

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18305 N

Thema

Entwicklung eines Prüfverfahrens zur leistungstechnischen Klassifizierung der Hauptwiederholkomponenten von PEM-BZ vor der Stackmontage als Grundlage für die Erarbeitung einer Richtlinie zum Kalttest

Berichtszeitraum

01.08.2014 bis 31.07.2016 (verlängert bis 30.11.2016)

Forschungsvereinigung

IUTA, "Energie und Umwelttechnik"

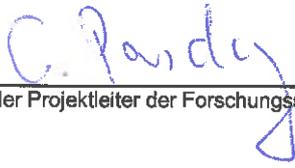
Forschungsstelle(n)

ZBT Zentrum für BrennstoffzellenTechnik Duisburg GmbH

Duisburg, 28.02.2017

Ort, Datum

Oliver Pasdag



Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung.....	2
2. Durchgeführte Arbeiten, angestrebte und erreichte Ziele.....	3
AP 1: Anpassung und Abstimmung Messtechnik.....	3
AP 2: Implementierung von Testzellen aus der Industrie.....	3
AP 3: Analyse, Entwurf und Realisierung eines Versuchsaufbaus.....	4
AP4: Ausarbeitung eines Versuchsplans mittels statistischer Versuchsplanung ..	13
AP 5: Ausführliche Versuchs- und Messreihen.....	15
Vorversuche.....	15
EIS-Messreihen.....	21
AP 6: Auswertung der Versuchsreihen.....	23
AP7: Leistungsbestimmungen durch Inbetriebnahme.....	27
AP8: Zusammenhangs zwischen den Ergebnissen aus AP 5 und AP 7.....	28
AP9: Optimierung.....	31
AP10/11: Erstellung einer Datenbasis mit Validationsmessungen.....	32
AP12: Transfer der Ergebnisse auf andere Systeme / Bewertung Selektivität.....	32
AP13: Richtlinie zum Kalttest.....	33
3. Verwendung der Zuwendung.....	36
4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	36
5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse, insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	37
6. Plan zum Ergebnistransfer.....	38
7. Durchführende Forschungsstelle.....	41
8. Förderhinweis und Danksagung.....	41

1. Zusammenfassung

Das angestrebte Ziel dieses Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer Prüfeinrichtung und einer Vorgehensweise zur Vermessung von MEAs (Membrane Electrode Assembly) hinsichtlich ihrer Qualitätsbestimmung vor dem Zusammenbau zu einem Brennstoffzellenstapel. Als Messverfahren wurde die EIS-Vermessung (Elektrochemische Impedanzspektroskopie) forciert. Die grundlegende Bedingung an das Prüfverfahren war die „kalte“ Vermessung, also eine Prüfung ohne Verwendung von Reaktionsmedien wie Wasserstoff.

Im Projektverlauf konnte sowohl die Prüfeinrichtung aufgebaut und hinsichtlich reproduzierbarer Messergebnisse optimiert, als auch signifikante Zusammenhänge der EIS-Messergebnisse mit den tatsächlichen Leistungseigenschaften der MEAs nachgewiesen werden. Dies gelang am Beispiel von iCCM- (indirect catalyst coated membrane) MEAs für NT-PEM Brennstoffzellen.

In einem entsprechend angepassten Fittingmodell konnten die Parameterwerte eines (Doppelschicht-) Kondensators so modelliert werden, dass die resultierenden Kurvenverläufe bei kleinen Frequenzen nahezu den Messergebnissen der MEA-Kalttests entsprachen. Mit individuellen Parameterfittings konnte so für jede MEA der äquivalente Kapazitätswert bestimmt werden. Aus der Modellvorstellung heraus repräsentiert eine hohe Kapazität eine große Oberfläche und damit auch eine hohe elektrochemische Leistungsfähigkeit der MEA. Diese theoretischen Zusammenhänge konnten signifikant bei der realen Inbetriebnahme mit Reaktionsmedien bestätigt werden: Die MEAs mit den besten Kapazitätswerten lieferten die besten Leistungsdaten; tendenziell entsprachen die jeweiligen Kapazitätswerte in ihrer Rangfolge der Rangfolge der Leistungsbereitstellung.

Das Hauptprojektziel wurde damit voll erreicht. Es bleibt aber festzuhalten, dass die erforderliche quantitative Erfassung der Kapazitätswerte bei sehr niedrigen Frequenzen stattfinden muss, was naturgemäß eine Messdauer von einigen Minuten pro MEA mit sich bringt. Als Einrichtung zur 100 % Prüfung eignet sich dieses Messverfahren daher nur bedingt. Nichtsdestotrotz könnten regelmäßige Stichprobenprüfungen durchgeführt und so systematische Produktionsfehler aufgedeckt werden. Eine zukünftige Optimierung der Messdatenbestimmung aus nur wenigen Messpunkten könnte die Stichprobenhäufigkeit noch deutlich steigern.

2. Durchgeführte Arbeiten, angestrebte und erreichte Ziele

Die durchgeführten Projektarbeiten sowie die angestrebten und erreichten Projektziele werden nachfolgend anhand der vor Projektstart definierten Arbeitspakete im Detail vorgestellt. Wenn es aufgrund aktueller Entwicklungen sinnvoll war, Inhalte von Arbeitspaketen in ihrer Reihenfolge zu tauschen, zu ändern oder zu ergänzen, wird in dem jeweiligen Abschnitt darauf hingewiesen.

AP 1: Anpassung und Abstimmung Messtechnik

Im ersten Arbeitspaket wurde die Einrichtung einer elektrochemischen Arbeitsstation vorgesehen, um später im AP 5 entsprechende Messungen an der Testzelle durchführen zu können. Der Fokus bei der Neuanschaffung lag auf dem Messbereich kleiner Frequenzen <20 Hz, welche bei Vorversuchen zum Projekt großes Potential bzgl. aufschlussreicher Messergebnisse offenbarten.

Es musste davon ausgegangen werden, dass insbesondere die Kontaktierungsgüte der einzelnen Testzell-Komponenten für die Abstimmung der Messtechnik eine große Rolle spielt. Deshalb wurden die messtechnischen Abstimmungs- und Anpassungsarbeiten erst später vor Beginn der Versuchsreihen in AP 5 an der neu gefertigten Testzelle realisiert. Eine Beschreibung der Vorarbeiten erfolgt im entsprechenden Abschnitt über AP 5.

AP 2: Implementierung von Testzellen aus der Industrie

Bei Antragsstellung wurde die Möglichkeit eröffnet, eine Prüfeinrichtung zu entwickeln, die sowohl herstellerspezifische ganze Einzelzellen, bestehend aus MEA, Dichtsystem und BPHP (Bipolarhalbplatten) testen kann, als auch die Qualitätsprüfung anhand der MEA allein vornehmen können soll.

In der ersten PbA-Sitzung (Projektbegleitender Ausschuss) zum Projektstart wurde deutlich, dass diese Zweigleisigkeit nicht zielführend sein kann. Insbesondere bei Gaszu- und ableitung zum Prüfling wären bei herstellerspezifischen Einzelzellen konstruktiv komplizierte Adaptionen notwendig und z.B. EIS-Messergebnisse wären bei verschiedenen BPHP-Materialien wegen der unterschiedlichen ohmschen Widerstände nicht vergleichbar. Es wäre somit gar kein Messverfahren entwickelbar,

wenn während der Entwicklungsphase immer auf verschiedene Systeme adaptiert werden können müsste. Zudem kam die Erkenntnis auf, dass gerade die zur MEA zusätzlichen Komponenten einer Einzelzelle, wie BPHP und Dichtsysteme auch durch herkömmliche Tests in ihrer Qualität massentauglich durch z.B. optische Systeme gut bestimmbar sind. Allein die MEA selbst hingegen birgt hinsichtlich ihrer Qualitätseigenschaften noch viele Rätsel.

Es wurde daher beschlossen, dass die MEA allein im Fokus der Untersuchungen stehen soll. Um trotzdem unterschiedliche MEA-Geometrien verschiedener Hersteller testen zu können, wurde die BPHP als ein Adaptersystem konzipiert, wodurch bei der Konstruktion der eigentlichen Messzelle keinerlei Rücksicht auf mögliche Herstellerkompatibilität genommen werden musste. Stellvertretend für andere mögliche Adapterplatten aus dem gleichen Material wurde als Entwicklungsplattform zunächst die ZBT-Standardgeometrie vereinbart.

Während der Projektlaufzeit bestand seitens der Hersteller kein direkter Bedarf, ihre eigenen MEA-Produkte mit entsprechenden Adapterplatten vermessen zu lassen. Vielmehr gab es ein positives Feedback hinsichtlich der gewählten Vorgehensweise, da so während des Projektverlaufs die Entwicklungen an einer neutralen Zelle verfolgt werden konnte, ohne eigenes Knowhow freigeben zu müssen. Trotzdem bestand aufgrund der transparenten Vorgehensweise für jeden interessierten Industrievertreter jederzeit die Möglichkeit, die Projektergebnisse auf das eigene System zu übertragen.

AP 3: Analyse, Entwurf und Realisierung eines Versuchsaufbaus

Zu Beginn der Projektlaufzeit lagen hinsichtlich einer „kalten“ MEA-Prüfung nur diverse Vermutungen über geeignete Prüfmethode und prüfungsrelevante Einflussparameter vor. Diese Vermutungen stützten sich im Wesentlichen auf die Ergebnisse der Vorversuche und auf bekannte, wichtige Einflussparameter beim MEA-Betrieb wie z.B. der Feuchtegehalt der Membran. Bei den Vorversuchen wurden signifikante Unterschiede in den EIS-Messergebnissen zwischen gezielt geschädigten (vergifteten) und ungeschädigten MEAs erzielt. Dies macht die generelle Verwendbarkeit des EIS-Verfahrens deutlich, lässt aber noch nicht direkt

darauf schließen, inwiefern denn nun herstellungsbedingte Fehler bei „frisch“ produzierten MEAs detektierbar sind.

Es wurde daher zunächst ein umfassender Anforderungskatalog an die Prüfeinrichtung erstellt, der neben der Umsetzung der eigentlichen EIS-Messaufgabe auch alle denkbaren relevanten Einflussparameter beim Prüfling berücksichtigt. Die Lösungsansätze wurden gemäß den Anforderungen auch unter dem Gesichtspunkt der späteren Serien-Prüffähigkeit gewählt und damit als Entwicklungsziel ein erstes Funktionsmuster für schnelle und unkomplizierte Probenwechsel definiert.

Nachfolgend werden die Anforderungen an die Prüfeinrichtung und die diesbezüglich angestrebten Lösungsansätze aufgeführt:

- Schneller Wechsel der Prüflinge (kein Verpressen durch Verschrauben o.ä.)
 - Pneumatische Presse mit verfahrbarem Unterteil

- Testmöglichkeit verschiedener MEA-Geometrien (bis zu einem maximalen Größenrahmen) in derselben Testzelle
 - Konstruktion entsprechender Flowfield-Adapterplatten, welche frontseitig die herstellerspezifische MEA-Geometrie bedienen und dichten, rückseitig aber eine auf die Teststands-Peripherie angepasste und gedichtete Gaszu- und abführung gewährleisten

- Reproduzierbar einstellbarer Anpressdruck und gleichmäßige Anpressung der Flowfields auf die MEA
 - Kalibrierung der Presse (Luftdruck Pressenbalg → Anpressdruck MEA)
 - Gewährleistung sehr guter Planparallelität der Pressflächen durch exakte Fertigung und Lagerung der Testzelle auf Tellerfederpaketen

- Exakte Feuchteconditionierung der MEA über Eduktgase; Ausschluss von Wasserdampfkondensation durch lückenlose Temperierung der Prozessgase und der Testzelle
 - Verwendung des CEM-Systems der Firma Bronkhorst (Wasserverdampfung und -zumischung zu Trägergas Luft oder Stickstoff)

- Führung von Eduktgasen und einer Temperierflüssigkeit im Koaxialrohr vom CEM-System bis in die Testzelle zur Adapterplatte
- Auslegung und Simulation eines strömungsoptimierten Parallelstrom-Flowfields mit entsprechender Kanal-Steg-Geometrie zur gleichmäßigen Verteilung der feuchten Luft auf die MEA-Oberfläche
- Materialauswahl: Berücksichtigung der Korrosionsbeständigkeit bei der Medienberührung mit den feuchten Eduktgasen, gute Wärmeleitfähigkeit und gute elektrische Leitfähigkeit der Materialien im MEA-Kontakt bzw. geringe ohmsche Verluste auf den Messstrecken der EIS-Messung
 - Verwendung von Edelstahl (evtl. vergoldet) und/oder Graphit-Compound

Um den aufgeführten Anforderungen gerecht zu werden, wurde eine Testzelle konzipiert, die in einer pneumatischen Presse mit dem notwendigen Anpressdruck beaufschlagt werden kann. Der Aufbau der Testzelle selbst wird in der nachfolgenden Abbildung 1 näher erläutert:

Der MEA-Prüfling (schwarz, 1) wird mit Hilfe der Adapterplatten aus Graphit-Compound (gelb, 2) auf Anoden- sowie Kathodenseite kontaktiert. Zudem gewährleisten die Adapterplatten über ihr eingefrästes Flowfield eine gleichmäßige Beaufschlagung und einen Abtransport der vorkonditionierten feuchten Luft. Die Adapterplatten sind sowohl zu dem Prüfling als auch zu den Deckeln (blau, 3) der Grundkörper (grau, 5) gedichtet ausgeführt.

Die Zu- und Abführung der feuchten Luft zu den Flowfields der Adapterplatten erfolgt durch 6 mm starke PTFE-Schläuche, welche in die deckelseitig eingeschraubten 90° Winkel (rot, 4) eingesteckt werden. Damit auf dem Weg zwischen Luftkonditionierung und Testzelle kein Wasser aus der feuchten Luft auskondensieren kann, wird der 6 mm Schlauch zentrisch koaxial in einem 12 mm Schlauch geführt. Dieser 12 mm Schlauch ist einerseits an dem hohlgefrästen Grundkörper der Testzelle (grau, 5) und andererseits an einen Heizbadkreislauf angeschlossen. Somit kann temperiertes Wasser permanent sowohl durch den Ringspalt der Schläuche als auch durch den Grundkörper der Testzelle zirkulieren und so die luftführende Leitung umspülen. Die Wassertemperatur ist dabei etwas höher temperiert als der Taupunktwert der Luftkonditionierung.

