

Degradationsprozesse von PEM-Brennstoffzellen in Abhängigkeit des Restwassergehalts und der Leistungsgenerierung bei Froststart

zur Erlangung des akademischen Grades DOKTOR DER
INGENIEURSWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.) der Fakultät für
Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc., Leonard Liphardt
Aus Taldy-Kurgan

Tag des Kolloquiums: 04.08.2021

Referent: Prof. Dr.-Ing, Guido Grundmeier

Korreferent: Prof. Dr.-Ing, Hans-Joachim Schmid

Kurzfassung und Abstract

In dieser Dissertation werden unter Frostbedingungen auftretende Degradationseffekte bei variierender Produktion von thermischer und elektrischer Leistung untersucht. Für beide Themengebiete, sowohl für die Degradationsuntersuchungen als auch für die Leistungsuntersuchungen, wurde die Verbindung zur Restfeuchte aufgezeigt. Untersucht wurde die Degradation mittels Freeze/Thaw (FT)- und Isothermal Constant Voltage (ICV)-Zyklen auf Ebene einer 50 cm² - Einzelzelle bei -15 °C. Dabei wurden für jede Zyklenart je drei Membrane Electrode Assembly (MEA) mit variierenden Restfeuchten konditioniert. Die Degradation wurde für beide Studien analytisch mit Strom-/Spannungskennlinien und Zyklovoltammetrie-Messungen begleitet. Mittels der eingesetzten Analytik wurde die Degradation quantitativ kinetischen, Ohm'schen und vom Massentransport dominierten Spannungsverlusten zugeordnet. Auf Stapelebene wurde die MEA-Degradation mit Kurzstapeln untersucht. Die Stapel wurden aus 20 Zellen und automotivtauglichen MEAs mit einer aktiven Fläche von mehreren 100 cm² aufgebaut. Insgesamt wurden drei Stapel mit verschiedenen Restfeuchten konditioniert und aus -15 °C mit verschiedenen Leistungsanfragen gestartet. Angefordert wurden 10 P_{max}-%, 75 P_{max}-% und 100 P_{max}-%. Analytisch wurden die Zyklen mit Strom-/Spannungskennlinien, QuasiZyklovoltammetrie-Messungen begleitet.

In this dissertation, degradation effects occurring under frost conditions with varying production of thermal and electrical power are examined. For both subject areas, both for the degradation studies and for the performance studies, the connection to the residual moisture was shown. The degradation was investigated using Freeze / Thaw (FT) and Isothermal Constant Voltage (ICV) cycles on the level of a 50 cm² single cell at -15 °C. For each type of cycle, three membrane electrode assemblies (MEA) were conditioned with varying residual moisture. The degradation was accompanied analytically for both studies with current / voltage characteristics and cyclic voltammetry measurements. Using the analytics used, the degradation was assigned quantitatively kinetic, ohmic and mass losses dominated by mass transport. At stack level, the MEA degradation was examined using short stacks. The stacks were built from 20 cells and automotive MEAs with an active area of several 100 cm². A total of three stacks were conditioned with different residual moisture and started from -15 °C with different performance requests. 10 P_{max}-%, 75 P_{max}-% and 100 P_{max}-% were requested. The cycles were accompanied analytically with current / voltage characteristics and quasi-cyclic voltammetry measurements.

Liste publizierter Arbeiten

- (1) **Liphardt, L., Disson, S., Suematsu, K., Grundmeier, G.** Kinetic studies of cathode degradation as caused by ice formation in MEAs. International Journal of Hydrogen Energy. 2020; not published, in review process. (Teil von Kapitel III und IV)

Beiträge der Autoren:

Die Autoren L. Liphardt, S. Disson, K. Suematsu und G. Grundmeier werden im Folgenden nur noch mit ihren Initialen benannt. Das Konzept der Studie wurde von LL erstellt. Die Konzeption und Durchführung stammen von LL. An der Sichtung und Diskussion waren alle Autoren beteiligt.

- (2) **Liphardt, L., Suematsu, K., Grundmeier, G.** Kinetic of cathode degradation on PEM fuel cell short stack level undergoing freeze startups with different states of residual water and current draws. International Journal of Hydrogen Energy. 2020; not published, in review process. (Teil von Kapitel III und V)

Beiträge der Autoren:

Die Autoren L. Liphardt, S. Disson, K. Suematsu und G. Grundmeier werden im Folgenden nur noch mit ihren Initialen benannt. Das Konzept der Studie wurde von LL erstellt. Die Konzeption und Durchführung stammen von LL. An der Sichtung und Diskussion waren alle Autoren beteiligt.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
I.1.	Der Aufbau eines Brennstoffzellenaggregats.....	1
I.1.1.	Wasserstoffversorgung	2
I.1.2.	Luftversorgung	2
I.1.3.	Kühlsystem	3
I.1.4.	Brennstoffzellenstapel	3
I.2.	Aufbau einer PEM Brennstoffzelle	4
I.2.1.	Bipolarplatte	5
I.2.2.	Gasdiffusionslage	6
I.2.3.	Polyelektrolytmembran	7
I.2.4.	Elektrode.....	7
I.3.	Zusammensetzung der Zellspannung	8
I.3.1.	Reversible Zellspannung	9
I.3.2.	Kinetik	10
I.3.3.	Transportverluste	12
I.3.4.	Zellspannung	13
I.4.	Degradation	14
I.4.1.	Katalysatordegradation	15
I.4.2.	Membrandegradation.....	20

I.5.	Grundlagen des Froststarts	22
I.6.	Motivation und wissenschaftliche Herangehensweise	27
II.	Grundlagen der analytischen Methoden.....	28
II.1.	Zyklovoltammetrie	28
II.2.	Quasi-Zyklovoltammetrie	31
II.3.	Messung der Eiskapazität.....	32
II.4.	Stromdichte- und Temperaturmessplatte	34
II.5.	Bewertung der Konditionierung mit Schein- und Gasflusswiderstand	36
II.6.	Strom-Spannungs-Charakteristik	39
III.	Experimentelle Methoden	43
III.1.	Stapelversuche.....	43
III.1.1.	Prüfstand.....	43
III.1.2.	Stapelaufbau	44
III.1.3.	Beginn of Life ex-situ Charakterisierung des Stapels	46
III.1.4.	Beginn of Life in-situ-Charakterisierung des Stapels.....	47
III.2.	Einzelzellversuche.....	50
III.2.1.	Geräte und Materialien	50
III.2.2.	BoL-Konditionierung	51
III.2.3.	Präparation Degradationsuntersuchung	53

III.3.	Diskussion der Reproduzierbarkeit der Eiskapazitäts-messungen.....	55
III.4.	Beschreibung der Stapelpräparation	58
III.5.	Auswahl und Diskussion der Abschaltprozeduren für die Alterungsuntersuchungen.....	60
IV.	Ergebnisse und Diskussion der Einzelzellversuche.....	64
IV.1.	Kathodendegradation durch F/T-Zyklen.....	64
IV.2.	Kathodendegradation durch ICV-Zyklen.....	67
IV.3.	Schlussfolgerung	72
V.	Ergebnisse und Diskussion der Stapelversuche	74
V.1.	Vorstellung der Testprozeduren	74
V.1.1.	Diskussion der Abschaltprozedur P5.....	75
V.1.2.	Diskussion der Abschaltprozedur P2.....	81
V.1.3.	Diskussion der Abschaltprozedur P6.....	87
V.1.4.	Diskussion der Gasflusswiderstände	95
V.1.5.	Gegenüberstellung der Abschaltprozeduren in Hinblick auf thermische und elektrische Leistung	103
V.1.6.	Diskussion der Stapeldegradation und Leistungsverfügbarkeit	106
V.2.	Schlussfolgerungen	120
VI.	Übergreifende Schlussfolgerungen	123
VII.	Ausblick.....	126

VIII.	Literaturverzeichnis.....	127
IX.	Anhänge	136
IX.1.	Abbildungsverzeichnis	136
IX.2.	Tabellenverzeichnis.....	144
IX.3.	Abkürzungsverzeichnis-.....	145
IX.4.	Symbolverzeichnis	146

I. Einleitung

Durch den Beschluss der Bundesregierung den CO₂-Ausstoß von PKWs bis zum Jahr 2020 auf 95 g CO₂/km und bis zum Jahr 2030 um weitere 37,5 % zu senken, geraten Automobilhersteller unter Druck [99]. Eine Möglichkeit den Forderungen der Regierung nachzukommen ist der Einsatz der Brennstoffzellentechnologie. Mit dieser Technik werden Wasserstoff und Luftsauerstoff elektrochemisch zu Wasser, Wärme und elektrischer Energie für den Antrieb umgesetzt. Somit ist die Brennstoffzelle eine lokal CO₂-freie Technologie. Gegenüber der Batterie, einer aus heutiger Sicht ebenfalls sehr wahrscheinlichen Antriebstechnologie der Zukunft, besitzen Brennstoffzellen den Vorteil einer kurzen Ladedauer und einer unabhängigen Skalierung zwischen Leistung und Kapazität [62]. Die Leistung wird durch die Größe der Brennstoffzelle bestimmt und die Kapazität durch den Treibstofftank. Besonders die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC – polymer electrolyte membrane fuel cell) scheint sich als zukunftssträchtiger Kandidat durchzusetzen. Die Kombination aus dynamischem Ansprechverhalten und hoher Leistungsdichte macht diese Form der Brennstoffzelle besonders attraktiv für eine mobile Anwendung.

Jedoch muss der Brennstoffzellenantrieb zuverlässiger und robuster werden, um dem Verbraucher eine echte Alternative zum Verbrennungsmotor bieten zu können. Eine besondere Herausforderung stellt die Demonstration der zuverlässigen und degradationsfreien Froststartfähigkeit dar.

I.1. Der Aufbau eines Brennstoffzellenaggregats

In diesem Kapitel werden die großen Bausteine eines Brennstoffzellensystems besprochen (vgl. Abb. II.I-1). Ein Brennstoffzellensystem besteht im Grunde aus einem Brennstoffzellenstapel, einer Kühlmittel-, einer Luft- und einer Wasserstoffversorgung. Die Zufuhr von Kühlmittel und Gasen wird so gestaltet, dass der Stapel in einen robusten Betrieb versetzt wird.

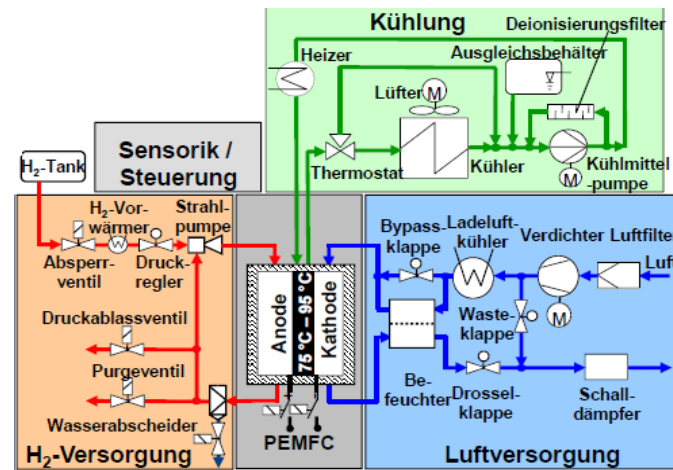


Abb. I.1-1: Schematische Darstellung eines Brennstoffzellenaggregats.

Das Brennstoffzellenaggregat besteht aus der Brennstoffzelle und den Komponenten, die für die Versorgung mit Wasserstoff (rot), Luft (blau) und Kühlmittel (grün) benötigt werden [26].

I.1.1. Wasserstoffversorgung

Wasserstoff kann an Bord eines Fahrzeuges in einem Drucktank transportiert werden. Als gängiger Standard haben sich 700 bar-Drucktanks etabliert [2]. Der Wasserstoffdruck wird mit einem Druckminderer von 700 bar auf den benötigten Betriebsdruck eingestellt. Die zur Verfügung gestellte Menge an Wasserstoff richtet sich nach dem geforderten Stromfluss. Üblicherweise wird Wasserstoff überstöchiometrisch zugeführt, um elektrochemische Schäden und reversible Leistungseinbußen zu vermeiden. Eine überstöchiometrische Betriebsweise bedeutet, dass mehr Wasserstoff zugeführt wird, als theoretisch benötigt wird. Der Stöchiometriefaktor λ_{H_2} gibt das Verhältnis zwischen der theoretisch benötigten Menge an Wasserstoff und der hinzugegebenen Menge wieder. Gilt $\lambda_{H_2}=1$ wird der Brennstoffzelle so viel Wasserstoff zugeführt wie theoretisch verbraucht wird. Gilt $\lambda_{H_2} > 1$ wird die Brennstoffzelle überstöchiometrisch gefahren und es wird nicht alles an Wasserstoff verbraucht. Der Überschüssige Teil an Wasserstoff wird bei Bedarf entwässert und der Brennstoffzelle wieder zugeführt.

I.1.2. Luftversorgung

Anders als beim Wasserstoff muss der Sauerstoff nicht in einem Tank mitgeführt werden. Der Sauerstoff wird aus der Umgebungsluft gewonnen und mittels eines Luftverdichters angesaugt und durch einen Luftfilter gereinigt. Das Ansaugen/Komprimieren der Luft führt zu Erwärmung. Durch einen nachgestellten Wärmeüberträger wird die Luft auf die benötigte

Temperatur gekühlt und durch den anschließenden Befeuchter den Betriebsbedingungen entsprechend befeuchtet.

Da der Luftverdichter eine Minstdrehzahl besitzt, die bei geringen Lastpunkten zu einer größeren Luftmenge als benötigt führt, ist zusätzlich eine Drosselklappe (Wastegate) eingebaut, durch die überschüssige Luft abgeführt wird. Genauso wie Wasserstoff wird auch Luft überstöchiometrisch zugeführt.

I.1.3. Kühlsystem

Der Stapel ist im Brennstoffzellenaggregat der größte Wärmeproduzent. Durch die elektrochemische Umsetzung von Wasserstoff und Luftsauerstoff im Stapel wird neben Wasser und elektrischer Leistung Wärme gebildet. Die generierte Wärme wird durch das Kühlmittel aus dem Stapel geführt, um Überhitzungen im Stapel zu vermeiden.

Im Kühlmittelkreis wird das Kühlmittel mittels einer Pumpe befördert. Aus dem Stapel herauskommend wird das Kühlmittel durch einen Kühler gekühlt. Bei Bedarf kann der Kühler umgangen werden. Diese Einstellung ist sinnvoll, wenn der Stapel noch nicht bei Betriebstemperatur ist – wie z.B. beim Froststart.

Auch während des Froststarts wird der Stapel mit Kühlmittel umspült, um Schäden durch lokale Überhitzung zu vermeiden. Da das durch den Stapel gepumpte Kühlmittel zur Erhöhung der zu heizenden Masse führt, wird insbesondere beim Froststart ein sog. Micro Coolant Loop verwendet. Somit muss nicht das gesamte Kühlmittelreservoir während des Froststarts aufgeheizt werden. Die Verringerung der thermischen Masse erhöht die Startwahrscheinlichkeit der Brennstoffzelle bei Temperaturen unter 0 °C.

I.1.4. Brennstoffzellenstapel

Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, in dem Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, Wärme und elektrischer Energie umgesetzt werden. Das Herz der Brennstoffzelle ist die Membranelektroden Einheit (engl. *Membrane Electrode Assembly* (MEA)). Indem die MEAs elektrisch seriell und verfahrenstechnisch parallel verschaltet werden, können für den automobilen Bereich relevante Leistungsklassen erreicht werden.

Abb. I.1-2 zeigt schematisch den Aufbau eines Brennstoffzellenstapels. Durch den Einsatz von Bipolarplatten können einzelne MEAs zu einem Stapel zusammengesetzt werden.

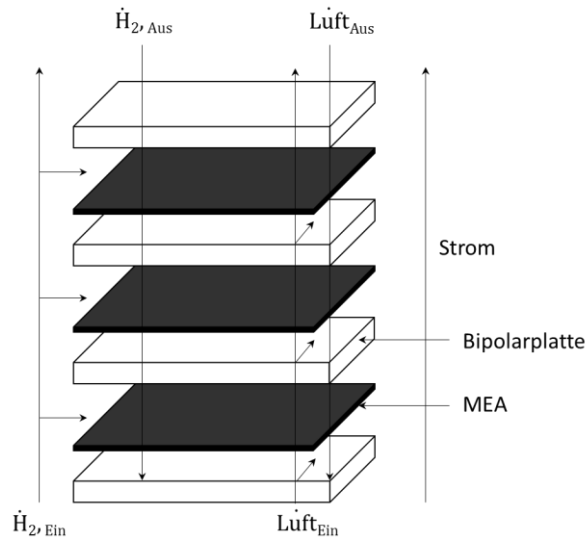


Abb. I.1-2: Schematische Darstellung eines Brennstoffzellenstapels.
Elektrisch sind die einzelnen MEAs seriell und verfahrenstechnisch parallel mit einander verbunden.

Über die Bipolarplatten werden die Reaktionsedukte zu- und Reaktionsprodukte abgeführt. Zusätzlich verbinden die Bipolarplatten die MEAs elektrisch miteinander. Der Strom fließt dabei von der Anode einer Zelle zur Kathode der Nachbarzelle.

I.2. Aufbau einer PEM Brennstoffzelle

Als Brennstoffzellenfavorit für den Einsatz im Automobilsektor hat sich die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. *Proton Exchange Membrane* (PEM)) durchsetzen können. Im Folgenden wird im Kapitel I.2. der Aufbau der PEM Brennstoffzelle und im Kapitel I.3. ihre Funktionsweise besprochen.

Abb. I.2-1 zeigt schematisch den Aufbau einer Einzelzelle. Diese besteht aus einer anodischen und einer kathodischen Halbzelle, die über ein Flussfeld nach außen hin abgegrenzt werden. Über das Flussfeld wird der jeweiligen Halbzelle das Reaktionsgas zugeführt. Das Material des Flussfeldes ist elektrisch leitend. Gängige Materialien sind Stahl und Graphit [8].

Das Flussfeld steht im Kontakt mit der Gasdiffusionslage (engl. *Gas Diffusion Layer* (GDL)). Die GDL ist ein elektrisch leitender, poröser Kohlenstoff, dessen Aufgabe die Ab- und Zufuhr von Elektronen, Edukten und Produkten aus und in die reaktive Zone ist. Eine besondere Bedeutung hat die Funktion der GDL unter einem Steg. An dieser Stelle gelangen die Gase nur schlecht hin, wodurch Unterversorgungen und Flutungen auftreten können. Die GDL muss für solch einen Fall so konzipiert sein, damit Wasser abgeführt kann und Gase zugeführt werden können.

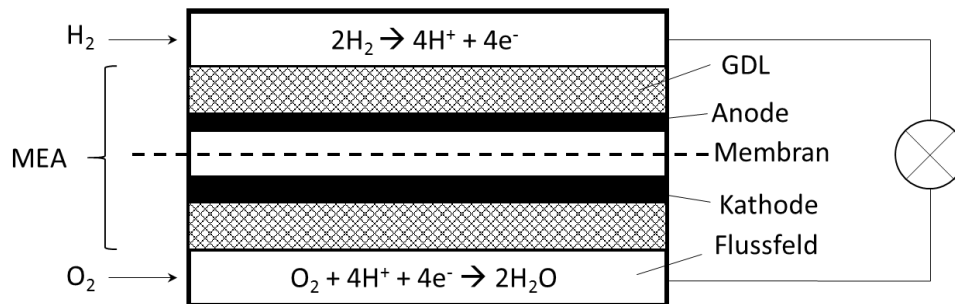
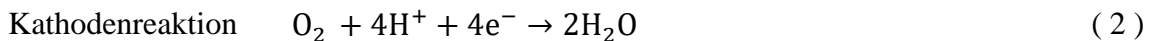


Abb. I.2-1: Schematische Darstellung einer Einzelzelle.
Eine Einzelzelle besteht aus einer Membran, den Elektroden, Anode und Kathode, der GDL und dem Flussfeld.

Die Gesamtreaktion einer PEM Brennstoffzelle (vgl. Gleichung (3)) läuft in zwei räumlich voneinander getrennten Teilreaktionen ab. Anodenseitig erfolgt die Dissoziation von Wasserstoff zu Protonen und Elektronen (vgl. Gleichung (1)). Über einen elektrischen Leiter fließen die Elektronen und über die Membran migrieren die Protonen zur Kathodenseite und reagieren dort mit Sauerstoff zu Wasser (Gleichung (2)).



Weil die Reaktion exotherm ist, muss die entstehende Wärme abgeführt werden, um Membranaustrocknung und Überhitzung zu vermeiden. Die Aufgabe der Wärmeabfuhr wird mittels eines Kühlmittels, das die Bipolarplatte durchströmt, bewältigt.

I.2.1. Bipolarplatte

Die Aufgabe der Bipolarplatte (BPP) ist die Gasversorgung, der Wasserabtransport und die Kühlung der MEA. Abb. I.2-2 zeigt den schematischen Aufbau einer BPP. Die BPP verfügt auf beiden Seiten über Flussfelder, über die Reaktionsgase zur MEA geführt werden. Der Steg ermöglicht die elektrische Kontaktierung zwischen GDL und BPP. Das Verhältnis zwischen Kanal und Steg ist ein Schlüsselfaktor in der Auslegung eines Brennstoffzellenstapels im Zuge der Performanceoptimierung [53]. Mit steigender Anzahl an Kanäle wird die Gasversorgung verbessert, wobei mit steigender Anzahl an Stegen die elektrischen Widerstände verringert werden. Darüber hinaus besitzt die BPP Kühlmittelkanäle. Indem diese mit Kühlmittel durchströmt werden, wird die Temperatur in der Zelle geregelt.

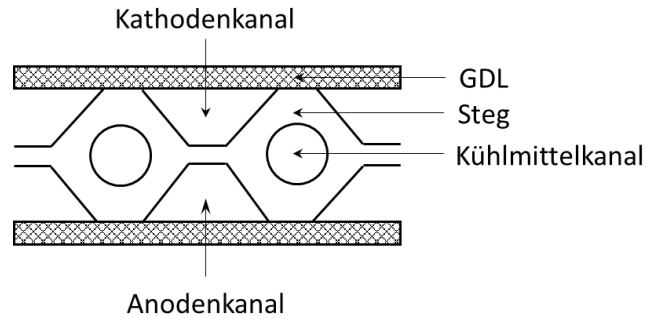


Abb. I.2-2: Schematische Darstellung eines Flussfeldes.

Die Bipolarplatte besteht aus zwei Halbplatten - Anode und Kathode. Die Negative der Platte bilden den Kühlmittelkanal. An den Stegen der Bipolarplatte kontaktiert diese mit der GDL.

Gängige Herstellungsverfahren für BPPs sind je nach Materialeinsatz Spritzguss- oder Stanztechniken. Beim Einsatz von Graphitkompositen bietet sich der Spritzguss an und beim Einsatz von metallischen Werkstoffen wird Stanzen eingesetzt. In beiden Fällen wird für jedes Flussfeld eine eigene Halbplatte hergestellt, wobei die negative der Flussfelder die Kühlmittelkanäle bilden [98].

I.2.2. Gasdiffusionslage

Die Gasdiffusionslage (GDL) verbindet Flussfeld und Elektrode miteinander. Aufgrund ihrer porösen, elektrisch und thermisch leitenden Eigenschaften hat die GDL die Aufgabe der gleichmäßigen Verteilung der Edukte, Feuchte und Wärme über dem gesamten Reaktionsraum. Darüber hinaus ist es Aufgabe der GDL das überschüssige Produktwasser aus der Reaktionszone zu entfernen [16], [59].

Eine GDL ist üblicherweise aus zwei Schichten aufgebaut. Zum einen aus der mesoporösen Schicht (MPL) und der Substratschicht (Substrat) [41], [56]. Die MPL befindet sich auf der zur Elektrode gewandten Seite und verbessert aufgrund ihrer dichteren Struktur die benötigten Eigenschaften der GDL [51], [56]. Beide Schichten bestehen primär aus Kohlenstofffasern. Zur Herstellung des Substrats können die Fasern gewoben (Vlies) oder mit einem Binder in einer Struktur (Papier) zusammengehalten werden. Die MPL besteht aus einem Kohlenstoffgemisch, das mit einem Binder, z.B. Teflon, zusammengehalten wird [56]. Porosität und Flexibilität der GDL ermöglicht zusätzlich den Ausgleich von BPP-Herstellungstoleranzen.

Abb. I.2-3 zeigt eine schematische Darstellung einer GDL. Gut zu erkennen sind die beiden Schichten MPL und Substrat.

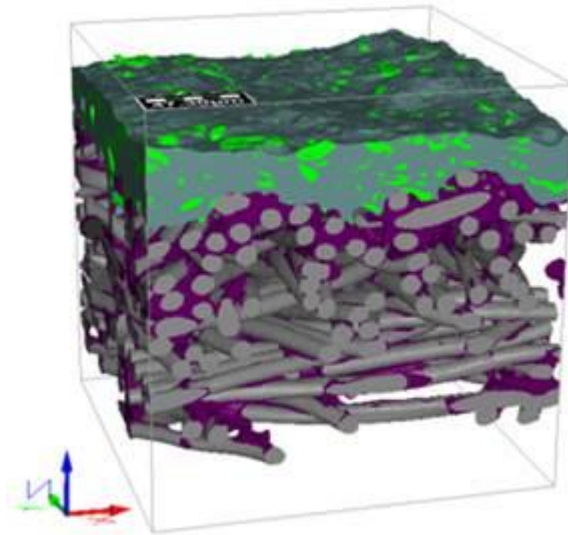


Abb. I.2-3: Schematische Darstellung einer GDL.
Die GDL besteht üblicherweise aus zwei Schichten – einer MPL und dem Substrat. Beide Schichten bestehen primär aus Kohlenstofffasern [76].

I.2.3. Polyelektrolytmembran

In einer PEM-Brennstoffzelle sind die wichtigsten Aufgaben der Membran das elektrische und verfahrenstechnische Trennen beider Elektroden voneinander und das Ermöglichen eines ausreichend hohen Protonentransports von Anode zur Kathode.

In der Industrie wird häufig ein Vertreter der Gruppe der Perfluorosulfonsäuren (engl. *Perfluorosulfonic Acids* (PFSA)) eingesetzt [27], [51]. Prominente Beispiele sind Nafion® und Gore Select®. Diese bestehen aus einem Teflon-ähnlichen Polymerrückgrat mit Seitenketten, an den sich Sulfonsäuregruppen (SO_3^-) befinden [21], [39].

Indem Wasser sich an den Sulfonsäuregruppen anlagert, entsteht eine Protonenleitfähigkeit. Dabei werden die Protonen als H_3O^+ -Ionen von Sulfonsäuregruppe zu Sulfonsäuregruppe transportiert [74], [94]. Die Protonenleitfähigkeit ist stark von Temperatur und Wassergehalt abhängig [33].

I.2.4. Elektrode

Die Elektroden einer PEM-Brennstoffzelle setzen sich in der Regel aus auf Kohlenstoff abgeschiedenen Katalysatorpartikeln (Meist Platinpartikel oder Platinlegierungen im Größenbereich 5 nm – 15 nm) und einem Ionomermaterial, ähnlich dem Membranmaterial, zusammen. Miteinander vermischt und auf die Membran aufgetragen entsteht damit die

„catalyst coated membrane“ (CCM). Die daraus entstehende Struktur ist in Abb. I.2-4 dargestellt.

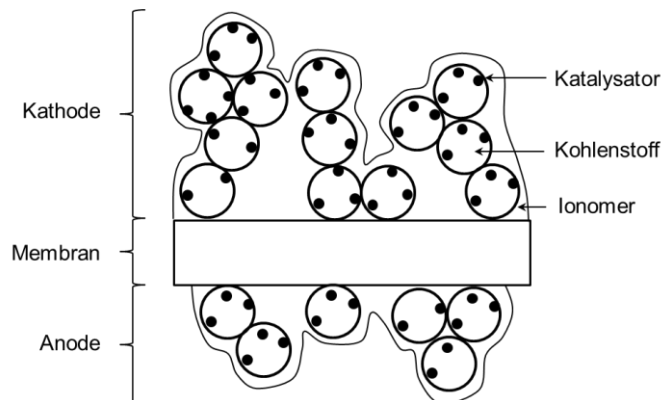


Abb. I.2-4: Schematische Darstellung einer catalyst coated membrane CCM. Diese besteht aus den Elektroden, Anode und Kathode und einer Membran. Wobei die Elektroden aus einem Katalysatorträger, dem Katalysator und einem Ionomer bestehen. Durch die Kombination von Reaktand, Ionenleiter und Elektronenleiter entsteht die Drei-Phasengrenze.

In Abb. I.2-4 sind die Kathode oben, die Membran in der Mitte und die Anode unten eingezeichnet.

Am Katalysator erfolgt die elektrochemische Reaktion, mit der elektrische Energie, Wärme und Wasser gebildet werden. Die Gase diffundieren durch das protonenleitende Ionomermaterial zum Katalysator, wobei anodenseitig Wasserstoff oxidiert und kathodenseitig Sauerstoff reduziert wird. Eine Reaktion kann nur an der sogenannten Drei-Phasengrenze stattfinden. An der Drei-Phasengrenze treten Katalysator, Ionomer und Gas aufeinander. Aufgrund der Diffusion der Gase durch das Ionomer können Transportwiderstände auftreten [51], [92].

Neben der Katalysatoroberfläche ist die sogenannte elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. *Electrochemical Active Surface Area* (ECSA)) maßgeblich für die Leistung einer Elektrode verantwortlich. Das ECSA beschreibt die Oberfläche des Katalysators, der an die protonen- und elektronenleitende Phase angeschlossen ist bzw. an der elektrochemischen Reaktion beteiligt ist.

I.3. Zusammensetzung der Zellspannung

Die Zellspannung einer betriebenen PEM-Brennstoffzelle kann theoretisch berechnet werden, wenn die reversible Zellspannung U_{rev} und die anliegenden Spannungsverluste bekannt sind. U_{rev} ist eine theoretische Zellspannung, die anliegt, wenn kein Strom fließt.

I.3.1. Reversible Zellspannung

Die freiwerdende Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ ergibt sich aus der Differenz der Enthalpien der Produkte und Edukte.

$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = \Delta H_{\text{Produkt}} - \Delta H_{\text{Edukt}} \quad (4)$$

Bei Kenntnis der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie ΔS bei gegebener Temperatur T kann der nutzbare Teil der Energie, die Gibbs Energie ΔG berechnet werden.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

Mittels ΔG und der Anzahl an übertragenen Elektronen kann dann die reversible Zellspannung berechnet werden.

$$U_{\text{rev}} = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \quad (6)$$

Wäre der Entropieanteil $\Delta S = 0$, wäre U_{rev} gleich der thermoneutralen Spannung U_{th} .

Die reversible Zellspannung ist nach Nernst von der Konzentration der Edukte und der Produkte und der herrschenden Temperatur abhängig. Im Falle einer PEM-Brennstoffzelle, die Wasserstoff und Luftsauerstoff zu gasförmigem Wasser umsetzt, werden die Konzentrationen über den Partialdruck dargestellt.

$$U_{\text{rev}}(T, p) = U_{\text{rev}}^0 - 0,0008456/T + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[\frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2, \text{ref}}} \right) \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2, \text{ref}}} \right)^{0,5}}{\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}, \text{sat}}(T)} \right)} \right] \quad (7)$$

Indem die in Tabelle I.3-1 aufgelisteten Werte in Gleichung (7) eingesetzt werden, ergibt sich für die reversible Zellspannung U_{rev} ein Wert von 1,23 V.

