmt.



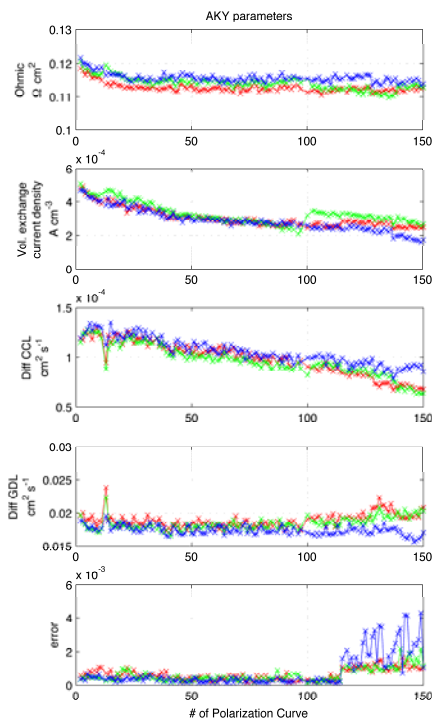


Abbildung 73: Langzeitversuch 3 Gleiche: Parameterentwicklung Kulikovsky; Ohmic vorgegeben

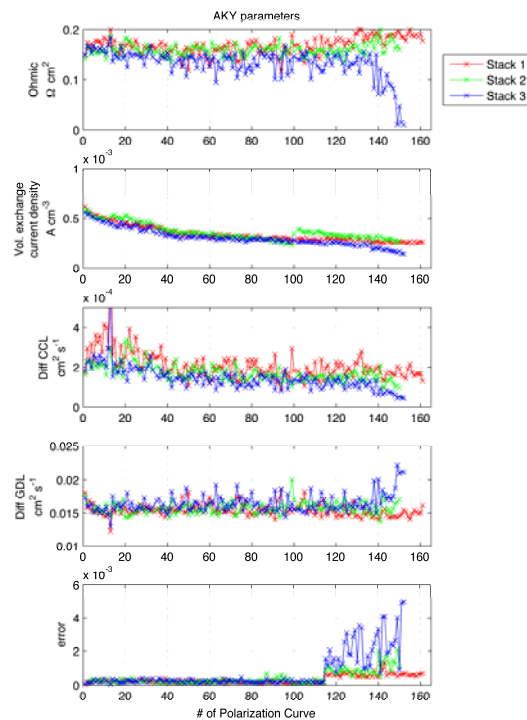


Abbildung 74: Langzeitversuch 3 Gleiche: Parameterentwicklung Kulikovsky; Ohmic frei

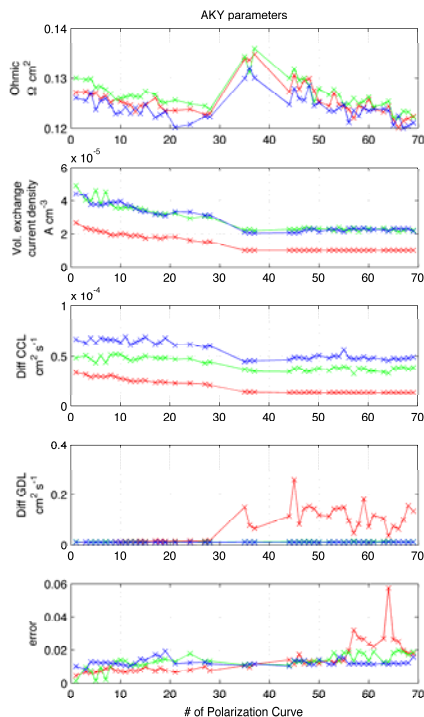
- In beiden Fällen kann die Degradation eindeutig der Elektrode der Kathode zugeordnet werden. Nicht nur die relative, auch die absolute Entwicklung der Parameter *Vol exchange* und *Diff CCL* ist in beiden Fällen bei den drei Stacks nahezu identisch.
- Der Parameter *Diff GDL* ist in beiden Fällen konstant und deutet darauf hin, dass keine signifikante Degradation der GDL stattfindet.
- Der Parameter *Ohmic*, verantwortlich für die ohmschen Verluste, wird durch den Fit aus den Polarisationskurven heraus auf einem andern Niveau angesiedelt (Abbildung 73) und durch den HFR bestimmt (Abbildung 74).

Der Unterschied in den verschiedenen Modellen (EIS-/ Kulikovsky Modell) muss noch eingehender betrachtet werden, um die Ergebnisse besser interpretieren zu können.