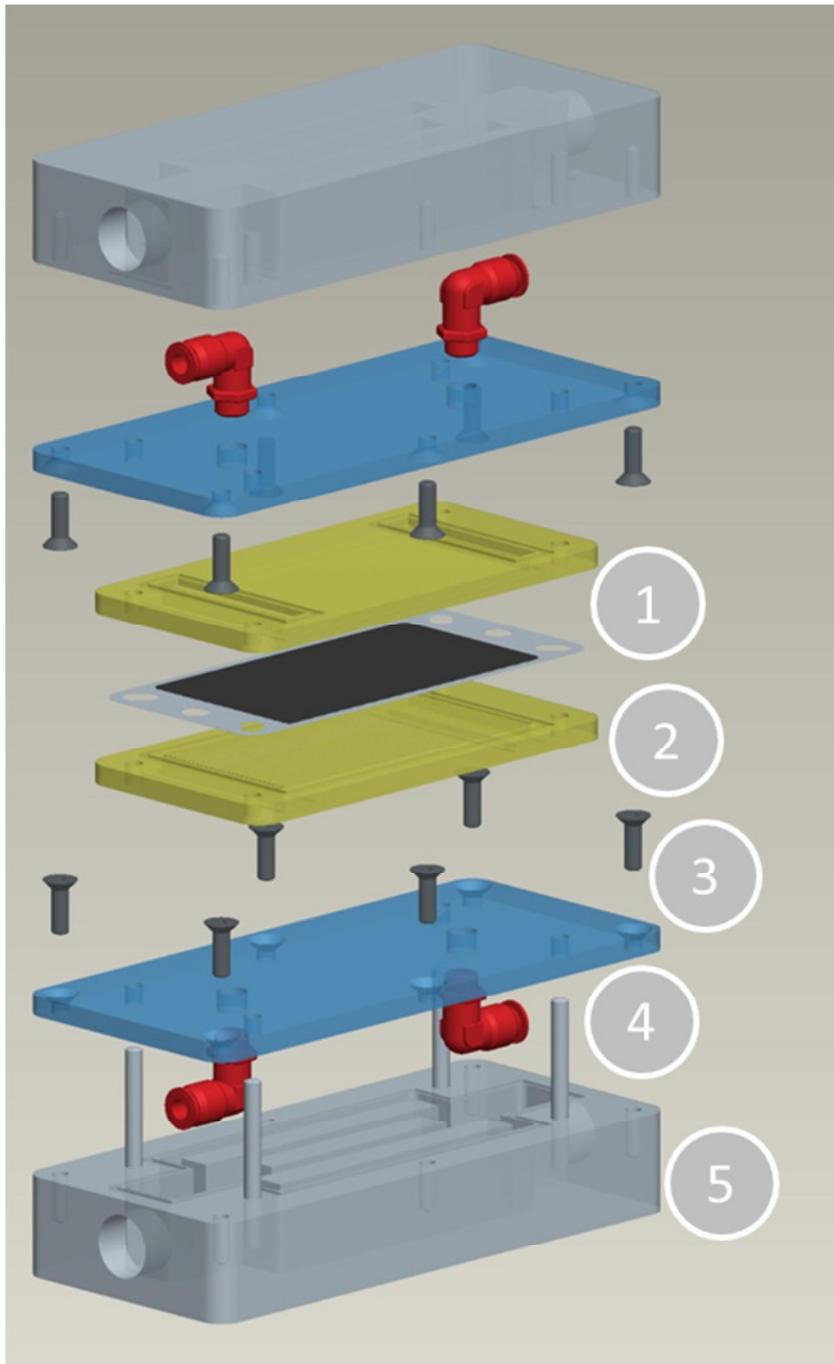


Abbildung 1: Explosionsdarstellung der spiegelsymmetrisch (Anode : Kathode) aufgebauten Testzelle

Im montierten und zusammengefahrenen Zustand der Testzelle sind die in der Zu- und Ableitung koaxial ausgeführten Wege der Temperierflüssigkeit und Prozessgase mit Hilfe eines Längsschnitts gut in Abbildung 2 nachzuvollziehen:

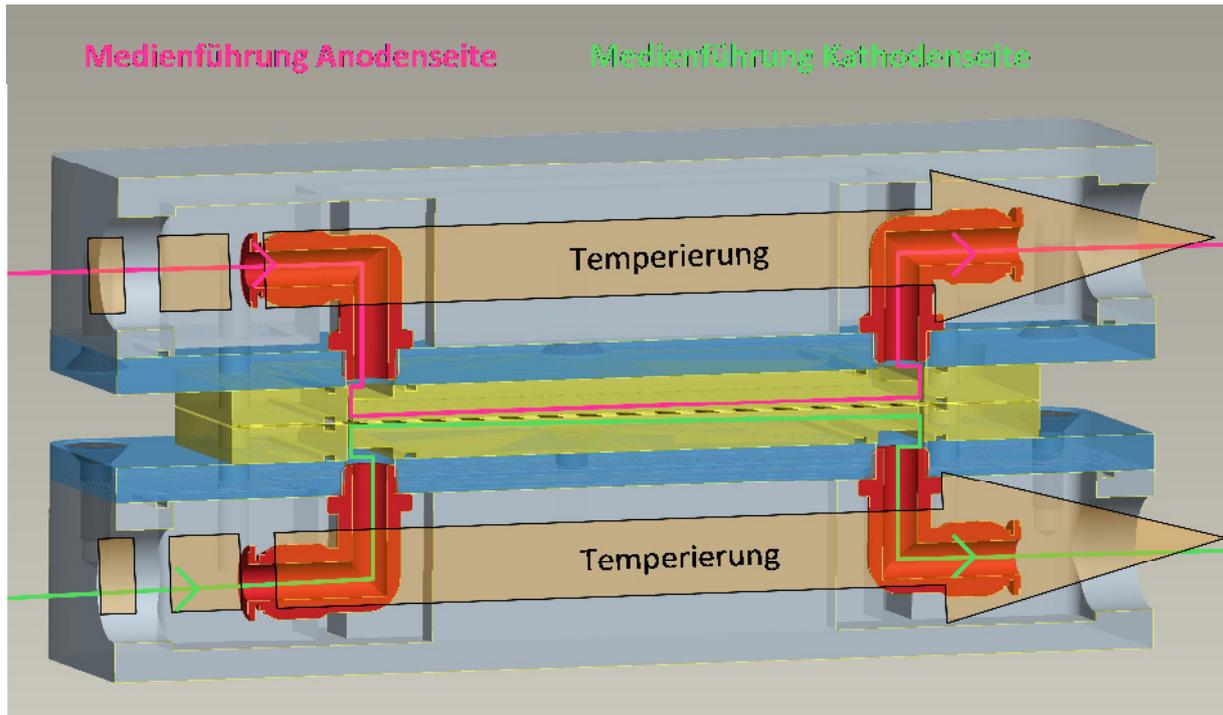


Abbildung 2: Schnitt durch die montierte, zugefahrene Testzelle

Die Testzelle wird innerhalb einer pneumatischen Presse positioniert. Zur Gewährleistung der Planparallelität der Kontaktflächen ist die untere Hälfte der Zelle auf vier Tellerfeder-Paketen gelagert, die geringe Ungleichheiten in der Druckverteilung über der Fläche ausgleichen können. Die Positionierung der Testzelle innerhalb der Presse zeigt Abbildung 3.

Die Testzelle selbst wurde in der ZBT-eigenen Werkstatt gefertigt. Als eine besondere Herausforderung, die zu einer ersten Zeitverzögerung führte, stellte sich die Anfertigung der beiden Grundkörper-Deckel heraus (Abb. 1, Pos. 3, blau). Aufgrund der dringend benötigten Planparallelität der Deckel zueinander und zu den Grundkörpern, musste eine Vorrichtung erarbeitet werden, die eine exakte Oberflächenbehandlung ermöglichte. Zur Lösung führte die Anfertigung einer Hilfsplatte aus Stahl (magnetisch), auf welche die Deckel (Edelstahl, unmagnetisch) festgeschraubt wurden. Die Hilfsplatte konnte mit Magnetkraft auf dem Schleiftisch einer Portalschleifmaschine aufgespannt werden, was in Folge das exakte Schleifen von planparallelen Oberflächen ermöglichte.

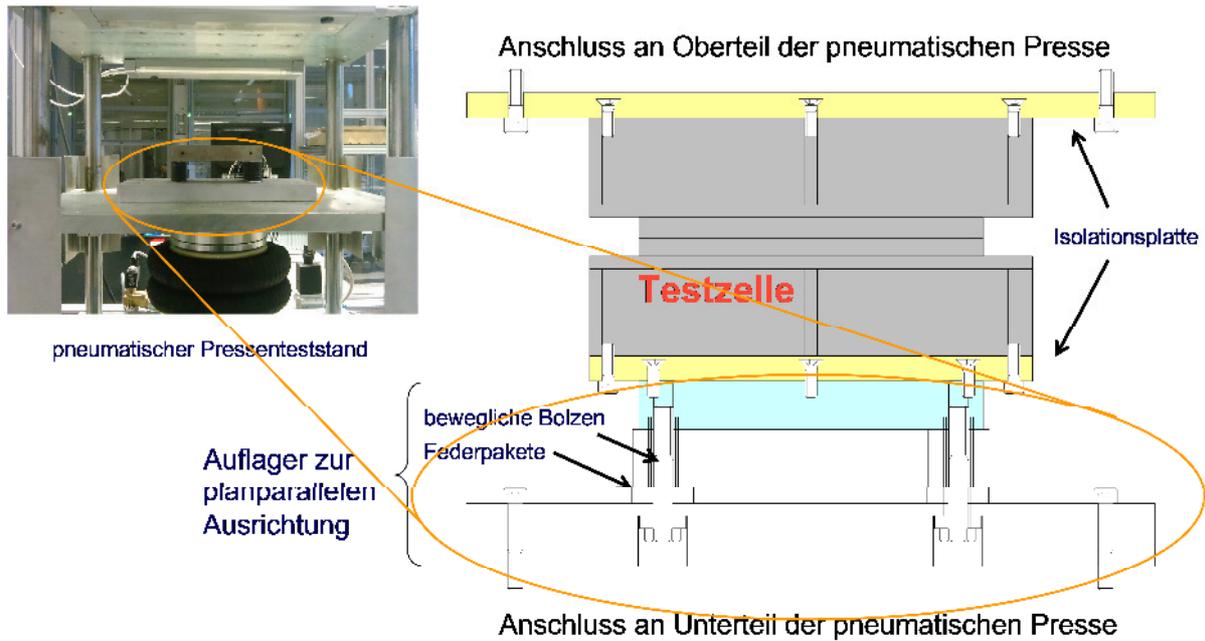


Abbildung 3: Position der Testzelle in der pneumatischen Presse

Des Weiteren musste eine Optimierung der stützenden Federpakete erfolgen, da sich erst nach einer Anpassung der Federn ein über das gesamte Flowfield gleichmäßiger Anpressdruck einstellen ließ. Dies ließ sich mit Hilfe von Druckverteilungs-Messfolien nachweisen. Danach konnte das Dichtungskonzept der Adapterplatten erfolgreich getestet werden, ebenso wie das pneumatische Auf- und Zufahren der Prüfeinrichtung. Die zielführende Bearbeitung der planparallelen Flächen zeigt die Druckmessfolie in Abbildung 6. Die nachfolgenden Abbildungen beschreiben anhand von weiteren Fotos den Aufbau der in der ZBT-eigenen Werkstatt gefertigten Testzelle.

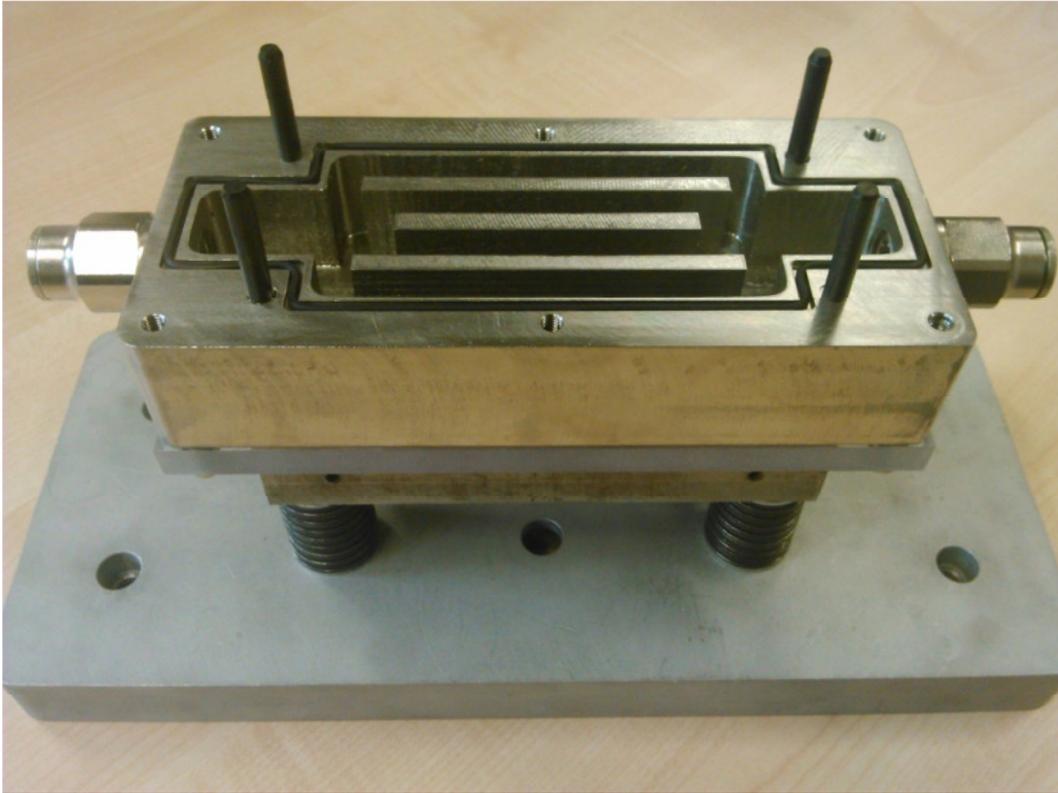


Abbildung 4: Grundkörper der Testeinrichtung mit gefrästen Hohlräumen für das Temperierwasser