Tabelle I.3-1: Parameter zur Berechnung der reversiblen Zellspannung [36]

Parameter	Wert	Einheit
ΔH_u	-287,73	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
p	1,013	bara
T	298,15	K
n	2	
U_{rev}^0	1,229	V

In der Realität kann ein Wert von 1,23 V für U_{rev} nicht erreicht werden, weil der Wasserstoff durch die Membran zur Kathode diffundieren kann und damit zum sogenannten Wasserstoff-Crossoverstrom führt. Die dazu gehörende Überspannung wird Ruheüberspannung η_{Ruhe} genannt.

Nach Abzug der Überspannungen für Entropie $\eta_{Entropie}$ und Crossover η_{Ruhe} stellt sich eine Open Circuit Voltage von 0,96 V bis 1,10 V ein.

I.3.2. Kinetik

Bei einer elektrochemischen Reaktion zwischen zwei Elektroden entsteht eine vom Stromfluss abhängige Überspannung η , die die Halbzellpotentiale der Elektroden herabsetzt. Mit steigendem Strom I steigt die Überspannung η . Diese Überspannung wird in der Reaktionskinetik behandelt und ihre Abhängigkeit vom Strom wird mit der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [57].

Weil die Reaktion an der Anode signifikant schneller erfolgt als die Kathodenreaktion gilt die Aufmerksamkeit in der PEM-Brennstoffzelle primär der Kinetik der Kathodenreaktion. Bei hinreichend hohen Anodenbeladungen und hohen Wasserstoffkonzentrationen kann die Überspannung an der Anode vernachlässigt werden [93].

Butler-Volmer- und Tafel-Kinetik:

Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt die Verluste beim Übergang der Elektronen aus der Elektrode in den Elektrolyten oder umgekehrt. Weil an zwei Elektroden einer elektrochemischen Zelle zwei verschiedene Reaktionen stattfinden, muss die Kinetik für beide Elektroden separat betrachtet werden. Die Butler-Volmer-Gleichung bilanziert die Reaktionsrate von Hin- und Rückreaktion an einer Elektrode in Abhängigkeit der Stromdichte

i. Im Gleichgewicht fließt an der Elektrode die Austauschstromdichte i_0 . Ein Gleichgewicht liegt vor, wenn für den Nettostrom $I_{netto} = 0$ gilt. Dieser Zustand wird erreicht, wenn Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen.

i_0 ist eine Katalysatoreigenschaft und stellt zusammen mit der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA), bzw. dem Rauigkeitsfaktor rf zwei wichtige Eigenschaften eines Katalysatorsystems dar.

Der Rauigkeitsfaktor gibt die aktive Katalysatoroberfläche im Verhältnis zur geometrischen Elektrodenoberfläche wieder (vgl. Gleichung (8)). Berechnen lässt dieser sich aus der Katalysatorbeladung L_{Pt} und der elektrochemisch aktiven Oberfläche des Katalysators $ECSA$.

$$rf = L_{Pt} \cdot ECSA \quad (8)$$

Bei Kenntnis des Rauigkeitsfaktor rf , der Austauschstromdichte i_0 und dem Symmetriefaktor α kann die Überspannung η stromabhängig beschrieben werden. Weiterhin muss beachtet werden, dass von der Anode zur Kathode übertretender Crossover-Wasserstoff-Strom i_{H_2} kinetisch wirksam am Kathodenkatalysator abreagiert und deshalb zum Gesamtstrom addiert werden muss.

$$i + i_{H_2} = i_0 \cdot rf \left(\exp\left(\frac{\alpha \cdot nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta\right) \right) \quad (9)$$

Weiterhin gilt für die Austauschstromdichte i_0 eine Abhängigkeit von Temperatur T und Konzentration der Edukte c_E . Diese Abhängigkeit kann über folgenden Zusammenhang bei Einbeziehen der Konzentrationsabhängigkeit $c_E \cdot (c_E^{ref})^{-1}$, der Reaktionsordnung γ (1. Ordnung) und der Aktivierungsenergie E_A dargestellt werden [57].

$$i_0 = i_0^{ref} \cdot \left(\frac{c_E}{c_E^{ref}} \right)^\gamma \cdot \exp\left(\left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \cdot \frac{-E_A}{RT} \right) \quad (10)$$

Für große Überspannungen η wird der Beitrag der Rückreaktion als sehr klein angenommen, sodass diese vernachlässigt werden kann und somit ein vereinfachter, linearer Zusammenhang gilt. Die linearisierte Form wird Tafel-Kinetik genannt. Bei ausreichend hohen Katalysatorbeladungen kann die Kinetik einer Brennstoffzellenkathode damit gut beschrieben werden [36].

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \cdot \ln\left(\frac{i + i_{H_2}}{i_0 \cdot rf} \right) \quad (11)$$

I.3.3. Transportverluste

Durch die Dissoziation von Wasserstoff auf der Anode entstehen Protonen und Elektronen, die an der Kathode mit Luftsauerstoff zu Wasser reagieren. Dafür diffundieren die benötigten Gase durch GDL und Ionomer zum Reaktionszentrum. Die entstehenden Protonen migrieren aus dem Reaktionszentrum der Anode durch die Membran zur Kathodenseite und die Elektronen fließen von der Anode über GDL und Bipolarplatte zur Kathode. Bei jedem dieser einzelnen Schritte liegen Widerstände vor, die zu einem Spannungsverlust führen.

Der Spannungsverlust beim Fluss der Elektronen von Anode zu Kathode entsteht beim Überwinden von Material- und Kontaktwiderständen, wobei die Kontaktwiderstände den größten Anteil haben.

Beim Migrieren der Protonen durch Elektroden und Membran stellt sich ein stromabhängiger Widerstand mit ohm'schen Charakter ein. Der Anteil des Membrantransports kann mit einer Impedanzmessung im hochfrequenten Bereich bestimmt werden [29]. Der Protonenwiderstand in der Elektrode resultiert in einer inhomogenen Verteilung der Reaktion und ist abhängig vom Betriebspunkt [83]. Dieser Widerstand ist messtechnisch nur schwer zugänglich, kann aber mittels der Aufnahme eines Impedanzspektrums abgeschätzt werden. Dabei wird ein Ersatzschaltbild mit einem Term für einen Schichtwiderstand R_{sheet} erweitert – wobei keine Information über die Strom- bzw. Schichtdickenverteilung erlangt werden kann [42]. Bestimmt wird der entsprechende Spannungsverlust aus dem gemessenen Schichtwiderstand R_{sheet} und einem Korrekturfaktor ξ , der die Veränderung des protonischen Widerstandes aufgrund der inhomogenen Reaktionsverteilung abhängig von der Stromdichte und den Betriebsbedingungen beschreibt [36], [42].

$$R_{H+,Elektrode} = \left(\frac{R_{sheet}}{3 + \xi} \right) \quad (12)$$

Die weiteren ohm'schen Verluste durch Protonen- und Elektronentransport bilden sich aus dem protonischen Membranwiderstand $R_{H+Membran}$ und dem elektrischen Kontaktwiderstand $R_{Kontakt}$.

$$\eta_{\Omega} = (R_{H+,Membran} + R_{Kontakt}) \cdot I \quad (13)$$

Der Gastransport vom Flussfeld über die GDL zum Reaktionszentrum unterliegt Diffusionswiderständen. Durch den Gastransport und durch die Gasabnahme bei Reaktion entsteht ein Konzentrationsabfall, der zur Abnahme der OCV und zur Zunahme der kinetischen Überspannung führt [49]. Aufgrund des Einsatzes von hochkonzentriertem Wasserstoff und

seiner hohen Diffusivität, treten anodenseitig keine signifikanten Verluste auf. Kathodenseitig sieht es anders aus, weshalb die kathodischen Transportwiderstände in der Regel dominieren. Grund dafür ist der Einsatz von Luftsauerstoff und eine geringere Diffusivität von Sauerstoff durch die Elektrode im Vergleich zum Wasserstoff. Eine gängige Messtechnik zur Bestimmung des Sauerstofftransportwiderstandes R_{O_2} ist die Messung des Grenzstroms [96]. Detaillierte Beschreibungen zur Messung und Beeinflussung des Sauerstofftransportwiderstandes können [4], [92] entnommen werden.

I.3.4. Zellspannung

Grundsätzlich ergibt sich die Zellspannung U_{Zelle} aus der Subtraktion der Anodenhalbzellspannung U_{Anode} von der Kathodenhalbzellspannung $U_{Kathode}$.

$$U_{Zelle} = U_{Kathode} - U_{Anode} \quad (14)$$

Wobei bei detaillierter Betrachtung von Minuend und Subtrahend folgender Zusammenhang gilt:

$$U = U_{ref} - \eta_{ORR} - \eta_{HOR} - \eta_{\Omega} - \eta_{Diff} \quad (15)$$

Dabei ist U_{ref} das Halbzellpotential der Kathode bei $I = 0$ (Das Halbzellpotential von Sauerstoff an Platin liegt abhängig von Konzentration und Temperatur bei ca. 1,2 V vs. RHE), η_{ORR} die Reaktionsüberspannung der kathodischen Reaktion (engl. *Oxidant Reduction Reaction* (ORR)), η_{HOR} die Reaktionsüberspannung der anodischen Reaktion (engl. *Hydrogen Oxidation Reaction* (HOR)), η_{Ω} und η_{Diff} die Überspannungen für ohm'sche und Transportwiderstände.

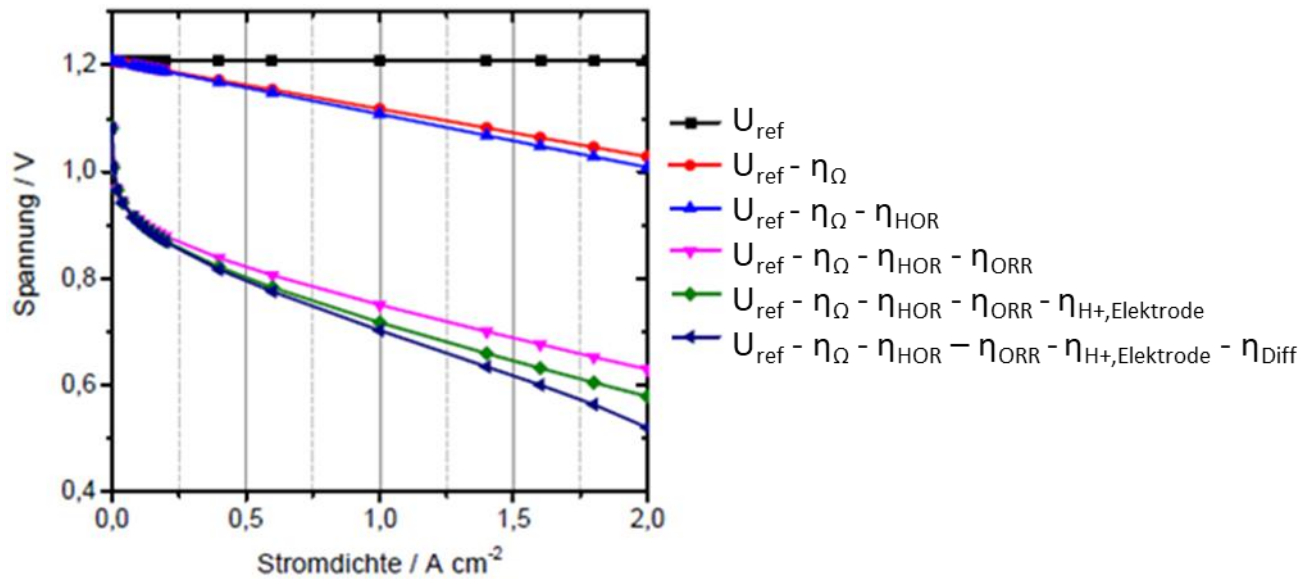


Abb. I.3-1: Zusammensetzung einer Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle aus der reversiblen Zellspannung U_{ref} und den sich ergebenden Spannungsverlusten η_x nach [95].

I.4. Degradation

Im Betrieb einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) verändern sich die Struktur und die Verteilung einzelner Komponenten. Diese Veränderung führt zu Degradation, die im Betrieb in Form von Leistungseinbußen in Erscheinung tritt.

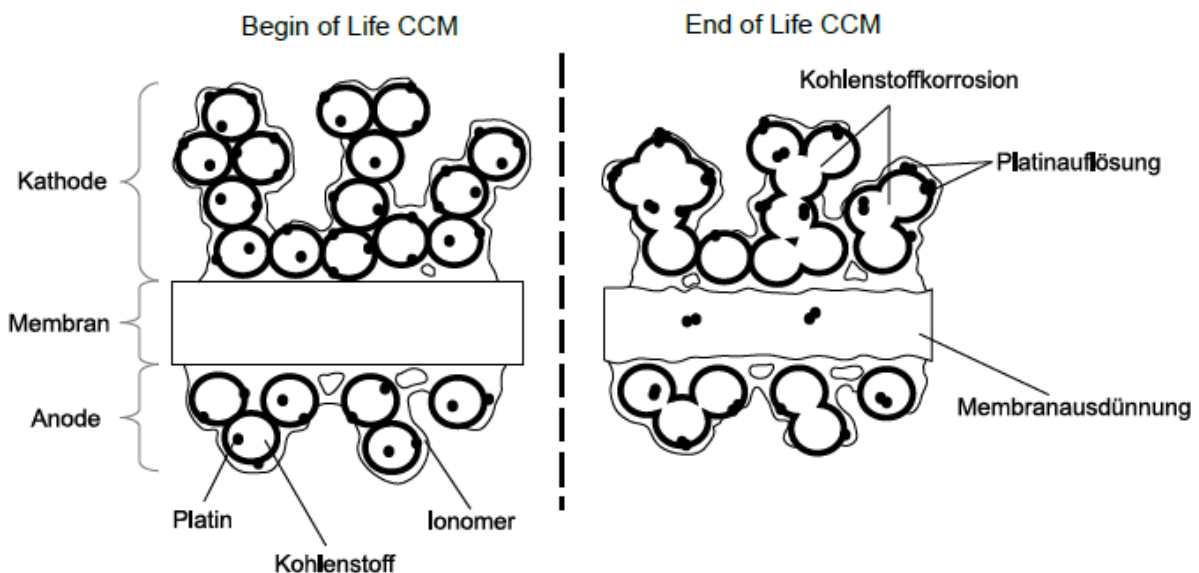


Abb. I.4-1: Schematische Darstellung der Degradation einer „catalyst coated membrane“ (CCM) im Zuge von Platinauflösung, Kohlenstoffkorrosion und Membranausdünnung [95].

Zur Degradation führende Veränderungen erfolgen am Katalysator, am Katalysatorträger, an der Membran und an den Grenzflächen Elektrode/Membran und Elektrode/GDL in Form von Delamination.

Im Folgenden werden die Mechanismen und Auswirkungen der angesprochenen Degradationsformen besprochen.

I.4.1. Katalysatordegradation

Das Verständnis über die Degradationsmechanismen von platinhaltigen Katalysatormaterialien ist ein wichtiger Faktor für die MEA-Auslegung. Damit degradationsbedingte Leistungseinbußen so wenig wie möglich bzw. so spät wie möglich spürbar in Erscheinung treten, wird für den Katalysator ein sogenanntes Degradationsbudget vorgehalten. Um die Komponentenkosten so gering wie möglich zu halten, wird versucht, das Degradationsbudget zu minimieren.

Im Folgenden werden die Mechanismen der Katalysatoralterung vorgestellt.

Platinauflösung und Ostwaldreifung:

Platinpartikel, deren Durchmesser kleiner als 10 nm ist, sind unter den Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle instabil [69], [95]. Sie lösen sich im Ionomer der Elektrode und reifen bei Verlust der Oberfläche zu größeren Partikeln. Häufige Spannungszyklen beschleunigen diesen Prozess [1], [78].

Verlust von katalytischer Aktivität:

Bei modernen Brennstoffzellenkatalysatoren werden dem Platin Legierungskatalysatoren wie z.B. Pt_3Co beigemischt um die Katalysatoraktivität zu erhöhen. Wird der Legierungskatalysator im Betrieb durch das saure Medium im Ionomer ausgewaschen, schwindet die katalytische Aktivität [12], [80].

Der ausgewaschen Legierungskatalysator kann sich an den Sulfonsäuregruppen von Ionomer und Membran anlagern und damit zusätzlich die Protonenleitfähigkeit der MEA-Komponenten herabsetzen [10], [13], [17].

Verlust der Drei-Phasengrenze:

Aufgelöstes Platin kann außerhalb der Drei-Phasengrenze wieder abgeschieden werden. Dabei ist das Platin nicht mehr mit dem elektrisch leitenden Netzwerk verbunden und trägt nicht mehr zur ORR bei.

Weiterhin kann die Anbindung an die Drei-Phasengrenze verloren gehen, wenn der Katalysatorträger durch Korrosion wegfällt und dabei der Katalysator vom Ionomer getrennt wird [6], [28].

Kontamination:

Katalysator und Ionomer können durch Verunreinigungen der zugeführten Gase oder ausgewaschenen Bestandteilen des Brennstoffzellensystems vergiftet werden. Typische Vertreter von Kontaminanten aus dem Brennstoffzellensystem sind Fe-, Al- oder Cr-Ionen [65]. Kationische Kontaminanten lagern sich bevorzugt an den Sulfonsäuregruppen der Membran und des Elektrodenionomermaterials an. Diese führen zur Reduzierung der Ionenleitfähigkeit. Anodenseitig kontaminiert CO häufig die Elektrode [81]. Bei Halbzellpotentialen von 0 V adsorbiert dieses an der Platinoberfläche und behindert die HOR. Durch das Anheben des Halbzellpotentials auf der Anode, z.B. durch einen Luft/Luft-Start, wird die CO-Blockade gelöst.

Kathodenseitig kann der Katalysator durch Schadstoffe aus der Umgebungsluft vergiftet werden. Diese können sein: SO₂, NO₂, H₂S und NH₃ [50].

Kohlenstoffkorrosion:

Als Katalysatorträger in PEM-Brennstoffzellen hat sich Kohlenstoff etabliert. Kohlenstoff ist unter den normalen Betriebsbedingungen einer PEM-Brennstoffzelle nur bedingt stabil [24]. Mit Wasser kann Kohlenstoff C zu Kohlendioxid CO₂, Protonen und Elektronen reagieren. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Das entstandene CO₂ entweicht der Brennstoffzelle, wodurch die Struktur der Elektrode irreversibel beschädigt wird. Bei zu großem Verlust von Kohlenstoff bricht die Elektrodenstruktur zusammen und verliert dabei ihre Porosität [28]. Indem die Porosität schwindet, werden die Gasdiffusionsvorgänge in den Elektroden erschwert, was wiederum zu Leistungseinbußen führt [81].

Die Reaktionsrate der Kohlenstoffkorrosion ist abhängig von Potential, Kohlenstofftyp, Temperatur, Feuchte und Belastungsdauer [19], [70], [88], [91]. Unter normalen

Betriebsbedingungen wird üblicherweise ein Potentialbereich zwischen 0,6 V und 0,95 V angefahren. Unter diesen Bedingungen tritt keine nennenswerte Kohlenstoffkorrosion auf [28]. Erst ab Potentialen $E > 0,95$ V beginnt die Korrosionsrate stark zu steigen [55]. Solche Potentiale können in der PEM-Brennstoffzelle nur während Luft/Luft-Starts oder während eines Betriebs unter Wasserstoffverarmungen erreicht werden.

Speziell der Betrieb während einer Wasserstoffverarmung stellt unter Frostbedingungen eine besondere Gefahr dar. Durch gefrierendes Wasser können Gaskanäle im Anodenflussfeld blockiert werden, wodurch die Wasserstoffversorgung einbricht und als Folge eines andauernden Betriebes die Kohlenstoffkorrosion einsetzt.

In Abb. I.4-2 wird der Reaktionsmechanismus einer sogenannten globalen Wasserstoffverarmung erklärt.

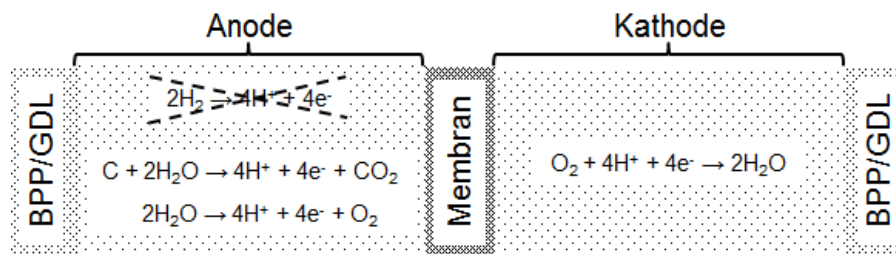


Abb. I.4-2: Schematische Darstellung des Mechanismus der globalen Wasserstoffverarmung. Anstelle der HOR laufen Wasserdissoziation und Kohlenstoffkorrosion parallel zueinander ab.

Wird die Wasserstoffzufuhr durch eine Blockade gänzlich unterbunden, liegt eine sogenannte globale Wasserstoffverarmung vor. Wird der Betrieb der PEM-Brennstoffzelle in diesem Fall nicht abgebrochen, übersteigt das Anodenpotential E_{An} einen Wert von 0,95 V und eine Parallelreaktion aus Kohlenstoffkorrosion und Wasserdissoziation tritt auf der Anode ein [66]. Abhängig von Druck, Temperatur, Belastung, Trägermaterial und Katalysator verändert sich das Verhältnis der beiden Reaktionen zu einander - die Wasserdissoziation ist unkritisch. Die Kathodenreaktion bleibt bei einer globalen Wasserstoffverarmung unberührt. In dieser Arbeit wurden Maßnahmen erarbeitet mit denen kritische Auswirkungen durch eine globale Wasserstoffdegradation verhindert werden.

Wird die Wasserstoffversorgung im Betrieb nur lokal unterbrochen, tritt eine sogenannte lokale Wasserstoffverarmung auf (vgl. Abb. I.4-3).

Der hier auftretende Mechanismus ist komplizierter als der Mechanismus der globalen Wasserstoffverarmung und führt zur Kohlenstoffkorrosion in der Kathodenelektrode.

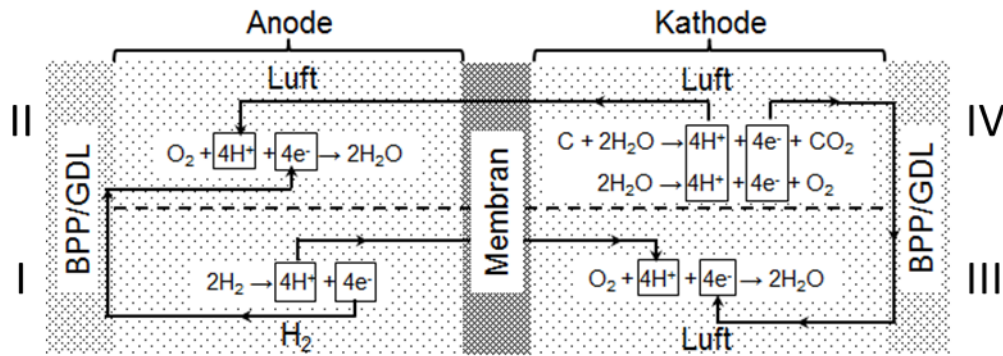


Abb. I.4-3: Schematische Darstellung des Mechanismus der lokalen Wasserstoffverarmung. Eine lokale Wasserstoffverarmung führt zur Wasserdissoziation und Kohlenstoffkorrosion im IV. Quadranten.

Zur besseren Erklärung kann man sich vorstellen, dass die beiden Halbzellen entsprechend der Wasserstoffverteilung in Viertelzellen aufgeteilt sind. Anodenseitig erfolgt im ersten Quadranten die Wasserstoffoxidation. Im zweiten und dritten Quadranten erfolgt eine Sauerstoffreduktion. Im vierten Quadranten erfolgt eine Kohlenstoffkorrosion.

Der erste Quadrant ist mit Wasserstoff versorgt. Die dort entstehenden Protonen migrieren über die Membran zum dritten Quadranten und die Elektronen fließen in den zweiten Quadranten. Der zweite Quadrant ist von der Wasserstoffversorgung abgeschnitten. Die dort stattfindende Sauerstoffreduktion kann nur erfolgen, wenn Sauerstoff vorhanden ist. Dies ist der Fall, wenn Sauerstoff von der Kathodenseite hinüber bzw. bei langen Standzeiten aus der Atmosphäre hinein diffundiert. Mit Protonen wird diese Reaktion aus dem vierten Quadranten versorgt. Die im dritten Quadranten erfolgte Sauerstoffreduktion wird mit Elektronen aus dem ersten und Protonen aus dem vierten versorgt. Die im vierten Quadranten erfolgte Kohlenstoffreduktion liefert Elektronen und Protonen für den dritten und zweiten Quadranten.

Zu erkennen ist, dass die ungeraden Quadranten miteinander die Reaktionen einer normal betriebenen Brennstoffzelle durchführen und die geraden Quadranten die inverse Reaktion durchführen, die bei einer globalen Wasserstoffverarmung abläuft.

Anders als bei einer globalen Wasserstoffverarmung beeinflusst die lokale Wasserstoffverarmung die Kathodenreaktion. Hier treten lokal (vierter Quadrant) Halbzellpotentiale von $E_{Kth} > 1,6 \text{ V}$ auf.

Darüber hinaus gibt es den Fall, dass Eis die Luftkanäle blockiert und somit zu einer Luftverarmung führt.

Dabei laufen folgende Halbzellreaktionen ab:



Diese Reaktion wird als Protonenpumpe bezeichnet und ist für keine MEA-Komponente schädlich. Für BZ-Systemrelevante Anwendungen gilt es diesen Fall zu vermeiden, weil der auf die Kathodenseite gepumpte Wasserstoff ins Abgas gelangt und dort in einer ausreichend hohen Konzentration zu einem explosionsfähigen Mischverhältnis führen kann.

Auswirkungen der Elektrodendegradation auf die Brennstoffzellenleistung:

Der Einfluss der Degradation auf die Brennstoffzellenleistung ist von dem Degradationsmechanismus abhängig. In diesem Abschnitt wird der Fokus auf die Platin- und Kohlenstoffdegradation der Kathode gesetzt. Indem der Elektrokatalysator degradiert, verringert sich die elektrochemisch aktive Fläche, womit ein Anstieg der kinetischen Überspannung η_{ORR} einhergeht [49].

In [95] wird gezeigt, dass zwischen dem Verlust von ECSA und dem Anstieg einer Überspannung η bei Spannungszyklen bei 80 °C ein direkter Zusammenhang gegeben ist. Abb. I.4-4 zeigt die Auftragung des Spannungsverlustes gegen eine normalisierte aktive Oberfläche. Für verschiedene Stromdichten kann bis zu einem Grenzwert von ca. 20 % des ECSAs ein Verlauf gezeigt werden, der mittels der Tafelkinetik vorhergesagt werden kann. Für reine Katalysatordegradationseffekte gilt dabei ein Spannungsverlust von 70 mV/Dekade. Unterhalb des 20 %-Grenzwertes wird der Einfluss lokaler Transportströme sichtbar [25], [36], [63].

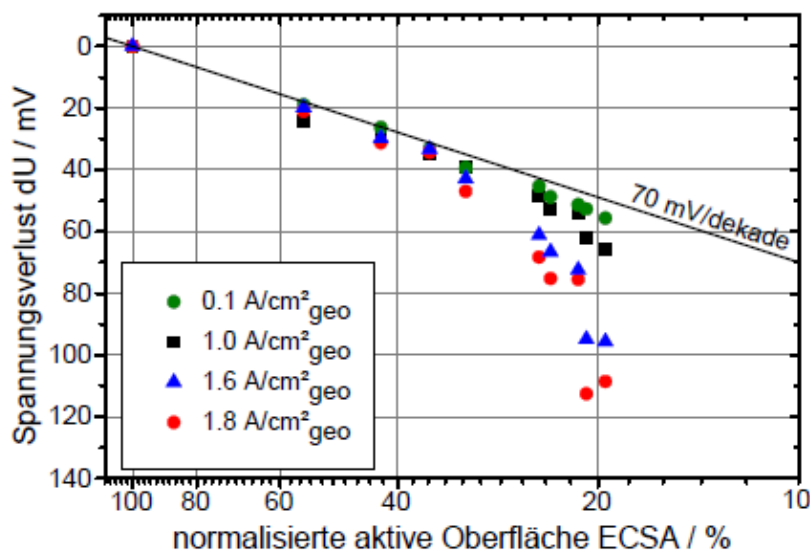


Abb. I.4-4: Normalisierter Spannungsverlust für vier verschiedene Stromdichten während einer Alterungsuntersuchung [95].

Tritt parallel zur Platinauflösung eine Kohlenstoffkorrosion ein, sind Spannungsverlust und ECSA nicht mehr direkt miteinander zu verbinden - folglich nimmt die Spannung nicht mit 70 mV/Deka ab (vgl. Abb. I.4-5).

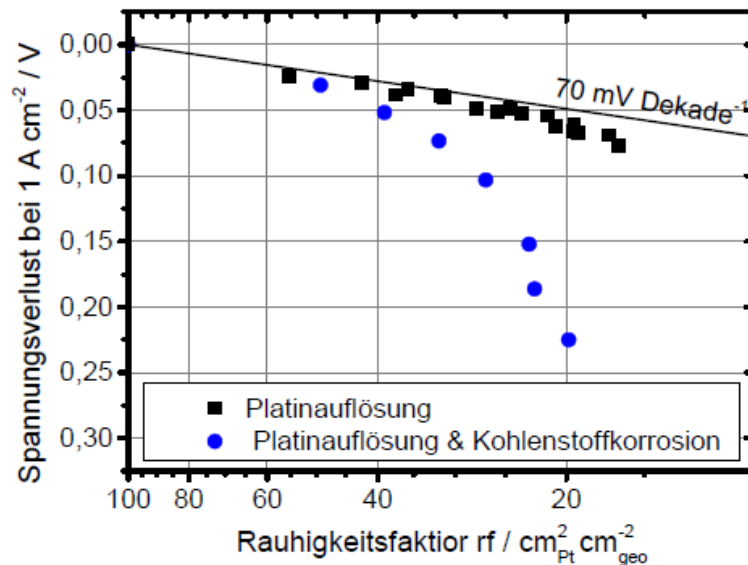


Abb. I.4-5: Vergleich des Alterungsverlaufs von zwei Spannungszyklen mit und ohne Kohlenstoffkorrosion [95].

Abb. I.4-5 zeigt die Auftragung des Spannungsverlustes gegen den Rauigkeitsfaktor r_f zweier MEAs, die mit demselben Spannungszyklus degradiert wurden. Jedoch wurde im Falle der blauen Kurve die Wasserstöchiometrie geringer eingestellt, wodurch eine lokale Wasserstoffverarmung eingetreten ist. Die lokale Wasserstoffverarmung hat zu einer Kohlenstoffkorrosion auf der Kathodenseite geführt, weshalb die Kurvenverläufe voneinander abweichen.

In dieser Arbeit konnte bestätigt werden, dass der direkte Zusammenhang von Verlust des ECSAs und Anstieg in der kinetischen Überspannung η_{ORR} auch für den Einsatz einer MEA bei Temperaturen von $-15\text{ }^\circ\text{C}$ gilt. Die Ergebnisse dazu werden in Kapitel „IV. Ergebnisse und Diskussion der Einzelzellversuche“ ausführlich diskutiert.

I.4.2. Membrandegradation

Die Membran einer PEM-Brennstoffzelle wird im Betrieb mechanisch und chemisch beansprucht, was Membranausdünnungen, Löcher oder Risse zur Folge haben kann. Diese Schadensbilder führen zu einem Anstieg im Wasserstoff-Crossoverstrom [72]. Werden die Ausdünnungen, Löcher oder Risse zu groß kann die Membran ihre elektrisch isolierende Wirkung verlieren, wodurch elektrische Kurzschlüsse auftreten [22]. In diesem Fall entsteht lokal eine starke Aufheizung, welche im Extremfall zur Sicherheitsabschaltung der

Brennstoffzelle führen kann, weil ansonsten eine Brandgefahr auftreten kann [9], [18]. Die Haltbarkeit der Membran ist ebenso wichtig wie die Haltbarkeit der Elektroden, da ein Membranschaden zu einem Stapelausfall führen kann.