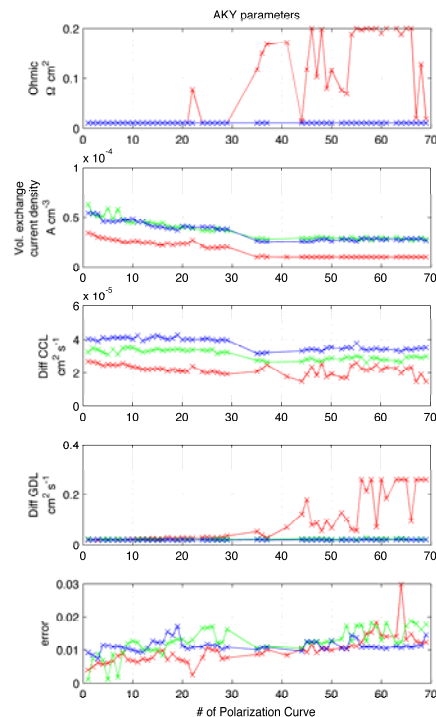


2.5.5.2 Langzeitversuch 3 Beladungen – Kulikovsky Modell

Die Polarisationskurven dieses Langzeitversuches stellen auch für das Kulikovsky Modell besondere Probleme dar. Die Ähnlichkeit der Kurven mit einer Geraden ist zu stark ausgeprägt, als dass die Parameter stabil und zuverlässig bestimmt werden könnten.



**Abbildung 75: Langzeitversuch 3
Beladungen: Parameterentwicklung
Kulikovsky; Ohmic vorgegeben**



**Abbildung 76: Langzeitversuch 3
Beladungen: Parameterentwicklung
Kulikovsky; Ohmic frei**

In beiden Fällen ist dennoch eine Alterung an der Elektrode der Kathode zu erkennen. Dabei entspricht die Staffelung der Werte für *Vol exchange* und *Diff CCL* sogar den Erwartungen. Stack 1, mit der geringsten Beladung, weist die geringste Austauschstromdichte und auch den kleinsten Diffusionskoeffizienten in der Elektrode auf. Der absolute Wert von *Diff CCL* scheint aber stark mit dem Wert *Ohmic* gekoppelt zu sein.

Die Bestimmung des Parameters *Ohmic* ist aus den Polarisationskurven heraus unmöglich (Abbildung 76). Der Wert bewegt sich kontinuierlich an den vorgegebenen Grenzen.



Die Ergebnisse für den Parameter von *Diff GDL* können, da die Polarisationskurven keinen entsprechenden Massentransportbereich aufweisen, ignoriert werden. Die in dem Kapitel 2.5.3.3 beschriebene Filterung ist hier noch nicht implementiert.

2.5.5.3 Langzeitversuch 3 Stromdichten – Kulikovsky Modell

Die Auswertung des Langzeitversuches mit drei unterschiedlichen durchschnittlichen Strombelastungen zeigt besonders interessante Ergebnisse.

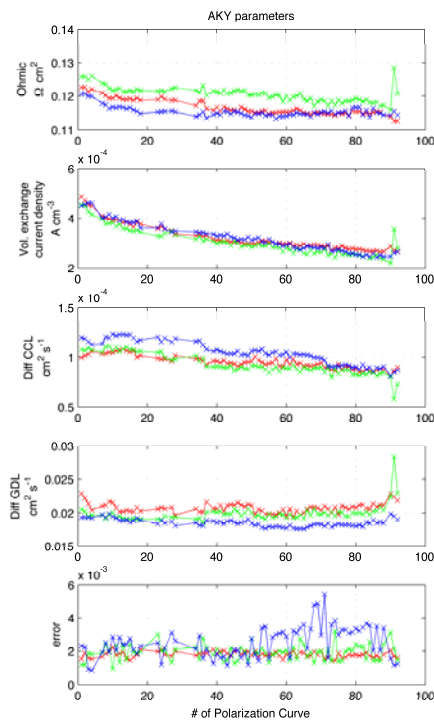


Abbildung 77: Langzeitversuch 3 Stromdichten: Parameterentwicklung Kulikovsky; Ohmic vorgegeben

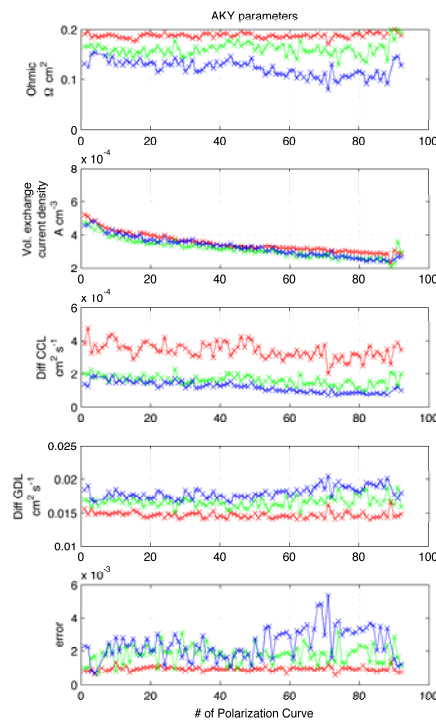


Abbildung 78: Langzeitversuch 3 Stromdichten: Parameterentwicklung Kulikovsky; Ohmic frei

- Wie auch in den beiden anderen Versuchen kann die Degradation der Elektrode der Kathode durch eine stetige Entwicklung der Parameter *Vol. exchange* und *Diff CCL* zugeordnet werden. In dem Falle des frei gefitteten ohmschen Widerstandes (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) kann auch für den Stack, der am stärksten befeuchtet ist und bei dem am ehesten verstopfte Poren erwartet werden (Stack 3), die schlechteste Diffusion in der Elektrode bestimmt werden.