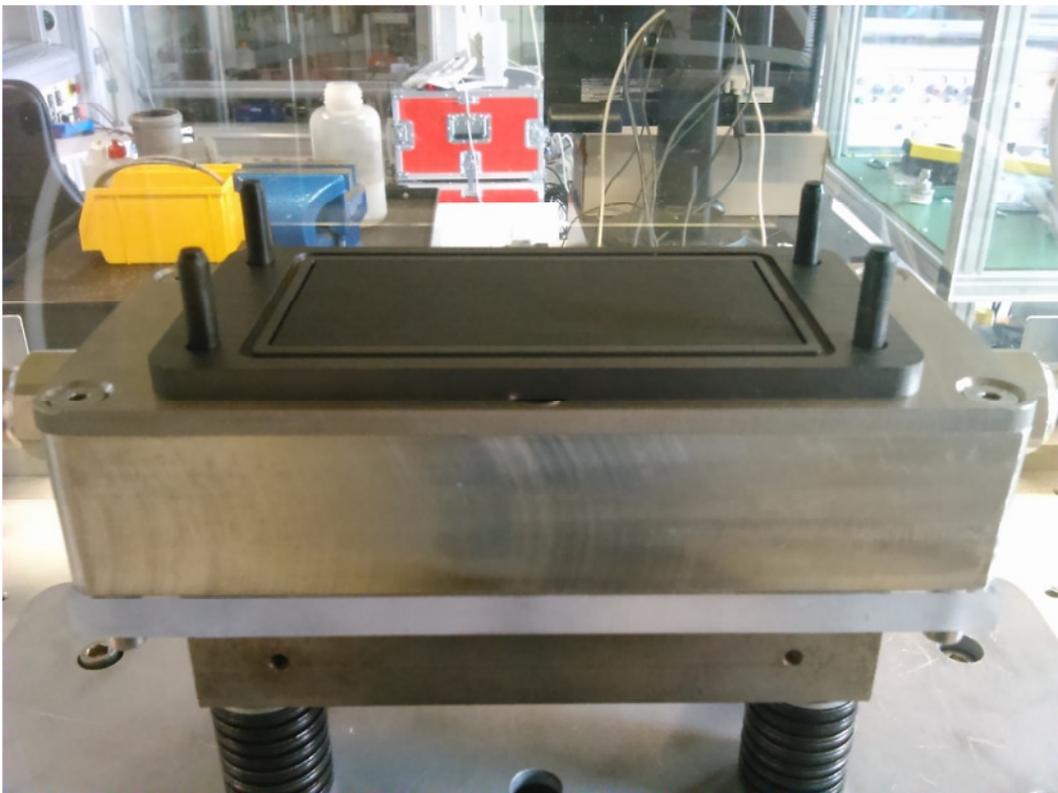


Abbildung 5: In der Testzelle eingelegte BPHP aus Graphit-Compound

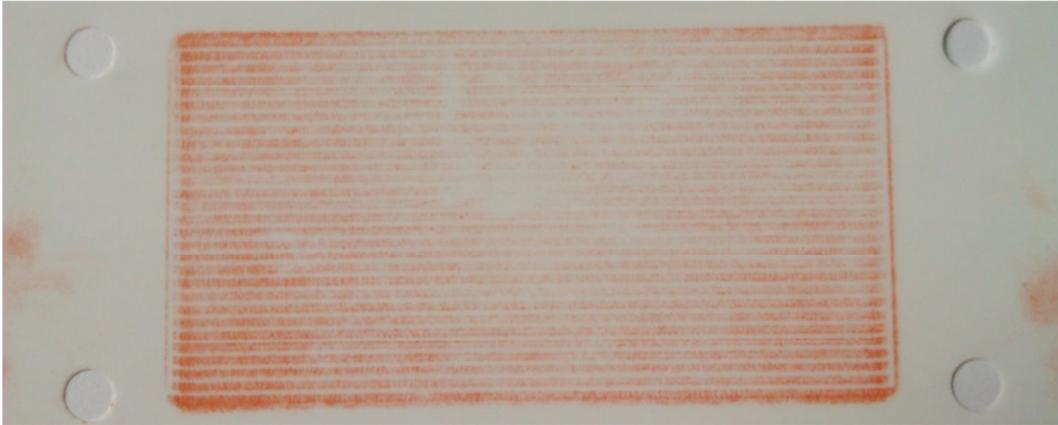


Abbildung 6: Abdruck des Flowfields im verpressten Zustand auf einer Druckmessfolie

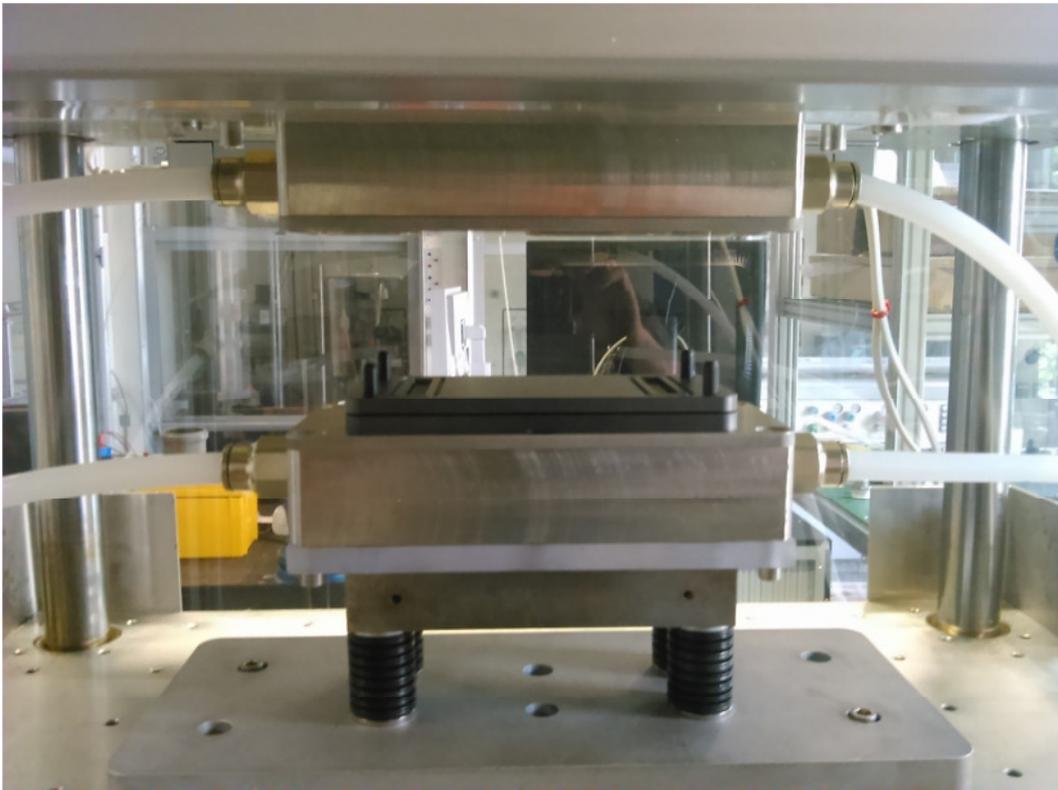


Abbildung 7: Prüfeinrichtung mit Medienanschluss und aufgelegter Anoden- sowie Kathoden BPHP

Die gewählte Geometrie der BPHP wurde auf die ZBT-Standardgröße von 10 x 5 cm aktive Fläche, also 50 cm² angepasst. Aufgrund der schon in Abbildung 2 gezeigten Gasführung ist die Adapterplatte von beiden Seiten gefräst und gedichtet ausgeführt. Die Seite zum Deckel des Grundkörpers weist oberhalb der Gaszu- und Abführung ein Medienreservoir auf, welches mit Hilfe eines schmalen Spaltes den Gasaustausch mit der Flowfieldseite ermöglicht (Abbildung 8). Die Kanal-Steg-

Geometrie dieser Flowfieldseite wurde für eine optimale Gleichverteilung der feuchten Luft unter Berücksichtigung der dafür einzuhaltenden Druckdifferenzen und der zu verwendenden Volumenströme mit Hilfe von Computersimulationen optimiert (Abbildung 9).

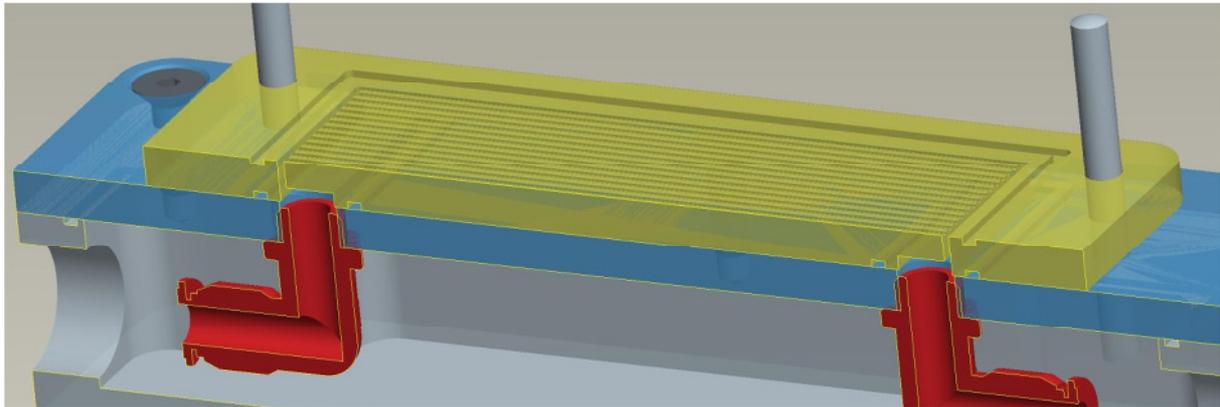


Abbildung 8: Bipolarhalb-Adapterplatte im Schnitt mit beidseitigen Dichtungsnuten für O-Ringe

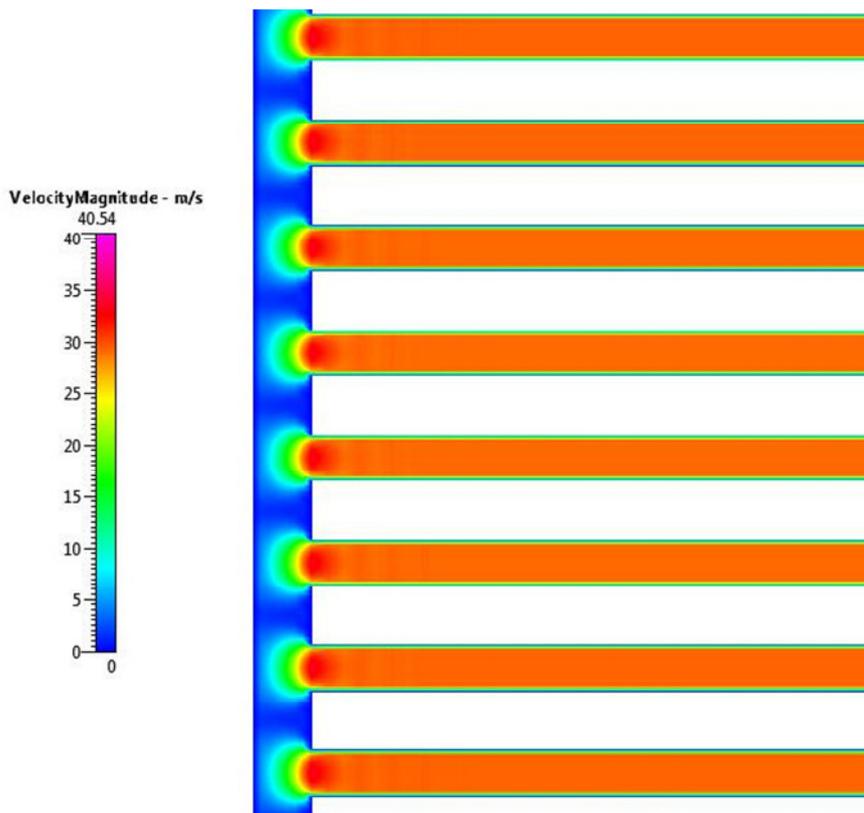


Abbildung 9: Strömungsverteilung im Flowfield bei optimaler Kanal-Steg-Geometrie

AP4: Ausarbeitung eines Versuchsplans mittels statistischer Versuchsplanung

Im Rahmen der Antragserstellung wurden bereits fünf Einflussfaktoren auf den MEA-Prüfprozess ausgemacht, von denen jeder wiederum in verschiedenen Ausführungsmöglichkeiten zur Geltung kommen kann. Für die Berücksichtigung einer solchen aufgespannten Parametermatrix empfiehlt sich nach wissenschaftlichem Anspruch die Verwendung einer statistischen Versuchsplanung. Es handelte sich um folgende Parametervarianten:

- MEA
 - Verschiedene Typen
 - Trocken / befeuchtet
 - Neu / alt (vergiftet)
 - Neu eingefahren / neu nicht eingefahren
 - Mechanisch defekt
 - Falsch positioniert
- BPHP (Bipolarhalbplatte)
 - Unterschiedliche Materialien
 - Unterschiedliche Nachbearbeitungsstufen
- Dichtung
 - Beschädigungen, unterschiedliche Materialien
- Kontaktierung
 - Durch Voruntersuchungen zu klären
- Klemmkraft
 - Durch Voruntersuchungen zu klären

Aufgrund der Vereinbarungen nach Projektstart (siehe Arbeitspaket 2) musste diese Parametermatrix eingeschränkt werden. So kommen keine unterschiedlichen BPHP zum Einsatz, sondern es wird zunächst nur eine Adapterplatte aus einem Material mit definierten Leitfähigkeitseigenschaften gefertigt. Auch gibt es keine unterschiedlichen Dichtsysteme, sondern nur eine einzige Variante. Damit diese funktionieren kann, müssen die Positionen von MEA und Adapterplatte zueinander genau stimmen, weshalb Positionierhilfen konstruiert wurden.