Mechanische Degradation:

Während des Betriebs lagert die Membran Wasser ein und aus. In Abhängigkeit von der Gasfeuchte quillt und schrumpft die Membran [40]. Der damit verbundene mechanische Stress kann unter Anderem zu Rissen führen [23], [38], [71], [89], [90].

Neben dem mechanischen Stress, dem die Membran im normalen Betrieb unterliegt, muss die Membran in der Lage sein, mit Eis unter Frostbedingungen umgehen zu können. Wegen der sogenannten Anomalie des Wassers, expandiert das Volumen des festen Wassers um 9 vol.-% im Vergleich zum flüssigen Wasser [97]. Die Volumenausdehnung übt mechanischen Stress auf das Membranmaterial aus, dabei werden die Poren gedehnt und die Membran verliert insgesamt an Porosität [31], [84], [97]. Dieselben Phänomene treffen auch für das Elektrodenionomer zu [15], [34], [85]. Außerdem können die gebildeten Eispartikel spitz und scharfkantig genug sein, um die Membran zu durchstechen und damit verbunden zu Kurzschlüssen führen [8], [26].

Bei Temperaturen unter 0 °C produziert Wasser schädigt nicht nur das Elektroden- und Membranmaterial sondern auch die Grenzflächen Elektrode/Membran und Elektrode/GDL [7], [31], [32], [61], [75], [84], [97]. Die Folge ist Delamination, welche den elektronischen Widerstand wiederum anhebt. Abhängig vom Strom wird das Wasser eher zur Grenzfläche Membran/Elektrode oder Elektrode/GDL verschoben. Dabei gilt, je höher der Strom, desto eher lagert sich das Wasser an der Grenzfläche Elektrode/GDL an [48].

Chemische Degradation:

Durch chemische Membrandegradation werden die Seitenketten und das Teflon-Gerüst der PFSA Membran angegriffen [71]. Wasserstoffperoxid (H_2O_2), das potentialabhängig als Nebenprodukt der ORR entstehen kann [37], [87], bildet Radikale, die die Ketten der Membranpolymere angreifen. Fentonaktive Metalle (z.B. Fe, Cu) beschleunigen diese Radikalbildung [5], [43]. Lagern sich in der Membran fentonaktive Metalle ein, so wird die Membran an dieser Stelle durch die stark erhöhte Radikalbildung chemisch stark beansprucht und ausgedünnt, wodurch die Loch- bzw. Rissgefahr erhöht wird.

Thermische Degradation:

Bei hohen Temperaturen $T > 150\text{ °C}$ beginnt das Membranpolymer zu fließen und es können sich Löcher bilden [5]. PEM-Brennstoffzellen werden in automobilen Stapeln üblicherweise bei tieferen Temperaturen ($< 100\text{ °C}$) betrieben. Jedoch kann es bei Brennstoffzellenstapel durch Ungleichverteilung der Medien oder Fehler im Betrieb zu lokalen „Hot Spots“ $T > 100\text{ °C}$ kommen, wodurch das Membranmaterial beschädigt wird.

I.5. Grundlagen des Froststarts

Durch das Abfragen von elektrischer Leistung wird in der Kathode Wasser produziert. Bei Temperaturen unter 0 °C gefriert dieses Wasser zu Eis und sperrt die Gaszufuhr zum Katalysator ab, wodurch die Reaktion zum Erliegen kommt [14], [20], [32], [44], [52], [68], [82], [85]. Eine Bedingung einen Froststart erfolgreich durchzuführen ist das Erreichen von mindestens 0 °C bevor die Reaktion zum Erliegen kommt. In diesem Abschnitt werden die Grundlagen des Froststarts behandelt. Speziell wird dabei der Einfluss des Restwassergehalts auf den Froststart und die Möglichkeiten, diesen zu steuern, behandelt.

Eiskapazität:

Eine Größe, die beschreibt wie viel Wasser bis zum Reaktionsabbruch generiert werden kann, ist die Eiskapazität K_{Eis} . Die Eiskapazität gibt die Menge an freiem Porenvolumen der Kathode und Membran wieder, in dem während des Froststarts generiertes Wasser eingelagert werden kann.

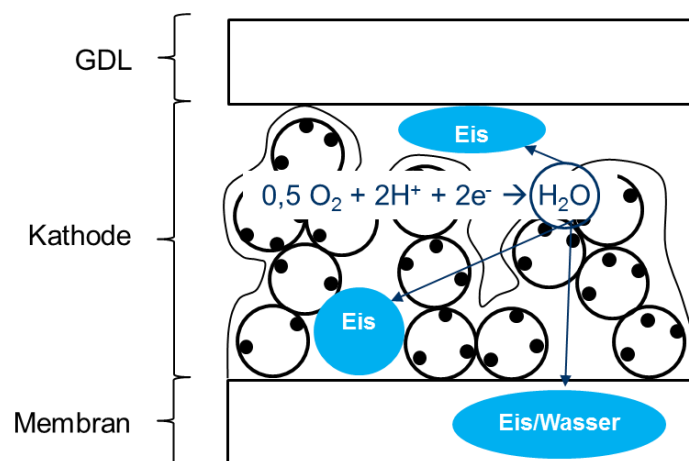


Abb. I.5-1: Schematische Darstellung der Wassereinlagerung bei einem Betrieb unter 0 °C .

Abb. I.5-1 zeigt schematisch das Einlagern von generiertem Wasser, das in der Elektrode gefriert und in der Membran aufgrund der Sulfonsäuregruppen teilweise flüssig vorliegt [77].

Mit der Größe des elektrischen Stroms kann gesteuert werden, ob das Wasser vorwiegend an der Grenzfläche Elektrode/GDL oder Membran/Elektrode gefriert. Mit steigendem Strom gefriert das Wasser tendenziell an der Grenzfläche Elektrode/GDL, wodurch ebenfalls die Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Porenvolumens gesteuert wird [20].

In der Literatur sind diese Phänomene nicht eindeutig beschrieben. Mittels des Sauerstofftransportwiderstandes könnte eine mögliche Erklärung gegeben werden. Wird die Brennstoffzelle beispielsweise mit konstantem Strom betrieben, steigt bei kontinuierlich zufrierender Elektrode der Sauerstofftransportwiderstand gleichermaßen an und führt dazu, dass, wie z.B. in [20] beschrieben, ab einem bestimmten Zeitpunkt die entsprechende Überspannung η_{O_2} zu hoch wird und die Spannung auf 0 V fällt. Je größer der Strom, desto schneller bricht die Spannung ein.

Mathematisch beschrieben werden kann die Eiskapazität über Gleichung (19):

$$K_{Eis} = d_{Kat} \cdot \varepsilon \cdot \frac{2F \cdot \rho_{Eis}}{M_{H_2O}} + d_{Mem} \cdot (14 - \lambda_{initial}) \cdot \frac{2F \cdot \rho_{Mem}}{EW_{Mem}} \quad (19)$$

Wobei d_{Kat} die Kathodendicke,

ε der Porosität,

ρ_{Eis} die Eisdichte,

M_{H_2O} die Molmasse von Wasser,

d_{Mem} die Membrandicke

$\lambda_{initial}$ der initiale Wassergehalt in der Membran,

ρ_{Mem} die Membrandichte und

EW_{Mem} das Äquivalentgewicht (mNafion/molSulfonsäuregruppe) der Membran sind. In Gl. 19 ergibt sich für die Eiskapazität die Einheit As/cm². Mittels des Faraday'schen Gesetzes kann die Eiskapazität mit einer Einheit in mg/cm² dargestellt werden (vgl. II.3. Messung der Eiskapazität). Da es sich nur um ein Umrechnen der Einheiten handelt und die Aussage der Größe nicht variiert, wird in dieser Arbeit zwischen den Einheiten nicht unterschieden.

Wegen der geringen Temperaturen diffundiert nur eine zu vernachlässigbare Menge an Wasser auf die Anodenseite. Deshalb kann die Betrachtung der Anode für die Eiskapazitätsbestimmung außer Acht gelassen werden.

Techniken mit denen die Eiskapazität bestimmt werden kann, sind der Isothermal Constant Current Test (ICC) und der Isothermal Constant Voltage Test (ICV). Genauer wird auf diese Techniken in Kapitel „II.3. Messung der Eiskapazität“ eingegangen.

Aufheizverhalten:

Bei einem höheren Strom bzw. einer geringeren Spannung füllt das Produktwasser das zur Verfügung stehende Porenvolumen zwar weniger aus, es wird aber eine größere Heizleistung frei - Abb. III.1-5.

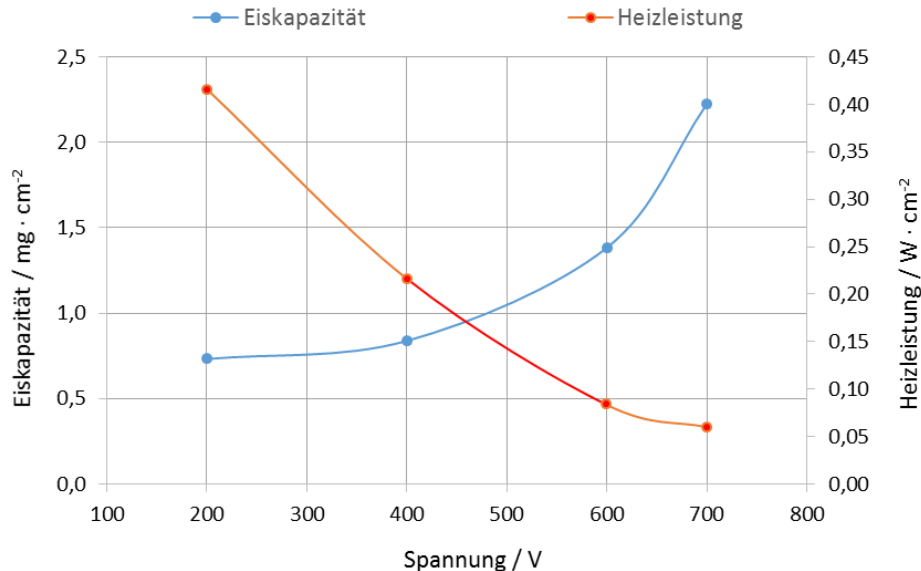


Abb. I.5-2: Darstellung der Gegenläufigkeit von ausnutzbarer Eiskapazität und Heizleistung. Die ICV-Messungen wurden bei -15 °C durchgeführt.

Abb. I.5-2 zeigt die Auftragung der Eiskapazität gegen die dazugehörige Spannung sowie die Auftragung der Heizleistung gegen die Spannung. Die Ergebnisse wurden mit ICV-Messungen bestimmt. Dabei wurde eine Spannungsvariation durchgeführt. Diesen Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die Eiskapazität mit steigender Spannung zunimmt, aber im Gegenzug die Heizleistung abnimmt. Im Extremfall kann der gewählte Strom zu klein sein bzw. die gewählte Spannung zu groß sein um die Brennstoffzelle vor dem Erreichen der maximalen Eiskapazität auf 0 °C aufzuwärmen, weil die Heizleistung zu gering ist. Andernfalls kann aber auch bei einer hohen Heizleistung die Ausnutzung der Eiskapazität zu gering sein, um genügend Wärme zu produzieren, um die Brennstoffzelle auf 0 °C zu erwärmen.

Abschaltkonditionierung und Restfeuchte:

Gleichung (19) zeigt sehr gut den Einfluss der Restfeuchte auf die Eiskapazität, von der maßgeblich der Erfolg eines Froststarts abhängt. Ist die MEA zu nass und damit die Eiskapazität zu gering, friert die Kathode zu und der Froststart scheitert. Ist die MEA zu trocken, sind von der Feuchte abhängige Widerstände, wie z.B. der Ohm'sche Membranwiderstand [35], höher und die geforderte Leistung steht verspätet zur Verfügung aber das untersuchte System heizt sich schneller auf, wie in Abb. I.5-3 dargestellt werden soll.

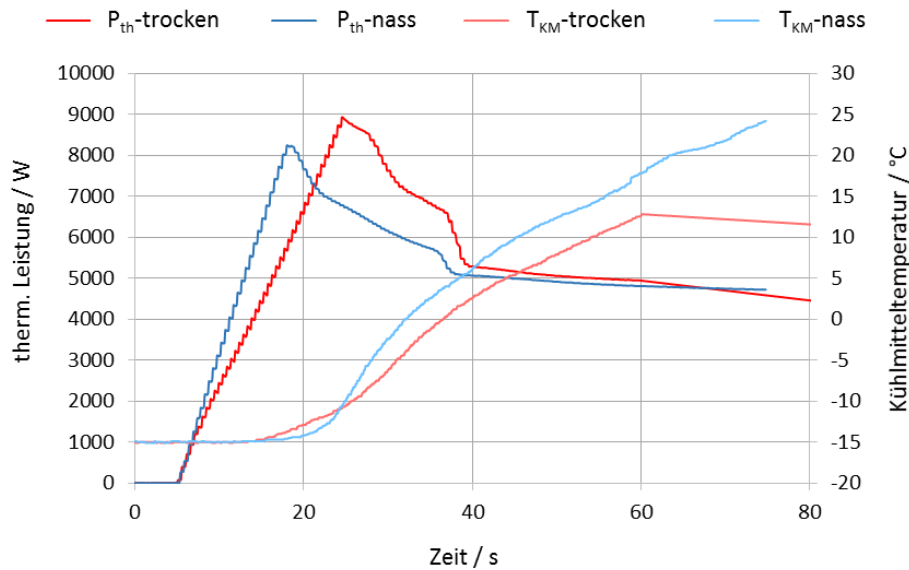


Abb. I.5-3: Auftragung von Kühlmitteltemperatur und thermischer Leistung am Stapelaustritt gegen die Zeit während eines Froststarts aus -15 °C .

Der Stapel wurde dabei mit Abschaltprozedur P6 (feucht) und P5 (trocken) konditioniert. Indem ca. 4200 W gefordert wurden, wurde der Froststart durchgeführt.

Abb. I.5-3 zeigt die Auftragung der elektrischen und thermischen Leistungen und der Kühlmitteltemperatur am Stapelaustritt gegen die Zeit von einem nass und trocken konditionierten Kurzstapel. Die elektrische Leistung erreicht ihren Zielwert von ca. 4200 W im Falle des nass konditionierten Stapels nach ca. 22 s und im Falle des trocken konditionierten Stapels nach ca. 25 s. Die Kühlmittelaustrittstemperatur des trocken konditionierten Stapels erreicht 0 °C nach ca. 32 s und des nass konditionierten Stapels nach ca. 37 s.

Indem der Membranwiderstand durch Trocknen angehoben wird, wird der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle gesenkt und die thermische Leistung der Brennstoffzelle steigt. Dabei erreicht der trockene Stapel seine geforderte Leistung später als der nasse, heizt sich dafür aber schneller auf. Für den automobilen Einsatz wäre es am besten, wenn Leistungsverfügbarkeit und Aufheizen schnell gegeben wären, weil mit einer schnellen Leistungsverfügbarkeit dem Fahrerwunsch schneller entsprochen werden kann und mit einem schnellen Erreichen von 0 °C in der MEA das Einfrieren der MEA und somit ein Reaktionsabbruch verhindert werden kann. Da beides nicht gleichzeitig möglich ist, ergibt sich ein „Trade-Off“. Deshalb ist es umso wichtiger die Stapelfeuchte zu verstehen und steuern zu können.

Das in der Kathode generierte Wasser befeuchtet prinzipiell das gesamte System. Deshalb ist der Wassergehalt in der Kathode normalerweise am größten und nimmt von dort aus in alle Richtungen ab.

Die grundsätzliche Triebkraft des Wassertransportes aus der Kathode heraus sind die unterschiedlichen Partialdrücke des Wassers in den Komponenten der Brennstoffzelle, die

wiederum durch Temperaturunterschiede und Gasflüsse aufrechterhalten werden [54]. Die Wassergenerierung in der Kathode verläuft mit einer Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 von -242 kJ/mol für gasförmiges und -286 kJ/mol flüssiges Wasser exotherm. Damit ist die Kathodenreaktion die Quelle für Wasser und Wärme. Die Wärme wird über alle drei Medien (Wasserstoff, Luft und Kühlmittel) aus der Brennstoffzelle transportiert und das Wasser über die Gasflüsse.

Im flüssigen und gasförmigen Zustand kann das Wasser über die Gase aus dem Flussfeld transportiert werden [54], [79], [86]. Wichtig sind dabei Feuchte und Druck am Stapeleintritt für den Transport von gasförmigem Wasser und der Volumenstrom der Gase für den Transport von flüssigem Wasser. Im nicht betriebenen Zustand produziert die Brennstoffzelle kein Wasser nach, womit eine Wasserquelle fehlt und somit eine Trocknung eintritt.

Die Trocknung erfolgt dabei von außen nach innen. Zuerst werden die Flussfelder, dann die GDL, danach die Elektroden und abschließend die Membran getrocknet [64].

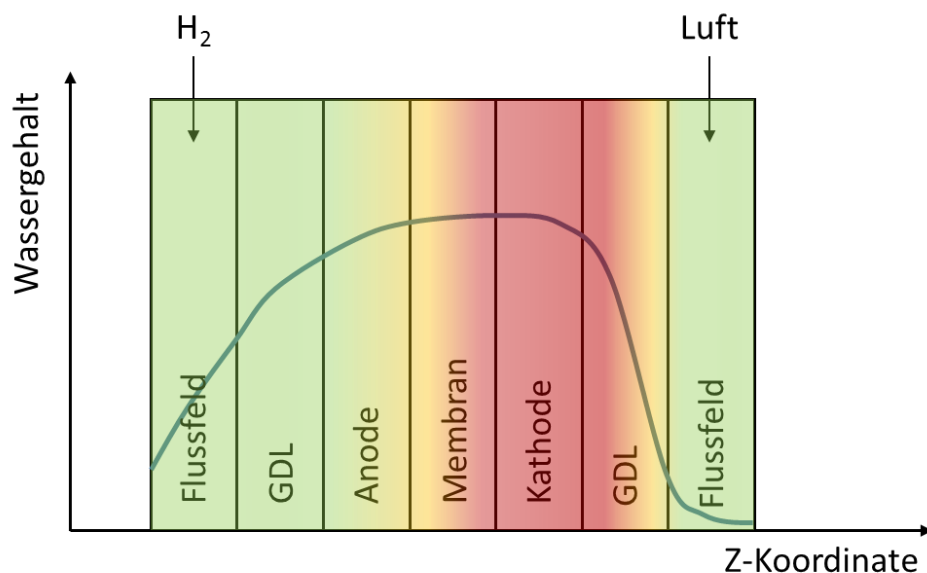


Abb. I.5-4: Schematische Darstellung der Wasserverteilung in einer Einzelzelle im stromlosen Zustand.

Abb. I.5-4 zeigt schematisch die Verteilung von Wasser und Wärme im Stapel am Beispiel einer Einzelzelle im Gleichgewicht. In Rot dargestellt ist die Kathode, die wegen der exothermen Reaktion am wärmsten ist. Je weiter die Komponenten von der Kathode entfernt sind, desto kälter sind diese. Das gesättigte Kathodengas führt in den umliegenden Komponenten zu Kondensation und damit zu einem Unterschied im Partialdruck des Wassers zwischen den Komponenten. Im Allgemeinen sind die Volumenströme auf der Kathodenseite größer als auf Seiten der Anode, weshalb über die Kathode mehr Wasser abgeführt wird und diese damit trockener ist als die Anode.

Gängige Techniken um eine nicht betriebene Brennstoffzelle zu trocknen sind der sogenannte Wake-Up-Purge und der Dry-Purge [11], [58]. Der Wake-Up-Purge wird durchgeführt, wenn die Brennstoffzelle abgekühlt ist und der Dry-Purge wird durchgeführt, während die Brennstoffzelle noch betriebswarm ist. Detaillierter wird auf beide Techniken in Kapitel „V. Ergebnisse und Diskussion der Stapelversuche“ eingegangen.

I.6. Motivation und wissenschaftliche Herangehensweise

Unter Frostbedingungen wird die Membranelektroden Einheit (engl. *Membrane Electrode Assembly* (MEA)) besonderem Stress ausgesetzt, wodurch unterschiedliche Degradationsmechanismen zu Leistungseinbußen der Brennstoffzelle führen können [7], [31], [32], [54], [61], [67], [75], [84], [97]. Unter anderem kann Restwasser in den feinen Strukturen der Elektrode gefrieren, sich dabei ausdehnen und somit die Brennstoffzelle irreversibel schädigen [97]. An dieser Stelle setzt die Arbeit an.

Im Zuge dieser Arbeit wird die Degradation der MEA in Abhängigkeit des Restwassergehalts untersucht. Dabei wird die MEA mit drei verschiedenen Restwassergehalten konditioniert und je nach Studie verschieden beansprucht. Zudem wird der gesamte Spannungsverlust mittels der eingesetzten Techniken einem kinetischen, ohm'schen und Massentransport-Widerstand zugeordnet. Auf Einzelzellebene erfolgt die Beanspruchung mittels Gefrier-/Auftau- (engl. *Freeze/Thaw* (F/T)) und isothermen konstanten Spannungs- (engl. *isothermal constant voltage* (ICV)) Zyklen. Analytisch begleitet werden die Untersuchungen mit der Aufnahme von Polarisationskennlinien und Zyklovoltamogrammen.

Auf Kurzstapelebene wird die MEA mittels unterschiedlichen Lastanfragen bei Temperaturen von -15 °C beansprucht. Analytisch begleitet werden die Untersuchungen mittels Polarisationskennlinien, Referenzpunkten im kinetischen, ohm'schen und Massentransport-Bereich, sowie mittels der Aufnahme von quasi-Zyklovoltamogrammen. Darüber hinaus wird die Produktion von elektrischer und thermischer Leistung untersucht und es wird geprüft, inwiefern die elektrische Leistung, abhängig vom Restwassergehalt, stabil zur Verfügung gestellt werden kann.

II. Grundlagen der analytischen Methoden

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Techniken, Geräte und Materialien erklärt. Speziell wird im Falle der eingesetzten Techniken der theoretische Hintergrund erläutert.

Um die elektrochemischen Eigenschaften und den Alterungszustand der MEA und deren Komponenten zu untersuchen, gibt es verschiedene Messmethoden. In diesem Kapitel werden die verwendeten Messverfahren vorgestellt und wichtige Einflussgrößen diskutiert.

II.1. Zykovoltammetrie

Als gängige elektrochemische Analysetechnik hat sich die Zyclovoltammetrie (CV) etabliert. Mit Hilfe der CV können wichtige Größen wie die elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. *Electrochemically Active Surface Area* (ECSA)), der Wasserstoffcrossover (i_{H_2}) und die Doppelschichtkapazität (C_{DL}) quantifiziert werden, indem das Halbzellpotential des Prüflings bzw. der Arbeitselektrode mit einer Scanrate ν gegenüber der Referenzelektrode verändert wird. Die Durchführung von CV-Messungen erfolgt üblicherweise in einer Dreielektrodenanordnung bestehend aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode. Eine Besonderheit in der Brennstoffzellentechnik ist, dass dort die Anode zugleich Referenz- und Gegenelektrode ist, sofern reiner Wasserstoff und eine ausreichend hohe Pt-Beladung verwendet werden.

In der Einzelzelle kann die CV in zwei Verschiedenen Varianten umgesetzt werden. In der Variante des sogenannten CO-Strippings, dabei wird Kohlenmonoxid als Adsorbat verwendet und in der Variante der Wasserstoffadsorption/-desorption, dabei wird Wasserstoff als Adsorbat verwendet.

Beim CO-Stripping wird die Arbeitselektrode bei einem Halbzellenpotential unterhalb von 0,7 V mit CO vergiftet. Sobald das Halbzellenpotential 0,7 V überschreitet, wird CO zu CO₂ oxidiert und die Elektrode entgiftet. Das Resultat ist ein Strompeak, mit dessen Integral die ECSA berechnet werden kann.

Das Messen von Zyclovoltammogrammen mit Wasserstoff erfolgt nach einem ähnlichen Prinzip. Hierbei wird der resultierende Strompeak der Wasserstoffoxidation (bei steigenden Potentialen) und der Strompeak der Wasserstoffentwicklung (bei sinkenden Potentialen) zwischen 0 V und 0,4 V integriert um die ECSA bestimmen zu können.

Der Umgang mit Wasserstoff, in der für CV benötigten Menge, ist deutlich ungefährlicher als der Umgang mit Kohlenmonoxid, weshalb in dieser Arbeit ausschließlich mit Wasserstoff

gearbeitet wurde. Aus diesem Grund werden die theoretischen Hintergründe der Zyklovoltammetrie im Folgenden am Beispiel der CV-Variante, bei der Wasserstoff als Adsorbat verwendet wird, erläutert.

Die bauliche Anode wird mit Wasserstoff und die bauliche Kathode wird mit Stickstoff beaufschlagt. Der Wasserstoff diffundiert über die Membran zur Kathode, wird dort abhängig von der Scanrate ν oxidiert und elektrochemisch wieder zur Anode gepumpt. Im Spannungsbereich zwischen 0 V und 0,4 V erfolgt je nach Scanrichtung die Adsorption oder Desorption des Wasserstoffs. Oberhalb von 0,4 V bildet sich Platinoxid, dessen häufige Bildung und Entfernung zu Platindegradation führen kann. Aus diesem Grund wurden alle CVs nur bis 0,6 V durchgeführt.

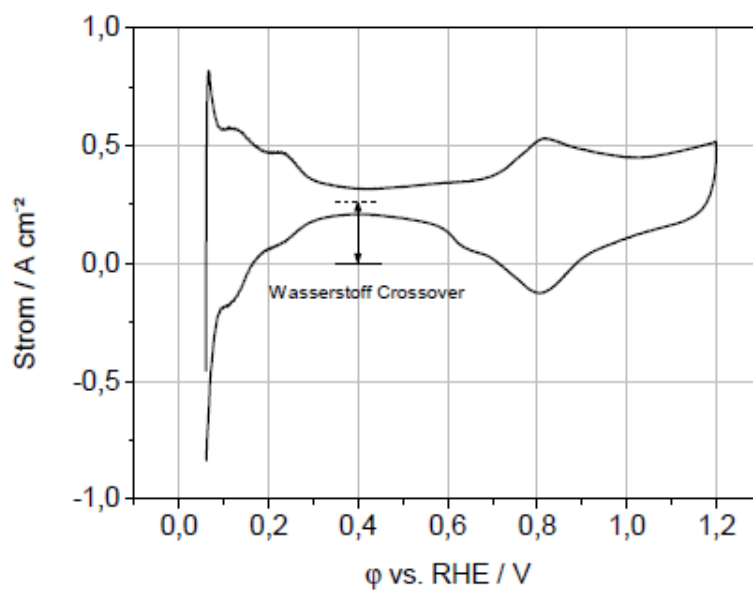


Abb. II.1-1: Darstellung eines Zyklovoltammograms im Spannungsbereich zwischen 0,05 V und 1,2 V. Deutlich zu erkennen ist der Wasserstoffcrossover Strom [95].

Der Wasserstoffcrossover i_{H_2} durch die Membran ergibt sich als konstante Verschiebung des Zyklovoltammograms auf der Stromdichte-Achse vom Null-Wert zu positiven Strömen. Abgelesen wird i_{H_2} bei 0,4 V, da bei diesem Halbzellpotential keine elektrochemische Reaktion auf der Platinoberfläche erfolgt. Der Wert um den der Mittelpunkt des Hin- und Rückscans verschoben ist, entspricht dem Crossoverstrom.

Die Doppelschichtkapazität der Elektroden wird wie der i_{H_2} ebenfalls bei 0,4 V abgelesen. Bei diesem Halbzellpotential ist die Doppelschichtkapazität C_{DL} die Hälfte des Abstandes zwischen Hin- und Rückscan. Wie bereits erwähnt findet bei diesem Halbzellpotential keine elektrochemische Reaktion statt. Der dort zu erkennende Strom ist je nach Scanrichtung der Lade- bzw. Entladestrom der Doppelschicht. Da die Doppelschicht unabhängig von der

Scanrichtung ist, wird zur Berechnung der Doppelschichtkapazität die Hälfte des Abstandes zwischen Hin- und Rückreaktion verwendet:

$$C_{DL} = \frac{i_{DL}}{\nu} \quad (20)$$

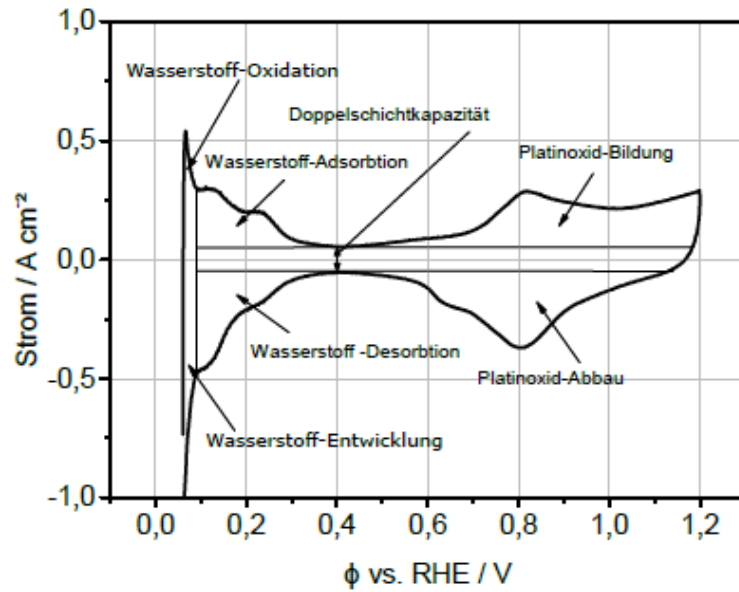


Abb. II.1-2: Darstellung eines vom Wasserstoffcrossover-Strom bereinigten Zyklovoltammograms im Spannungsbereich zwischen 0,05 V und 1,2 V.

Durch die Bereinigung wird die Bestimmung anderer Größen ermöglicht [95].

Sobald das Zyklovoltammogramm um den Crossoverstrom und um den Ladestrom der Doppelschicht korrigiert wurde, werden zur ECSA-Bestimmung die Wasserstoffadsorption und -desorption integriert. Hierzu müssen sorgfältig ein oberes und ein unteres Spannungslimit für die Integration gewählt werden. Der Grund für die Sorgfalt ist die Überlagerung der Reaktionen zur Wasserstoffentwicklung und -oxidation im Bereich kleiner Halbzellpotentiale, wodurch das Bestimmen der Ladung erschwert wird.

$$Q_{Ads,Des} = \frac{1}{\nu} \cdot \int_{U_x}^{U_0} i_{PtH} \cdot dU \quad (21)$$

Da die Bestimmung des unteren und oberen Spannungslimits bei jeder Messung unterschiedlich sein kann, wird in dieser Arbeit mit dem Mittelwert des Wasserstoffentwicklungs- und Wasserstoffoxidationspeaks gearbeitet:

$$Q_{Pt} = \frac{(Q_{Ads} + Q_{Des})}{2} \quad (22)$$

Mit einer theoretischen Ladung pro Platinoberfläche von $210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}_{Pt}^{-2}$ kann aus der geflossenen Ladung die aktive Oberfläche berechnet werden.

$$ECSA = \frac{1}{210 \mu C \cdot cm_{Pt}^{-2}} \cdot \int_{U_x}^{U_0} i_{PtH} \cdot dU \quad (23)$$

II.2. Quasi-Zyklovoltammetrie

Mit der sogenannten Quasi-Zyklovoltammetrie (Q-CV) werden der Brennstoffzelle im Stapelverbund dieselben Informationen entnommen, wie es im Falle der Einzelzelle mit der Zyklovoltammetrie (CV) geschieht.