- Der Parameter *Diff GDL* ist nicht entscheidend und kommt in beiden Fällen zu ähnlichen Ergebnissen.
- Der Parameter *Ohmic*, vorgegeben durch den HFR, entspricht nicht den Erwartungen und ist kritisch zu betrachten (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Wie schon in dem Kapitel 2.5.4.3 beschrieben, wird für den Stack 3 aufgrund der besten internen Befeuchtung der geringste Widerstand erwartet. Dieses Bild zeichnet sich nicht in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ab. In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ist die erwartete Staffelung der ohmschen Widerstände dagegen klar ersichtlich.

2.5.6 Zusammenfassung der Modellbildung

Das Modell von Kulikovsky ist eine interessante Neuentwicklung, mit dem die Alterung der beschriebenen Versuche sehr gut beschrieben werden kann. Maßgeblich verantwortlich dafür ist der in Abbildung 72 dargestellte Zusammenhang aus den Parametern, die für die Beschreibung der Güte der Elektrode verantwortlich sind, und der möglichen Auswirkung auf die gesamte Polarisationskurve. Weitere Untersuchungen zu dem Zusammenhang zwischen der HFR und dem Kulikovsky Parameter *Ohmic* sind aber noch notwendig. Ein Zusammenhang ist deutlich, die Werte scheinen sich aber nicht direkt zu entsprechen. In den Fits mit ausreichender Massenstrom- und Aktivierungscharakteristik kann der Parameter *Ohmic* anscheinend stabil durch den Fit ermittelt werden. Er zeichnet, relativ gesehen, ein stabileres Bild, teilweise besser, als der HFR. Der Parameter ist aber empfindlich bei Kurven ohne ausreichende Charakteristik. Aus diesem Grund bleibt die Ermittlung des Zusammenhanges des HFR und des Parameters *Ohmic* ein sehr interessantes Thema.

2.5.7 Zusammenfassung AP 5

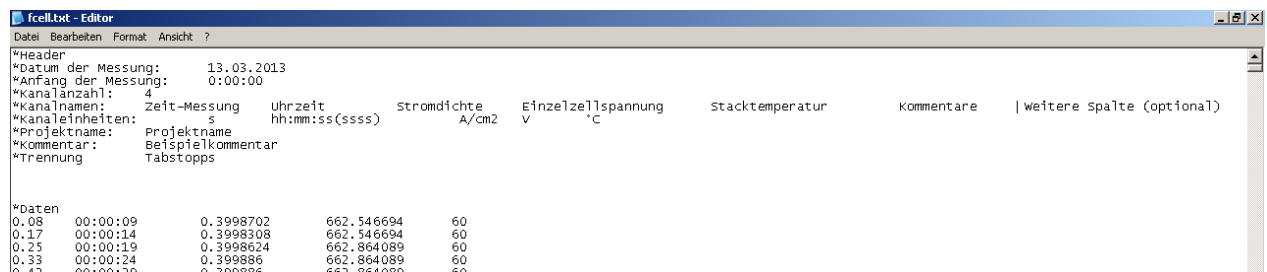
Die beschriebenen Entwicklungen wurden parallel zu den Entwicklungen des Partners EFZN durchgeführt. Die Software zur Lebensdauerprognose ermöglicht die Einbindung alternativer Modelle, so dass ein Einsatz der Ergebnisse im Softwaretool möglich ist. Die Parametrierung des Larminie-Modells ist direkt in die Arbeiten des EFZN eingeflossen.



2.6 AP 6 Verifizierung der Lebensdauerprognosemodelle

Schrittweise wurden seit Frühjahr 2013 die einzelnen Entwicklungsstufen des Projektpartners EFZN am ZBT getestet. Die Tests erfolgten auf Basis von Messdaten des ZBT unter dem Gesichtspunkt der technischen Erprobung der Software, der Nutzbarkeit und der Plausibilität der Ergebnisse.

Definiert wurde gemeinsam mit den Programmierern ein standardisiertes Datenformat für die zu untersuchenden Messdaten, Abbildung 79. Zunächst wird in einem Daten-Header der Versuchsrahmen beschrieben und im weiteren Dateiverlauf die Messdaten aufgereiht. Die Umwandlung eigener Messdaten in das Standard-Format erwies sich als unproblematisch.



```

*Header
*Datum der Messung: 13.03.2013
*Anfang der Messung: 0:00:00
*Kanalanzahl: 4
*Kanalnamen: Zeit-Messung Uhrzeit Stromdichte Einzelzellspannung Stacktemperatur Kommentare | Weitere Spalte (optional)
*Kanaleinheiten: hh:mm:ss(ssss) A/cm2 V °C
*Projektname: Projektname
*Kommentar: Beispielkommentar
*Trennung: Tabstopps

*Daten
0.08 00:00:09 0.3998702 662.546694 60
0.17 00:00:14 0.3998308 662.546694 60
0.25 00:00:19 0.3998624 662.864089 60
0.33 00:00:24 0.399886 662.864089 60
0.42 00:00:29 0.399886 662.864089 60

```

Abbildung 79: Auszug aus einer Messdatendatei für die Software

Zur Verbesserung der Funktion und Bedienbarkeit der parallel entwickelten Software-Werkzeuge wurden die jeweils aktuellen Versionen von den entwickelnden Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Die folgend beschriebenen Erfahrungen beziehen sich auf die letzten Versionen vom Dezember 2013.