Weiterhin ist zwar in den Vorversuchen gezeigt worden, dass vergiftete MEAs detektiert werden können, allerdings ist bei der anzustrebenden Qualitätssicherung

nicht davon auszugehen, dass bei neu hergestellten MEAs bereits eine Vergiftung vorliegt. Eine große Rolle spielt sicherlich der Einfahr-Zustand der MEA. In einer Qualitätssicherung direkt nach der Herstellung wird allerdings weder Zeit für eine Einfahrprozedur sein, noch macht es Sinn, jede Einzelzelle separat einzufahren. Daher muss bzw. darf dieser Parameter bei der Entwicklung des Prüfverfahrens keine Beachtung erfahren. Sehr wohl aber ist ein identischer Einfahrzustand aller MEAs bei dem Vergleich der EIS-Messergebnisse mit den aufgenommenen Leistungsdaten im realen H₂-Betrieb zu beachten!

Weiterhin wird der Parameter des mechanischen Defekts aufgeführt. Es kam nach Projektbeginn die Frage auf, ob nicht mechanische Defekte wie z.B. Pinholes, also kleine Löcher, durch die Gas-Crossover stattfinden kann, durch simple Drucktests oder mit Hilfe von thermo-optischen Messverfahren detektiert werden könnten. Die EIS-Messung wird rein physikalisch nicht dazu in der Lage sein.

Dagegen wurde bei der Antragsstellung der Einfluss einer mangelhaften Elektrodenschicht noch vollkommen unberücksichtigt gelassen. Die Projektbearbeiter hielten es für ausgesprochen wichtig, dass insbesondere Qualitätsschwankungen in der aktiven MEA-Schicht detektiert werden. Die Membran und die GDS einer MEA sind für den MEA-Hersteller in der Regel zugekaufte Halbzeuge, deren Qualitätskontrolle auch den Zulieferern zugewiesen werden könnte. Das Aufbringen der Elektrodenschicht hingegen ist die Kernkompetenz des MEA-Herstellers und erfordert viele Arbeitsschritte mit vielen Einflussfaktoren. Im Falle der MEA-Herstellung am ZBT sind das beispielsweise Einflussfaktoren wie Materialeinwaagen, Dispergierparameter, Pressendruck, -temperatur und -haltezeiten, usw., die natürlich zusammengenommen ein hohes Fehlerpotential aufweisen.

Daher wurde beschlossen, insbesondere auch im Hinblick auf die moderne iCCM-MEA-Fertigung (indirect catalyst coated membrane), fehlerhaft aufgesprühte oder übertragene Elektrodenschichten anstelle der mechanischen Defekte in die Parametermatrix aufzunehmen.

Aufgrund dieser geänderten Randbedingungen wurden neue Parameter für die EIS-Prüfung einer MEA wie folgt vereinbart und direkt auch näher spezifiziert:

Zu bestimmen:

- Qualität der Elektrodenschicht (-aufbringung)

Fixiert

- Membran-Typ: Nafion 212
- Indirekte CCM (auf Transferfolie gesprüht, auf Membran heißgepresst)
- GDS-Typ: Freudenberg I2C8, aufgelegt

Variabel (die Leitfähigkeit verändernd)

- Feuchtgehalt und Temperatur des Ionomers
- Anpressdruck und –zeit auf die MEA
- Übergangs- / Durchgangswiderstände in der Prüfeinrichtung

Um die Qualitätsbestimmung der Elektrodenschicht mit Hilfe einer EIS-Messung optimal durchführen zu können, wurden in Arbeitspaket 5 zunächst die Einflüsse der variablen Parameter einzeln untersucht. Nach Herausarbeitung dieser Einflüsse konnten diese Größen dann gezielt so eingestellt werden, dass reproduzierbare Messergebnisse zur Bestimmung der Elektrodenschichtqualität möglich wurden.

Die Verwendung einer statistischen Versuchsplanung erschien aufgrund der reduzierten variablen Parameter zu diesem Zeitpunkt nicht mehr so zwingend notwendig, wie anfangs geplant. Die dann tatsächlich umgesetzte Versuchsplanung wird im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert.

AP 5: Ausführliche Versuchs- und Messreihen

Vorversuche

Vor den zielgerichteten Versuchs- und Messreihen mussten zunächst noch Voruntersuchungen durchgeführt werden, um zu testen, unter welchen Bedingungen mit der Prüfeinrichtung reproduzierbare Messungen möglich sind. Gleichartig aufgebaute MEAs sollten auch nahezu identische Kennwerte aufweisen. Damit wäre eine Grundlage, eine Art „Normal“, geschaffen, von dem sich defekte MEAs unterscheiden lassen, sofern bei ihnen zuverlässig andere Kennwerte gemessen

werden können. Für diese Aussagen sind exakte, reproduzierbare Messungen unabdingbar.

Um diese Messungen gewährleisten zu können, wurden zunächst die verschiedenen Einflussparameter auf die Leitfähigkeit isoliert variiert, die Auswirkungen auf die Reproduzierbarkeit der EIS-Messergebnisse beobachtet und Lösungen bzw. Parameterwerte für zufriedenstellend reproduzierte Messergebnisse erarbeitet.

Die für die Messungen relevante Leitfähigkeit hängt neben der Güte der Elektroden-schicht hauptsächlich ab von:

- Feuchtegehalt und Temperatur des Ionomers
- Anpressdruck und –zeit auf die MEA
- Übergangs- / Durchgangswiderstände in der Prüfeinrichtung

Nachfolgend wird jeweils näher auf diese Einflussgrößen eingegangen.

Feuchtegehalt und Temperatur des Ionomers

Die im Rahmen des Projekts angedachte Bereitstellung von feuchter Luft durch eine vorgeschaltete Luftbefeuchtung und vollständig temperierter Zuführung zu der Prüfeinrichtung konnte grundsätzlich erfolgreich getestet werden.

Es wurde allerdings festgestellt, dass eine Messung mit einer über mindestens 30 min geschlossenen Prüfeinrichtung durchgeführt werden muss, um eine stationäre Messung zu gewährleisten, da die Diffusion des Wassers in das Ionomer durch große Zeitkonstanten geprägt ist. Dieses Procedere kollidiert generell mit dem Anspruch einer schnellen Messung.

Speziell für die Arbeiten im Rahmen des Projekts wurde daher beschlossen, die Membranfeuchtigkeit durch vorheriges Einlegen der Prüflinge in Wasser einzustellen. So sind bei der eigentlichen Prüfung kurze Mess- und Anpresszeiten möglich, da keine Diffusionsvorgänge in der Prüfeinrichtung abgewartet werden müssen. Um vergleichbare Ergebnisse mit schnellen Einzelmessungen zu erzielen, müssten später im Produktionseinsatz bei der Qualitätskontrolle sowohl die Prüfeinrichtung als

auch der Vorrat an MEA-Prüflingen zwingend in einer Klimakammer mit definierter Luftfeuchte positioniert werden.

Anpressdruck und –zeit auf die MEA

Erwartungsgemäß sinkt die Impedanz mit steigendem Anpressdruck. Es wurde für die Vergleichbarkeit ein Anpressdruck von 5 bar bei jeder Messung gewählt. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass eine Streuung des Anpressdrucks von $\pm 0,5\%$ keinen Einfluss auf die Impedanz-Messwerte hat.

Bei Verwendung der BPHP aus dem Graphit-Compound-Material BBP4 der Firma Eisenhuth wurde beobachtet, dass bei einer Leermessung ohne Prüfling die Impedanzwerte über die Zeit hin zu kleineren Werten driften, wenn die Prüfeinrichtung unter Druck lange geschlossen bleibt. Dies müsste wie im vorherigen Absatz beschrieben, der Fall sein, sollte der Prüfling erst in der Prüfeinrichtung feuchteconditioniert werden. Nach Öffnen der Prüfeinrichtung steigen die Impedanzwerte dann wieder auf das Ursprungsniveau an. Als Ursache für dieses Verhalten wurden reversible, druckabhängige Setz-Effekte in den Platten oder auf der Plattenoberfläche vermutet. Um dies zu testen, wurden bei einer Leermessung statt der Compoundplatten Edelstahlplatten eingesetzt. Diese Platten besaßen keine Flowfields, also keine Möglichkeit einer kontinuierlichen Medienzuführung. Die Dauer der Verpressung zeigte allerdings daraufhin kaum noch einen Einfluss auf die Messwerte.

In Abbildung 10 sind jeweils die Ohmschen Anteile der Impedanzmessung einer MEA im Vergleich von vergoldeten Edelstahl- und Graphit-Compound-Kontaktplatten dargestellt. Während die beiden Versuche mit Stahlplatten sehr ähnliche Ergebnisse zeigen und der Widerstandsverlauf sich im Grunde über die Zeit nicht ändert, nehmen die Widerstandswerte bei den beiden Messreihen mit Compoundplatten über die Zeit deutlich ab. Zusätzlich variierten hier auch die Startwerte der Messungen, wenn auch der Verlauf selbst nahezu identisch ist.

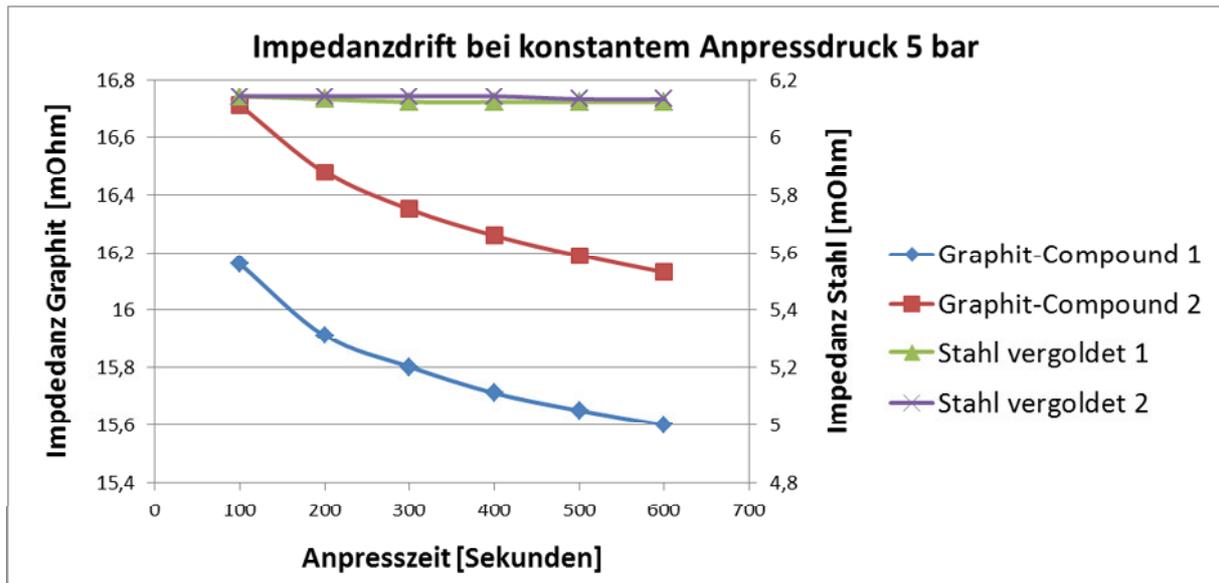


Abbildung 10: Zeitabhängige Impedanzänderung (Ohmscher Anteil) unter Druck

Nach diesen Ergebnissen musste die Verwendung der Graphit-Compound-Platten neu überdacht werden. Sowohl die schlechtere Reproduzierbarkeit der Widerstandswerte als auch die Änderung über die Zeit ließen Zweifel an der Verwendbarkeit der Platten während der ersten Test-Phase des Prüfprocedures aufkommen. Da ohnehin das eingefräste Flowfield, aufgrund der nicht tolerierbar langen Zeit für die Feuchteconditionierung, nicht zwingend benötigt wurde, wurde an dieser Stelle des Projektfortschritts beschlossen, die Compound-Platten nicht weiter zu verwenden. Stattdessen kamen goldbeschichtete Edelstahlplatten für die Messung von MEA-Prüflingen oder ein Edelstahl-Prüfkörper zum Test der Prüfeinrichtung selbst zum Einsatz.

Übergangs- / Durchgangswiderstände in der Prüfeinrichtung

Die MEA selbst besteht aus den drei Hauptkomponenten GDS (gas diffusion system), Elektrodenschicht und Membran. Die Elektrodenschichten werden entweder beidseitig auf die Membran gesprüht, was diese zu einer CCM (catalyst coated membrane) macht, bzw. auf die Anoden- und Kathoden-GDS aufgebracht, so dass diese zu GDEs (gas diffusion electrode) werden. Die CCM benötigt dann noch zwei GDS oder die GDEs benötigen eine Membran, die zu einer MEA aufeinander aufgelegt oder miteinander heißgepresst werden (siehe Abbildung 11).