Bei der Q-CV wird dem Prüfling ein galvanostatisches Signal aufgeprägt. Aufgrund der elektrisch seriellen Verbindung der Zellen untereinander im Stapel können die Einzelzellspannung nicht unabhängig voneinander beeinflusst werden und das Regeln erfolgt auf den Mittelwert der Zellen. Da anzunehmen ist, dass nicht alle Zellen identisch konditioniert sind, können einzelne Zellen durch zu hohe Spannungen beschädigt werden oder durch zu niedrige Spannungen in keinen verwertbaren Zustand versetzt werden. Diese Unannehmlichkeiten können durch eine geeignete galvanostatische Fahrweise ausgeschlossen werden.

Der dem Prüfling aufgeprägte Strom i_{ges} besteht aus fünf Teilströmen:

$$i_{ges} = i_{H_2} + i_{PtH} + i_{DL} + i_{PtOx} + i_{short} \quad (24)$$

Dabei ist

i_{ges} der Gesamtstrom,

i_{H_2} der Wasserstoffcrossverstrom

i_{PtH} der Wasserstoffreaktionsstrom

i_{DL} der Ladestrom der Doppelschichtkapazität

i_{PtOx} der Sauerstoffreaktionsstrom

i_{short} der Kurzschlussstrom der Brennstoffzelle.

Unter bestimmten Versuchsbedingungen können folgende Annahmen getroffen werden:

Der Membranwiderstand R_{Mem} kann aufgrund hoher Befeuchtung vernachlässigt werden.

Es tritt keine PtOx-Bildung auf, da die Halbzellspannung von 0,6 V nicht überschritten wird.

Somit gilt $i_{PtOx} = 0$.

Der Kurzschlusswiderstand ist ausreichend hoch, um Kurzschlussströme verhindern zu können.

Somit gilt $i_{short} = 0$.

Aufgrund der getroffenen Annahmen kann Gleichung (24) vereinfacht werden:

$$i_{ges} = i_{H_2} + i_{p_{tH}} + i_{DL} \quad (25)$$

Analog zu einer CV-Messung werden auch bei Q-CV-Messungen Halbzellspannungen eingestellt unter denen bestimmte Summanden aus Gleichung (25) Null sind.

Die Teilstromdichte, die durch die Oxidation von adsorbiertem Wasserstoff zustande kommt, kann bei Spannung über 0,4 E_{SHE} vernachlässigt werden, da angenommen werden kann, dass H₂-Adsorbate bei diesen Spannungen sofort oxidieren.

Somit wird Gleichung (25) zu Gleichung (26), wenn 0,6 V_{SHE} > E_{SHE} > 0,4 V_{SHE} gilt.

$$i_{ges} = i_{H_2} + i_{DL} \quad (26)$$

Zur Bestimmung des H₂-Crossovers i_{H_2} wird dem Prüfling eine Sprungtransiente aufgeprägt. Das Ziel dieser Transiente ist das Erreichen eines deutlichen lokalen Maximums in einer Spannungs-Zeit-Kurve und das in einem Spannungsbereich zwischen 0,4 V_{SHE} und 0,6 V_{SHE}.

An dem erreichten Spannungsmaximum gilt $\frac{dE}{dt} = 0$. Somit kann der Gesamtstrom dem Wasserstoffcrossover gleichgesetzt werden: $i_{ges} = i_{H_2}$.

Sobald i_{H_2} bekannt ist, kann die Elektrodencharakterisierung erfolgen. Dem Prüfling wird ein anodischer Strom aufgeprägt, der zu einem kontinuierlichen Anstieg in der Zellspannung führt. Sobald eine Spannung von $U > 0,4 V$ erreicht ist, wird durch Umstellen von Gleichung (26) der Ladestrom der Doppelschicht i_{DL} ermittelt. Sobald i_{H_2} und i_{DL} bekannt sind, kann durch das Umstellen von Gleichung (25) der Wasserstoffadsorptionsstrom $i_{p_{tH}}$ errechnet werden. Gemäß Gleichung (23) kann die ECSA berechnet werden.

II.3. Messung der Eiskapazität

Die Eiskapazität ist ein Maß für das Porenvolumen der Membran und der Kathode, in dem während des Froststarts Wasser eingelagert werden kann. Damit ein Froststart erfolgreich ablaufen kann, muss die Brennstoffzelle 0 °C erreicht haben, bevor das Porenvolumen vollständig belegt ist.

Wie in Gleichung (19) gut dargestellt ist, sind Restwasser und MEA-Geometrie den Froststart beeinflussende Parameter. Die Fähigkeit der Membran Wasser aufzunehmen ist sehr stark temperaturabhängig.

$$K_{Eis} = d_{Kat} \cdot \varepsilon \cdot \frac{2F \cdot \rho_{Eis}}{M_{H_2O}} + d_{Mem} \cdot (14 - \lambda_{initial}) \cdot \frac{2F \cdot \rho_{Mem}}{EW_{Mem}}$$

Bei Membrantemperaturen $T_{Mem} < 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ verläuft das Verhältnis von eingelagertem Wasser zur Sulfonsäuregruppe der Membran λ über einen relativ weiten Temperaturbereich konstant bei 14 [60]. Damit wird der Ursprung der Zahl 14 im Term $(14 - \lambda_{initial})$ erklärt. Die Membran kann somit bei Temperaturen $T_{Mem} < 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ nur 14 H_2O -Moleküle pro SO_3^- -Gruppe aufnehmen. Der Restwassergehalt $\lambda_{initial}$ wird von der 14 subtrahiert, weil dieser bereits Porenvolumen der Membran belegt und der Folgereaktion nicht mehr zur Verfügung steht.

Die geometrischen Parameter: Die Dicke der Kathode d_{Kat} und Porosität der Kathode ε sowie die Dicke d_{Mem} , Dichte und das Äquivalentgewicht der Membran beeinflussen das Porenvolumen.

Experimentell zugänglich ist die Eiskapazität über beispielsweise den sogenannten Isothermal Constant Voltage (ICV) Test oder über den Isothermal Constant Current (ICC) Test. In dieser Arbeit wurden für die Einzelzelluntersuchungen ICVs durchgeführt und für die Stapeluntersuchungen ICCs. Auf Stapelebene wurden ICCs eingesetzt, weil die elektrische Last des Prüfstandes nicht spannungsgeführt arbeiten kann. Die Unterschiede beider Techniken sind nicht sonderlich groß. In beiden Fällen wird isotherm gearbeitet. Beim ICC wird ein konstanter Strom gezogen und beim ICV eine konstante Spannung angelegt. Weil die Unterschiede nicht besonders groß sind, wird die Eiskapazitätsbestimmung am Beispiel des ICVs erläutert.

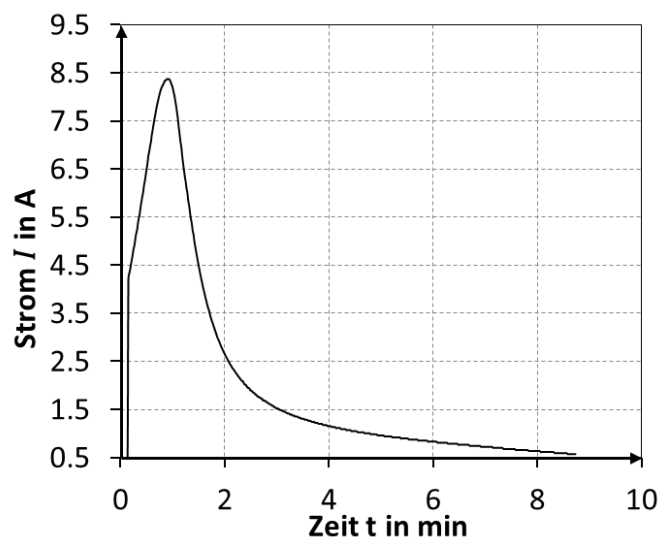


Abb. II.3-1: Auftragung des Stroms über die Zeit während eines ICVs bei $-15 \text{ } ^\circ\text{C}$. Der ICV wurde an einer 50 cm^2 -Einzelzelle und einer konstanten Spannung von 600 mV durchgeführt.

In Abb. II.3-1 ist der Verlauf eines ICVs zu sehen. Dabei wird eine konstante Spannung von 600 mV angelegt. Die angelegte Spannung führt zu einem Stromfluss, der bis zu einem

Maximum von etwa 8,5 A ansteigt und dann ähnlich steil auf 3,5 A abfällt und dann anschließend kontinuierlich mit kleinerer Spannung auf 0,5 A fällt.

Der Grund für den zu sehenden Verlauf ist die Wasserbildung während des Betriebs. Zu allererst wird die trockene Membran befeuchtet, wodurch der Membranwiderstand fällt und somit bei gleichbleibender Spannung der Strom steigen kann. Das generierte Wasser belegt Poren in der Membran und der Kathode. Dabei wird der Kathodenkatalysator mit Eis bedeckt, wodurch der Sauerstoff nicht mehr an den Katalysator gelangen kann und die Transportwiderstände steigen, weshalb der Strom bei gleichbleibender Spannung abnimmt. Das Integral dieses ICVs gibt die insgesamt geflossene Ladung Q dieser Reaktion wieder.

Mittels des Faraday'schen Gesetzes lässt sich die Masse des generierten Wassers bestimmen:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad (27)$$

Dabei ist

m in g die Masse des abgeschiedenen Wassers,

Q in As die insgesamt geflossene Ladung,

z die Wertigkeit des Ions

und F mit $96485,33 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$ die Faradaykonstante.

Wichtig ist bei dieser Messung, dass die Brennstoffzelle sich nicht erwärmt, da ansonsten das Ergebnis verfälscht wird. Flüssiges oder gasförmiges Wasser könnte ausgetragen werden und somit eine größere Eiskapazität suggerieren.

Ein Aufheizen der Brennstoffzelle wurde verhindert, indem ein leistungsstarker Kühler und ein großer Kühlkreislauf genutzt wurden.

II.4. Stromdichte- und Temperaturmessplatte

Die Stromdichte- und Temperaturmessplatte ist eine Technologie mit der im Betrieb die Stromdichte- und Temperaturverteilung in einer Brennstoffzelle gemessen werden können. In dieser Arbeit wurde eine Messplatte der Firma Ballard Power Systems Inc. eingesetzt. Hierbei handelt es sich um ein sogenanntes „Printed Circuit Board“ (PCB), das aus 15 x 20 Stromdichtemesstellen und 9 x 15 Temperaturmessstellen besteht.

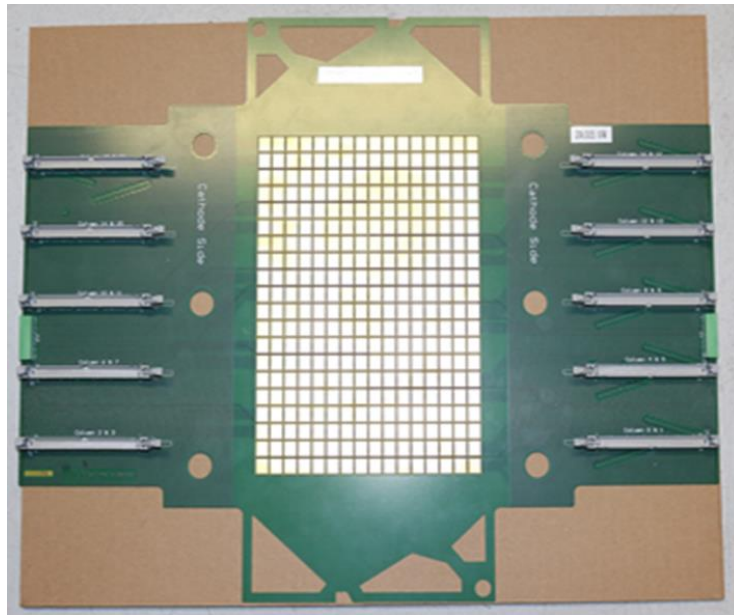


Abb. II.4-1: Photographische Darstellung der Stromdichte- und Temperaturmessplatte.
Die Platte hat 15 x 20 Stromsegmente und 9 x 15 Temperatursegmente.

Abb. II.4-1 zeigt eine photographische Abbildung der eingesetzten Stromdichte- und Temperaturmessplatte. Im Bereich der aktiven Fläche befinden sich die Messsegmente für Stromdichte und Temperatur. Die Segmente sind elektrisch durch eine Kaptonfolie voneinander getrennt. Zur Minimierung der Kontaktwiderstände wurden die Segmente mit einer dünnen Goldschicht beschichtet. Über die an den Seiten vorliegenden Steckverbindungen werden die Messsignale zur Auswerteeinheit übertragen. Das Messen der Stromdichte erfolgt passiv über Shunt-Widerstände. Beim maximalen Auslegungstrom der Platte (700 A) verursacht die Platte einen Spannungsverlust von ca. 10 mV – beim Volllaststrom des Brennstoffzellenstapels (430 A) sind das weniger als 2 % des MEA-Widerstands. Somit kann der Einfluss dieser Messtechnik auf die Brennstoffzelle vernachlässigt werden.

Weil die eingesetzten Shunt-Widerstände aus Kupfer bestehen, zeigen diese einen für Kupfer bekannten Temperaturdrift. Durch Kalibrierung der Platte im gesamten Einsatzbereich (zwischen -20 °C und +80 °C) wurde der Temperaturfehler korrigiert. Somit wurden die Daten bereinigt ausgegeben.

Die orts aufgelöste Temperaturmessung erfolgt über die Widerstandsmessung von Kupferdrähten. Bei Raumtemperatur kann eine Spannung von 300 mV gemessen werden, wenn 20 mA aufgeprägt werden. Das ergibt einen Widerstand von 15 Ohm. Das Spannungssignal variiert linear mit dem Temperaturanstieg. Die Variation beträgt ca. 1 mV pro 1 °C.

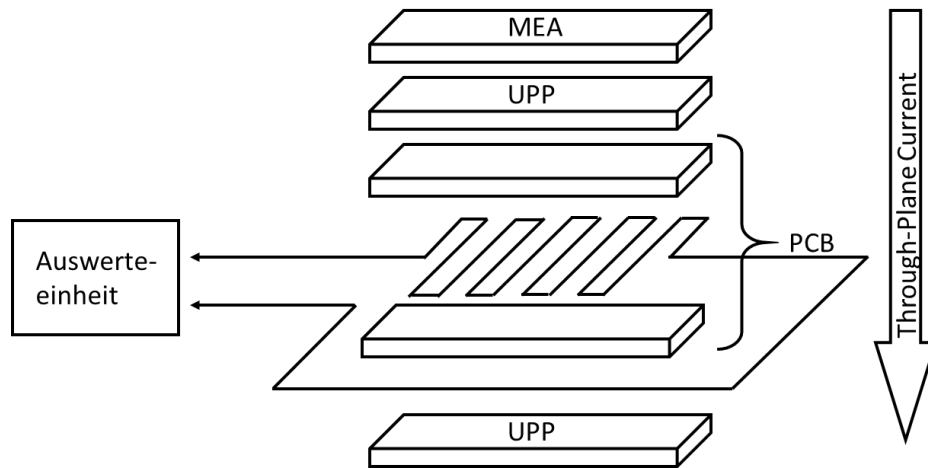


Abb. II.4-2: Schematische Darstellung des Plattenaufbaus und der Plattenfunktion.

Abb. II.4-2 zeigt schematisch den Aufbau der Messplatte. Die Messplatte wurde in der Mitte des Kurzstapels verbaut. In dieser Arbeit wurde mit einem 20-Zeller-Kurzstapel gearbeitet, somit wurde die Platte zwischen Zelle 10 und 11 verbaut. Damit die Messplatte keinen Schaden nimmt, kam sie nicht mit den Medien in Berührung. Dafür wurden anstelle von Bipolarplatten (BPP) Unipolarplatten (UPP) eingesetzt. Diese haben zur Seite der Platte keinen Mediendurchgang.

II.5. Bewertung der Konditionierung mit Schein- und Gasflusswiderstand

Der Gasflusswiderstand R_x und der Scheinwiderstand R_{Schein} sind beides Parameter, die während des Froststarts bestimmt werden, um den Feuchtezustand des Stapels bewerten zu können.

Scheinwiderstand:

Mit dem Scheinwiderstand wird auf den Wasserhaushalt in der MEA und mit dem Gasflusswiderstand auf den Wassergehalt im Flussfeld der Bipolarplatte abgezielt.

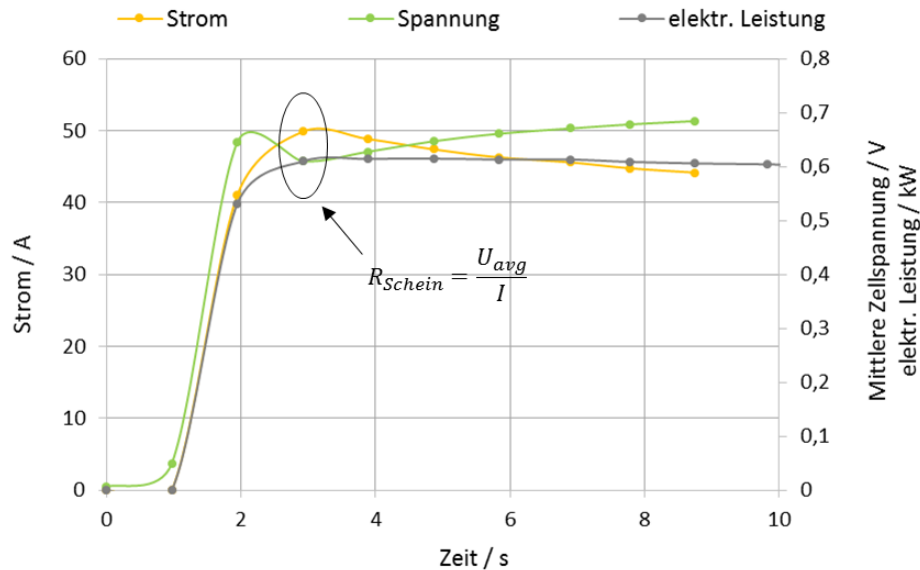


Abb. II.5-1: Auftragung von Strom, mittlerer Zellspannung und elektrischer Leistung gegen die Zeit, während eines Froststarts.

Im transienten Spannungsminimum und Strommaximum wird der Scheinwiderstand bestimmt.

Abb. II.5-1 zeigt die Auftragung des Stroms und der mittleren Zellspannung gegen die Zeit. Hierbei handelt es sich um einen trocken konditionierten Stapel und einer Leistungsanfrage von 10 kW Äquivalentleistung. Im Falle eines Kurzstapels aus 20 Zellen entsprechen 10 kW Äquivalentleistung ca. 0,6 kW. An dem Punkt, an dem die geforderte Leistung erreicht wurde und die mittlere Zellspannung am niedrigsten ist, wird aus dem entsprechenden Strom/Spannungs-Paar der Scheinwiderstand berechnet. Die Annahme ist, dass zu diesem Zeitpunkt kein nennenswerter Einfluss auf Feuchte- oder Temperaturzustand in der MEA ausgeübt wurde und somit nur der durch Konditionierung eingestellte Restwassergehalt eine Rolle spielt.

Mittels Gleichung (28) kann bei Kenntnis der generierten Wärme und der thermischen Masse die Temperaturveränderung zwischen dem initialen Start und dem Zeitpunkt, an dem der Scheinwiderstand bestimmt wird, berechnet werden. Mögliche Wärmeverluste werden dabei nicht berücksichtigt.

$$Q_{th} = m \cdot c_v \cdot \Delta T \quad (28)$$

Dabei ist

Q_{th} die zugeführte Wärmemenge in J

m die Masse des Prüflings in g

c_v die Wärmekapazität

und ΔT die Temperaturveränderung in K.

Nach ΔT umgestellt und eingesetzt, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Delta T = \frac{Q}{m \cdot c_v} = \frac{1912,33 \text{ J} \cdot \text{K}}{9183,69 \text{ J}} = 0,2 \text{ K} \quad (29)$$

Mittels Gleichung (30) kann bei Kenntnis über die geflossene Ladung die Menge an produziertem Wasser berechnet werden:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{18 \text{ g} \cdot 231,64 \text{ As} \cdot \text{mol}}{4 \cdot 96485,33 \text{ As} \cdot \text{mol}} = 0,011 \text{ g} \quad (30)$$

Weil die Temperaturveränderung und die produzierte Wassermenge mit 0,2 K und 0,011 g relativ gering sind, kann die Annahme, dass der Scheinwiderstand des Stapels primär durch die Konditionierung getrieben ist, zugelassen werden.

Gasflusswiderstand:

Der Gasflusswiderstand R_x folgt physikalischen Gesetzmäßigkeiten analog zum Ohm'schen Gesetz:

$$U = R \cdot I \leftrightarrow R = \frac{U}{I} \quad (31)$$

$$dp = R_x \cdot d\dot{V} \leftrightarrow R_x = \frac{dp}{d\dot{V}} \quad (32)$$

In beiden Fällen ist es eine Kraft, die gegen einen Widerstand zu einem Fluss führt. Der Gasflusswiderstand lässt sich als Quotient eines Druckverlustes und der daraus resultierenden Volumenstromänderung beschreiben. So wie der Ohm'sche Widerstand ist auch der Gasflusswiderstand in einem bestimmten Bereich konstant.

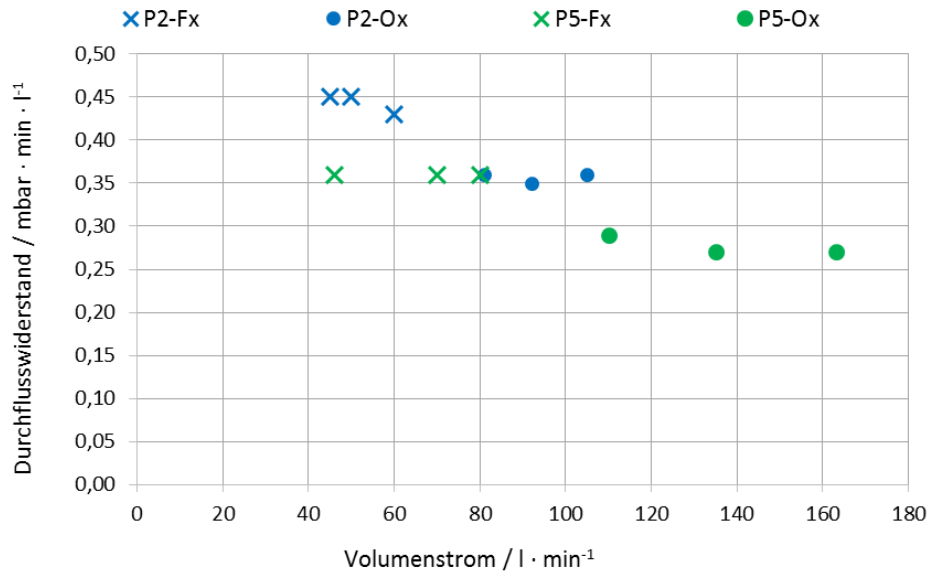


Abb. II.5-2: Auftragung des Durchflusswiderstandes gegen den vorliegenden Volumenstrom.
Der Durchflusswiderstand ist unabhängig vom Volumenstrom aber abhängig vom hydraulischen Durchmesser. Je nasser die Abstellprozedur, desto geringer ist der hydraulische Durchmesser und somit höher der Widerstand.

Abb. II.5-2 zeigt die Auftragung der Gasflusswiderstände der untersuchten Abschaltprozeduren P2 und P5 gegen den entsprechenden Volumenstrom. Zu sehen ist, dass die Widerstände für die Wasserstoff- und Luftstrecke in beiden Fällen konstant bleiben. Eine Variation im Widerstand kann über die Konditionierung des Stapels erreicht werden. Die nassere Konditionierung P2 zeigt einen höheren Widerstand als die trockenere Konditionierung P5. Grund für dieses Verhalten ist, dass der hydraulische Durchmesser der Gaskanäle mit steigender Menge an Eis geringer wird und damit zu einem höheren Widerstand führt.

II.6. Strom-Spannungs-Charakteristik

In diesem Kapitel wird erläutert in welcher Weise die Auftragung der Spannung U gegen den Strom I in dieser Arbeit genutzt wird, um Degradationsvorgänge zu quantifizieren und zu erkennen.

Polarisationskennlinie

Die Polarisationskennlinie beschreibt den Zusammenhang zwischen Zellstrom und Zellspannung unter festgelegten Betriebsbedingungen. Die Aufnahme einer Polarisationskennlinie ist eine gängige Methode, um die Leistungsfähigkeit einer MEA unter gegebenen Betriebsbedingungen zu überprüfen.

Eine Polarisationskennlinie kann strom- (galvanostatisch) oder spannungsgeführt (potentiostatisch) aufgenommen werden. Die Entscheidung welche Führungsart genommen wird, fällt abhängig von der zu gewinnenden Information.

Der galvanostatische Betrieb hat den Vorteil, dass über den festgelegten Strom der Reaktandenverbrauch und die Wasserproduktion gesteuert werden. Beide Vorgänge beeinflussen die Transportwiderstände in der MEA, weshalb die galvanostatische Führung der MEA sinnvoll für Alterungsuntersuchungen und den Vergleich von MEAs verschiedener Fabrikate ist.

Eine potentiostatische Führung ist sinnvoll für die Bestimmung von Kinetikparametern. In der Brennstoffzellentechnik ist es üblich die Katalysatoraktivität bei 0,9 V Zellspannung anzugeben. Eine potentiostatische Führung vereinfacht das Fixieren der Zellspannung.

Eine weitere wichtige Größe bei der Aufnahme von Polarisationskennlinien ist die Haltezeit der Lastpunkte. Neben der teils trägen Einstellung der Betriebsparameter hat auch die Haltezeit, aufgrund von Platinoxidbildung, einen Einfluss auf den Verlauf der Kennlinie. Wie bereits im Kapitel Zyclovoltammetrie beschrieben, bildet sich ab einem Halbzellpotential von 0,4 V eine Platinoxidschicht aus. Die Oxidschicht verringert die Katalysatoraktivität, indem Platinatome belegt werden und der Reaktion somit nicht mehr zur Verfügung stehen. Je länger die Kathode bei einem Platinoxid-bildenden Potential gehalten wird, desto größer wird die Platinoxidschicht und desto geringer die Leistungsfähigkeit der MEA.

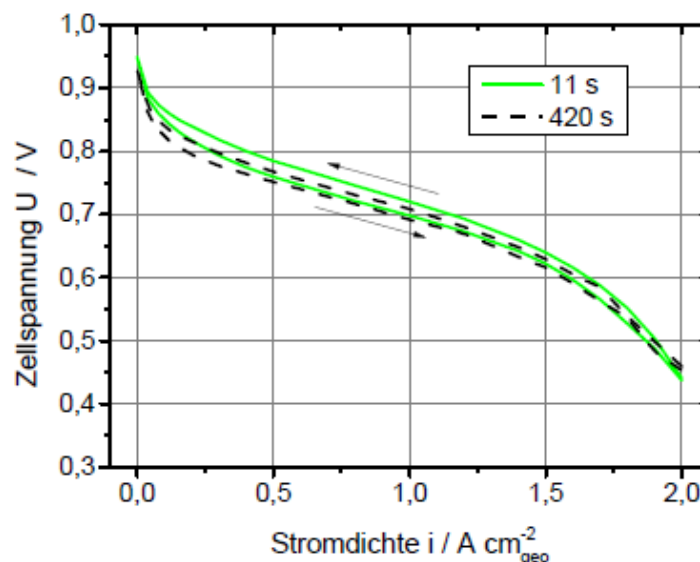


Abb. II.6-1: Beispiel für den Unterschied zwischen Richtungen einer Kennlinie für zwei Haltezeiten der Lastpunkte von 11 s und 420 s [30].

Abb. II.6-1 zeigt den Einfluss der Haltedauer auf den Kurvenverlauf einer Polarisationskennlinie. Die grüne Kennlinie hat eine Haltedauer von 11 s an jedem Strompunkt, wodurch die Verweilzeit in einem Platinoxid-bildenden Potential im Vergleich zur schwarzen Kurve, mit einer Haltezeit von 420 s, verringert wird.

Ebenso wichtig wie die Haltezeit ist die Messrichtung der Kennlinie. Wenn die Dauer der Lastpunkte einer Kennlinie nicht ausreichend lang ist, liegen die Kennlinie von hohen zu geringen Spannungen und die von geringen zu hohen Spannungen nicht deckungsgleich übereinander und verursachen somit eine Hysterese. Begründet wird die Hysterese durch die Platinoxidschicht, die von kleinen Potentialen kommend weniger stark ausgeprägt ist als von hohen Potentialen kommend.

In dieser Arbeit wird Mittelwert beider Kennlinien dargestellt.

Strom-Spannungs-Charakteristik unter Gasverarmung

Neben der Polarisationskennlinie ist der Einsatz einer Strom-Spannungs-Charakteristik zur Analyse einer Froststartstrategie ebenfalls von Nutzen. Abhängig vom Kurvenverlauf der Strom-Spannungscharakteristik kann diese dabei helfen zu unterscheiden, ob ein Betrieb unter Wasserstoff- oder Luftverarmung vorliegt.

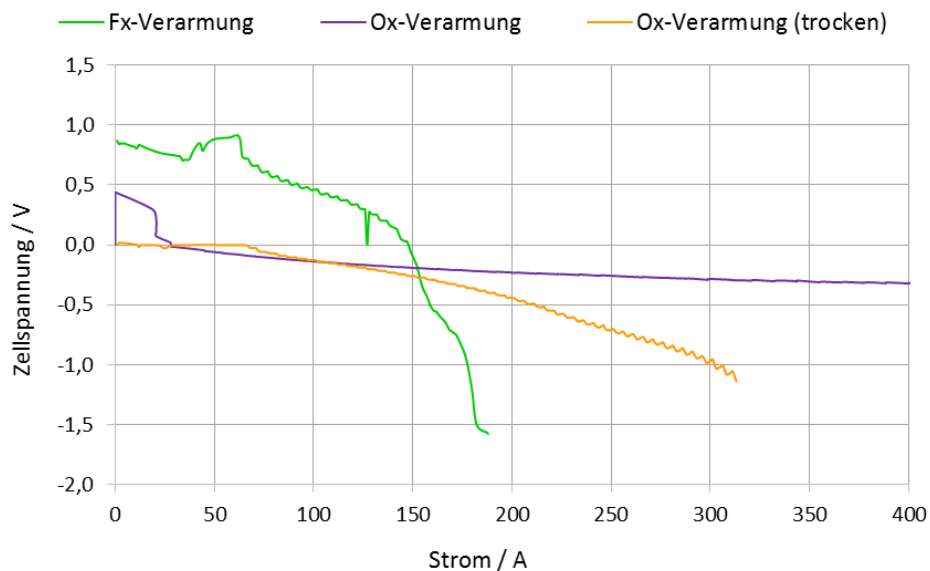


Abb. II.6-2: Beispiele zu Stromspannungscharakteristiken bei verschiedenen Fehleinstellungen.
Wasserstoffverarmung (grün) - Luftverarmung mit trocken konditionierten MEA (orange) - Luftverarmung mit nass konditionierter MEA (lila).