Ein großes Manko beider Programme ist die enorme Zeitdauer für diverse Vorgänge zur Analyse von Messdaten. Dies kann ein Indiz für die komplexen Algorithmen hinter den Programmmasken sein, die wiederum auf die hoch komplexe Thematik zurückzuführen sind. Man ist mit beiden Tools in der Lage, die Daten zu analysieren und gegebenenfalls eine Prognose für die Lebensdauer zu erhalten, wenn die Brennstoffzelle nicht wechselnden Betriebsbedingungen unterliegt.

2.6.1 Ereignisbasiertes Modell

Auf Basis der gemeinsam Ende 2012 getroffenen Entscheidungen zur Bewertung von Schädigungen, die auf Basis von Ereignissen auftreten, ist das ereignisbasierte Modell vom Partner EFZN (TU Clausthal -IMAP) entwickelt worden. Die in 2013 getesteten Softwareversionen waren durchweg gut nutzbar. Verschiedene Anregungen aus dem



Konsortium zur Optimierung der Software wurden vom Partner schnell umgesetzt und kleinere ermittelte technische Probleme behoben.

Die Bedienung des Prognosewerkzeugs erwies sich als sehr intuitiv. Durch die strukturierte und kategorische Anordnung der Bedienelemente findet sich der Benutzer schnell zurecht. Mit wenigen Klicks ist man in der Lage ein Projekt anzulegen und Daten zu importieren.

Abbildung 80 zeigt den Reiter Datenimport mit dem Verlauf der eingelesenen Daten. Nach erfolgreichem Laden sollten die Daten unbedingt im binären Dateiformat gespeichert werden, da das Laden der Textdateien sehr viel Zeit in Anspruch nimmt. Die Darstellung des Datenanalyse-Reiters ist sehr übersichtlich gehalten. Die vier aufgeführten Schädigungsarten lassen sich durch Verändern ihrer Analysekriterien an verschiedene Messdatenverläufe anpassen. Mit genauerer Kenntnis der Messdaten lassen sich schnell und einfach die für die Schädigungsberechnung nötigen Werte bestimmen.