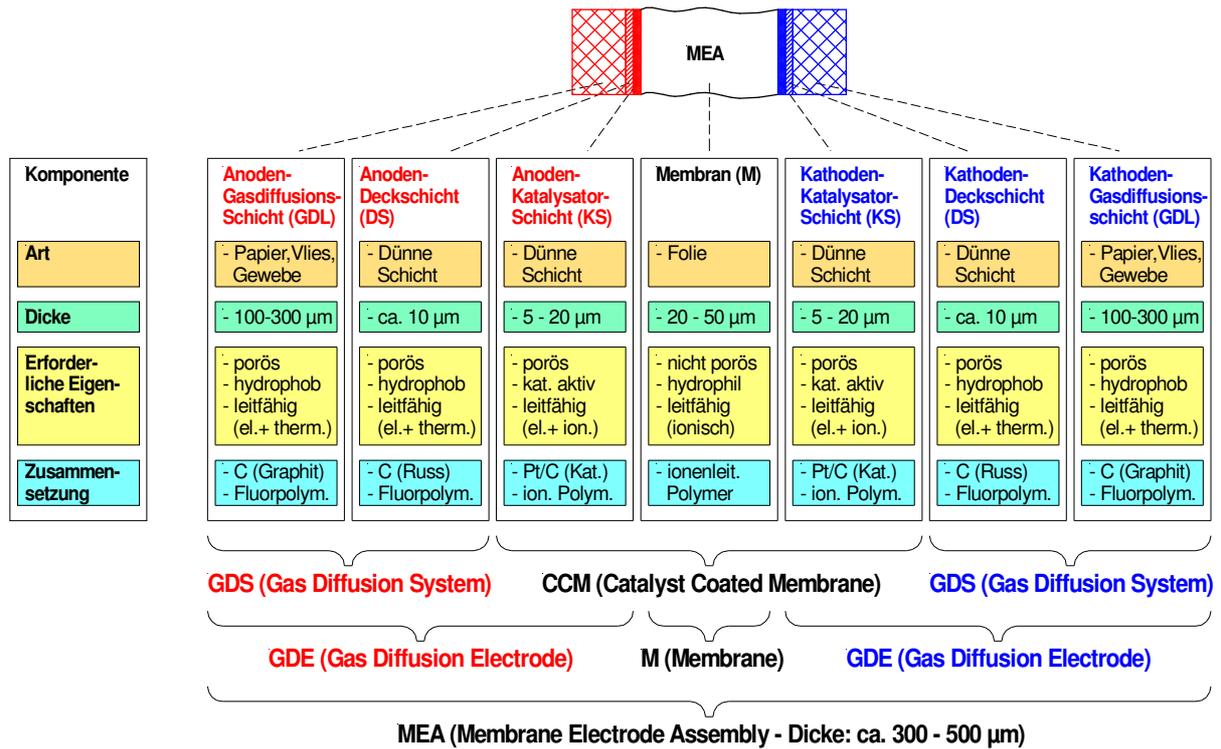


Abbildung 11: Aufbauvarianten einer MEA

Einzeltests der Komponenten können im Vorfeld Aufschluss über Übergangs- und Durchgangswiderstände geben. In der späteren Praxis wird die MEA hinsichtlich ihrer Impedanz nur als Einheit bewertet werden können, sobald ein Sprüh- und/oder Heißpressvorgang die Komponenten verbunden hat. Eine Besonderheit liegt in dem Ionomer (z.B. Nafion), verwendet als Membranmaterial, aber auch in der Elektrodenschicht, welches bekanntermaßen eine extrem feuchteabhängige Leitfähigkeit besitzt. Für reproduzierbare Messergebnisse ist also eine gleichbleibende Ionomer-Feuchte unabdingbar!

Weiterhin existieren Übergangswiderstände zwischen den Anschlusskontakten des EIS-Messgerätes und der Basisplatte (Edelstahl), sowie zwischen Basis- und Kontaktplatte (vergoldeter Edelstahl, bzw. Graphit-Compound). Daneben sind auch die Durchgangswiderstände dieser Materialien zu berücksichtigen. Jeder Steckkontakt zwischen EIS-Messgerät und Prüfeinrichtung birgt ein Risiko für eine schlechte Reproduzierbarkeit der Messwerte. Die Steckkontakte müssen unbeweglich miteinander fixiert sein, wobei die Referenz- und Sense-Elektroden in unmittelbarer Nähe zum Prüfling angebracht werden sollten.

Bei einer Leermessung mit Hilfe eines Edelstahl-Prüfkörpers ($A = 20 \text{ cm}^2$) wurde für die Prüfeinrichtung ohne eingelegte MEA, GDS oder GDE ein vernachlässigbarer Widerstand im zweistelligen $\mu\Omega$ -Bereich gemessen.

Bei der Vermessung von GDS- oder GDE-Prüflingen (ohne Membran) wurde mit Hilfe des Edelstahl-Prüfkörpers ein Widerstand von etwa $50 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ festgestellt. Es waren keine Messwertunterschiede feststellbar, egal ob eine GDS (ohne Elektrode), Anoden-GDE oder Kathoden-GDE eingelegt wurde, oder ob es sich um trockene oder nasse Proben handelte. Damit konnte nachgewiesen werden, dass der Nafion- oder Katalysator-Anteil in der GDE keinen gravierenden Einfluss auf den ohmschen Widerstand einer MEA hat.

Bei der Vermessung von MEA-Prüflingen (sechs ungebrauchte, kommerziell erhältliche MEAs einer Charge) wurden mit Hilfe des Edelstahl-Prüfkörpers folgende Werte ermittelt:

- trocken (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$): $28,9 - 29,6 \text{ m}\Omega$
- nass (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$): $12,2 - 12,9 \text{ m}\Omega$

Die konsistenten Werte weisen sowohl auf eine gute Messdatenerfassung sowie auf homogen gefertigte MEAs hin. Um den Versuchsaufbau auf seine quantitativen Aussagen zu testen, wurde zum Abschluss der Versuche die Membranleitfähigkeit einer MEA mit Nafion HP Membran ($22 \mu\text{m}$) bestimmt, welche mit $> 50,5 \text{ mS/cm}$ (gemessen bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ und 100 \% relF) in der Literatur verzeichnet ist.

Der gemessene Widerstandswert betrug bei Umgebungstemperatur zunächst $6,7 \text{ m}\Omega$ (nass). Abzüglich der Kontaktwiderstände der GDEs zur Prüfeinrichtung konnte also ein Membranwiderstand von $4,2 \text{ m}\Omega$ angenommen werden. Bezogen auf die Fläche des Edelstahl-Prüfkörpers gelangt man so zu einem Leitfähigkeitswert von etwa 26 mS/cm . Dies verwundert zunächst, beträgt der Wert doch nur rund die Hälfte des Literaturwertes. Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Literaturwert direkt an der Membran gemessen wurde. Der Übergangswiderstand zwischen Membran und Elektrodenschicht floss dort nicht mit ein. Dieser zusätzliche Widerstand stellt aber ein wichtiges Maß für die Anbindung zwischen der ionischen Leitfähigkeit der Membran und der elektrischen Leitfähigkeit der GDS dar und liegt - im Falle der getesteten MEA- scheinbar in derselben Größenordnung. Er verringert

somit die Leitfähigkeit der MEA im Vergleich zur reinen Membranleitfähigkeit um die Hälfte und zeigt so im Vorfeld bereits, welche wichtige Bedeutung z.B. dem Heißpressverfahren zukommen könnte, um einen möglichst geringen Übergangswiderstand zu gewährleisten.

EIS-Messreihen

Nach den Voruntersuchungen zur Sicherstellung reproduzierbarer Messungen anhand kommerziell erhältlicher MEAs einer Charge wurde das nächste Teilziel angestrebt, EIS-Messungen an ZBT-eigenen, also selbst hergestellten MEAs vorzunehmen. Am ZBT erfolgt die Herstellung jeder einzelnen MEA bisher noch in Handarbeit ohne industrielle Qualitätssicherungseinrichtungen. So bestand Grund zur Annahme, dass auch bei einer nominell identisch hergestellten MEA-Charge individuelle Unterschiede in der Qualität feststellbar sein müssten. Ziel war es, diese Unterschiede mit Hilfe des EIS-Messverfahrens aufzudecken.

Es wurden insgesamt zehn iCCM-MEAs mit aufgelegten GDS mit einer aktiven Fläche von jeweils 25 cm² hergestellt. Die Elektrodenschicht wurde indirekt mit Hilfe einer Transferfolie auf die Membran heißgepresst. Rein optisch war aufgrund der Rückstände auf den Transferfolien einiger MEAs schon im Vorfeld der Messungen zu erahnen, dass sie nicht die optimale Performance bieten würden. Wie in Abbildung 12 erkennbar, war das insbesondere bei MEA Nr. 1486 und 1487 der Fall. Doch anstatt diese Prüflinge zu ersetzen, verblieben sie in der Prüfmatrix, um exakt die Vermutung der schlechten Performance mit Hilfe des EIS-Messverfahrens zu „prognostizieren“.

Aufgrund der bereits beschriebenen Nachteile einer zu zeitintensiven Feuchteconditionierung in der Prüfeinrichtung selbst und den schlecht reproduzierbaren Widerstandswerten der Graphit-Compound-Platten wurden anstatt der Adapterplatten vergoldete Edelstahlplatten verwendet. Die Prüflinge wurden so vorkonditioniert in Umgebungsluftfeuchte (trocken) oder direkt aus einem Wasserbad (nass) heraus vermessen.

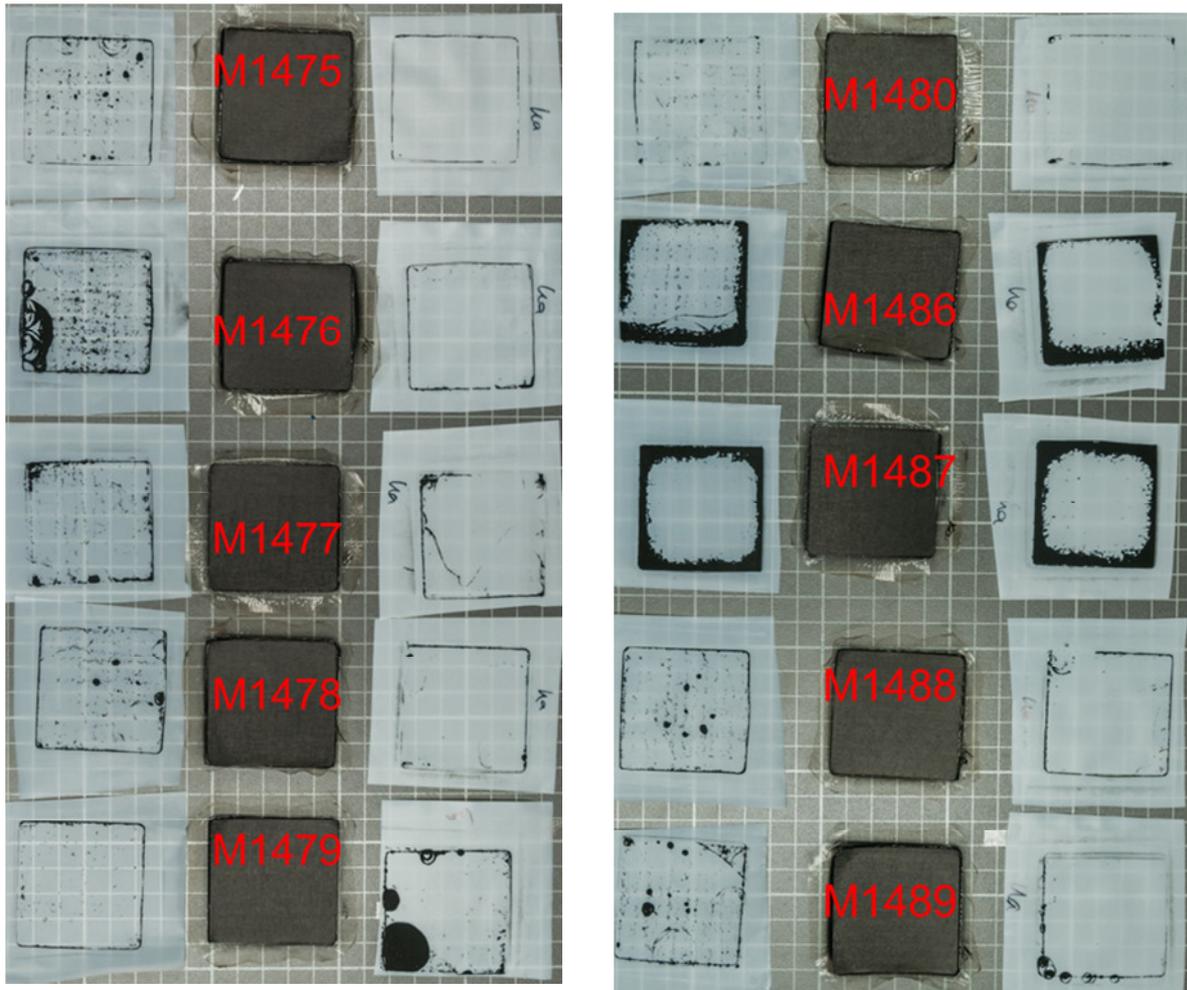


Abbildung 12: 10 iCCM-Prüflinge mit ihren Transferfolien für Anode (links) und Kathode (rechts)

Während der ersten Messungen wurde erneut deutlich, wie wichtig ein gleichmäßiger Feuchtezustand der zu messenden Proben ist. Versuche zeigten, dass an verschiedenen Messtagen mit unterschiedlicher relativer Luftfeuchte außerhalb des Gebäudes trotz Laborklimatisierung auch unterschiedliche Messergebnisse bei identischen Proben gemessen wurden. Die „trockene“ Vermessung der zehn Proben musste also zwingend bei identischer Luftfeuchte in einem engen Zeitfenster wiederholt werden, während bei der „nassen“ Vermessung der Proben diese Einschränkung nicht bestand.

Zunächst galt es herauszufinden, in welchem Frequenzbereich die EIS-Messergebnisse der einzelnen MEAs aussagekräftige Unterschiede aufweisen. Dies konnte zum einen der Impedanzbetrag sein, zum anderen aber auch die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung.

Als Messgerät wurde das Modell Zennium des Herstellers Zahner im potentiostatischen Betrieb (Amplitude von 20 mV) verwendet und eine Vierleiter-Kontaktierung mit der Prüfeinheit gewählt, wobei die Arbeits- mit der Sense-Elektrode auf der Anodenseite bzw. die Gegen- und die Referenzelektrode auf der Kathodenseite angeschlossen wurde.