In Abb. II.6-2 sind Zellspannungen einzelner Stapelzellen gegen den entsprechenden Strom aufgetragen. Diese Messungen wurden unter Frostbedingungen generiert. Dabei wurde ein 20-Zeller Kurzstapel aus -15 °C Kerntemperatur gestartet, indem 75 P_{max}-% elektr. Leistung

vom Stapel gefordert wurden. Die grüne Kennlinie stellt den Betrieb unter Bedingungen dar, unter denen Wasserstoff verarmt wird. Initial erreicht die Zellspannung bei kleinen Strömen einen Wert um 1 V. Das zeigt, dass Wasserstoff und Sauerstoff in der Zelle vorhanden sind. Bis zu einem Strom von ca. 150 A fällt die Spannung unauffällig und beginnt bei Strömen über 150 A steil zu fallen. Der danach folgende Kurvenverlauf ist für eine Stofftransportlimitierung charakteristisch. Für einen Strom über 150 A kann ein $\lambda_{H_2} \geq 1$ bei der vorliegenden Blockade nicht ermöglicht werden. Weitere Stromerhöhungen führen nur noch zu tieferen Spannungen. Die violette Kennlinie zeigt den typischen Verlauf einer elektrochemischen Wasserstoffpumpe. Der zurückgebliebene Restsauerstoff ist bereits bei kleinen Strömen aufgebraucht. Beim Erreichen von 0 V pumpt die Zelle nur noch Wasserstoff von der Anode zu Kathode. Die gelbe Kennlinie zeigt ebenfalls den Verlauf einer H₂-Pumpe. Der Kurvenverlauf ist steiler als der Verlauf der roten Kurve, weil diese trockener konditioniert wurde. Der Ohm'sche Widerstand der Membran addiert sich zum kinetischen der H₂-Pumpe. Weil im Zuge des H₂-Pumpens kein Wasser gebildet wird, wird die Zelle intern nicht befeuchtet und somit bleibt der abnehmende Kurvenverlauf bestehen.

III. Experimentelle Methoden

III.1. Stapelversuche

In diesem Abschnitt werden der Messaufbau für die Stapeluntersuchungen, sowie der Stapelaufbau und die Stapelkonditionierung vorgestellt.

III.1.1. Prüfstand

Für diese Arbeit wurde ein Kurzstapelprüfstand der Leistungsklasse 8 kW der Firma Ballard Power Systems Inc. verwendet.

Der Prüfstand besteht aus drei Teilen, dem verfahrenstechnischen Teil, dem elektrischen Teil und der Steuerung. Zusätzlich wurde der Prüfstand um eine Klimakammer der Firma Weiss Umwelttechnik GmbH erweitert, um Frostuntersuchungen zu ermöglichen. Die Besonderheit an diesem Prüfstand ist, dass der Prüfstand in Zusammenarbeit mit dem Verfasser dieser Arbeit aufgebaut wurde.



Abb. III.1-1: Photographische Aufnahme der elektrischen Einheit und der Steuereinheit.



Abb. III.1-2: Photographische Aufnahme der Klimakammer inkl. abgedecktem Prüfling.

Abb. III.1-3 zeigt das Fließbild des Prüfstandes. Dort ist die Wasserstoffstrecke in grün, die Luftstrecke in blau und die Kühlmittelstrecke in lila dargestellt.

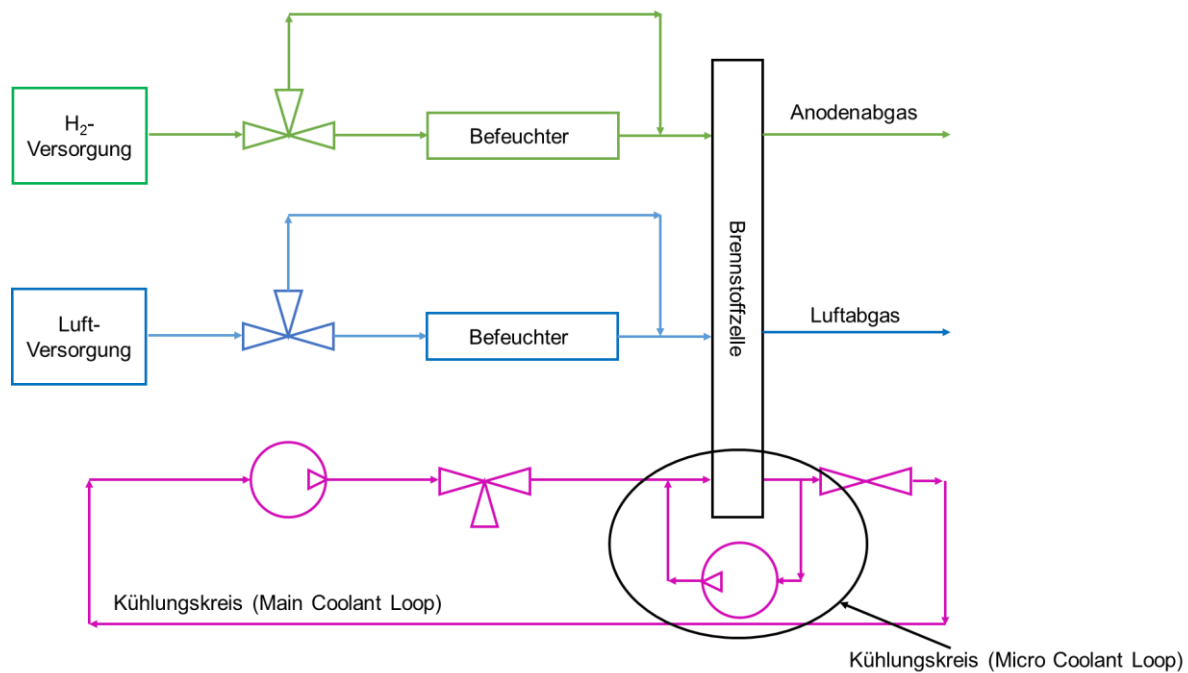


Abb. III.1-3: Schematische Darstellung des Fließbilds des eingesetzten Prüfstandes.
Die Wasserstoffstrecken sind in grün, die Luftstrecken in blau und die Kühlmittelstrecken in lila hervorgehoben. Der Kühlkreislauf trennt sich in einen Micro Coolant Loop und Main Coolant Loop.

Der Prüfstand stellt dem Prüfling alle benötigten Medien bereits konditioniert zur Verfügung. D.h. die Gase, Wasserstoff und Luft, werden im verfahrenstechnischen Teil den Betriebsbedingungen entsprechend befeuchtet, erwärmt und bei dem benötigten Druck sowie in benötigter Menge dem Stapel zugeführt. Das Kühlmittel wird mit passender Temperatur und benötigtem Volumenstrom zum Stapel geführt. Zusätzlich besitzt der Prüfstand zwei Kühlkreisläufe – den Main Coolant Loop und den Micro Coolant Loop. Der Micro Coolant Loop wird bei Froststartuntersuchungen eingesetzt, weil damit die thermische Masse des Prüfaufbaus verringert werden kann. Für den Normalbetrieb bei 70 °C wird der Main Coolant Loop verwendet, weil mit diesem Kreislauf eine bessere Temperaturregelung realisiert werden kann.

III.1.2. Stapelaufbau

In diesem Kapitel sollen der Stapelaufbau und die Stapelinbetriebnahme erläutert werden.

Stapel Hardware:

Für den Stapelaufbau wurde eine sogenannte Bladder Hardware der Firma Ballard Power Systems Inc. verwendet. Dazu wurden 20 Einzelzellen, bestehend aus Bipolarplatte und MEA, in die Hardware gelegt. Verpresst wurden die Zellen, indem über ein Ventil Stickstoff mit dem

benötigten Druck in den oberen Teil der Hardware geführt wurde. Für die durchgeführten Versuche wurde der Stapel mit 2,65 bara verpresst.

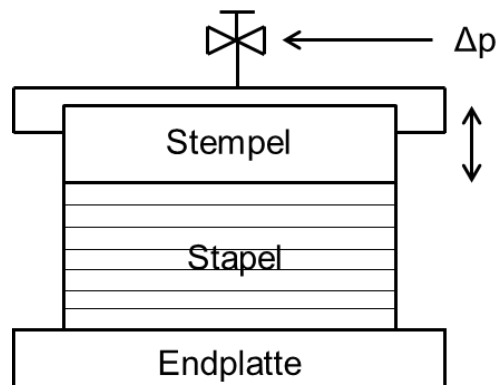


Abb. III.1-4: Schematische Darstellung des Stapelaufbaus.
Die einzelnen Zellen werden zwischen Stempel und Endplatte gepresst. Die Verpresskraft wird über einen Druck eingestellt.

Einbau „leere Zelle“:

Während der Entwicklung des Froststartprotokolls sind viele Froststarts wegen einer Wasserstoffunterversorgung abgebrochen. Der Grund für die Abbrüche war eine Eisblockade im Anodenflussfeld in Zelle 1. Zelle 1 ist die Zelle, die im direkten Kontakt zur Stapel Hardware steht. Der oben aufliegende Stempel bringt eine zusätzliche thermische Masse mit sich, die dazu führt, dass Zelle 1 kälter als die Bulkzellen ist. Damit ist diese Zelle nasser als die Bulkzellen und somit für Eisblockaden anfälliger. Durch den Einsatz einer leeren Zelle hat sich das Kondenswasser nicht in Zelle 1, sondern in der leeren Zelle angesammelt, weshalb die Froststarts ab dieser Maßnahme nicht mehr wegen einer Wasserstoffunterversorgung in Zelle 1 abgebrochen wurden.

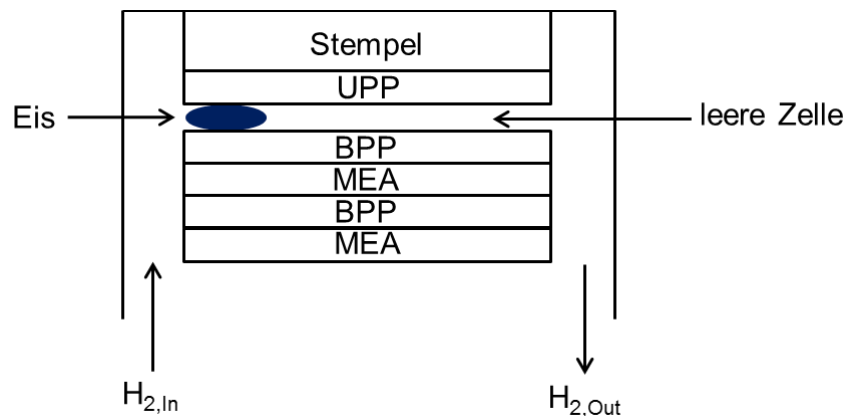


Abb. III.1-5: Schematische Darstellung der „leeren Zelle“.
Indem Kondenswasser in der leeren Zelle gespeichert wird, kann die erste Zelle nicht blockieren.

MEA-Materialien:

Als Material für die MEA wurde eine projektbezogene MEA der Firma Ballard Power Systems Inc. eingesetzt. Die MEA hat eine aktive Fläche von etwa 400 cm². Aus Gründen der Geheimhaltung können Fläche, Katalysatorzusammensetzung, Membranmaterial und GDL nicht genauer benannt werden. Die Kenntnis über die genauen Materialien ist aber auch nicht von besonderer Bedeutung für die Arbeit.

Gase und Flüssigkeiten:

Als Gase wurden kommerziell erhältlicher Wasserstoff 5.0 und Stickstoff 5.0 sowie Druckluft aus der Umgebung verwendet. Durch den Einsatz von Filtern in der Peripherie wurden Verunreinigungen durch Öle verhindert.

Für die Gasbefeuchtung wurde deionisiertes Wasser aus der Peripherie entnommen.

III.1.3. Beginn of Life ex-situ Charakterisierung des Stapels

Zu Beginn jeder Studie wird ein Prüfling einer so genannten „Beginn of Life“ (BoL) Analyse unterzogen. In diesem Fall wird jede Zelle vor Verbau mittels der IR-Analyse auf Löcher in der Membran untersucht, um unterscheiden zu können, ob gesehene Löcher durch den Versuch selbst aufgetreten sind oder bereits vorhanden waren. Für die Untersuchungen wurde eine VarioCAM® High Definition der Firma InfraTec GmbH verwendet.

Wärmebilduntersuchung:

Bei der Wärmebilduntersuchung wird eine MEA auf einem Flussfeld befestigt und auf der Seite Flussfeld/MEA mit einer verdünnten Wasserstoffkonzentration ($c[\text{H}_2] \leq 4 \text{ Vol\%}$) beaufschlagt. Sollten Löcher vorliegen, tritt das wasserstoffhaltige Gas auf die andere Seite und reagiert dort exotherm mit der dort vorliegenden Luft. Die exotherme Reaktion kann mit einer Wärmebildkamera detektiert werden.

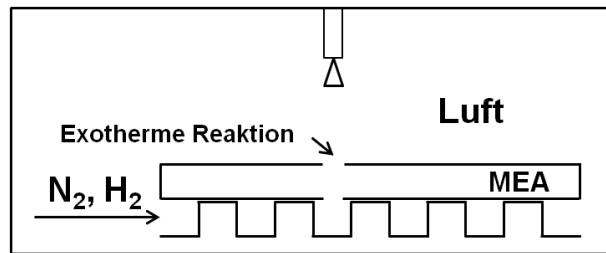


Abb. III.1-6: Schematische Darstellung der Leckageprüfung mit Wärmebildkamera. Hat die MEA ein Loch, tritt Wasserstoff durch die MEA und reagiert mit der Luft exotherm. Mittels der Wärmebildkamera kann die Reaktion gesehen werden und damit das Loch lokalisiert werden.

Kurzschlusswiderstandsmessung:

Eine weitere Analysetechnik ist die Messung des Kurzschlusswiderstandes. Ziel dieser Untersuchung ist das Feststellen von Kurzschlüssen durch einen fehlerhaften Aufbau (Kontakt von zwei Bipolarplatten) oder das Kontaktieren beider Elektroden durch eine GDL-Faser. Dabei gilt der Fokus insbesondere dem letzteren Beispiel.

Durchgeführt wird die Messung, indem dem Stapel pro Zelle 0,1 V aufgeprägt werden. Der Stapel wurde bis dahin noch nicht betrieben. Zeigt jede Zelle einen Kurzschlusswiderstand $R_{Short} > 5 \text{ Ohm}$, so ist der Stapel laut einer VW-internen Spezifikation einsatzfähig.

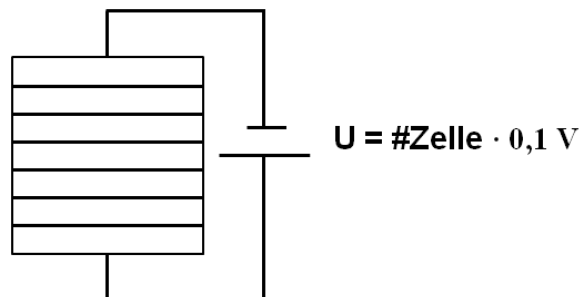


Abb. III.1-7: Schematischer Aufbau der Kurzschlussmessung. Mit einem Netzteil wird eine Spannung aufgeprägt. Zeigt jede Zelle im Stapel einen Widerstand $R_{Short} > 5 \text{ Ohm}$, ist der Stapel einsatzfähig.

III.1.4. Beginn of Life in-situ-Charakterisierung des Stapels

Beginn of Life-Konditionierung:

Für die folgenden Alterungsuntersuchungen muss der Brennstoffzellenstapel vor Beginn der Versuche in einen bekannten Zustand versetzt werden. Dafür wird der Stapel eingefahren und mit den bereits beschriebenen Techniken analysiert. Wichtige Schritte, die während des Einfahrens durchgeführt werden, ist der Betrieb bei Volllast, der Betrieb unter Luftverarmung und das Konditionieren bei einem Vergleichspunkt von 300 A. Der 300 A-Punkt wird als

Referenzpunkt für die Alterungsuntersuchung genutzt und wird bei jedem Froststartzyklus angefahren.

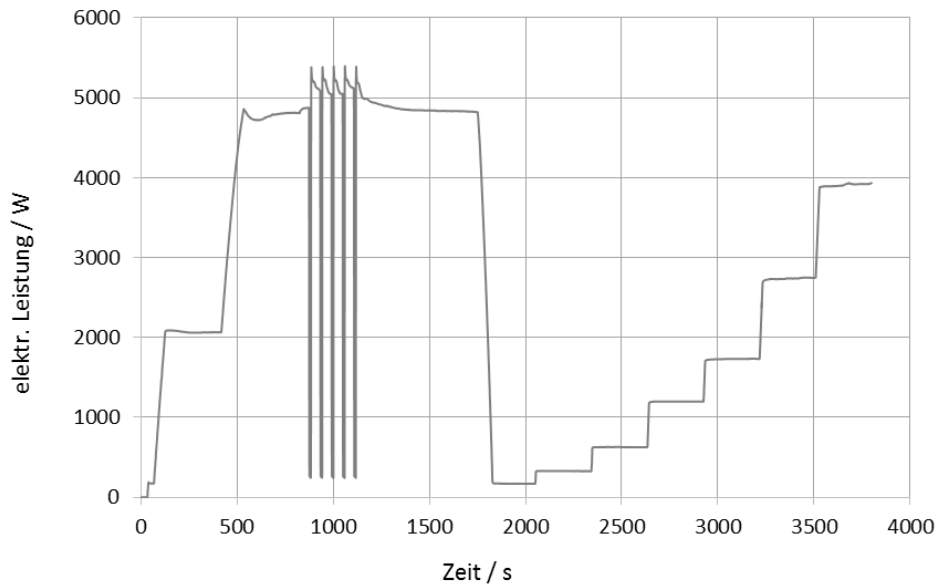


Abb. III.1-8: Darstellung des Lastprofils während der Konditionierung

Betrieb bei Volllast:

Der Betrieb bei Volllast entspricht einem Strompunkt von 430 A und hat einen befeuchtenden und einen reinigenden Effekt. Durch die Produktion von Wasser wird die MEA befeuchtet, wodurch der Protonentransport durch die Membran verbessert und somit der Ohm'sche Widerstand der Membran sinkt. Zusätzlich werden nach der MEA-Produktion zurückgebliebene Verunreinigungen ausgewaschen. Verunreinigungen können beispielsweise Lösemittelreste, Mono- und Oligomere von verwendeten Polymeren sein.

In Abb. III.1-9 ist zu erkennen, dass bei konstantem Strom die elektrische Leistung des Stapels mit der Betriebsdauer zunimmt.

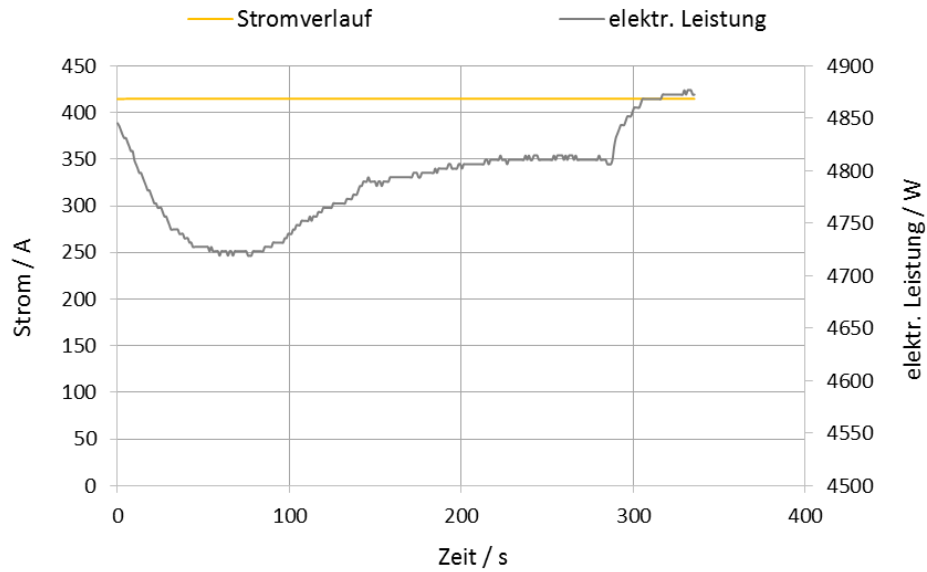


Abb. III.1-9: Darstellung des Last- und Stromprofils während der Konditionierung.
Die Konditionierung führt zum Effekt, dass die elektrische Leistung bei gleichbleibendem Strom steigt.

Betrieb unter Luftverarmung:

Eine weitere wichtige Prozedur, mit der die Stapelleistung verbessert wird, ist der Betrieb unter Luftverarmung. Durch diese Betriebsweise werden auf der Kathode lokal Halbzellspannung zwischen 0 V und 0,3 V eingestellt. Diese Halbzellspannungen sind für die Kathode im normalen Betrieb ungewöhnlich und führen dazu, dass Kontaminanten reduziert werden. Beispielsweise wird auf diese Weise Platinoxid reduziert. Abb. III.1-10 zeigt fünf Luftverarmungssprünge. Nach jedem Mal steigt die elektrische Leistung bei konstantem Strom an.

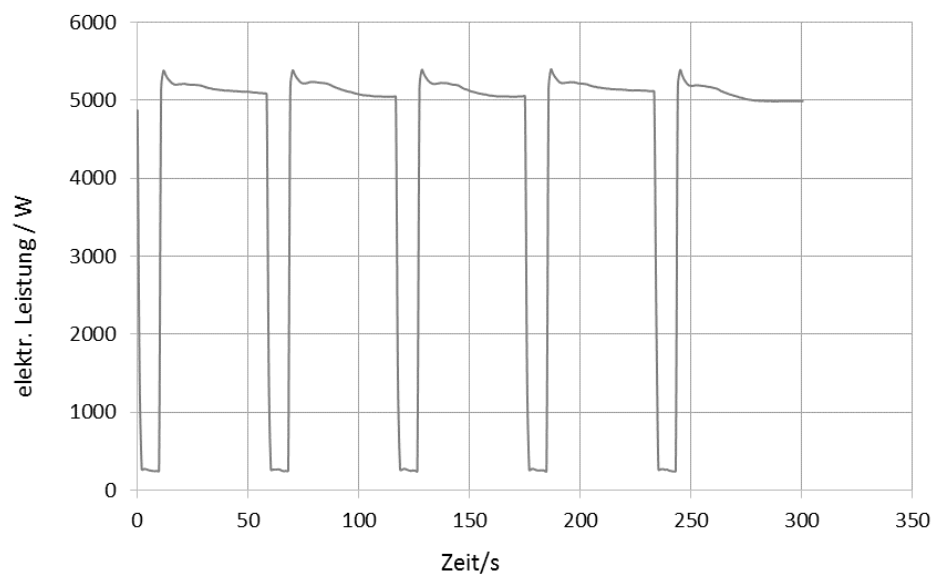


Abb. III.1-10: Profil der Last und der mittleren Spannung während Luftverarmungszyklen.
Beide Profile steigen während der Prozedur.

Der 300 A-Haltepunkt dient nicht der Stapel- bzw. der MEA-Konditionierung sondern als Vergleichspunkt über alle Zyklen. Dieser Punkt wird bei jedem Froststartzyklus angefahren. An diesem Punkt dominieren Ohm'sche bzw. Pseudo-Ohm'sche Verluste. Pseudo-Ohm'sche Effekte treten bei der Kontamination der Anode auf. Froststartprozeduren wurden gezielt so gewählt, dass keine Anodendegradation auftritt, sodass Spannungseinbußen vorwiegend auf die Kathodendegradation zurückgeführt werden können. Wäre die Stapelspannung aufgrund von Kontaminanten auf der Anodenseite verringert, ohne den Pseudo-Ohm'schen Widerstand im Blick zu haben, wären alle Spannungseinbußen der Kathodendegradation zugeschrieben. Dabei hätte es sich um eine Fehlinterpretation gehalten.

Der 300 A-Punkt wird für 7 min gehalten und der Mittelwert der letzten 2 min wird zum Vergleich über alle Zyklen herangezogen.

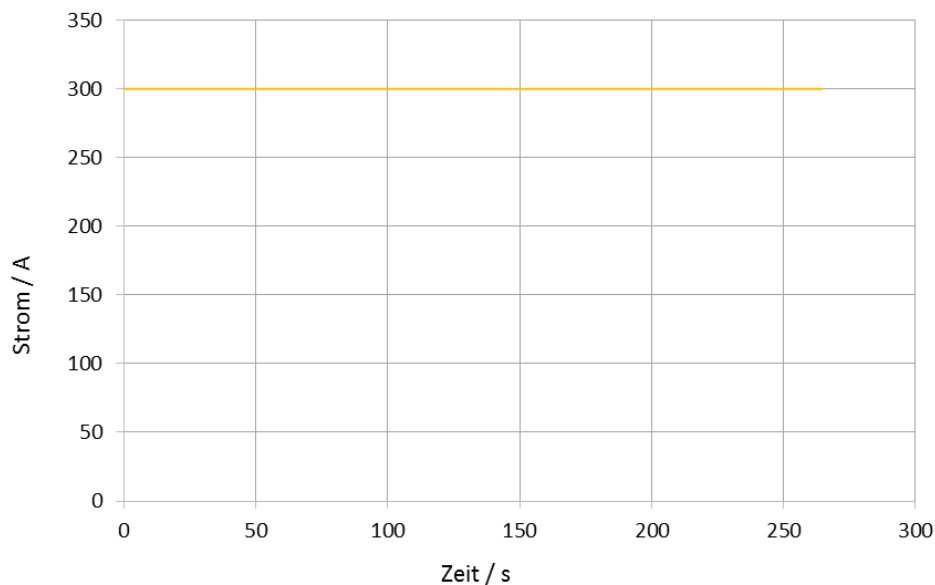


Abb. III.1-11: Stromprofil vom 300 A Referenzpunkt.

III.2. Einzelzellversuche

Im Folgenden werden die Geräte und Materialien aufgezählt, die im Zuge der Einzelzellstudien eingesetzt wurden. Darüber hinaus wird erläutert, welche Vorbereitungen für die Studien getroffen wurden.

III.2.1. Geräte und Materialien

MEA:

Für die Einzelzellstudien wurden kommerziell erhältliche 50 cm² Membrane Electrode Assemblies (MEAs) verwendet. Diese MEAs besitzen eine Membrandicke von 20 µm und eine

gesamte Platinkatalysatorbeladung von $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}_{\text{MEA}}^{-2}$ (Kathodenbeladung: $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}_{\text{MEA}}^{-2}$; Anodenbeladung $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}_{\text{MEA}}^{-2}$) und einer elektrochemisch aktiven Fläche von $53 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \pm 2 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Als Katalysatorträger wurde Kohlenstoff eingesetzt. Weiterhin wurde für beide Elektroden als Gasdiffusionslage (GDL) eine Sigracet SGL GDL 25BC eingesetzt. Durch Verpressung der Zelle hat sich die GDL-Dicke um ca. 20 % verringert.

Gase und Flüssigkeiten:

Als Gase wurden kommerziell erhältlicher Wasserstoff 5.0 und Stickstoff 5.0 sowie Druckluft aus der Umgebung verwendet. Durch den Einsatz von Filtern in der Peripherie wurden Verunreinigungen durch Öle verhindert.

Für die Gasbefeuchtung wurde deionisiertes Wasser aus der Peripherie entnommen.

Geräte:

Betrieben wurden die Zellen auf einem *FuelCon Evaluator C* Einzelzellprüfstand.

Für die Zyklovoltammetriemessungen wurde eine Kombination aus *Zahner IM6* Potentiostat und einem *PP240 Booster* eingesetzt.

Temperiert wurden die Zellen während der Untersuchungen mit einem *Lauda ECO RE 630 S* Kryostaten.

III.2.2. BoL-Konditionierung

Wie bei der BoL-Konditionierung des Stapels sind auch bei der BoL-Konditionierung der Einzelzelle die Befeuchtung der Membran und das Reinigen der Elektroden die wichtigen Mittel zur Einstellung des optimalen initialen Zustandes der MEA. Anders als bei der Stapel-MEA befinden sich die Einzelzell-MEAs in einem prototypenähnlichen Zustand. Deshalb wird bei der MEA-Konditionierung neben der Kathode auch die Anode eingefahren. Zuerst erfolgt das „normale“ Einfahren. Dabei wird die Anode mit Wasserstoff und die Kathode mit Luft versorgt (vgl. Abb. III.2-1). Während dieser Prozedur werden ebenfalls Luftverarmungszyklen auf der Kathode gefahren.

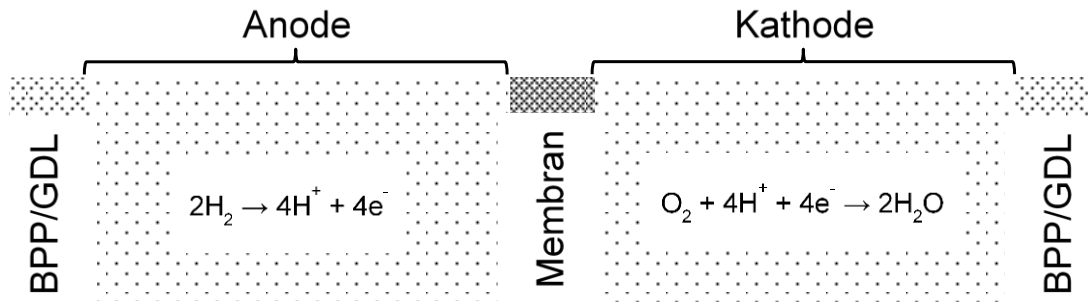


Abb. III.2-1: Schematische Darstellung einer Standardreaktion in einer Brennstoffzelle.

In einem weiteren Schritt werden die Gaszuführungen für Anode und Kathode miteinander vertauscht. D.h. die bauliche Anode wird mit Luft und die bauliche Kathode mit Wasserstoff betrieben (vgl. Abb. III.2-2).

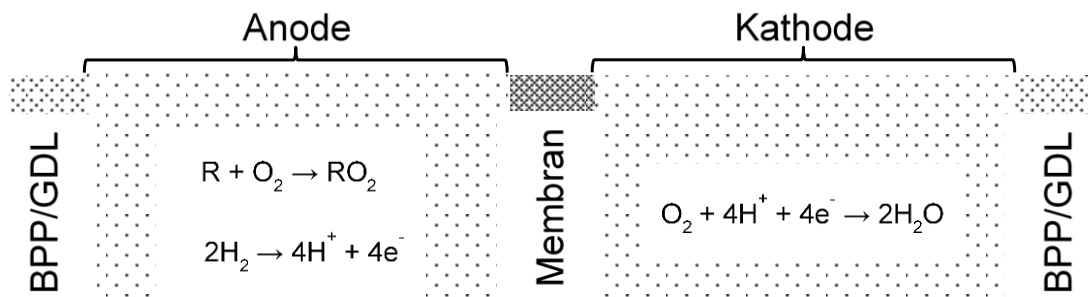


Abb. III.2-2: Schematische Darstellung der Anodenreinigung durch Einstellung eines Luft/Luft-Zustands

Für die Kathode hat diese Betriebsweise den Vorteil, dass der Zustand, der während der Luftverarmungszyklen herrscht, länger anhält und somit die Kontaminanten, die im Halbzellspannungsbereich zw. ca. 0 V und ca. 0,3 V instabil sind, möglicherweise gründlicher entfernt werden. Auf Seite der Anode werden mit dieser Betriebsweise Kontaminanten entfernt, die im Halbzellspannungsbereich zw. 0,5 V und OCV instabil sind.

Im Zuge dieser Arbeit wurde hauptsächlich eine Regeneration der Anode beobachtet. Abb. III.2-3 zeigt den Einfluss durch Kontaminanten auf der Anode auf die Performance in Form eines U/I-Kennlinienvergleichs.