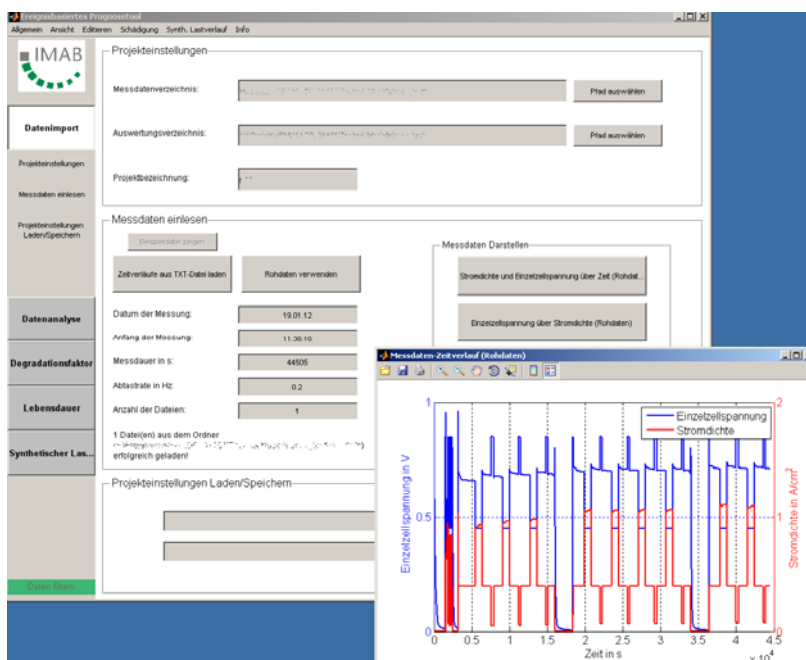


Abbildung 80: Prognosewerkzeug: Datenimport



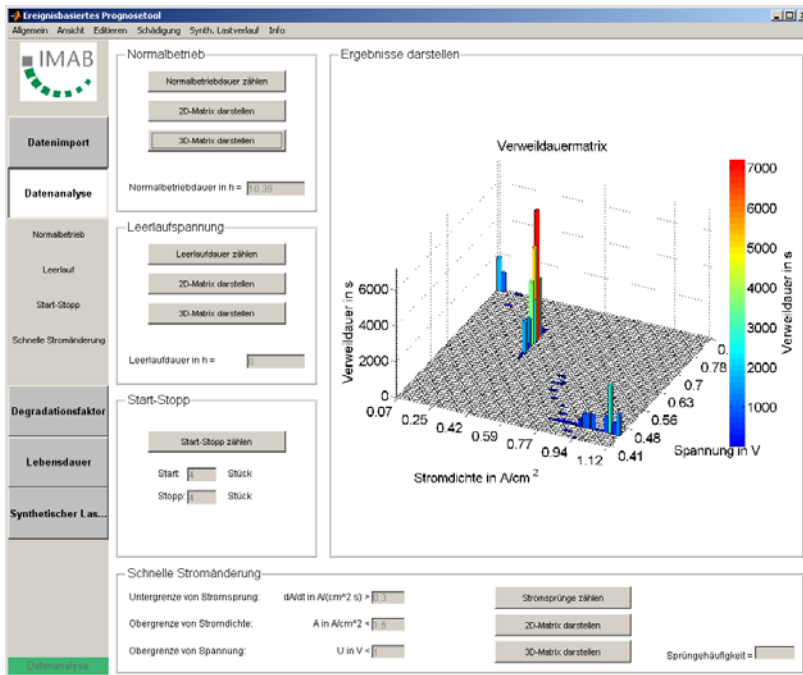


Abbildung 81: Prognosewerkzeug: Datenanalyse

Ein Beispiel zeigt Abbildung 81. Die ermittelten Werte können in einer Verteilungsmatrix dargestellt werden. Durch diese Matrix lassen sich die Ergebnisse auf Plausibilität kontrollieren und die Häufigkeit verschiedener Lastpunkte entnehmen. Unter dem Reiter „Degradationsfaktor“ konnte erfolgreich die dort abgebildete Grafik durch Eingabe der Standardwerte nachgebildet werden. Die Lebensdauer und Schädigungen lassen sich unter dem Reiter „Lebensdauer“ ermitteln. Dazu muss zuerst jede Schädigungsart unter „Datenanalyse“ bestimmt werden. Durch die Vorgabe eines EOL („End of Life“)-Kriteriums kann die voraussichtliche Lebensdauer errechnet werden. Mit einem Klick auf die Schaltfläche „Zeitverläufe aufsummieren“ erscheint eine Grafik, in der die detektierten Schädigungsereignisse markiert sind.

Die synthetische Last lässt sich gut handhaben. Lediglich die Beachtung aller Rahmenbedingungen erschwert die Eingabe der Daten. Um die künstlich generierten Messdaten nutzen zu können, müssen diese gespeichert und neu importiert werden. Dies erscheint etwas umständlich. Ein 163-tägiger Dauertest konnte nicht durch die synthetische Last vorgegeben werden, da die Erstellung des Datensatzes zu lange dauerte.



2.6.2 Physikalisches Modell

Größte Herausforderung bei der Realisierung dieser Software zur physikalischen Berechnung der Brennstoffzellen-Vorgänge war die Realisierung stabiler, physikalisch sinnvoller Fits der einzusetzenden Modelle. Hierin wurde das EFZN durch die in AP 5 beschriebenen Arbeiten und den regelmäßigen Abgleich der Ergebnisse der Software mit externen Modellfits unterstützt. Die Software wurde am ZBT mit eigenen Daten getestet.

Das beim Start der Software erscheinende Auswahlfenster bietet die Möglichkeit, mehrere der verschiedenen Programmteile gleichzeitig zu starten. Dies ist für die Überbrückung von Wartezeiten sehr hilfreich. Der Programmteil „Datenfiltern“ dient der Gewinnung von Polarisationskurven aus realen Messdaten. Durch Anpassung einiger Parameter lassen sich auch gute Ergebnisse erzielen.