In Abbildung 13 soll nur grob verdeutlicht werden, dass sich die Kurvenverläufe der zehn MEAs insbesondere im niedrigen Frequenzbereich (auf der linken Seite in jedem Einzeldiagramm) sowohl bei der Phasenverschiebung als auch im Impedanzbetrag unterscheiden. Bei den Untersuchungen wurde daher der Fokus auf den niedrigen Frequenzbereich gelegt, was auch bereits bei der Antragstellung vermutet wurde. Die Interpretation der EIS-Messwerte erfolgt im nächsten Arbeitspaket.

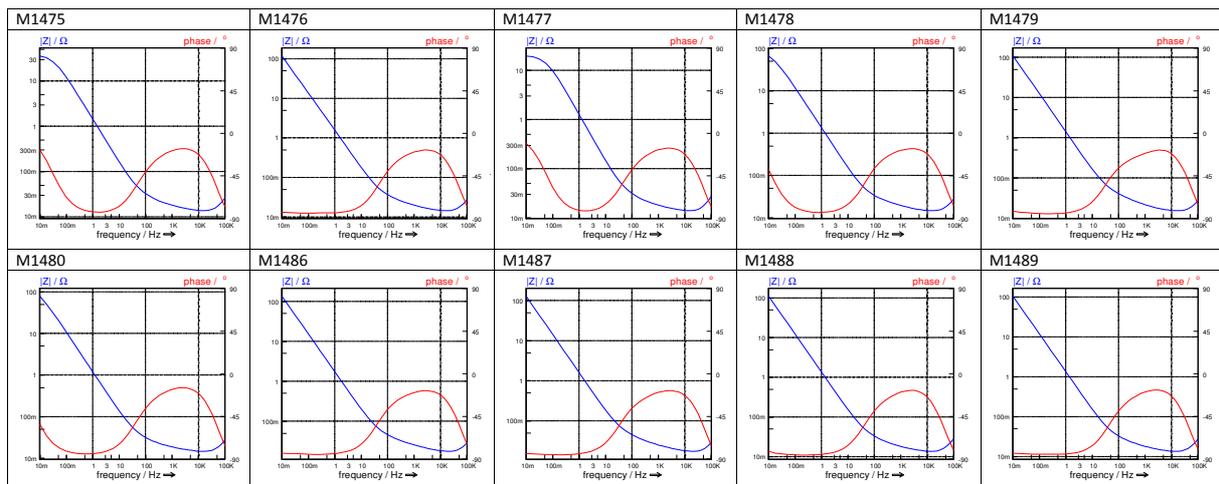


Abbildung 13: EIS-Messergebnisse im Frequenzbereich von 100 kHz bis 10 mHz bei 10 nominell identisch hergestellten MEAs im Bode-Diagramm; X-Achse: Erregerfrequenz, Y-Achsen: Impedanzbetrag (blau) bzw. Phasenverschiebung (rot).

AP 6: Auswertung der Versuchsreihen

Grundsätzlich besteht das Projektziel darin, von den EIS-Messergebnissen Rückschlüsse auf eine spätere MEA-Leistungsfähigkeit ziehen zu können, also eine Prognose abgeben zu können, ob mit einer MEA eine gut funktionierende Einzelzelle aufgebaut werden kann oder nicht.

Um eine solche Aussage treffen zu können, müssen Parameter definiert werden, über die eine Qualitätseinschätzung erfolgen kann. Je nach Parameterwert wäre die MEA auszusortieren oder weiterzuverwenden. Man könnte auch ein Ranking einführen, ob es sich um eine Art A-, B-, oder C-Qualität handelt.

Modellbildung für die Interpretation der EIS-Messwertaufnahme

Üblicherweise funktioniert die Interpretation von EIS-Messungen über die Definition eines elektrotechnischen Ersatzschaltbildes (Fittingmodell), welches mit seinen Bauelementen die Messergebnisse in ihrem frequenzabhängigen Impedanz-, sowie Phasenverlauf abbilden kann. Signifikante Parameterwerte eines oder mehrerer dieser Bauelemente könnten dann zur Qualitätseinschätzung herangezogen werden.

Nach zahlreichen Interpretationsversuchen wurde schlussendlich vermutet, dass sich die Leistungsfähigkeit einer MEA analog zur Kapazität eines Doppelschicht-Kondensators verhalten könnte. Damit wurde ein Bauelement (Kondensator) samt Parameter (Kapazität) für weitere Betrachtungen in den Fokus gerückt.

Dieser Annahme lagen zwei Dinge zu Grunde: Zum einen liegt allein wegen des konstruktiven Aufbaus der Gedanke nahe, dass sich eine MEA ohne Reaktionsgase gut in Anlehnung an einen Plattenkondensator mit Doppelschichtausbildung zwischen den Elektrodenoberflächen und der Membran modellieren lässt. Die Kapazität eines Plattenkondensators steigt mit der Größe der Oberfläche, genau wie bei einer MEA die Leistungsfähigkeit mit der aktiven Katalysatoroberfläche zunimmt. Zum anderen zeigten die ersten Messergebnisse bei kleinen Frequenzen eine maximale negative Phasenverschiebung, wie es bei Kondensatoren bekannt ist.

An dieser Stelle ist zu differenzieren, worüber hier eine EIS-Messung wirklich Aufschluss geben kann. Die Betonung liegt nämlich auf „aktiver“ Katalysatoroberfläche, wobei gemeint ist, dass die einzelnen Platinpartikel eine gute ionische Anbindung zur Membran und eine gute elektronische Anbindung zur GDS aufweisen müssen, damit eine Reaktion an ihnen stattfinden kann. Sind diese Anbindungen gut, zahlreich und gleichverteilt, so weist die MEA zumindest aufgrund dieser Einflussgrößen eine gute Leistungsfähigkeit im realen Einsatz auf.

Die EIS-Messung diagnostiziert hingegen bei einer MEA die Oberflächengröße- bzw. Kapazitätswerte völlig unabhängig von der real vorhandenen Platinsituation. Während eines „Kalttests“ liegen schließlich keine Reaktionsmedien vor, die dem Platin zu Aktivität verhelfen können. Daher kann eine EIS-Messung theoretisch nur über die an die Membran und an die GDS angekoppelte Oberfläche der Elektrodenschicht Anschluss geben.

Postuliert man aber, dass bei neuen MEAs aus identischer Charge das Platin noch gleichverteilt vorliegt, so wird diejenige MEA mit der größten vernetzten Oberfläche auch am leistungsfähigsten sein. Im Gegenteil dazu wäre eine gealterte MEA, deren Platinpartikel u.U. durch Agglomeration stark an Oberfläche verloren haben, in ihrer Leistung deutlich beschränkt. Trotzdem würde diese MEA die gleichen EIS-Messwerte liefern wie früher im Neuzustand, sofern der Kontakt zwischen Elektrodenschicht, Membran und GDS nicht gelitten hat.

Da dieses Projekt aber auf die Untersuchung neu hergestellter MEAs abzielt, schien der gewählte Ansatz der Oberflächenbestimmung vielversprechend zu sein. Im weiteren Projektverlauf wurde daher mit Fittingmodellen experimentiert, die ein Kondensatorverhalten abbilden.

Auswertung der zielführenden Messreihe

Die zuletzt zielführende Versuchsreihe bei der Vermessung der zehn MEA-Prüflinge war eine Messung bei normaler, konstanter Umgebungsluftfeuchte. Für das Fitting der Kurvenverläufe dieser Messreihe wurde ein Modell entwickelt, welches in Abbildung 14 dargestellt wird. Es besteht aus der Reihenschaltung von Widerstand, Warburg Impedanz und der Parallelschaltung eines Kondensators mit einem Widerstand. Genaugenommen wurde der Kondensator durch ein CPE (constant phase element) ersetzt. Es erlaubt -wie das Warburg-Element- ein besseres Fitting der EIS-Messwerte, bedarf aber besonderer Sorgfalt bei der Interpretation der Bauteilwerte. Mit Hilfe eines speziellen rechnergestützten Fittingtools konnten die Bauteilwerte so angepasst werden, dass eine maximale Angleichung an die Originalkurve mit möglichst wenig Abweichung erfolgte.

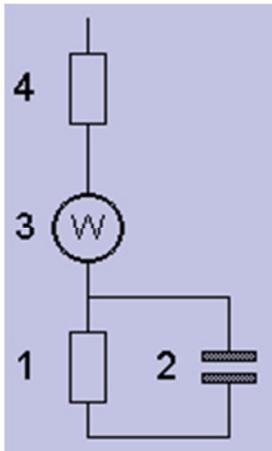


Abbildung 14: Ersatzschaltbild als Fittingmodell mit Widerständen (1,4), Warburg Impedanz (3) und CPE (2)

Die geringen Abweichungen sind vor allem dem CPE zu verdanken. Im Gegensatz zum idealen Kondensator mit einer Phasenverschiebung von -90° und einer frequenzabhängigen Impedanz von $Z = 1/\omega C$, lässt sich das Verhalten eines CPE mit den frequenzunabhängigen Parametern Y_0 und α zwischen dem eines Widerstands ($\alpha = 0$) und eines idealen Kondensators ($\alpha = 1$) einstellen, so dass der gemessene Kurvenverlauf besser gefittet werden kann. Dies geschieht für die Phasenverschiebung durch $(-90^\circ \times \alpha)$ und für die Impedanz durch $1/Y_0 \times 1/\omega^\alpha$. Die für die Oberflächenbestimmung interessante äquivalente Kapazität C des CPEs ist aus diesen Parametern nicht direkt ablesbar. Will man diese ermitteln, so muss die Impedanz eines CPEs mit der eines idealen Kondensators gleichgesetzt werden. Gemäß der Formel:

$$C = (\omega^\alpha / \omega) \times Y_0 \text{ mit } \omega = 2\pi f$$

kann dann ein frequenzabhängiger Wert für C ermittelt werden. Es sollte bei diesem Schritt eine Normalisierungsfrequenz eingesetzt werden, bei der das Kondensatorverhalten des CPE möglichst hoch eingeschätzt wird. Dies ist an der Stelle der Fall, an der der Imaginäranteil der Gesamtimpedanz sein Maximum erreicht.

Auf diese Weise war es möglich, jeder der Proben entsprechende Kapazitäten zuzuordnen und diese nach Größe zu sortieren. Die EIS-Messergebnisse mit Y_0 , α , der Referenzfrequenz f und berechneter Kapazität C zeigt Abbildung 15. Die Spalte

der Kapazität C ist zusätzlich mit einer Farbskala versehen, welche die Kapazitätswerte von den niedrigsten (rot) über die mittleren (gelb) zu den größten (grün) hin darstellt.

MEA Nr.	Y_0	α	Frequenz bei Z''_{max}	C
	$[mF]^\alpha$		[Hz]	[mF]
1486	82	0,963	0,010	90,84
1487	85	0,967	0,010	93,12
1476	85	0,938	0,010	100,90
1479	89	0,934	0,010	106,83
1475	100	0,929	0,043	109,73
1478	101	0,946	0,018	113,61
1489	112	0,986	0,010	116,42
1488	111	0,966	0,018	119,53
1480	109	0,932	0,018	126,40
1477	122	0,910	0,095	127,73

Abbildung 15: Kapazitätsbestimmung der zehn MEAs; Fitting zwischen 100 Hz und 10 mHz

Es ist klar zu erkennen, dass die schon in Abbildung 12 durch schlechten Übertrag der Elektrodenschicht aufgefallenen Proben 1486 und 1487 deutlich niedrigere Kapazitätswerte aufweisen als der Rest. Auch die Proben 1476 und 1479 hatten sichtbare Übertragungsfehler und bilden hier nicht die Spitzenreiter ab. Es galt im nächsten Schritt herauszufinden, wie sich die Leistungsfähigkeit der zunächst ja nur „kalt“ getesteten Proben tatsächlich verhält. Dies geschah in AP7.

AP7: Leistungsbestimmungen durch Inbetriebnahme

Die zehn MEAs wurden einzeln in einer Testzelle der Firma Baltic-Fuel-Cells in einem Teststand der Firma MS2-Engineering vermessen. Nach einer ZBT-Standard-Einfahrprozedur wurden die in Abbildung 16 dargestellten Polarisationskurven aufgenommen. Die genauen Herstellparameter der MEAs und die Prüfbedingungen sind in Abbildung 16 angegeben. Die Kurven wurden auf galvanostatische Weise gemessen, indem die Stromdichte stufenweise angehoben wurde und sich die entsprechende Spannung eingeregelt hat. Abbruchkriterium war hier eine

Unterschreitung von 0,3 V. Die so reglementierte Stromdichte lag je nach MEA bei 0,8 oder 1,0 A/cm². Die Kurven streuen sehr stark untereinander, was eine gute Ausgangslage bietet, um in AP8 entsprechende Zusammenhänge zu den Ergebnissen aus AP5 darzustellen.