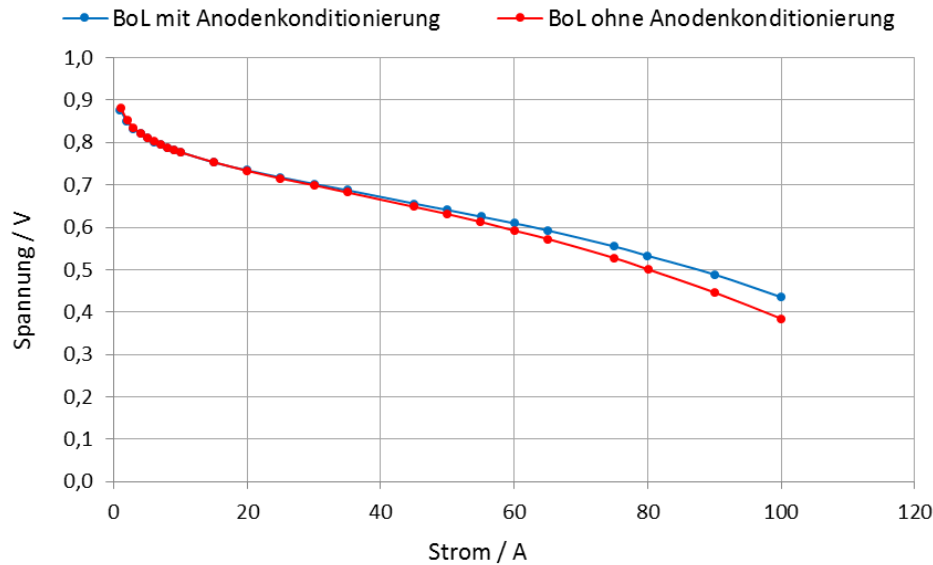


Abb. III.2-3: Darstellung des positiven Effekts eines Luft/Luft-Zustands durch zwei U/I-Kennlinien.
(MEA: Pt/C, ECSA $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $L_{Kathode} = 0,5 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$, $L_{Anode} = 0,1 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$) $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $r.H. = 100 \%$, $p = 2 \text{ bar}$

Hier ist ein pseudo-Ohm'scher Effekt zu erkennen, der auf eine Kontamination der Anode schließen lässt.

III.2.3. Präparation Degradationsuntersuchung

Die Eiskapazität ist ein Maß für die Wassermenge, die in der Kathodenelektrode und der Membran eingelagert werden kann. Durch zyklisches Ein- und Auslagern von Wasser wird die Degradation der Kathodenelektrode provoziert. Die Auswirkungen der Kathodendegradation beeinflussen die kinetischen und massentransportdominierten Widerstände.

In dieser Arbeit wurde auf der Ebene von 50 cm^2 Einzelzellen die Degradation durch Gefrier- und Auftauzyklen (engl. *Freeze/Thaw* (F/T)) und isothermalen konstanten Spannungszyklen (engl. *Isothermal constant voltage* (ICV)) bei verschiedenen Restwassergehalten untersucht. Der Spannungsverlust durch F/T-Zyklen resultiert aus der Degradation durch den Restwassergehalt, der nicht durch die Zelltrocknung entfernt werden konnte. Der Spannungsverlust durch ICV-Zyklen resultiert aus der Degradation durch das im Betrieb generierte Wasser. Vor und nach jeder Studie wurden Polarisationskennlinien aufgenommen, um den in Summe erfolgten Spannungsverlust bestimmen zu können. Insgesamt wurden für jede F/T- und ICV-Studie je 50 Zyklen gefahren. Darüber hinaus wurde der zu erwartende kinetisch bedingte Spannungsverlust mittels der Tafel-Gleichung aus dem ECSA-Verlust prognostiziert. Wenn der gemessene Spannungsverlust mit dem prognostizierten übereinstimmt, kann von einer Degradation gesprochen werden, die allein durch Platinverlust

auftritt. Weicht der gemessene Verlust vom prognostizierten ab, liegen weitere Degradationsmechanismen vor. Die Spannungsverluste qualitativ und quantitativ zu beschreiben, ist Aufgabe dieses Kapitels.

Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Feuchtezustände durch unterschiedlich langes Trocknen eingestellt. Diese Feuchtezustände werden in Folge als nass, mittel und trocken bezeichnet. Zur Einstellung des nassen Zustandes wurde nicht getrocknet, für die Einstellung des mittleren Feuchtezustandes wurde 5 min lang getrocknet und für den trockenen Zustand 10 min lang. In allen drei Fällen erfolgte die Konditionierung identisch. Bei einer Medieneintrittstemperatur aller drei Medien, Wasserstoff, Luft und Kühlmittel (Kühlmittel: 50/50 Gemisch aus Glycol und Wasser), von 70 °C wurde ein Strom von 100 A ($2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) gezogen. Zusätzlich wurden die Gase mit Taupunkten von 70 °C befeuchtet und bei einem Anodenvolumenstrom von 0,5 l/min und auf der Kathodenseite mit einem Volumenstrom von 1,5 l/min, bei einem Gasdruck von 2,0 bara, in die Zelle geführt. Die Konditionierung erfolgte 60 min lang. Nach Abschluss der Konditionierung wurde die Zelle mit trockenen Gasen (Taupunkt: -32 °C für H₂ und Luft) getrocknet. Nach dem Abschluss des Spülvorgangs wurde die Zelle eingefroren. Sobald eine Kühlmitteltemperatur von 5 °C erreicht wurde, wurde ein weiteres Mal gespült. Dabei wurde kein Strom gezogen, die Gase waren unbefeuchtet und wurden bei einem Anodenvolumenstrom von 0,5 l/min und einem Kathodenvolumenstrom von 0,7 l/min sowie einem Gasdruck von 2,0 bara in die Zelle zugeführt. Der zweite Spülvorgang wurde vor dem Hintergrund durchgeführt, dass ohne diesen Schritt Wasser im Flussfeld auskondensiert, dort friert und die Kanäle blockiert, wodurch der Versuch nicht starten kann, weil die Zelle bei vollständiger Blockade nicht in der Lage ist, elektrische Leistung zu produzieren. Um den Wassergehalt in der MEA durch diesen Schritt nicht zu verfälschen, wurde die Starttemperatur mit 5 °C gewählt und die Gase wurden nicht beheizt. Auf Basis dieser Parameter kann die maximal mögliche Wassermenge von 0,1 mg berechnet werden, die während der Abkühlung von 5 °C auf -15 °C über die Dampfphase ausgetragen werden kann. Sobald die Zieltemperatur von $-15 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$ erreicht ist, startet der Betrieb unter Last. Dabei werden die Gase wie in der Konditionierungsphase zugeführt (Anode: 0,5 l/min, 2,0 bara; Kathode: 1,5 l/min, 2,0 bara) und es wird eine konstante Spannung von 600 mV eingestellt. Aus dem geflossenen Strom wird die Eiskapazität ermittelt. Nach Abschluss des ICVs wird die Zelle aufgeheizt und der Versuch beginnt wieder von neuem. Im 24 h-Rhythmus wird ein Zyklovoltammogramm aufgenommen (ausgenommen ist der Wochenendbetrieb), um die Alterung einer MEA im Laufe einer Studie zu untersuchen.

Für die Durchführung der F/T-Zyklen wurde der in Abb. III.2-4 dargestellte Versuchsablauf ohne den Schritt „Betrieb unter Last“ wiederholt.

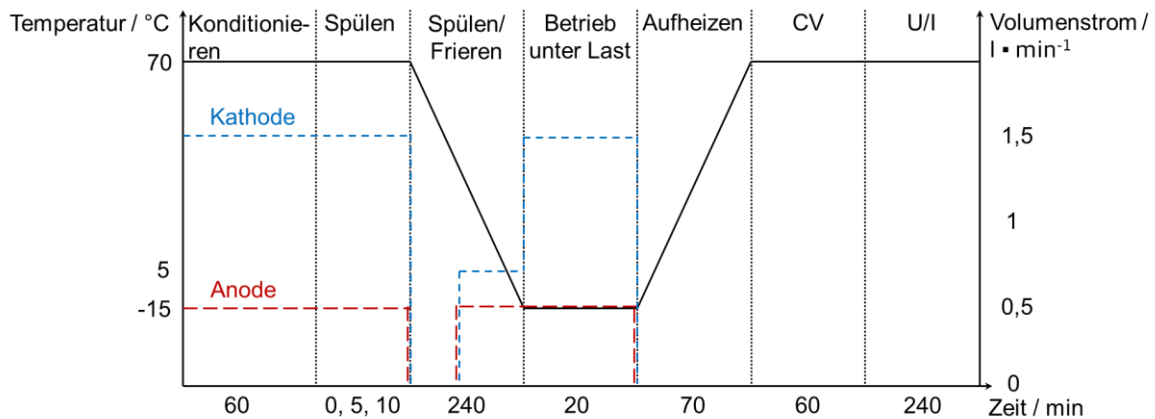


Abb. III.2-4: Schematische Darstellung des ICV-Ablaufs.
Anoden Volumenstrom (rot), Kathodenvolumenstrom (blau), Zelltemperatur (schwarz).

III.3. Diskussion der Reproduzierbarkeit der Eiskapazitätsmessungen

Nachfolgende Abbildungen (Abb. III.3-1, Abb. III.3-2, Abb. III.3-3) zeigen die gemessenen Eiskapazitäten der drei verschiedenen Studien. Zu erkennen ist, dass mit steigender Trockendauer die Reproduzierbarkeit sich verbessert und der Wert für die Eiskapazität steigt. Weiterhin fällt auf, dass die Messungen mit einer Trockendauer $t_{trocknen} > 0$ min innerhalb der ersten drei bis fünf Messungen eine starke Abnahme in der Eiskapazität haben. Ebenfalls auffällig ist bei diesen Messungen ein periodisches Muster in den Eiskapazitäten.

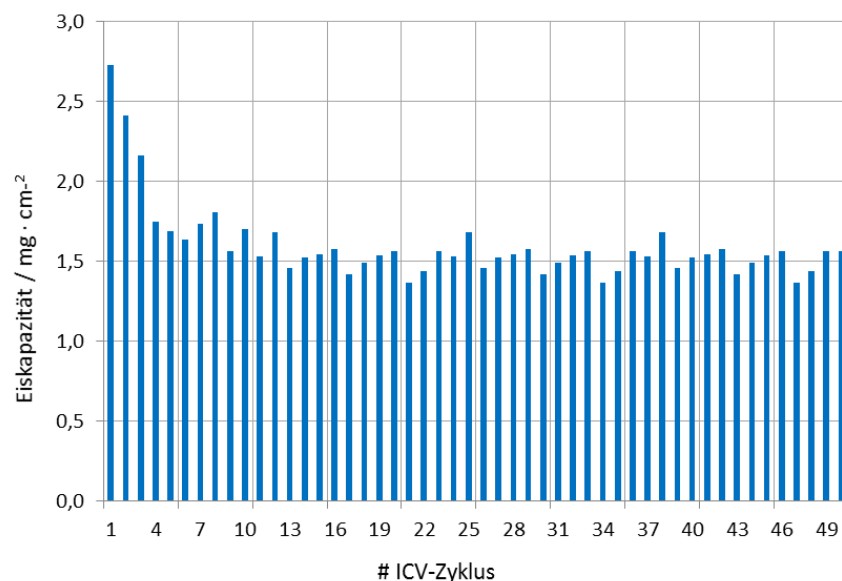


Abb. III.3-1: Darstellung der Eiskapazität der trockenen Prozedur

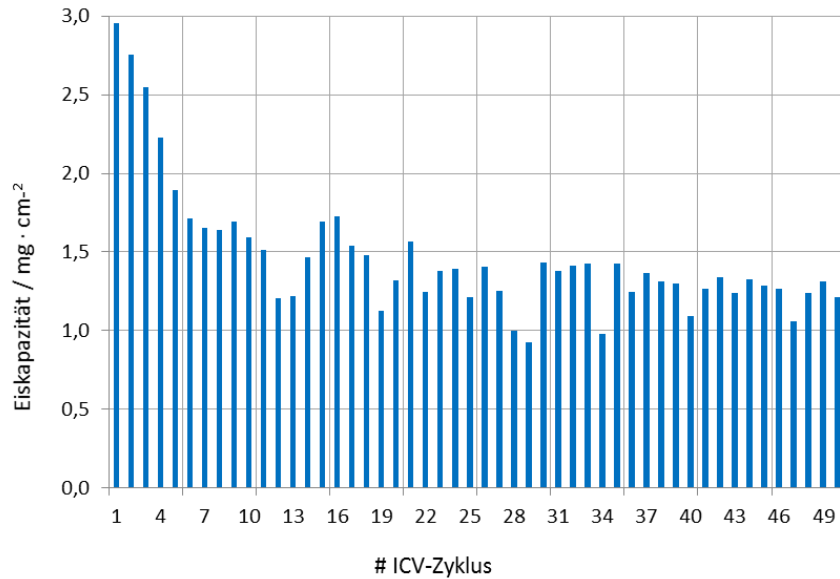


Abb. III.3-2: Darstellung der Eiskapazität der mittleren Prozedur

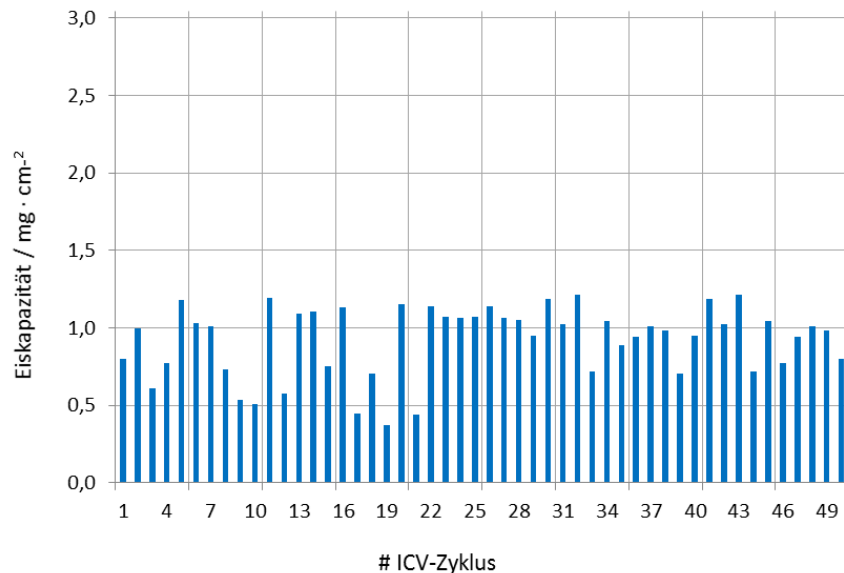


Abb. III.3-3: Darstellung der Eiskapazität der nassen Prozedur

Die Zunahme der Eiskapazität mit steigender Trockenzeit ist ein zu erwartendes Resultat, denn je länger die MEA mit trockenen Gasen gespült wird, desto mehr Wasser kann aus der MEA getragen werden. Die besser werdende Reproduzierbarkeit der Messungen, mit steigender Trockendauer, wird mit einer homogenen Feuchteverteilung begründet.

Wegen der Ergebnisse aus Abb. III.3-3 kann diese Annahme gut vertreten werden. Bei dieser Studie wurde nach der Konditionierung nicht getrocknet und die Eiskapazitätsmessungen zeigen im Vergleich die schlechteste Reproduzierbarkeit.

Die Abnahme der Eiskapazität innerhalb der ersten drei bis fünf Messungen ist auf eine Sättigung zurückzuführen. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde die Hypothese aufgestellt,

dass besonders feine Poren im Zuge der ICV-Prozedur mit Wasser gefüllt werden und die verwendete Betriebsweise - inkl. der Konditionierung und Trocknung - keinen hinreichend hohen Trocknungseffekt hatte, um diese Poren zu trocknen.

Die Ursache für den periodischen Verlauf in den Eiskapazitätsmessungen konnte nicht geklärt werden. Um möglichst effizient zu arbeiten, wurden die Studien rund um die Uhr durchgeführt. Es besteht die Möglichkeit, dass weitere Dauerläufer während der Messungen periodisch zu- oder abgeschaltet haben und somit durch z.B. Wechselwirkungen über die Infrastruktur zu diesem Bild geführt haben.

Unabhängig davon spielt dieser Verlauf für diese Arbeit keine Rolle. Denn wie bereits zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, wird angenommen, dass die Alterung der MEA reproduzierbar erzwungen werden kann, wenn der Stressor, hier die Eiskapazitätsmessungen, ebenfalls reproduzierbar erfolgt. Aufgrund der vorliegenden Daten wird die Reproduzierbarkeit der Messungen als ausreichend genau hingenommen:

Messung „trockene Prozedur“: $1,69 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \pm 0,32 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (18 % Abweichung vom Mittelwert)

Messung „mittlere Prozedur“: $1,50 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \pm 0,38 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (25 % Abweichung vom Mittelwert)

Messung „nasse Prozedur“: $0,91 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \pm 0,26 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (26 % Abweichung vom Mittelwert)

Zusammenfassend lässt sich zur Eiskapazitätsbestimmung sagen, dass die Erwartungshaltung die erste Prozedur mit einer initialen Trockendauer von 10 min die trockenste, die zweite Prozedur mit einer Trockendauer von 5 min die zweittrockenste und die dritte Prozedur ohne initiale Trocknung die nasseste ist, hat sich nur bedingt bewahrheitet. Denn die Abweichungen der Mittelwerte der ersten und zweiten Messung voneinander, sind geringer als ihre Standardabweichungen. Deshalb lässt auf Basis dieser Datenlage nicht eindeutig sagen, ob das Trocknen der MEA über 5 min hinaus einen Einfluss auf den Wert der Eiskapazität hat. Trotzdem lässt sich festhalten, dass die Standardabweichung sinkt und somit die Reproduzierbarkeit mit steigender Trockendauer verbessert wird. Zur weiteren Diskussion werden hierzu die Degradationsergebnisse im Auswertungskapitel (IV. Ergebnisse und Diskussion der Einzelzell) herangezogen werden.

III.4. Beschreibung der Stapelpräparation

Der Versuchsablauf richtet sich nach dem in Abb. III.4-1 gezeigten Messschema. Abb. III.4-2 zeigt das Leistungsprofil anhand eines Beispiels.

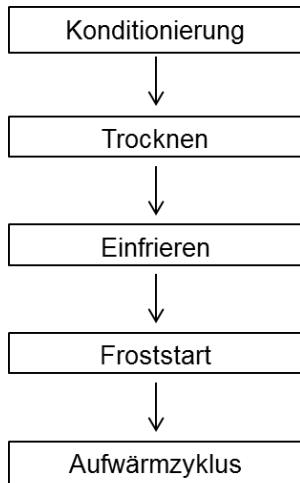


Abb. III.4-1: Schematische Darstellung des Froststart-Versuchsprotokolls

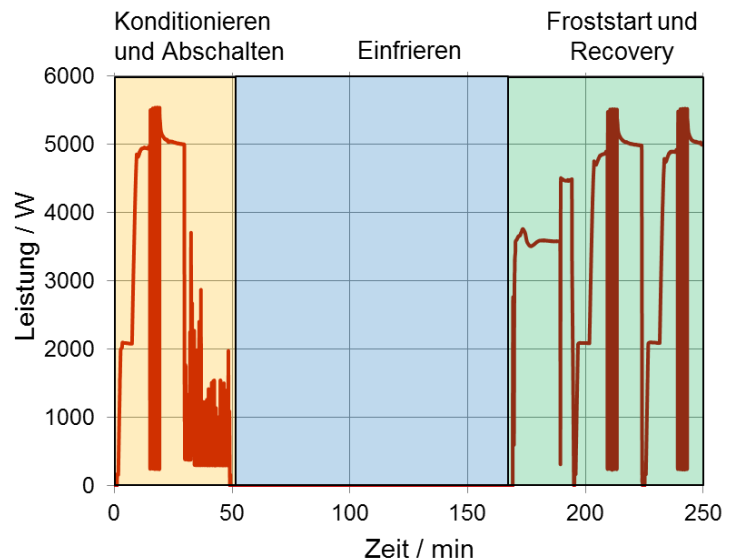


Abb. III.4-2: Leistungsprofil des Froststart-Versuchsprotokolls

Das Messschema besteht aus fünf Versuchsphasen mit verschiedenen Aufgaben. In jeder Phase variiert die Leistungsanfrage an den Prüfling.

Konditionierung:

Zu Beginn des Versuchs wird der Prüfling konditioniert. Die Konditionierung simuliert einen Fahrzyklus mit dem die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verbessert wird, indem die Zelle befeuchtet und der Kathodenkatalysator gereinigt wird. Befeuchtet wird über hochlastige Ströme $I > 400\text{ A}$ und gereinigt wird der Kathodenkatalysator durch fünf aufeinander folgende Luftverarmungszyklen. Zusätzlich beinhaltet die Konditionierung den Referenzpunkt bei 300 A, der über sieben Minuten konstant eingestellt wird und sich deshalb als Vergleichspunkt für eine Alterungsstudie eignet.

Abschalten:

Beim Abschaltvorgang wird die elektrische Last heruntergefahren und im Anschluss abhängig von Abschaltprozedur verschieden getrocknet.

Purge - Anodenseitig wird mit einem Volumenstrom von ca. 90 NI/min bei einem Druck zwischen 0,45 barg und 0,30 barg und kathodenseitig wird mit einem Volumenstrom von ca.

180 NI/min und einem Druck von 0,63 barg getrocknet. Bei allen Trockenprozeduren erfolgt der Purge für 30 s.

Einfrieren:

Der Prüfling wird aktiv auf -15 °C heruntergekühlt, indem er neben dem Aufenthalt in einer Klimakammer mit kaltem Kühlmittel umspült wird. Bis zum Erreichen einer Kühlmiteleintrittstemperatur von 20 °C wird der Prüfling mit dem „Main-Coolant-Loop“ aktiv gekühlt. Ab 20 °C wird der Prüfling mit dem „Micro-Coolant-Loop“ gekühlt. Abhängig von der Abschaltprozedur findet bei Erreichen einer Kühlmiteleintrittstemperatur von 5 °C ein „Wake-Up“ statt.

Wake-Up - Anodenseitig wird mit einem Volumenstrom von ca. 110 NI/min bei einem Druck zwischen 0,45 barg und 0,30 barg und kathodenseitig wird mit einem Volumenstrom von ca. 180 NI/min und einem Druck von 0,63 barg getrocknet. Bei allen Trockenprozeduren erfolgt der Wake-Up für 15 s.

Froststart:

Weil der Prüfstand unzureichend dynamisch ist, wird der Prüfling zu Beginn der Froststartphase für 30 s mit Wasserstoff beaufschlagt, um einen Schaden zu verhindern, der eigentlich vom Messaufbau herrührt. Der Wasserstoffvolumenstrom ist dabei abhängig von der folgenden Lastanfrage. Im Anschluss wird dem Prüfling für 5 s Luft, in dem der Last entsprechenden Volumenstrom, zugeführt. Dann wird die elektrische Last gezogen. Der Prüfling wird während des Froststarts mit Kühlmittel aus dem sogenannten „Micro-Coolant-Loop“ umspült, wobei bei Erreichen einer Kühlmiteleintrittstemperatur von 20 °C, am Stapel, auf den „Main-Coolant-Loop“ umgeschaltet wird. Sobald 20 °C am Kühlmiteleingang erreicht sind, gilt der Froststart als erfolgreich beendet. Der Grund für die Wahl der 20 °C ist, dass der Main Coolant Loop stabil bei 20 °C gehalten werden kann, sodass beim Umschalten vom Micro Coolant Loop auf den Main Coolant Loop keine Temperatursprünge auftreten.

Aufwärmzyklus:

Ziel des Aufwärmzyklus ist das Erwärmen des Prüflings auf eine Betriebstemperatur von 70 °C Kühlmiteleingangstemperatur, damit der Prüfling möglichst reproduzierbar für den folgenden Froststart vorbereitet werden kann.

III.5. Auswahl und Diskussion der Abschaltprozeduren für die Alterungsuntersuchungen

Für den Abschaltprozess sollen drei Abschaltprozeduren unterschiedlicher Restfeuchten ausgewählt werden, ähnlich der Einzelzellversuche, um damit ein möglichst weites Feuchtefeld bei einem stabilen Froststart untersuchen zu können. Als Trocknungsmechanismen werden die grundlegenden „Werkzeuge“, die bei einem Fahrzeug möglich sind, verwendet - der Purge und der Wake-Up Purge (vgl. Abb. III.5-1). Bei einem Purge handelt es sich um einen trockenen Gasstrom, der direkt nach Beenden der Konditionierung, also bei 70 °C Kühlmittleingangstemperatur, den Stapel trocknet. Bei einem Wake-Up Purge wird der Stapel bei 5 °C Kühlmittleingangstemperatur „geweckt“, indem mit einem trockenen Gasstrom nachgetrocknet wird. Beide Trockenmechanismen können jeweils anoden- oder kathoden- und beidseitig durchgeführt werden.

Die Kombination verschiedener Abschalt- und Startprozeduren soll zeigen, unter welchen Bedingungen eine schnelle und stabile Leistungsanfrage, ein schnelles Aufheizen des Stapels und ein geringer Schaden zu erwarten ist, um damit Vorschläge für zukünftige Startstrategien für Fahrzeuge abzuleiten. Für die Auswahl von drei Abschaltprozeduren für die Alterungsuntersuchung werden diese mit einer initialen Leistungsanfrage von 10 P_{\max} -% (ca. 0,6 kW Absolutleistung) und 75 P_{\max} -% (ca. 4,2 kW Absolutleistung) kombiniert.

Aus der Kombination verschiedener Trockenvariationen ergeben sich sieben Möglichkeiten für eine Abschaltprozedur. Diese sind tabellarisch in Abb. III.5-2 dargestellt.

- **Anode Purge (AP):**
 - @ 70 °C
 - 60 nL/min H₂-Fluss für 30 s, 1,8 bar
 - Luft-Fluss = 0
 - Forced Cool Down
- **Cathode Purge (CP):**
 - @ 70 °C
 - H₂-Fluss = 0
 - 100 nL/min Luftfluss für 30 s, 1,55 bar
 - Forced Cool Down
- **Anode Wake-Up (AW):**
 - @ 5°C
 - 60 nL/min H₂-Fluss für 5 s, 1,2 bar
- **Cathode Wake-Up (CW):**
 - @ 5°C
 - 100 nL/min Luft-Fluss für 5 s, 1,2 bar

Prozedur					Ergebnisse	
	AP	AW	CP	CW	10 P_{\max} -%	75 P_{\max} -%
P1	X				3/3	3/3
P2	X	X			3/3	3/3
P3			X		3/3	3/3
P4			X	X	3/3	3/3
P5	X		X		3/3	3/3
P6		X		X	3/3	3/3
P7	X	X	X	X	3/3	3/3

Abb. III.5-1: Durchführung der Abschaltprozeduren

Abb. III.5-2: Auflistung der prototypischen Abschaltprozeduren

Die Prozeduren P1 und P2 wurden beide nur auf der Anodenseite getrocknet. Sie unterscheiden sich in ihrer Umsetzung durch einen Wake-Up, der im Falle von P2 anodenseitig durchgeführt

wurde. P3 und P4 wurden kathodenseitig getrocknet und auch hier liegt der Unterschied in einem späteren kathodenseitigen Wake-Up im Falle von P4. P5 und P7 wurden beidseitig getrocknet. Der Wake-Up erfolgte beidseitig bei der Umsetzung von P7. P6 beinhaltet nur einen beidseitigen Wake-Up und keinen Purge.

Die Voraussetzung für eine Prozedur, um für weitere Alterungsstudien in Betracht gezogen zu werden, ist das erfolgreiche Durchlaufen 3/3 Froststarts, ohne dass der Versuch aufgrund von einer Wasserstoffverarmung in einer oder mehreren Zellen abbricht. Die Versuche wurden bei Leistungsanforderungen von 10 P_{\max} -% und 75 P_{\max} -% durchgeführt. Eine Wasserstoffverarmung wird durch die Umkehrung der Zellspannung detektiert. Bei einer Einzelzellspannung von -1 V schlägt ein Alarm aus und bricht den Versuch ab, um schwerwiegende Elektrodenschäden zu verhindern.

Alle sieben Prozeduren haben die Anforderung 3/3 Froststarts ohne Abschaltung bei Leistungsabfragen von 10 P_{\max} -% und 75 P_{\max} -% aus -15 °C erfüllt. Aus diesem Grund erfolgt die Auswahl von drei charakteristischen Abschaltprozeduren unter den sieben getesteten. Als Kennzahl zur Differenzierung unter den Prozeduren wird der Scheinwiderstand R_{Schein} verwendet. Abb. III.5-3 zeigt die Auftragung des Scheinwiderstandes für alle Abschaltprozeduren inklusive einer Wiederholungsmessung. Mittels der Wiederholungsmessung wurde ein Fehlerbalken gebildet, der ebenfalls in der Abbildung aufgetragen ist. Der Fehlerbalken zeigt die Abweichung vom mittleren Stapelscheinwiderstand.

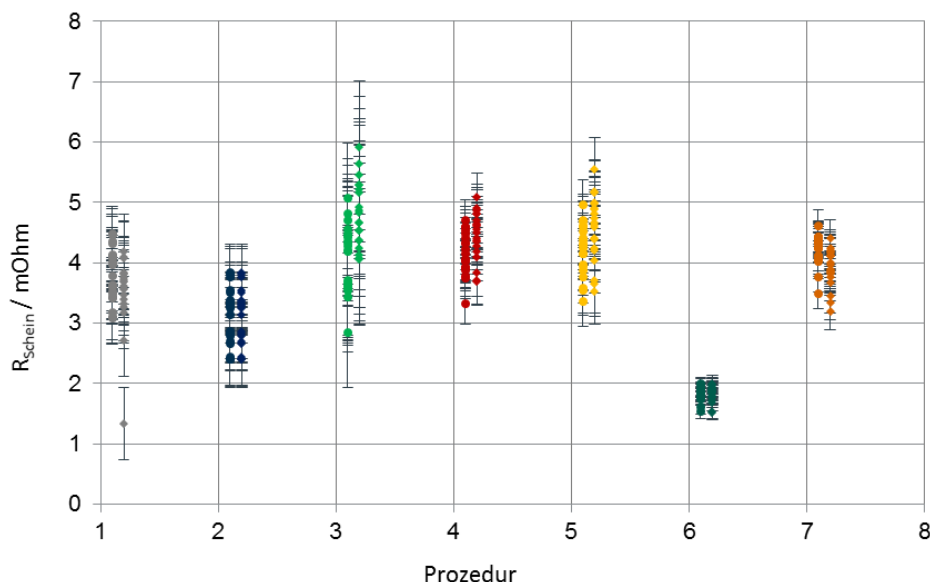


Abb. III.5-3: Darstellung des Scheinwiderstandes für alle Abschaltprozeduren

Zur Darstellung eines möglichst breiten Feuchtefeldes werden die feuchteste, die trockenste und eine mittlere Abschaltprozedur für die folgenden Alterungsstudien ausgewählt.

Als feuchtesten Prozedur wird P6 ($R_{Schein} = 1,83 \text{ mOhm} \pm 0,12 \text{ mOhm}$) definiert. Die Wahl der trockensten Prozedur muss zwischen P3 ($R_{Schein} = 4,31 \text{ mOhm} \pm 1,00 \text{ mOhm}$) und P5 ($R_{Schein} = 4,39 \text{ mOhm} \pm 0,47 \text{ mOhm}$) entschieden werden. Die Entscheidung fällt auf P5, weil P5 eine geringere Standardabweichung unter den Einzelzellen zeigt und weil die Anode in P3 nicht getrocknet wurde. Wenn die Anode nicht getrocknet wird, kann nicht ausgeschlossen werden, dass Restwasser zurückbleibt. Selbst wenn in einzelnen Zellen keine globale Wasserstoffverarmung durch Spannungsumpolung erkennbar wird, kann ein MEA-Schaden nicht ausgeschlossen werden. Denn speziell die lokale Wasserstoffverarmung würde zu Kohlenstoffkorrosion auf der Kathode führen. Die daraus resultierenden Schäden und Leistungseinbußen wären nicht von den Schäden und Leistungseinbußen durch den Froststart, im Sinne von Eisbildung während des Froststarts und Volumenausdehnung von einfrierendem Restwasser, zu trennen.