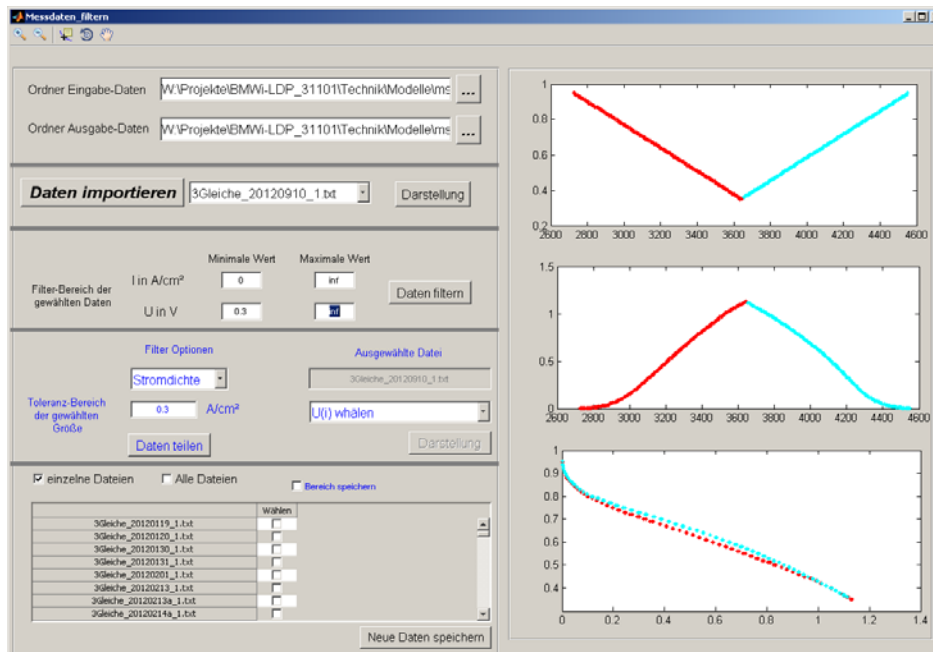


Abbildung 82: Regressionswerkzeug: Datenfiltern

Einen gefilterten Messdatensatz zeigt Abbildung 82. Nach der Variation der Min-/Max-Werte und des Toleranzbereichs ließen sich die beiden in den Daten aufgenommenen U-I-Kennlinien herausfiltern. Das Filtern der Daten ist notwendig, da für den Regressionsprogrammteil eine möglichst saubere U-I-Kennlinie nötig ist. Nach dem erfolgreichen Filtern und Speichern der Polarisationskennlinien konnten diese in der Regressionsanalyse weiter verarbeitet werden. Die Ansicht des Regressionsprogrammteils



wirkt klar strukturiert, obwohl sehr viele Einstellmöglichkeiten vorhanden sind. Die vielen Einstellungen beeinflussen den Erfolg der Regressionsanalyse erheblich. Ein hohes Maß an Verständnis und Kenntnis ist erforderlich um die Messdaten auf eine Modellgleichung abzubilden.

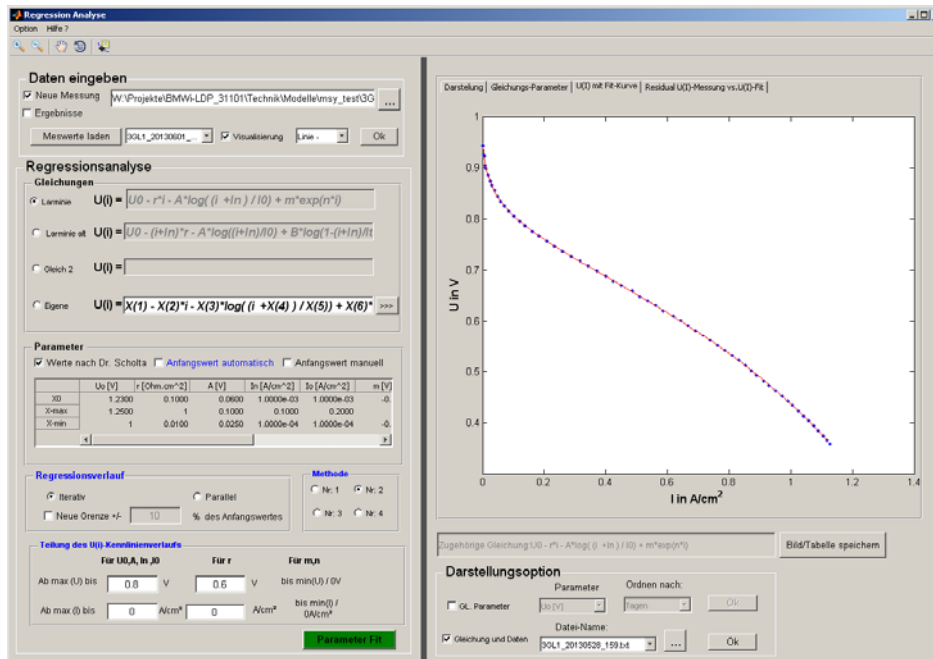


Abbildung 83: Regressionswerkzeug: Regressionsanalyse

Eine gelungene Abbildung der Daten auf ein Modell zeigt Abbildung 83. Zwar folgt die Modellgleichung dem Verlauf der Kennlinie, eine direkte Aussage über die Gleichungsparameter ließ sich aber nicht treffen, denn die Variation der Parameter zu ähnlichen Kurven war zu groß. Nachträglich lassen sich nicht richtig approximierte Modelle mit dem „Fit Parameter bearbeiten“-Programm anpassen. Durch die Nutzung kann auch schnell ein Verständnis für die verschiedenen Bereiche der Spannung-Strom-Kurve einer Brennstoffzelle vermittelt werden.

Der Programmteil Zeit-Verlauf bietet die Möglichkeit, die Entwicklung der Modellparameter über die Brennstoffzellenlebensdauer durch eine lineare Gleichung darzustellen. Diese Gleichungen können im Prognosewerkzeug genutzt werden, um lebensdauerabhängige synthetische Messdaten zu generieren. Dazu ist aber ein möglichst linearer Verlauf der Parameterevaluation nötig.



2.6.3 Zusammenfassung Lebensdauerprognosemodelle

Die Softwaretools wurden im abschließenden Industrie-Workshop vorgestellt und Anregungen aus der Testung durch die Projektpartner und von den potenziellen industriellen Nutzern aufgegriffen. Eine finale Softwareversion wurde erst mit Abschluss des Projektes fertig gestellt, umfangreiche Tests der finalen Software konnten daher im Projektrahmen nicht erfolgen.