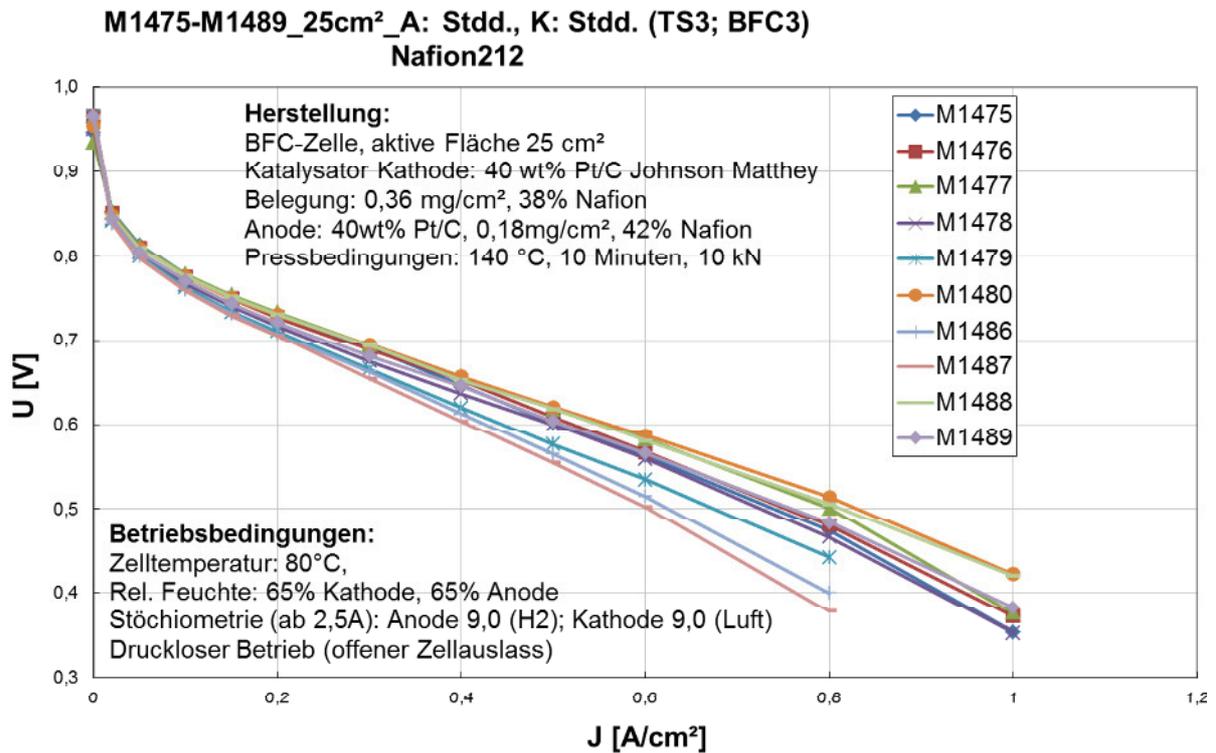


Abbildung 16: Polarisationskurven der zehn MEAs

AP8: Zusammenhang zwischen den Ergebnissen aus AP 5 und AP 7

Vergleicht man die resultierenden Spannungen bei 0,8 A/cm² aus Abbildung 16 mit den Ergebnissen der Kapazitätsbestimmung (Abbildung 15), so wird direkt die große Übereinstimmung zwischen C und U sichtbar (Abbildung 17, rechte Spalten). Die Tabelle wurde nun entsprechend der Spannungswerte, also der MEA-Leistungsdaten aufsteigend sortiert.

Die Rangfolge der Kapazitätswerte stimmt nicht exakt mit der Rangfolge der gemessenen Spannungen bei einer Stromdichte von 0,8 A/cm² überein. Die Abweichungen könnten aus leicht unterschiedlichen Betriebszuständen bei der U-I-Kennlinienaufnahme resultieren. Leichte Undichtigkeiten oder inhomogener

Wasserabtransport könnten die Messwerte für den korrekten Vergleich untereinander verfälscht haben. Da jeder Ein- und Ausbau der MEA und jede neue Messung ebenfalls verfälschende Alterungserscheinungen hervorrufen kann, wurde auf Mehrfachmessungen verzichtet.

MEA Nr.	Y_0	α	Frequenz bei Z''_{\max}	C	U bei 0,8 A/cm ²
	[mF] ^{α}		[Hz]	[mF]	[V]
1487	85	0,967	0,010	93,12	0,377
1486	82	0,963	0,010	90,84	0,400
1479	89	0,934	0,010	106,83	0,442
1478	101	0,946	0,018	113,61	0,465
1475	100	0,929	0,043	109,73	0,474
1476	85	0,938	0,010	100,90	0,480
1489	112	0,986	0,010	116,42	0,483
1477	122	0,910	0,095	127,73	0,501
1488	111	0,966	0,018	119,53	0,506
1480	109	0,932	0,018	126,40	0,514

Abbildung 17: Vergleich von Kapazität und MEA-Leistung

An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass, wie in AP6 beschrieben, eine exakte Kapazitätsbestimmung über die Frequenz erfolgt, bei der der Imaginäranteil der Gesamtimpedanz sein Maximum hat. Dies ist nur explizit möglich, wenn im Nyquist-Diagramm zumindest die Andeutung eines Halbkreises vorliegt. Bei den in Abbildung 17 rot markierten Frequenzen war dies nicht der Fall. Hier wurde ersatzweise die kleinste, gemessene Frequenz von 0,01 Hz eingesetzt.

Beispielhaft zeigt die nachfolgende Abbildung 18 das Nyquist-Diagramm der MEA 1475 mit erkennbarem Halbkreismaximum. Die Diagramme der anderen Proben folgen in Abbildung 19.

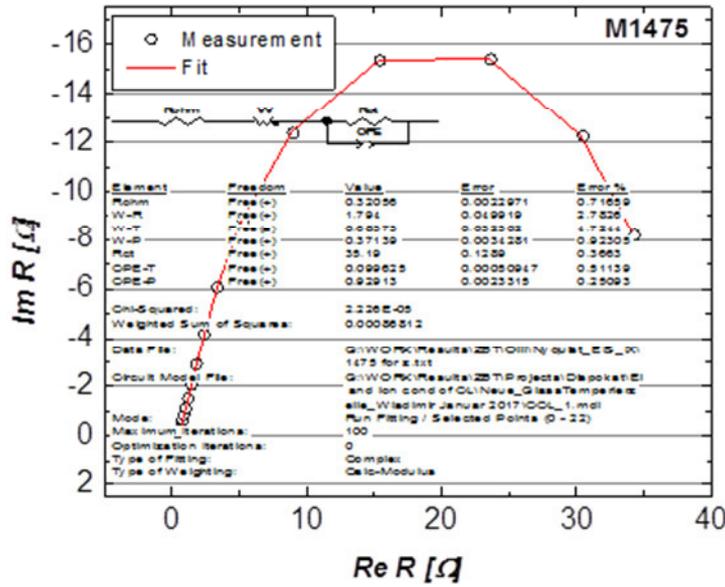


Abbildung 18: Nyquist-Plot der MEA 1475

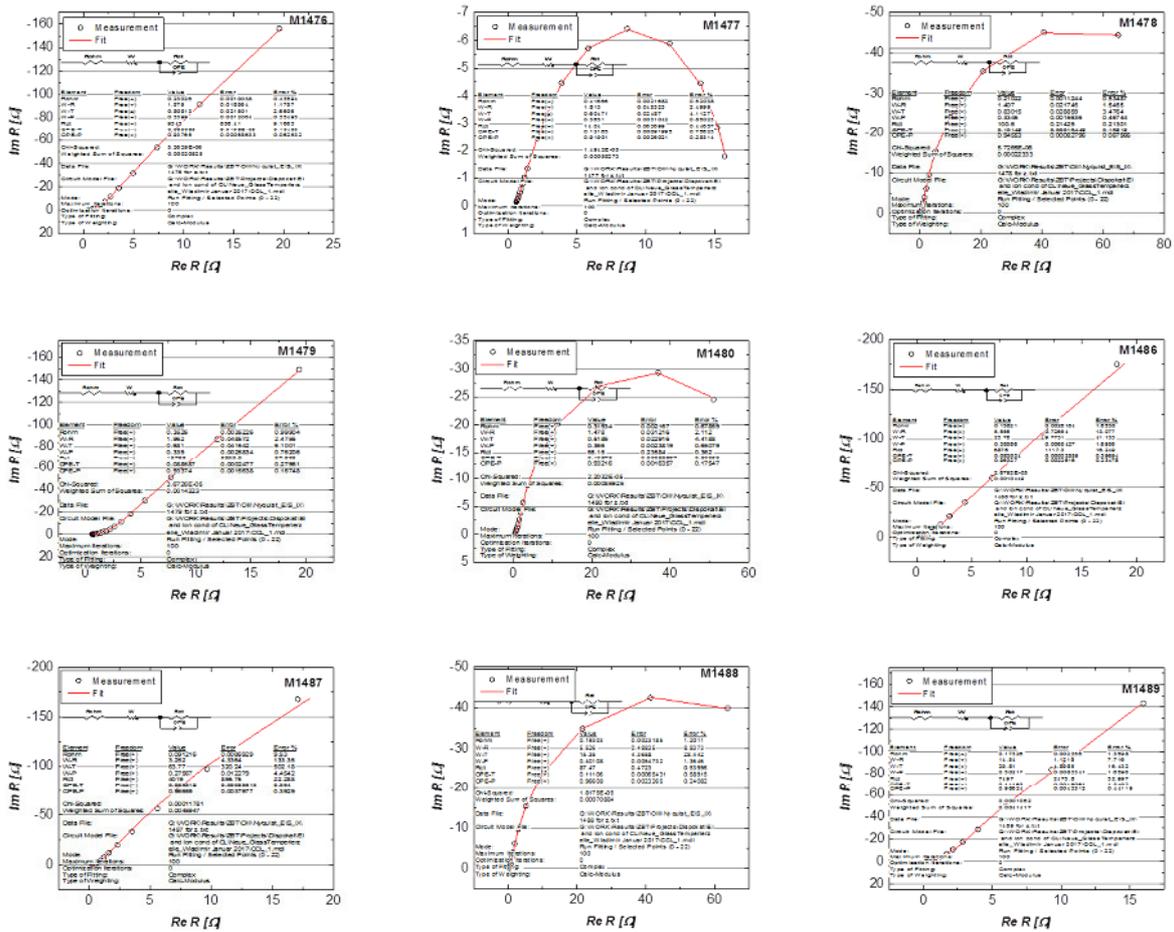


Abbildung 19: Nyquist-Plots aller restlichen Proben mit Nr. 1476 bis 1480 und 1486 bis 1489

Es bietet sich die Überlegung an, ob nicht das Vorhandensein eines zumindest angedeuteten Halbkreises ein Kriterium für eine gute MEA-Performance darstellen könnte. Dies hängt natürlich von der Grenze ab, die man für eine gute Performance setzt. Läge diese im vorliegenden Beispiel bei 0,5 V, so könnte man diese Definition heranziehen. Will man aber nur die beiden Proben 1486 und 1487 definitiv ausschließen, so wäre das Unterschreiten einer Grenze von 0,4 V ausreichend. In diesem Fall gäbe es aber noch drei Proben, deren Werte darüber liegen, obwohl auch sie keinen Ansatz für einen Halbkreis aufweisen. So einfach wäre das Auswahlkriterium in diesem Fall also nicht zu definieren, da man die Kapazitätswerte auf jeden Fall quantitativ ermitteln sollte.

An dieser Stelle soll festgehalten werden, dass sich die Kapazitäten der MEAs alle nur bei niedrigen Frequenzen berechnen lassen, was für dieses Prüfverfahren zur Folge hat, dass es sich in der bisher praktizierten Form als 100% Prüfung in einer Produktionsumgebung wegen des enormen Zeitbedarfs von mehreren Minuten kaum eignet.

Inwiefern das Verfahren bei einer reduzierten Anzahl von Messpunkten noch ausreichend exakte Kennwerte liefert, müssten weitergehende Untersuchungen zeigen. Auf jeden Fall sollte angestrebt werden, die Messdauer zu verkürzen, um auch bei Stichprobenprüfungen die Stichprobengröße möglichst gering halten zu können. Umso schneller könnten systematische Produktionsfehler erkannt werden.

AP9: Optimierung

Insbesondere in den Arbeitspaketen fünf und sechs gab es erheblichen Bedarf an Iteration, bis die in diesem Bericht dargestellten zielführenden Ergebnisse herausgearbeitet werden konnten. Diese Verzögerungen addierten sich zu einem verzögerten Projektstart durch rückwirkende Bewilligung von einem Monat und unvorhersehbaren Nacharbeiten im Arbeitspaket vier zur Gewährleistung einer planparallel schließenden Prüfeinrichtung. Die in AP9 vorgesehenen 3,8 Personenmonate haben für diese Gesamtverzögerung alleine nicht ausgereicht, so dass zusätzlich noch eine kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit von vier Monaten erfolgen musste.

AP10/11: Erstellung einer Datenbasis mit Validationsmessungen

Das Ziel in diesen Arbeitspaketen wurde bei Antragsstellung dahingehend definiert, dass das ermittelte Prüfverfahren auch an hinsichtlich ihrer Polarisationskurven bereits vermessenen Einzelzellen getestet und optimiert wird.

Das ZBT unterhält ein umfangreiches Archiv an bereits vermessenen MEAs, so dass es möglich war, eine große Auswahl dieser Proben mit dem neu entwickelten Prüfverfahren zu untersuchen. Auf diese Weise wurden an über 60 einzelnen MEAs entsprechende EIS-Messungen vorgenommen. Leider bestätigte sich bald eine Annahme, die bereits in Arbeitspaket 6 getroffen und beschrieben wurde: Sind an einer bereits betriebenen MEA erste Degradationserscheinungen aufgetreten oder gibt es andere mechanische Schädigungen durch das Ein- und Auslegen in die Testzellen, so sind die Leistungswerte der MEAs schlechter als ihre gemessene Oberfläche / Kapazität vermuten lässt.

Außerdem sollten für aussagekräftige Ergebnisse immer eine ausreichend große Probenmenge identisch hergestellter MEAs bereitstehen. Änderungen in den Herstellbedingungen wie bei den Heißpressparametern, beim Membran-Typ oder bei der Elektrodenschichtzusammensetzung erlauben bereits keinen Vergleich mehr. Selbst wenn eine identische Herstellung bei mehreren MEA vorliegt, müssten diese auch exakt gleich betrieben und damit gealtert worden sein, um einen noch aussagekräftigen Abgleich zwischen Polarisationskurven und EIS-Messergebnissen zu bekommen.

Wirklich belastbare Ergebnisse sollten daher nur an neu hergestellten MEAs noch vor deren Inbetriebnahme gewonnen werden. Dies deckt sich mit dem Hauptziel des Forschungsvorhabens, erlaubt aber, außer den beschriebenen qualitativen Erkenntnissen, trotz des Zeitaufwandes der 60 Messungen, leider keine quantitativen Ergebnisse in diesem Arbeitspaket.