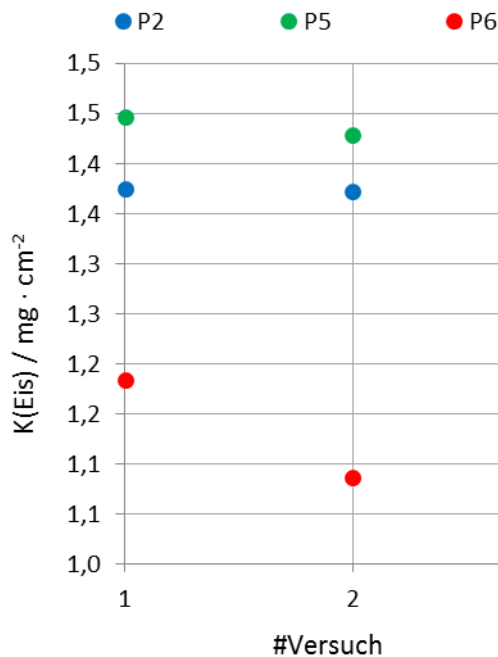


Abb. III.5-4: Darstellung der über alle Zellen gemittelten Eiskapazität aus drei Versuchen

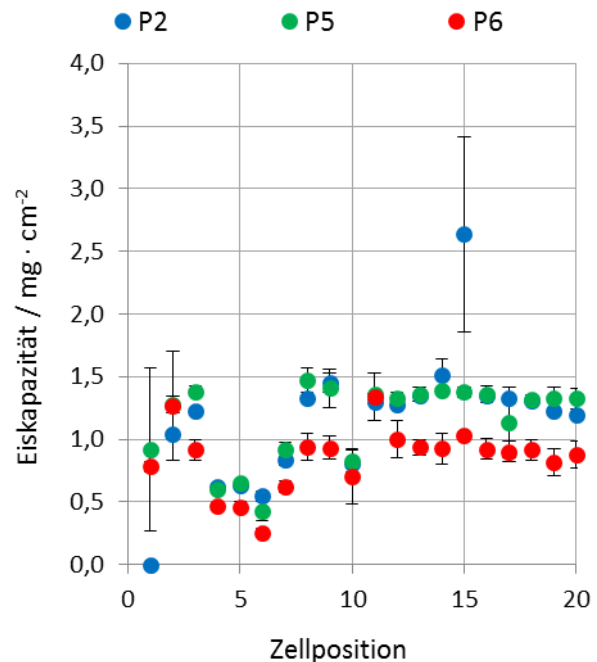


Abb. III.5-5: Eiskapazitätsverteilung über den Stapel

Zur Überprüfung der Annahmen, dass es zwischen den ausgewählten Prozeduren P2, P5 und P6 Unterschiede im Restwassergehalt gibt und zur Verifizierung des Scheinwiderstandes, wurde zu jeder Prozedur die Eiskapazität am selben Kurzstapel mittels der isothermalen konstanten Strom-Technik (engl. *Isothermal Constant Current (ICC)*) gemessen und auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft, indem der Versuch drei Mal durchgeführt wurde (vgl. Abb. III.5-4). Bis auf P6 zeigen die einzelnen Messungen keine besondere Abweichung untereinander – im Falle von P6 steigt die Restwassermenge mit jedem ICC. Begründet wird

das mit der unzureichenden Fähigkeit der Konditionierung die MEA zu trocknen. Das hat zur Folge, dass P2 eine Standardabweichung von 0,85 %, P5 eine von 0,62 % und P6 eine von 6,24 % über alle drei ICC-Versuche zeigt. Trotz der kontinuierlichen Akkumulation von Restwasser wird an der Entscheidung mit P6 fortzufahren festgehalten.

Weiterhin zeigt Abb. III.5-5 den Mittelwert der Einzelzelleiskapazitäten aus den drei Reproduzierbarkeitsversuchen und damit die Wasserverteilung innerhalb des Stapels für jede Abschaltprozedur.

Die Zellen 11 bis 20 zeigen einen gleichmäßigen Verlauf bei geringer Schwankung, wenn Zelle 15 bei P2 als Ausreißer deklariert wird. Gemäß dem relativ großen Fehlerbalken kann die Annahme sehr gut vertreten werden.

Zelle 10 zeigt im Falle aller drei Prozeduren einen Offset, der mit dem Widerstand der Stromdichtemessplatte erklärt werden kann. Die Stromdichtemessplatte befindet sich zwischen Zelle 10 und Zelle 11. Bei der Spannungserfassung von Zelle 10 wird der elektrische Widerstand der Platte Zelle 10 zugerechnet. Zelle 10 wird auch in anderen Messungen einen Unterschied zu ihren Nachbarzellen zeigen.

Weiterhin zeigen die Zellen 8, 9 und 3 ebenfalls einen konstanten Verlauf, ähnlich dem der Zellen 11 bis 20.

Die Zellen 4 bis 7 zeigen deutlich geringere Eiskapazitäten als die bisher besprochenen. Grund dafür sind Undichtigkeiten im Prüfling im Bereich dieser Zellen, die dazu geführt haben, dass das Gas mit dem die Zelle getrocknet wurde nicht vollständig durch die Zelle geströmt ist, sondern nach außen. Vor Inbetriebnahme des Stapels wurde ein Dichtigkeitstest durchgeführt. Dieser Test überprüft die Dichtigkeit des gesamten Stapels bei Raumtemperatur. Unter den gegebenen Kriterien wurde der Test bestanden. Indem der Stapel auf Betriebstemperatur (Kühlmitteleingangstemperatur = 70 °C) erwärmt wurde und beim ICC-Versuch auf -15 °C (Kühlmitteleintrittstemperatur) abgekühlt wurde, hat sich die MEA-Dichtung ausgedehnt und wahrscheinlich aus der Dichtungsnut gedrückt.

Die Zellen 1 und 2 zeigen ebenfalls eine, im Vergleich zu den Zellen 3, 8, 9 und 11 bis 20, geringere Eiskapazität. Diese Beobachtung gilt insbesondere für Zelle 1 bei P2 ($\kappa_{Eis} \cong 0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$). Grund für diese Beobachtung ist, dass es sich bei den Zellen um Randzellen und um die beiden obersten Zellen handelt. Die Randzellen sind durch das Verspannsystem besonderer thermischer Belastung ausgesetzt, die bei diesen Versuchen dazu geführt hat, dass im Vergleich zu den anderen Zellen weniger Wasser ausgetragen wurde bzw. Restwasser die Lufthauptzufuhr unterbunden hat.

IV. Ergebnisse und Diskussion der Einzelzellversuche

Für die Untersuchung der MEA-Degradation im Zusammenhang mit dem Restwassergehalt wurden auf 50 cm²-Einzelzelebene als Stressor F/T- und ICV-Zyklen eingesetzt. Angenommen wird, dass die MEA unter F/T-Zyklen allein durch die Volumenausdehnung des Restwassergehalts altert. Die MEA unter ICV-Zyklen wird beiden Stressoren, Volumenausdehnung und dem Betrieb unter Last bei einer Temperatur von -15 °C ausgesetzt. Das Verrechnen der gemessenen Spannungsverluste durch F/T- und ICV-Zyklen soll den Spannungsverlust, der allein durch die Generierung von Wasser bei -15 °C auftritt, wiedergeben. Weil die F/T-Zyklen quasi die Basis dieser Herangehensweise sind, soll mit der Diskussion der F/T-Ergebnisse begonnen werden.

IV.1. Kathodendegradation durch F/T-Zyklen

Abb. IV.1-1 zeigt die aus den Zyklovoltamogrammen extrahierten Daten der trockensten Abschaltprozedur. Bei dieser Prozedur ist ein ECSA-Verlust von 37 cm²_{Pt} · cm⁻²_{geo} im Zuge der 50 F/T-Zyklen zu erkennen. Der Wert für C_{DL} kann trotz Schwankung als unverändert bei 38 mF · cm⁻²_{geo} angenommen werden. Der Kurzschlusswiderstand steigt von 7,4 Ohm auf 10,2 Ohm. Weiterhin steigt der H₂-Crossoverstrom von 0,69 mA · cm⁻² auf ca. 1 mA · cm⁻².

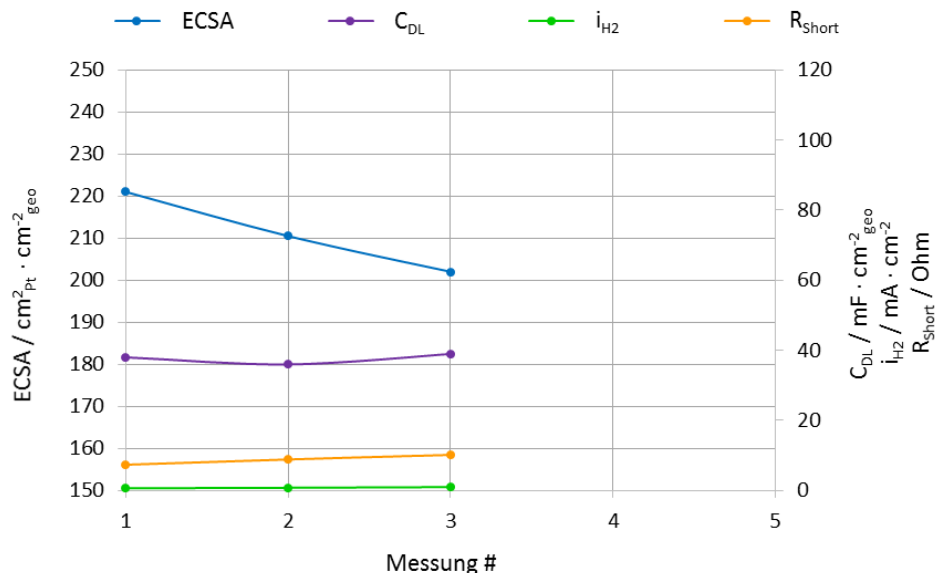


Abb. IV.1-1: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P5

Bei der mittleren Prozedur ist ein ECSA-Abfall von 31 cm²_{Pt} · cm⁻²_{geo} zu beobachten (vgl. Abb. IV.1-2). Auch hier bleibt der Wert für C_{DL} quasi unverändert. Es kann ein leichter Unterschied von 48 mF · cm⁻²_{geo} auf 50 mF · cm⁻²_{geo} beobachtet werden. Der Kurzschlusswiderstand steigt

leicht von 16,3 Ohm auf 19,6 Ohm an. Der Wasserstoffdiffusionsstrom bleibt quasi unverändert. Es ist sogar eine leichte Abnahme von $1,65 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $1,58 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ zu beobachten.

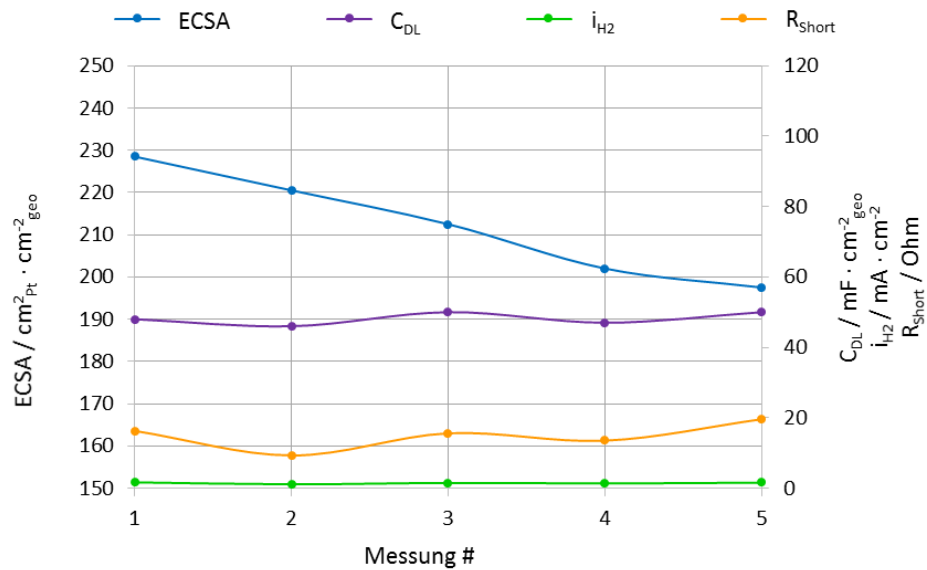


Abb. IV.1-2: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P2

Für die nasseste Prozedur ist ein ECSA-Abfall von $49 \text{ cm}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{geo}}$ zu beobachten (vgl. Abb. IV.1-3). Der Wert für C_{DL} steigt von $41 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{geo}}$ auf $48 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{geo}}$. Weiterhin steigt der Kurzschlusswiderstand von 10,7 Ohm auf 22,6 Ohm und beim Wasserstoffdiffusionsstrom ist ein Anstieg von $1,19 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $1,76 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ zu erkennen.

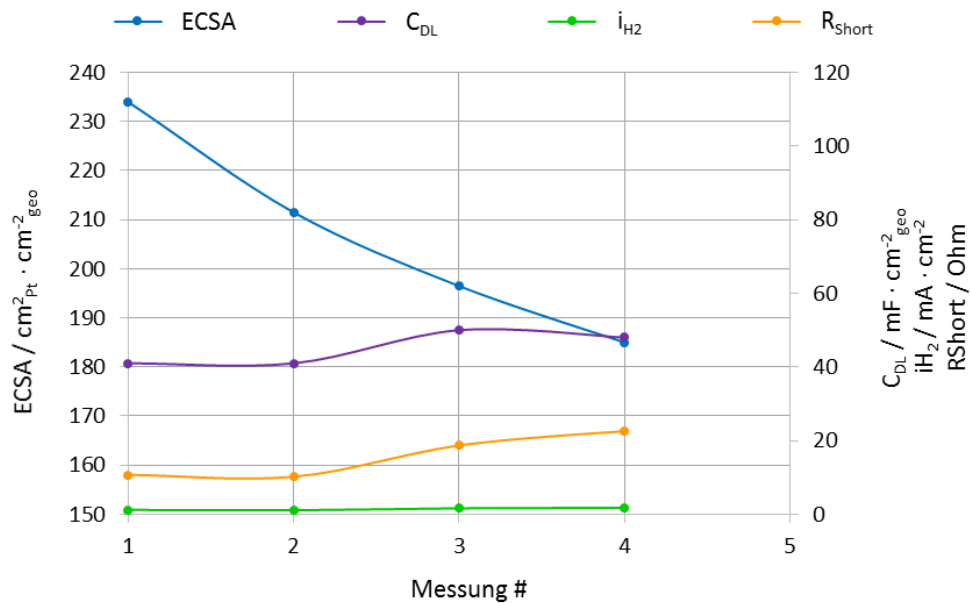


Abb. IV.1-3: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P6

Abb. IV.1-4 zeigt den Vergleich der U/I-Kennlinien vor und nach den 50 F/T-Zyklen sowie die Spannungsdifferenzen für alle drei Feuchtezustände. Aus den Kennlinien werden zwei Referenzpunkte entnommen. Mit 5 A ($0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) einen Punkt aus dem kinetischen Bereich und mit 100 A ($2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) einen Punkt aus dem Ohm'schen bzw. dem massentransportdominierten Bereich. Am 5 A Punkt lässt sich ein Spannungsverlust von 0,006 V für die trockene, 0,007 V für die mittlere und 0,012 V für die nasse Prozedur ablesen. Am 100 A Punkt tritt ein Spannungsverlust von 0,006 V für die trockene, 0,008 V für die mittlere und 0,025 V für die nasse Prozedur auf.

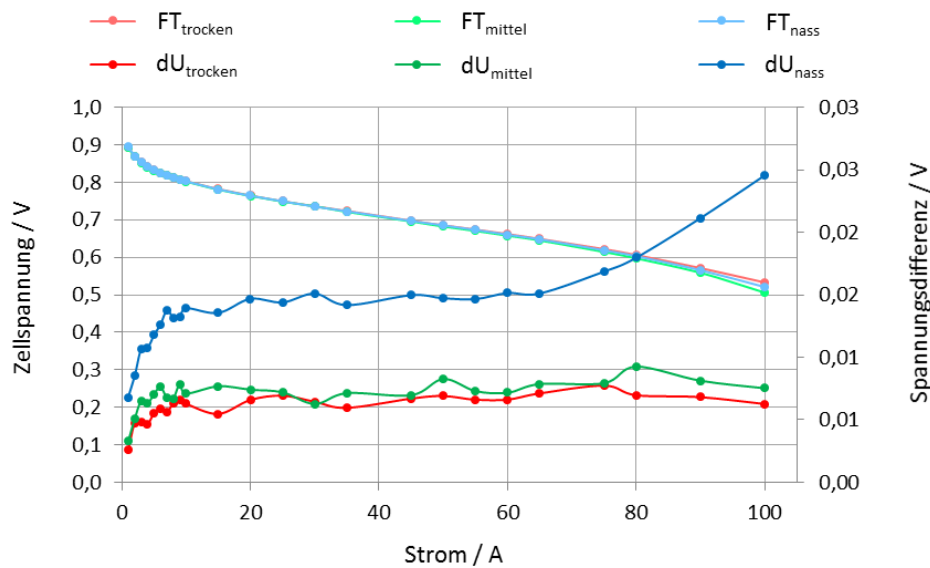


Abb. IV.1-4: Darstellung der Performance der untersuchten Zellen sowie die Spannungsverluste nach der F/T-Studie

Die Referenzpunkte bei 5 A und 100 A unterscheiden sich nicht im Spannungsabfall für die trockene Prozedur nach 50 F/T-Zyklen. Bei der mittleren Prozedur ist nach 50 F/T-Zyklen ein Unterschied von 1 mV zwischen den Referenzpunkten zu sehen und im Falle der nassen Prozedur ist ein Unterschied von 13 mV zu sehen.

Damit treten im Falle der trockenen Prozedur neben den kinetischen keine weiteren degradationsbedingten Überspannungen ein. Der Spannungsverlust beträgt 6 mV. Für die mittlere Prozedur kann ähnliches beobachtet werden. Mit 7 mV ist die Degradation im kinetischen Bereich gering und mit Erhöhung des Spannungsverlustes um 1 mV beim Vergleich beider Referenzpunkte miteinander, ist der Massentransport ebenfalls quasi unberührt.

Die nasse Prozedur zeigt mit 12 mV Spannungsverlust im 5 A-Referenzpunkt eine höhere Degradation als die trockeneren Prozeduren und es ist ebenfalls zu sehen, dass bei dieser Prozedur eine Degradation auftritt, die den Massentransport beeinflusst.

Laut Tafel-Gleichung wäre bei dem gemessenen ECSA-Verlust mit einem Spannungsverlust von 7 mV bei der trockenen Prozedur, mit 9 mV bei der mittleren und mit 14 mV bei der nassen Prozedur zu rechnen. Die berechneten Werte stimmen gut mit den gemessenen überein. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Degradation im kinetischen Bereich während der F/T-Zyklen ausschließlich durch Platindegradation zustande kommt und Kohlenstoffkorrosion kann für diesen Testfall ausgeschlossen werden.

Der Spannungsverlust im Massentransportbereich der nassen Prozedur kann mit Delamination erklärt werden. Die CV-Messungen zeigen einen Anstieg im Kurzschlusswiderstand von ca. 10 Ohm auf ca. 22 Ohm. Der Anstieg des Kurzschlusswiderstandes rührt von einem Kontaktverlust. Da die Zelle zwischenzeitlich nicht geöffnet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass sich an der Verspannung nichts geändert hat und die Kontaktierung an anderer Stelle verloren gegangen ist. Aufgrund der Kombination von Spannungsverlust durch erhöhten Transportverlust und dem Anstieg im Kurzschlusswiderstand, ist von einer Delamination an der Grenzfläche Kathode/GDL auszugehen.

IV.2. Kathodendegradation durch ICV-Zyklen

Die F/T-Zyklen geben die Degradation einer MEA wieder, die konditioniert und abgestellt wird. Bei Temperaturen unter 0 °C fließt dabei kein Strom, weshalb bei dieser Untersuchung keine froststartähnlichen Bedingungen realisiert werden können. Aus diesem Grund wurden mit denselben Abschaltprozeduren der F/T-Studien ICV-Zyklen durchgeführt. Während der ICV-Zyklen werden die Zellen bei -15 °C unter Last betrieben.

Anders als bei den Zykelvoltammogrammen zur F/T-Studie ist die Interpretation der Ergebnisse schwieriger. Aufgrund parallel ablaufender Mechanismen zeigen die Kurvenverläufe keinen stetig abnehmenden Trend sondern teilweise einen ansteigenden und dann abfallenden Verlauf. Als Begründung für diesen unerwarteten Verlauf wird eine Kohlenstoffkorrosion ausgemacht.

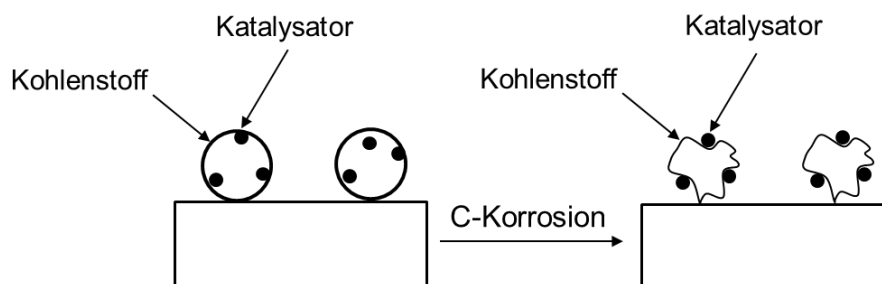


Abb. IV.2-1: Schematische Darstellung der Zunahme von $ECSA$ und C_{DL} durch Kohlenstoffkorrosion.

Abb. IV.2-1 zeigt schematisch die Auswirkung einer Kohlenstoffkorrosion auf die Kathodenelektrode. Der Kohlenstoff, der im direkten Kontakt mit dem Platinkatalysator steht, wird durch die Korrosion entfernt, wodurch die Kohlenstoffoberfläche teilweise rauer und größer wird. Messtechnisch ist das mit einem Anstieg im C_{DL} zu erkennen. Zusätzlich kann eine Kohlenstoffkorrosion Platin freilegen und damit das ECSA erhöhen. Bei andauernder Korrosion geht die elektrische Kontaktierung irgendwann verloren, womit die miteinhergehenden Vorteile der Korrosion ebenfalls irgendwann abnehmen und sich letztendlich zu einem Performanceverlust wandeln.

Abb. IV.2-2 zeigt die CV-Ergebnisse der trockenen Prozedur. In diesem Fall zeigt der ECSA-Verlauf einen Anstieg von $206 \text{ cm}^2_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}_{geo}$ auf ca. $219 \text{ cm}^2_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}_{geo}$ und dann einen finalen Abfall auf $188 \text{ cm}^2_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}_{geo}$. Die Doppelschichtkapazität C_{DL} zeigt wiederum einen entgegengesetzten Trend. Dabei fällt der C_{DL} -Wert von $49 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}_{geo}$ auf $37 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}_{geo}$ und steigt dann auf final $43 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}_{geo}$ an. Der Kurzschlusswiderstand fällt von initial ca. 21 Ohm auf ca. 7 Ohm ab und steigt im weiteren Verlauf der Studie auf final 43 Ohm. Der Wasserstoffdiffusionsstrom bleibt nahezu konstant. Hierbei ist ein leichter Abfall von $1,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $1,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ zu erkennen.

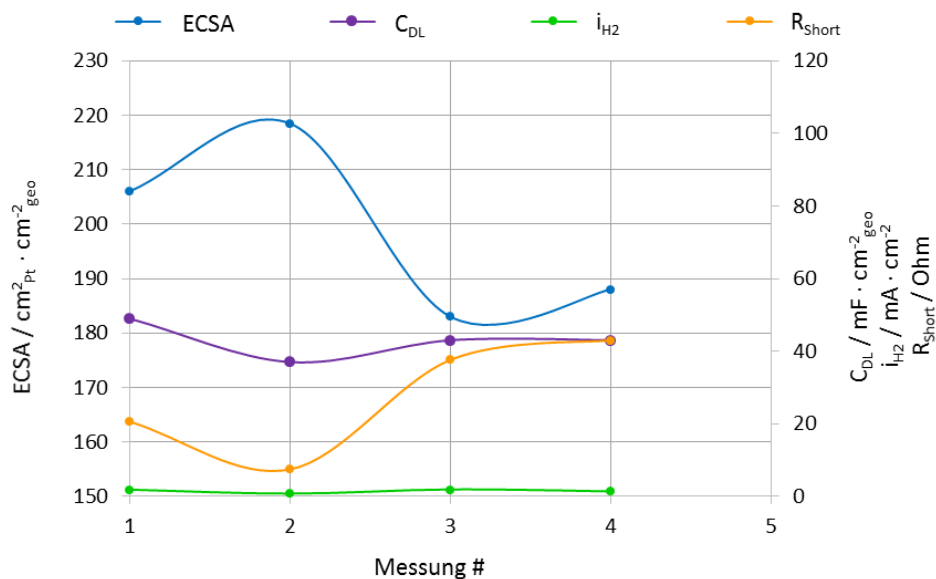


Abb. IV.2-2: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P5

Abb. IV.2-3 zeigt die CV-Ergebnisse der mittleren Prozedur. Hier ist zu erkennen, dass das ECSA von initialen $175 \text{ cm}^2_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}_{geo}$ auf finale $219 \text{ cm}^2_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}_{geo}$ ansteigt. Einen ähnlichen Trend zeigt die Doppelschichtkapazität C_{DL} . Dabei steigt der Wert für C_{DL} von $13 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}_{geo}$ final auf $37 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}_{geo}$. Der Kurzschlusswiderstand fällt von initialen 91 Ohm auf finale 7 Ohm. Der Wasserstoffdiffusionsstrom i_{H_2} fällt von $2,9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $0,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

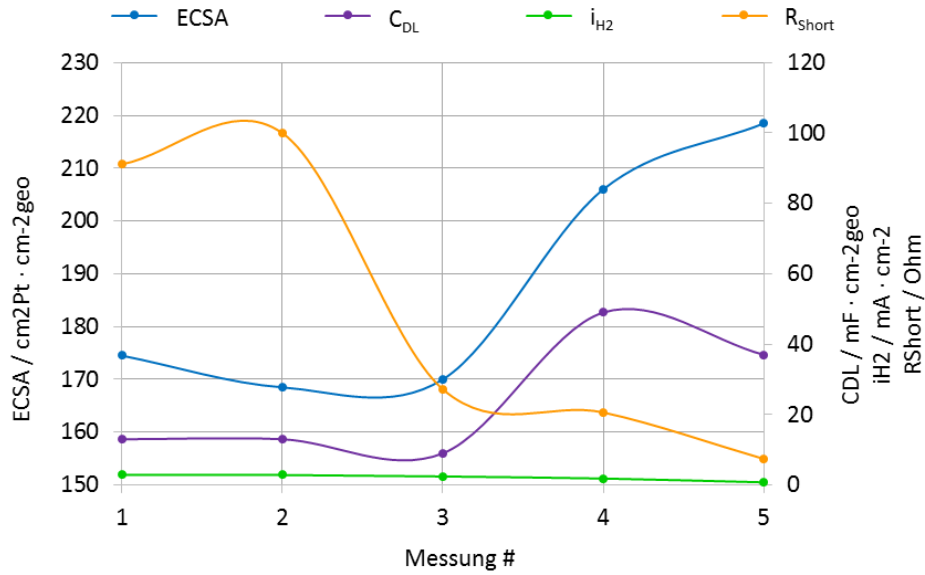


Abb. IV.2-3: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P2

Abb. IV.2-4 zeigt die CV-Ergebnisse der ICV-Studie der nass konditionierten MEA. Die hier zu erkennenden Kurvenverläufe lassen sich prinzipiell mit den Ergebnissen der dazugehörigen F/T-Studie vergleichen. Die elektrochemisch aktive Fläche ECSA zeigt eine stetige Abnahme von initial $180 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2 \cdot \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$ auf final $162 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2 \cdot \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$. Die Doppelschichtkapazität C_{DL} nimmt von $11 \text{ mF} \cdot \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$ auf $10 \text{ mF} \cdot \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$ ab. Der Kurzschlusswiderstand zeigt zu Beginn einen steigenden Trend von 14 Ohm auf 26 Ohm , um dann final auf 18 Ohm abzufallen. Der Wasserstoffdiffusionsstrom i_{H_2} zeigt eine Zunahme von $3,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $4,7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Hier kann von einem kleinen Loch in der Membran ausgegangen werden. Jedoch ist hierbei auch erkennbar, dass dieses Loch zu Beginn der Studie bereits vorhanden war und sich nicht außergewöhnlich vergrößert hat. Dieses Loch wurde gleich zu Beginn der Studie entdeckt und geduldet, um ggf. weitere Erkenntnisse zu gewinnen.

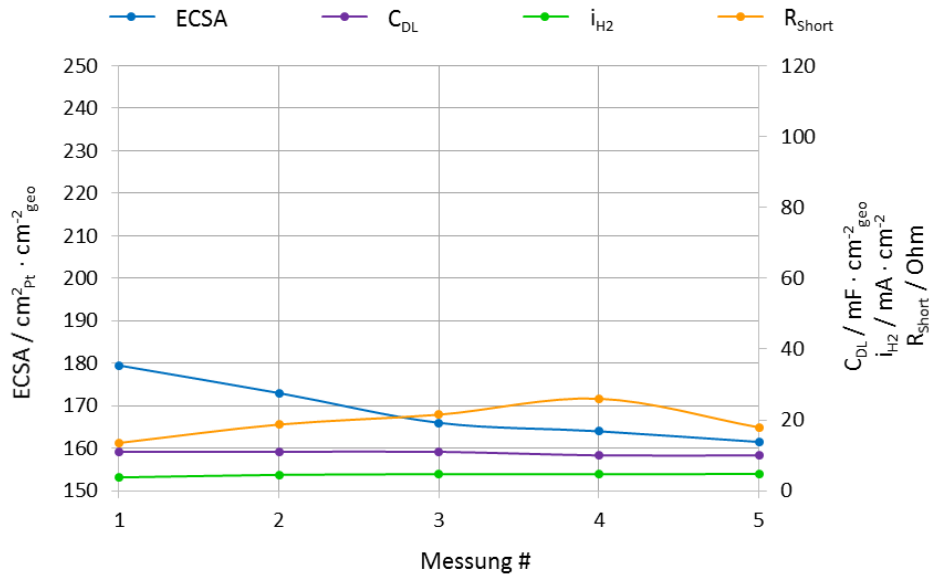


Abb. IV.2-4: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P6

Analog zu den F/T-Studien wurden auch für die ICV-Studien zu Beginn und nach 50 Zyklen U/I-Kennlinien aufgenommen. Die Resultate sind Abb. IV.2-5 zu entnehmen. Wie zuvor bei den F/T-Zyklen wird auch hier geprüft inwiefern die gemessenen Spannungsverluste aus der Kinetik oder aus dem Massentransport resultieren. Dazu werden auch hier als Referenz die Punkte bei 5 A und 100 A herangezogen.