2.7 Koordination, Berichterstellung, Ergebnistransfer

Dieses Arbeitspaket war durch die Koordination der Projektpartner, die Gewinnung von industriellen Projektbegleitern und die Organisation der Anwender-Workshops geprägt. Auf verschiedenen Reisen zu potenziellen wissenschaftlichen und industriellen Projektunterstützern wurden im gesamten Projektverlauf regelmäßig Gespräche mit entsprechenden Partnern geführt. Das Interesse der Industrie an der Unterstützung des Projektes und Nutzung der Ergebnisse war bis zuletzt ungebrochen, wie sich auch in den Teilnehmerzahlen der Statusworkshops zeigt. Es wurden insgesamt 3 Industrieworkshops organisiert mit jeweils etwa 50 Teilnehmern (ca. zur Hälfte Industrie-Unternehmen) organisiert. In den Workshops konnte ein deutlicher Wissensgewinn für die Industrievertreter ausgemacht werden, durch die intensive Kommunikation ist auch eine Fokussierung des Projektes erreicht worden.

- Workshop LDP: 14. und 15. November 2011, ZBT: Neben Beiträgen aus dem Konsortium konnten auch Unternehmens-Vorträge von Frank DeBruijn - Nedstack, Oliver Conradi - 3M Deutschland, Matthias Adler - Freudenberg FCCT, Matthias Block - Inhouse Engineering, Mathias Reum - Proton Motor und Frieder Herb - Daimler AG gewonnen werden.
- Workshop LDP: 29. und 30. November 2012, Fraunhofer ISE: Neben Beiträgen aus dem Konsortium konnten auch Unternehmens-Vorträge von Tomas Klicpera / Fumatech zu Membrandegradation und Konstantin Jonas (Volkswagen) zu Online-Alterungsdiagnose und belastungsabhängige Lebensdauerprognose von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen gewonnen werden.
- Workshop LDP: 21. und 22. Januar 2014, Ulm, ZSW: In Vorträgen und Diskussionen wurden die Ergebnisse des Projektes vorgestellt. Insbesondere die Softwarelösungen



wurden dargestellt und kleinere Modifikationen angeregt. Das Interesse der Industrie an den Ergebnissen und an einer Fortführung der Thematik wurde ausgedrückt.

Neben verschiedenen bilateralen Treffen und telefonischen Absprachen fanden zusätzlich regelmäßig verschiedene Projektmeetings bei den einzelnen Projektpartnern statt. Das Projekt wurde außerdem auf verschiedenen Veranstaltungen vorgestellt (Kapitel 2.10).

2.8 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

ZBT betätigt sich im Wesentlichen als Entwicklungsdienstleister für Unternehmen als Auftragnehmer, als Partner in öffentlich geförderten Projekten und auch im Rahmen der industriellen Gemeinschaftsforschung. Für ZBT bietet die erfolgreiche Durchführung dieses Projektes die Ergänzung des eigenen Dienstleistungsportfolios hin zu fundierter Charakterisierung von Brennstoffzellenstacks und ihrer Komponenten. Gleichzeitig wurde durch die direkte wissenschaftliche Arbeit im Projekt und die anwendungsnahe Prüfung der Komponenten das Fachwissen des ZBT deutlich gesteigert. Durch wissenschaftliche Publikationen auf entsprechenden Fachtagungen und Konferenzen wurde dies bereits dokumentiert. Die Ergebnisse des Projektes sind der Öffentlichkeit durch Veröffentlichungen insbesondere in Konferenzbeiträgen bekannt gemacht worden. Die Präsentation und die Veröffentlichung des technologischen Fortschrittes und der erzielten Ergebnisse sind ein wichtiger Bestandteil der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Besonders wurden dabei die Messstrategien und Charakterisierungsmöglichkeiten von Stacks sowie die Ansätze zur Modellierung von Brennstoffzellen vorgestellt. Das ZBT hat sich nicht zuletzt durch dieses Projekt als Know-how und Kompetenzträger vor allem in Materialfragen und im Betriebsverhalten von Brennstoffzellenstacks in der internationalen Forschungslandschaft etablieren können, wodurch auch der Forschungsstandort Deutschland gestärkt wird. Des Weiteren können die im Rahmen des Projektes gewonnen Erkenntnisse auch auf ähnliche Anwendungsfälle übertragen werden, auf denen das ZBT jetzt und zukünftig beratend und forschend tätig sein wird.

Durch die Zusammenarbeit mit Firmen, vor allem auch mit KMU's, wird ein Know-how Transfer durchgeführt, was zu einer Stärkung der Wettbewerbsfähigkeit der KMU's und somit auch zu einer Sicherung von Arbeitsplätzen führt.

Die konkrete Verwertung der spezifischen Projektergebnisse wird wie folgt erwartet:



- Es ist beabsichtigt auf Basis der erfolgreichen Projektdurchführung Folgeprojekte im Bereich der Diagnose von Brennstoffzellenzuständen und der Modellierung anzustreben. Mit Partnern aus Industrie und Forschung werden entsprechende Gespräche geführt.
- Durch die im Rahmen des Projekts erfolgte Erweiterung der Komponentenqualifizierungskapazitäten konnten bereits verschiedentlich Industrienaufträge zur Materialqualifizierung von Bipolarplatten und Dichtungen eingeworben werden, dies auszubauen ist beabsichtigt.
- Die erfolgreiche Demonstration von Langzeitbetrieb von Brennstoffzellenstapeln im Projekt führt zu einem vermehrten Interesse von Industriepartnern, solche Arbeiten am ZBT durchzuführen.