AP12: Transfer der Ergebnisse auf andere Systeme / Bewertung Selektivität

Da es den PbA-Mitgliedern nicht möglich war, entsprechende Proben bereitzustellen, ist die gegen Ende des Projektplans angestrebte Untersuchung der Übertragbarkeit auf andere Brennstoffzellentypen nicht erfolgt. Die Erkenntnisse über geeignete Prüfverfahren und Prüfparameter in diesem Forschungsvorhaben wurden rund um

die NT-PEM Technologie entwickelt und zielen auf die Bestimmung der Kontaktoberfläche der Elektrodenschicht ab. Eine entsprechende Adaption der Prüfparameter für eine Qualitätssicherung an z.B. HT-PEM- oder DMFC-Systemen ist sicherlich zukünftig jederzeit möglich und anhand der Forschungsergebnisse dieses Vorhabens nachvollziehbar zu gestalten, wenn seitens der Industrie Interesse besteht.

AP13: Richtlinie zum Kalttest

Die Richtlinie zum Kalttest basiert auf den zusammengefassten Erkenntnissen dieses Forschungsvorhabens. Im Folgenden wird anhand der Kategorien „Aufbau einer Prüfeinrichtung und Definition von Prüfbedingungen“, „EIS-Einstellungen“ und „Interpretation der Messergebnisse“ beschrieben, wie eine MEA-Qualitätsbestimmung realisiert werden könnte.

Aufbau einer Prüfeinrichtung und Definition von Prüfbedingungen

Für vergleichbare Messergebnisse muss die Prüfeinrichtung in einem Raum mit konditionierter, immer gleicher Luftfeuchte aufgestellt sein. Ebenso müssen die Prüflinge dort so lange vor der Prüfung gelagert werden, dass sich ein Feuchtgleichgewicht zwischen dem Ionomer in der MEA und der Umgebungsluftfeuchte einstellen kann.

Die Prüfeinrichtung selbst sollte grundsätzlich zwei korrosionsfeste Kontaktplatten in der Größe der zu prüfenden MEA jeweils für die Anoden- und Kathodenseite aufweisen, die mit einem definierten Druck zusammengefahren werden können. Nach dem Vorbild des durchgeführten Forschungsvorhabens wären das beispielsweise vergoldete Edelstahlplatten, welche von einer pneumatischen Presse mit einem Druck von 50 N/cm^2 (5 bar) beaufschlagt werden können.

Es ist sehr wichtig, eine gute Planparallelität der Pressflächen zu gewährleisten. Im Forschungsvorhaben wurde dies durch exakte Fertigung und Lagerung der Testzelle auf Tellerfederpaketen realisiert.

Das Gerät zur Aufnahme der EIS-Messwerte sollte im Vierleiter-Anschluss mit festen, unbeweglichen Kontaktpunkten direkt mit der Prüfeinrichtung verbunden werden, so dass möglichst geringe Kontaktwiderstände zwischen Gerät und Kontaktplatten auftreten. Im Forschungsvorhaben wurde die Arbeits- mit der Sense-Elektrode auf der Anodenseite bzw. die Gegen- und die Referenzelektrode auf der Kathodenseite angeschlossen.

EIS-Einstellungen Messwerterfassung

Die durchzuführenden EIS-Messungen sollten sich auf kleine Frequenzen beschränken. Im Forschungsvorhaben wurden die Kurven im Frequenzbereich von 100 Hz bis 10 mHz mit 4 Messwerten pro Dekade aufgenommen. Für den potentiostatischen Betrieb wurde eine Amplitude von 20 mV gewählt.

Mit den 20 Messwerten war ein gutes Fitting der Bauteilwerte im Ersatzschaltbild möglich. Ein kleinerer Frequenzbereich kann sicherlich auch ausreichend sein. Es sollte abhängig von den zu testenden MEAs überprüft werden, wo genau im niedrigen Frequenzbereich das Fenster gewählt werden muss und wie viele Werte mindestens für ein reproduzierbares Fitting notwendig sind.

Interpretation der Messergebnisse

Für die Interpretation der EIS-Messwerte wurden im Laufe des Projekts verschiedene Ersatzschaltbilder als Fittingmodelle herangezogen. Es fiel auf, dass grundsätzlich ein Modell wie in Abbildung 14 gut funktioniert, hier aber auch Varianten möglich sind. Je nach Feuchtegehalt des Ionomers oder auch abhängig vom Lösungsalgorithmus der verwendeten Software wurden Varianten getestet, die auf das Warburg-Element (Abbildung 20, Nr. 3) komplett verzichten oder eine Doppelschichtkapazität nach Abbildung 21 abbilden. Bei Verwendung des letzteren Modells ist anzumerken, dass hier trotz Verwendung von zwei CPEs trotzdem nur eines der Elemente Fittingwerte für α von nahe eins erreicht. Es ist also deutlich erkennbar, welches CPE für die Berechnung der Kapazität gewählt werden muss.

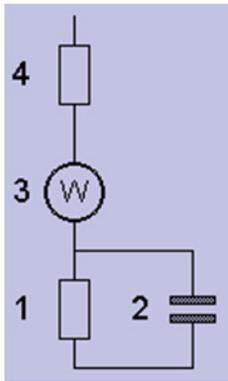


Abbildung 20: Mögliches Ersatzschaltbild mit Warburg-Impedanz

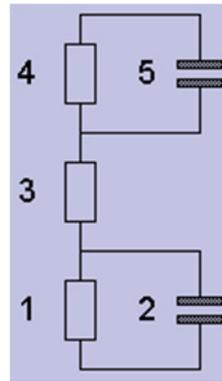


Abbildung 21: Mögliches Ersatzschaltbild als Doppelschichtkapazität

Wie in AP8 bereits beschrieben wurde, muss für die Kapazitätsbestimmung einer MEA die äquivalente Kapazität erst aus den CPE-Kennwerten Y_0 und α berechnet werden. Dies erfolgt über die Normalisierungsfrequenz, bei welcher der Imaginäranteil der Gesamtimpedanz sein Maximum hat. Dies ist nur explizit möglich, wenn im Nyquist-Diagramm zumindest die Andeutung eines Halbkreises vorliegt. Im Forschungsvorhaben wurde bei Fällen ohne erkennbaren Halbkreis ersatzweise die kleinste, gemessene Frequenz von 0,01 Hz eingesetzt, was bei dem Abgleich mit den gemessenen Polarisationskurven zu nachvollziehbaren Ergebnissen geführt hat.

Als Fazit der Qualitätsbestimmung muss natürlich eine (Kapazitäts-) Grenze definiert werden, bei deren Überschreitung eine MEA als Ausschuss deklariert wird. Diese Grenze sollte sich am Leistungsdurchschnitt und der entsprechend zuordenbaren Kapazität einer MEA-Produktionscharge orientieren.

3. Verwendung der Zuwendung

Wiss.-tech. Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Die Anzahl der Personaleinsatzmonate (PEM) gemäß HPA-A der in diesem Vorhaben eingesetzten beiden HPA-A Mitarbeiter beträgt für Mitarbeiter 1: 20 PEM und für Mitarbeiter 2: 3 PEM.

Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Für die durchzuführenden Arbeiten wurde ein Impedanzmessgerät beschafft (Inventarnummer ZBT: 350,670 Electrochemical Workstation ZAHNER, 21.320,50 Euro netto), welches bei allen EIS- Messaufgaben im Projekt im Einsatz war.

Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Es wurden keine Leistungen Dritter in Anspruch genommen.

4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleistete Arbeit entspricht im Wesentlichen dem begutachteten und bewilligten Antrag und war für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse, insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Unter Bezug auf die in diesem Forschungsvorhaben erarbeitete Richtlinie zum „Kalttest“ sind erstmals neue Qualitätssicherungsanwendungen sowohl bei der MEA-Produktion als auch bei der MEA-Wareneingangskontrolle involvierter KMU denkbar. Es profitiert die gesamte Brennstoffzellenindustrie, da ein Werkzeug zur Klassifizierung von Einzelzellen ohne die Notwendigkeit einer Inbetriebnahme geschaffen wurde.

So werden leistungsschwache Zellen in entsprechend ausgelegten Prüfvorrichtungen frühzeitig detektiert und eine Verwendung in Stacks verhindert. Dies steigert die Produktqualität und reduziert massiv die Systemkosten, was wiederum eine Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit von Brennstoffzellen als Energiewandlungssysteme zur Folge hat. Bisherige aufwändige und kostspielige Nacharbeiten entfallen. Die gewonnenen Forschungsergebnisse lassen sich den KMU-Fachgebieten Verfahrenstechnik, Konstruktion, Produktion sowie Mess-, Regel- und Automatisierungstechnik zuordnen. Hier insbesondere in der Entwicklung von in-process Messungen für die Qualitätssicherung.

Durch den Wegfall des Reaktionsgases Wasserstoff sind bei der Qualitätskontrolle in KMU zudem geringere Sicherheitsanforderungen zu erfüllen, wodurch Kosten gespart werden und auch eine Hemmschwelle zur Technologieeinführung für KMU entfällt. Als langfristiges Resultat des Vorhabens ist schließlich ein höherwertiges Produkt (Stack) bei günstigen Fertigungskosten zu sehen. Wie im Rahmen zahlreicher Fachtagungen thematisiert, besteht im Bereich der Brennstoffzellentechnik ein hoher Bedarf an effizienten und effektiven Methoden zur Qualitätssicherung, so dass eine konkrete Umsetzung der Ergebnisse des beantragten Forschungsvorhabens zu erwarten ist.

6. Plan zum Ergebnistransfer

Maßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Rahmen
Bekanntmachung	Aufnahme des Projektes in die Auflistung der F&E Tätigkeiten mit dem Hinweis auf eine mögliche Mitwirkung im PA	Webseite des ZBT / Mailverteiler
Information der Unternehmen des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung des Projektes und der geplanten Vorgehensweise, Diskussion über mögliche Probleme, Berücksichtigung von speziellen Anforderungen der PA Mitglieder	1. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses
Demonstration	Der Teststand zur Versuchsdurchführung wird als Demonstrator ausgelegt, um interessierten Fachleuten die Anwendung der Forschungsergebnisse zur eigenen Verwendung vorzuführen.	Demonstrator, wurde im Projektverlauf iterativ weiterentwickelt
Vorstellung der Ergebnisse vor Fachpublikum	Vorstellung des Projektes und der geplanten Vorgehensweise, Diskussion über mögliche Probleme, Berücksichtigung von Anforderungen von Interessenten, die noch nicht im PA partizipieren und dementsprechende Akquise	Posterbeitrag auf dem AiF-Workshop Brennstoffzellenallianz am 21.06.2016

Information der Unternehmen des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung des aktuellen Projektstands, Diskussion über Ergebnisse, Optimierungsvorschläge, Probleme und Berücksichtigung von Anregungen /Wünschen	2. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses
Information der Unternehmen des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung des abgeschlossenen Projektstands, Diskussion über Ergebnisse, Vorschläge für weitere Untersuchungsansätze und Verwertungsmöglichkeiten	3. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses
Demonstration	Durch die Vielzahl der am ZBT stattfindenden Treffen / Besprechungen / Veranstaltungen finden stetig Führungen durch die Laborbereiche statt – Durch die Vorführung des Teststands wird bei dem vielfach fachkundigen Besuch das Interesse für das Projekt geweckt.	Führungen am ZBT / TAZ

Geplante Maßnahmen nach der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Rahmen
Abschlussbericht	Vorstellung der Ergebnisse und Möglichkeiten ihrer Nutzung gegenüber potentiellen Nutzern, Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Versendung des Abschlussberichts an PbA-Teilnehmer und interessierte Parteien

<p>Ausführliche Ergebnis- dokumentation</p>	<p>Publikation der Ergebnisse / Richtlinie</p>	<p>Webseite des ZBT</p>
<p>Veröffentlichung der Ergebnisse in Fachzeitschriften</p>	<p>Publikation, Hinweis auf durch das Projekt neu erschlossene Forschungsgebiete, Ergebnistransfer in die Wirtschaft</p>	<p>Artikel über die Forschungsergeb- nisse z.B. in der Fachzeitschrift „HZwei“</p>
<p>Aufnahme der Ergebnisse in die universitäre Lehre</p>	<p>Prof. Heinzel (Energietechnik) gehört sowohl der Universität Duisburg- Essen als auch dem ZBT an. Somit sind ideale Voraussetzungen für eine Übernahme der Ergebnisse in die Lehre gegeben.</p>	<p>Lehr- veranstaltungen: Brennstoffzellen- systeme in der dezentralen Energieversorgung - Energie- und Verfahrenstechnik - Regenerative Energietechnik</p>
<p>Fortlaufende Kontaktierung interessierter Unternehmen</p>	<p>Aufbau eines Anwender-Netzwerkes durch ständige Industriekontakte und Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft</p>	<p>Folgeprojekte, Tagungen, Messen</p>
<p>Personaltransfer</p>	<p>Nutzung und Verbreitung der Ergebnisse in der Industrie</p>	<p>Möglicher Wechsel von wiss. Mitarbeitern in die Industrie</p>

7. Durchführende Forschungsstelle

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

Carl-Benz-Str. 201

47057 Duisburg

Leiter: Prof. Dr. A. Heinzl

Projektleiter: Dipl. Ing. O. Pasdag

8. Förderhinweis und Danksagung

Das in diesem Schlussbericht geschilderte Forschungsvorhaben Nr. 18305 N der Forschungsvereinigung IUTA wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestages gefördert.

Ein besonderer Dank gilt den Firmen, dessen Industrievertreter an den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses teilgenommen haben sowie den Unternehmen, die bereits bei Antragstellung die Bereitschaft zeigten, dem Projekt unterstützend zur Seite zu stehen:

ThyssenKrupp System Engineering GmbH, Siemens AG Industry Sector, Next Energy, Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG

sowie

Ceramic Fuel Cells GmbH, baltic FuelCells GmbH, divis intelligent solutions GmbH, Gräbener Maschinenteknik GmbH & Co. KG, P+K Maschinen- und Anlagenbau GmbH, SITEC Industrietechnologie GmbH