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

Das Themengebiet der Lebensdaueruntersuchungen an Brennstoffzellen ist Forschungsgebiet zahlreicher Projekte in Europa und Weltweit. Die Ergebnisse der Projekte sind durch die am Projekt LDP beteiligten Institute regelmäßig überprüft worden und sind in die Arbeiten eingeflossen. Ebenso wurden im Projektverlauf Arbeiten aus abgeschlossenen Dissertationen, zum Beispiel von Frieder Herb und Konstantin Jonas, in den eigenen Entwicklungen berücksichtigt. Beide haben auch in den Industrieworkshops über ihre Arbeiten referiert.

2.10 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Projektergebnisse wurden sowohl im Rahmen wissenschaftlicher Konferenzen als auch im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit des ZBT publiziert.

- Peter Beckhaus: Characterization of Composite and Metallic Bipolar Plates; Hydrogen + Fuel Cells 2011: International Conference + Exhibition, Vancouver, 15.-18.05.2011 (Vortrag)



- ZBT Web: Permeation - Untersuchung der Gasdichtigkeit von Bipolarplatten, Dichtungsmaterialien und anderen Komponenten, <http://www.zbt-duisburg.de/de/dienstleistung/messen-und-pruefen/bz-komponenten/permeation/> (Juni 2011)
- Ulrich Misz: Betriebszustände und Ereignisse - was tritt im System auf; Experten-Workshop „Lebensdauerprognose für PEM-Brennstoffzellen“ 14. und 15. November 2011, Duisburg, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik
- Zülfü Engin: Charakterisierungsmethoden für Bipolarplatten und Dichtungen; Experten-Workshop „Lebensdauerprognose für PEM-Brennstoffzellen“ 14. und 15. November 2011, Duisburg, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik
- Sönke Gößling: Vergleich unterschiedlicher Konzepte für Dauerversuche von PEM Stacks; Experten-Workshop „Lebensdauerprognose für PEM-Brennstoffzellen“ 14. und 15. November 2011, Duisburg, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik
- Peter Beckhaus: Projekteinführung und Einführung eines Degradationsfaktors, Experten-Workshop "Lebensdauerprognose für PEM-Brennstoffzellen" 29. und 30. November 2012, Freiburg, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
- Ulrich Misz: Methoden und Ergebnisse der Untersuchungen zu Bipolarplatten und Dichtungen, Experten-Workshop "Lebensdauerprognose für PEM-Brennstoffzellen" 29. und 30. November 2012, Freiburg, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
- Sönke Gößling: Langzeitbetrieb von Short-Stacks im Konstant- und Zyklenbetrieb, , Experten-Workshop "Lebensdauerprognose für PEM-Brennstoffzellen" 29. und 30. November 2012, Freiburg, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
- S. Gößling, Long-term test of PEM fuel cells with a dry cathode supply and daily EIS analyses, Workshop "Characterization and quantification of MEA degradation processes" September 26-27, 2012 in Grenoble, France
- Peter Beckhaus, Dynamic PEMFC model as a base for a state classifier and controller, Fuel Cells 2012 Science & Technology, 11.-12.04.2012, Berlin
- P. Beckhaus, S. Gößling, U. Misz, A. Heinzel: Influence of operation strategies on the life time of PEM fuel cells, f-cell 2013, Stuttgart, 30.09.-02.10.2013



- P. Beckhaus: „Verbund zur Lebensdauer von PEM-Brennstoffzellen“, Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologien - Tragende Säulen der Energiewende, NOW: NIP Vollversammlung 2013, Berlin 17.06.2013
- S. Goessling, P. Beckhaus: *Long-term test of PEM fuel cells with a dry cathode supply and daily EIS analyses*, 10th Symposium for Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation, Bad Boll/ Stuttgart, 19.-20.03.2013
- S. Goessling, M. Szesny, P. Beckhaus, A. Heinzel: *Larminie based fuel cell analyses - polarization curves and EIS measurements used for sensitivity and long-term analyses*, 11th Symposium for Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation, Winterthur, 18.-19.03.2014
- P. Beckhaus, S. Gößling, U. Misz, A. Heinzel: Influence of operation strategies on the life time of PEM fuel cells, f-cell 2013, Stuttgart, 30.09.-02.10.2013
- P. Beckhaus: „Verbund zur Lebensdauer von PEM-Brennstoffzellen“, Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologien - Tragende Säulen der Energiewende, NOW: NIP Vollversammlung 2013, Berlin 17.06.2013
- S. Goessling, P. Beckhaus: Long-term test of PEM fuel cells with a dry cathode supply and daily EIS analyses, 10th Symposium for Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation, Bad Boll/ Stuttgart, 19.-20.03.2013
- S. Goessling: Larminie Based Fuel Cell Analyses - Polarisation Curves and EIS Measurements Used for Sensitivity and Long-Term Analyses; ModVal 11, Winterthur