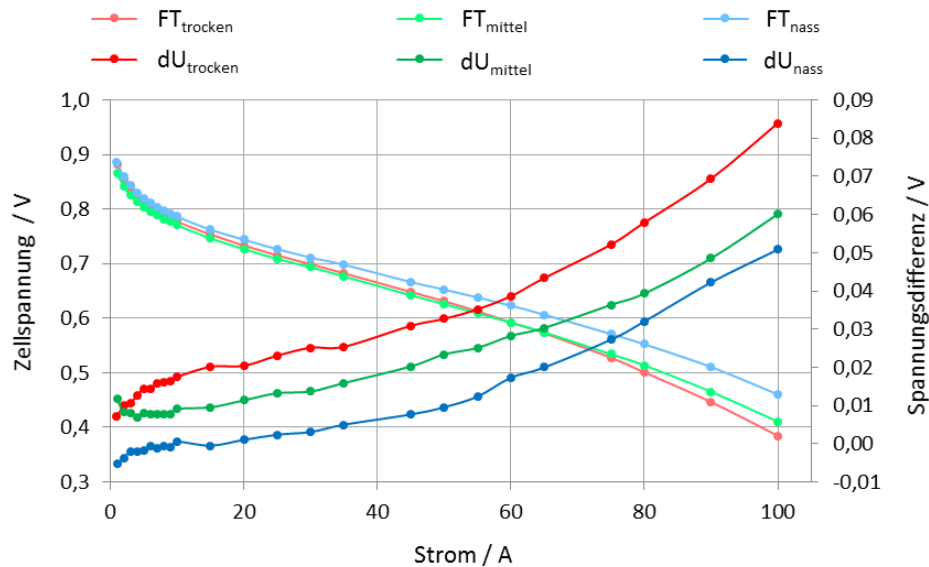


Abb. IV.2-5: Darstellung der Performance der untersuchten Zellen sowie die Spannungsverluste nach der ICV-Studie

Laut Tafel-Gleichung ist beim 5 A-Referenzpunkt für die trockene Abstellprozedur ein Spannungsverlust von 7 mV zu erwarten. Experimentell wurde ein Verlust von 8 mV erfasst. Der mit der Tafel-Gleichung prognostizierte Spannungsverlust stimmt mit 7 mV gut mit den gemessenen 8 mV aus dem Kennlinienvergleich überein. Obwohl die Resultate aus Tafel-

Gleichung und Kennlinienvergleich gut übereinstimmen, muss aufgrund der Verläufe von ECSA und C_{DL} in Messung 2 und 3 von einer Kohlenstoffkorrosion ausgegangen werden. Dass die Werte aus Tafel-Gleichung und U/I-Vergleich so gut übereinstimmen, ist nur ein Zufall. Hätte man die Studie nach 50 ICV-Zyklen fortgeführt, wären durch die Kohlenstoffkorrosion bedingte Effekte aufgetreten, die wiederum zu keiner so guten Übereinstimmung geführt hätten. Deshalb wird davon ausgegangen, dass im Falle der trockenen Prozedur eine Kohlenstoffkorrosion während des Betriebs bei -15 °C auftritt.

Am 100 A-Referenzpunkt ist ein Spannungsverlust von 84 mV zu beobachten. Wegen des rasant ansteigenden Kurzschlusswiderstandes von ca. 7 Ohm auf ca. 38 Ohm von Messung zwei auf drei, wird von einer Delamination an der Grenzfläche Kathode/GDL ausgegangen.

Die mittlere Prozedur zeigt einen ECSA-Anstieg um $44 \text{ cm}_{Pt}^2 \cdot \text{cm}_{geo}^{-2}$ von $174 \text{ cm}_{Pt}^2 \cdot \text{cm}_{geo}^{-2}$ auf $219 \text{ cm}_{Pt}^2 \cdot \text{cm}_{geo}^{-2}$. Laut Tafel-Gleichung dürfte am 5 A-Referenzpunkt kein Verlust erkennbar sein. Die verrechneten U/I-Kennlinien zeigen für diese Prozedur einen Spannungsanstieg von 1 mV. Ein ähnlicher Verlauf kann ebenfalls für die Doppelschichtkapazität beobachtet werden. Dieser steigt zwischen Messung drei und vier von $9 \text{ mF} \cdot \text{cm}_{geo}^{-2}$ auf $49 \text{ mF} \cdot \text{cm}_{geo}^{-2}$. Wie bereits für die trockene Prozedur erklärt, soll auch für die mittlere Prozedur eine Kohlenstoffkorrosion verantwortlich sein. Bei der mittleren Prozedur ist der Effekt durch Kohlenstoffkorrosion noch nicht sichtbar. Hätte man die Studie nach den 50 ICV-Zyklen fortgeführt, wäre die Kohlenstoffkorrosion besser zu identifizieren gewesen.

Am 100 A-Referenzpunkt wird den miteinander verrechneten U/I-Kennlinien ein Spannungsverlust von 60 mV entnommen. Begründet wird dieser mittels des fallenden Verlaufs des Kurzschlusswiderstandes. Da Kurzschlusswiderstände um 100 Ohm eher unüblich sind, wird von einem Setzungsverhalten der GDL ausgegangen. Möglicherweise stammt diese GDL aus einer Fehlcharge, die aufgrund ihrer Porenstruktur zu einem erhöhten Kurzschlusswiderstand geführt hat. Über die Zyklen ist die Porenstruktur kollabiert, wodurch der Kurzschlusswiderstand auf ein übliches Niveau gefallen ist.

Bei der nassen Prozedur ist mit einem ECSA-Verlust von $51 \text{ cm}_{Pt}^2 \cdot \text{cm}_{geo}^{-2}$ laut Tafel-Gleichung mit einem Spannungsverlust von 8 mV zu rechnen. Den verrechneten U/I-Kennlinien kann ein Spannungsverlust von 7 mV entnommen werden. Die aus den CVs extrahierten Verläufe von ECSA und C_{DL} deuten auf keine Kohlenstoffkorrosion hin. Somit passen die Ergebnisse aus Tafel-Gleichung und U/I-Kennlinienvergleich gut überein und es kann angenommen werden, dass der Spannungsverlust im kinetischen Bereich rein durch Platinauflösung zustande kommt.

Für den 100 A-Referenzpunkt kann den verrechneten U/I-Kennlinien ein Verlust von 51 mV entnommen werden. Der Spannungsverlust wird wegen des anfänglichen Anstiegs der Kurve für den Kurzschlusswiderstandes von 14 Ohm auf 26 Ohm auf eine Delamination an der Grenzfläche Kathode/GDL zurückgeführt. Der spätere Abfall des Kurzschlusswiderstandes wird mit einem GDL-Faserdurchbruch erklärt, wodurch der Kurzschlusswiderstand fällt. Wegen des ohnehin schon relativ hohen H₂-Crossovers fällt der Faserdurchbruch in dieser Kurve nicht weiter auf.

IV.3. Schlussfolgerung

F/T-Zyklen bieten die Möglichkeit die Degradation einer MEA, als Folge von gefrierendem Restwassergehalt quantitativ zu bestimmen. Die Analyse von ICV-Zyklen gibt die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung der gesamten Degradation, die durch Restwasser und durch den Betrieb bei Temperaturen von -15 °C generiertem Wasser erfolgt. Angenommen wird, dass das Verrechnen der Ergebnisse beider Messkampagnen den Spannungsverlust durch die Wassergenerierung bei -15 °C wiedergibt. Damit soll ein besseres Verständnis über die Degradation der Kathode im Froststart geschaffen werden.

In Tabelle IV.3-1 sind die Ergebnisse für F/T- und ICV-Zyklen gegenübergestellt.

Tabelle IV.3-1: Zusammenfassung der gemessenen Spannungsverluste für je 50 F/T- und ICV-Zyklen und deren Verrechnung miteinander.

	F/T		ICV		ΔU (ICV – F/T)	
	Spannungsverlust		Spannungsverlust		Differenz	
	bei 5 A in mV	bei 100 A in mV	bei 5 A in mV	bei 100 A in mV	bei 5 A in mV	bei 100 A in mV
Trocken	6	6	8	84	2	78
Mittel	7	8	7	60	0	52
Nass	12	25	7	51	-5	26

Dieser Tabelle können die gemessenen Spannungsverluste der F/T- und ICV-Zyklen entnommen werden. Für die F/T-Zyklen ist zu sehen, dass die Degradation in beiden Referenzpunkten mit steigender Restfeuchte ansteigt. Für die ICV-Zyklen kann beobachtet werden, dass der Spannungsverlust im kinetischen Bereich (5 A-Referenzpunkt) konstant bleibt und im massentransportdominierten Bereich (100 A-Referenzpunkt) dem F/T-Trend

gegenläufig ist. Im 100 A-Referenzpunkt der ICV-Messkampagne steigt der Spannungsverlust mit sinkendem Restwassergehalt.

Die Differenz beider Studien im kinetischen Bereich zeigt für die trockene Abstellprozedur einen kleinen Unterschied von 2 mV, für die mittlere Abstellprozedur keinen Unterschied und für die nasse Prozedur einen von 5 mV.

Die Differenz beider Kampagnen für den Massentransportbereich zeigt für die trockene Prozedur einen Unterschied von 78 mV, für die mittlere Prozedur einen Unterschied von 52 mV und für die nasse Prozedur einen Unterschied von 26 mV.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die Degradation durch generiertes Wasser einen starken Einfluss auf den Massentransportbereich ausübt. Das bei -15 °C generierte Wasser führt vermutlich zur Delamination an der Grenzfläche Kathode/GDL. Vor Delamination geschützt werden kann die MEA offensichtlich durch eine steigende Menge an Restwasser.

Damit ist die Quintessenz dieses Kapitels eine Brennstoffzelle so nass wie möglich abzustellen, um Degradation zu vermeiden. Wobei an dieser Stelle nicht geprüft wurde, ob die Eiskapazität der nass abgestellten Brennstoffzelle ausreichend hoch ist, um einen Froststart zu ermöglichen. Für diese Prüfung war der Messaufbau ungeeignet, weil die thermische Masse der vorliegenden Peripherie zu groß war, um von der Heizleistung einer 50 cm²-Einzelzelle aufgeheizt zu werden. Aus diesem Grund wurde entschieden eine Feuchtevariation mit verschiedenen elektrischen Lasten auf Kurzstapelebene durchzuführen.

V. Ergebnisse und Diskussion der Stapelversuche

Im Folgenden sollen die Froststartuntersuchungen am 20-Zeller Kurzstapel vorgestellt und diskutiert werden. Ziele dieser Untersuchungen sind die Beschreibung des Einflusses durch den Restwassergehalt im Stapel und der Leistungsanfrage auf das Aufheizverhalten und das Degradationsverhalten des Stapels für einen Froststart aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die Durchführung der Versuche wurden als Startprozeduren drei charakteristische Leistungsanfragen bestimmt: $10\text{ }P_{\max}\text{-\%}$ (ca. $0,6\text{ kW}$ Absolutleistung), $75\text{ }P_{\max}\text{-\%}$ (ca. $4,2\text{ kW}$ Absolutleistung) und $100\text{ }P_{\max}\text{-\%}$ ($5,6\text{ kW}$ Absolutleistung).

V.1. Vorstellung der Testprozeduren

Die Leistungsanfrage von $10\text{ }P_{\max}\text{-\%}$ entspricht einer Äquivalentleistung, die von einem Fahrzeug im Leerlauf allein durch die Versorgung der Systemkomponenten konsumiert werden kann. Die Leistungsanfrage von $75\text{ }P_{\max}\text{-\%}$ soll dem Fahrverhalten eines dynamischen Fahrers entsprechen und mit der Leistungsanfrage von $100\text{ }P_{\max}\text{-\%}$ soll überprüft werden, ob der Prüfling in der Lage ist die maximale Leistung bei einem Start aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil zu liefern.

Abb. V.1-1. zeigt den Messplan mit dem die Alterungsstudien für die Abschaltprozeduren P5, P2 und P6 durchgeführt wurden.

	Abschaltprozedur		
Startleistung	P5	P2	P6
$10\text{ \%}(P_{\max})$	40 x	40 x	40 x
$75\text{ \%}(P_{\max})$	30 x	30 x	30 x
$100\text{ \%}(P_{\max})$	30 x	30 x	30 x

Abb. V.1-1: Darstellung des Messplans

Für jede Prozedur wird ein Kurzstapel verwendet, um die Degradation der jeweiligen Prozedur zuordnen zu können. Bei einer geforderten Leistungsanforderung von $10\text{ }P_{\max}\text{-\%}$ werden zu jeder Abschaltprozedur 40 Versuche durchgeführt. Bei einer Leistungsanfrage von $75\text{ }P_{\max}\text{-\%}$ und bei $100\text{ }P_{\max}\text{-\%}$ werden zu jeder Abschaltprozedur je 30 Zyklen gefahren.

V.1.1. Diskussion der Abschaltprozedur P5

Die Abschaltprozedur P5 stellt die trockenste Prozedur dar. Die Alterungsstudie dieses Stapels beginnt, indem der Stapel aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kühlmittelaustrittstemperatur mit einer Leistungsanfrage von $10 P_{\max}\%$ startet.

Abb. V.1-2 zeigt den geforderten Strom und die daraus resultierende mittlere Einzelzellspannung während des Froststarts. Bis zum Erreichen der Zieltemperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ am Kühlmittleingang benötigt der in Abb. V.1-2 gezeigte Froststart ca. 600 s. Der Versuch wird galvanostatisch durchgeführt und über die elektrische Leistung limitiert. Die Stromabfrage ist auf 150 A eingestellt und soll mit einer Rampe von 50 A/s erreicht werden. Sobald $10 P_{\max}\%$ Äquivalentleistung erreicht sind, stoppt die Stromrampe – in diesem Fall bei ca. 50 A. Durch die in der Brennstoffzelle ablaufende Wasserproduktion wird die Brennstoffzelle befeuchtet, wodurch der Membranwiderstand sinkt und somit die Zellspannung steigt. Die steigende Zellspannung hat zur Folge, dass der geforderte Strom herunter geregelt wird, um den limitierenden Leistungswert nicht zu übersteigen. Nach etwa 100 s hat sich ein stationärer Betriebspunkt eingestellt.

Weitere wichtige Größen des Froststarts sind die minimale Zellspannung und das Verhalten der Kühlmitteltemperatur. Die Kühlmitteltemperatur ist in dieser Arbeit ein elementarer Regelparameter. Wird die Kühlmittleintrittstemperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht, wird vom „Main Coolant Loop“ auf den „Micro Coolant Loop“ umgeschaltet. Während des Starts aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird das Kühlmittel von Stapeleintritt bis –austritt gepumpt. Auf dem Weg vom Ein- zum Austritt wird das Kühlmittel durch die Zellreaktion aufgewärmt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Austrittstemperatur nicht zu hoch wird, um Membranaustrocknung und thermischen Spannungen entgegen zu wirken.

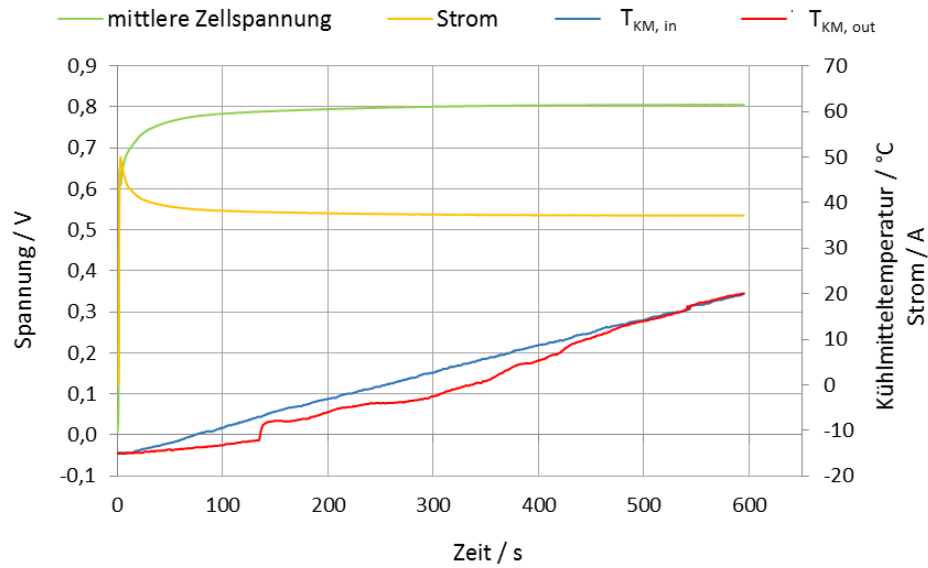


Abb. V.1-2: Darstellung des Verlaufs der mittleren Zellspannung, des Stroms und der Kühlmitteltemperaturen bei Stapel Eintritt und -austritt bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 10 P_{max} -%

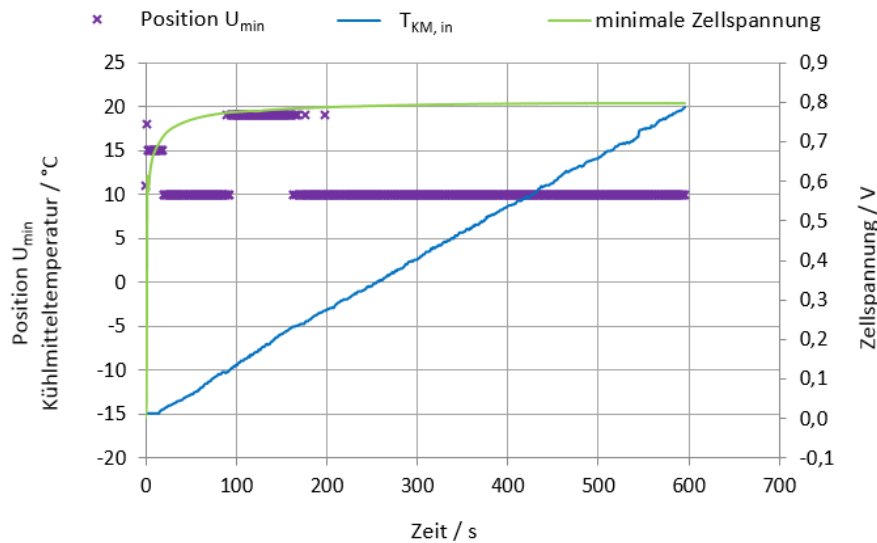


Abb. V.1-3: Darstellung des Verlaufs von Position U_{min} , Kühlmittleingangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 10 P_{max} -%

Abb. V.1-4 zeigt die U/I-Kennlinien der mittleren und der minimalen Zellspannung. Die Kennlinien verlaufen im Lastbereich zwischen 0 A und ca. 44 A nahezu deckungsgleich. Erst bei Strömen über 44 A fächern die Kennlinien geringfügig auf. Anhand dieser Auftragung kann gesagt werden, dass keine Zelle während des hier vorgestellten Froststarts mit einer Leistungsanfrage von 10 P_{max} -% aus der Abschaltprozedur P5 heraus an Unterversorgungen oder Blockaden litt.

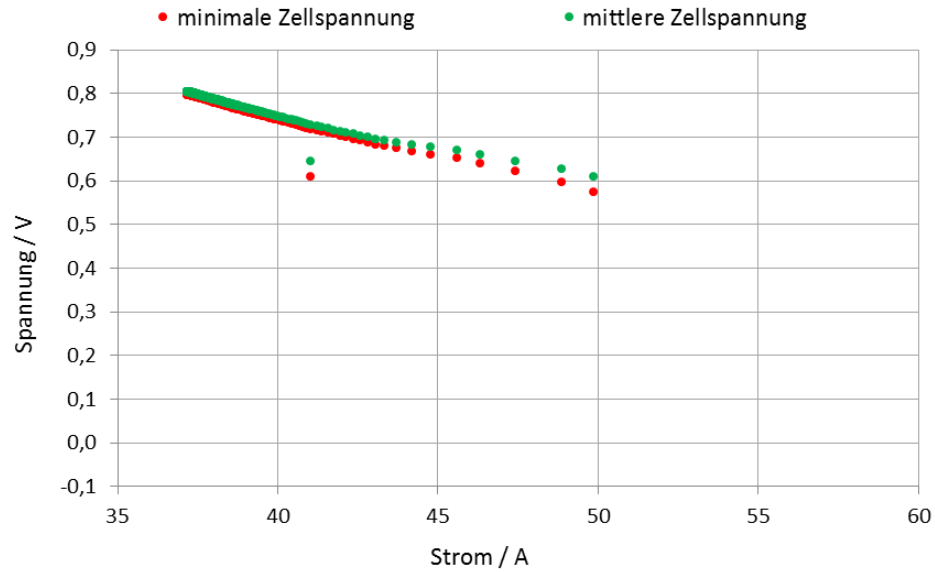


Abb. V.1-4: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: $10 P_{\max}\%$

Nachdem 40 Froststarts mit einer Leistungsanfrage von $10 P_{\max}\%$ nach der Abschaltprozedur P5 erfolgreich durchgeführt wurden, werden 30 weitere Froststarts bei einer Leistungsanfrage von $75 P_{\max}\%$ und derselben Abschaltprozedur durchgeführt. Das Beaufschlagen der Elektroden mit dem entsprechenden Gas im lastfreien Zustand führt zum initialen Spannungszustand bis zu 900 mV mittlerer Zellspannung (vgl. Abb. V.1-5).

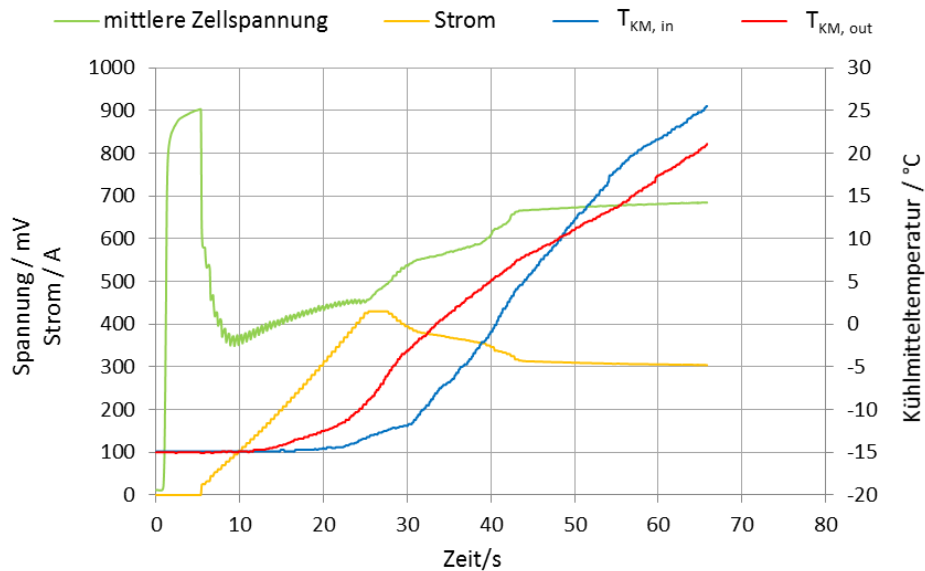


Abb. V.1-5: Darstellung des Verlaufs der mittleren Zellspannung, des Stroms und der Kühlmitteltemperaturen bei Stapeleintritt und -austritt bei einem Froststart aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: $75 P_{\max}\%$

Bei initialer Stromabfrage fällt die mittlere Zellspannung U_{AVG} auf minimal 0,395 V. Durch die Wasserproduktion wird die Membran befeuchtet, wodurch die Zellspannung trotz steigendem

Strom steigt. Mit Erreichen einer Temperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (gemessen mit der Stromdicht-/Temperaturplatte am Zellausgang) wird der Anstieg von U_{AVG} zusätzlich begünstigt, wodurch die Last runterregelt, um die vorgegebene Leistungsgrenze nicht zu überschreiten. Das Runterregeln der Last führt zu einem weiteren Anstieg von U_{AVG} .

Mittels Abb. V.1-6 kann ein Endzellproblem während dieses Froststarts erkannt werden.

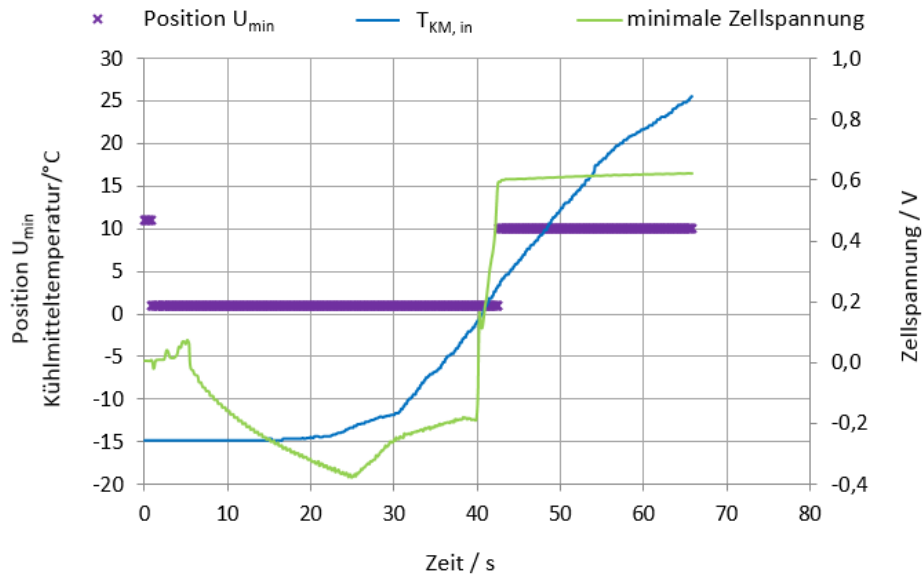


Abb. V.1-6: Darstellung des Verlaufs von Position U_{min} , Kühlmitteltemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: $75\text{ P}_{max}\%$

Im Kurvenminimum bricht die Einzelzellspannung auf $-0,376\text{ V}$ ein. Nach etwa 40 s hat auch diese Endzelle eine Temperatur von mindestens $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ am Zelleintritt erreicht und erreicht damit ein für diesen Lastpunkt übliche Zellspannung. Der Spannungsanstieg mit Erreichen von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ am Stapelbeginn eröffnet, dass die Blockade am Zelleintritt und nicht im aktiven Bereich liegt. D.h. liegt die Blockade nicht im aktiven Bereich, wird diese nur geringfügig über die Reaktionswärme aufgeheizt und bleibt so lange bestehen bis diese mit ausreichend warmen Kühlmittel umströmt wird.

Zusätzlich kann Abb. V.1-7 entnommen werden, dass die blockierte Zelle selbst im lastfreien Zustand $0,1\text{ V}$ nicht überschreitet. Bei der Spannung $U_{EZ} \approx 0,1\text{ V}$ handelt es sich um das OCV einer H_2/N_2 -Zelle. D.h. die einströmende Luft ist nicht in diese Zelle gelangt, wodurch die Blockade am Eintritt bestätigt wird. Betrachtet man der Vollständigkeit halber den U/I-Verlauf der minimalen Zellspannung in Abb. V.1-7, ist zu erkennen, dass die U/I-Kennlinie der minimalen Zellspannung den typischen Verlauf einer H_2 -Pumpe aufweist, wodurch bestätigt wird, dass die Blockade auf der Kathodenseite liegt.

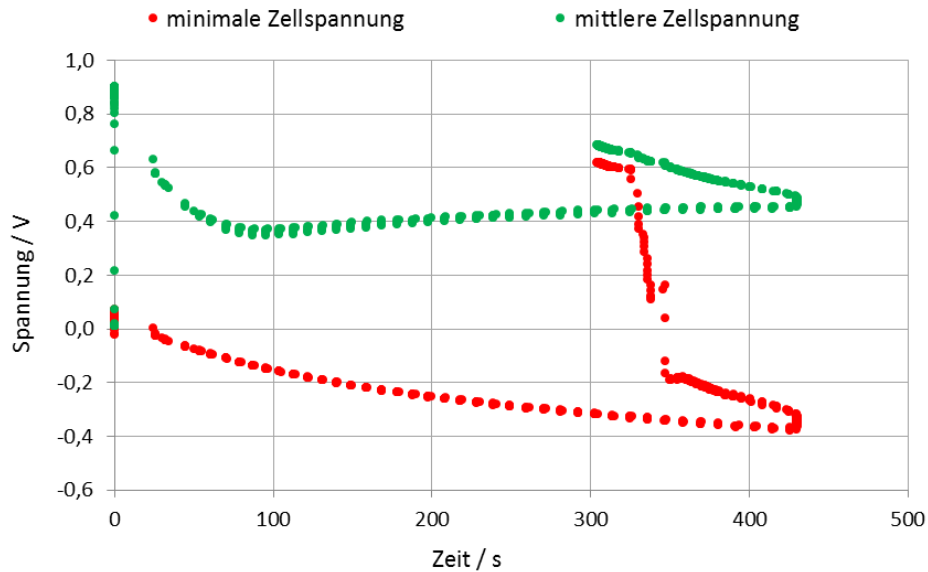


Abb. V.1-7: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 75 P_{\max} -%

Nach erfolgreichem Durchlauf von 30 Versuchen bei einer initialen Lastabfrage von 75 P_{\max} -% aus -15 °C nachdem der Prüfling mittels Abschaltprozedur P5 abgefahren wurde, wird die Alterungsstudie am selben Prüfling mit einer Startlastabfrage von 100 P_{\max} -% bei selber Abschaltprozedur fortgeführt (Abb. V.1-8). Nach 23 s im Versuchsprotokoll erreicht die elektrische Last den angestrebten Strompunkt von 430 A. Bei initialer Stromabfrage fällt die mittlere Zellspannung des Stapels auf 0,395 V. Ab dann steigt die Spannung stetig an. Anders als im vorher beschriebenen 75 P_{\max} -%-Versuch bleibt die Stromabfrage bei 430 A, weil die Zielleistung von 100 P_{\max} -% nicht erreicht wird und somit über den Strom abgeregelt wird.

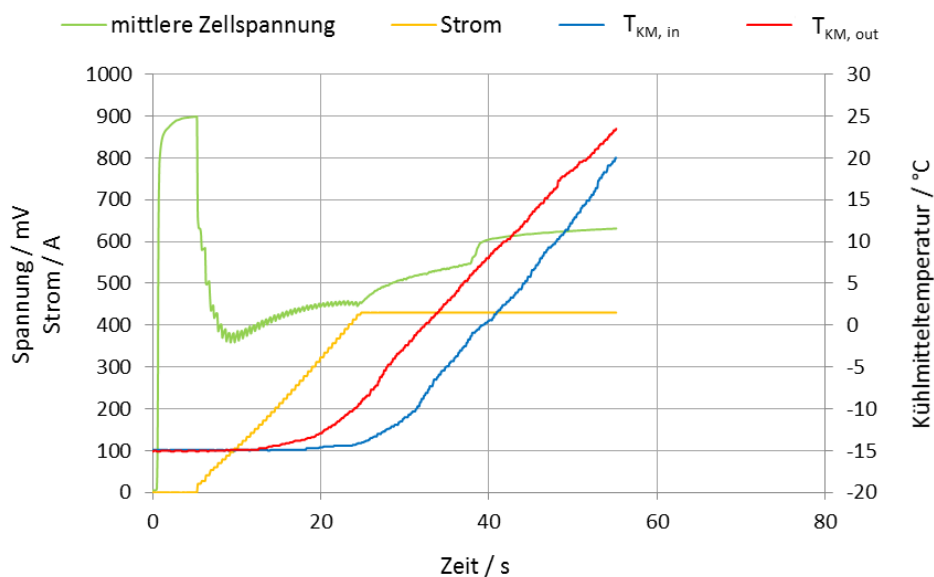


Abb. V.1-8: Darstellung des Verlaufs der mittleren Zellspannung, des Stroms und der Kühlmitteltemperaturen bei Stapeleintritt und -austritt bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 100 P_{\max} -%

An Hand von Abb. V.1-9 kann in diesem Versuch ein Endzellenproblem im Sinne von Unterversorgung ausgeschlossen werden. Zelle 16 ist bis zum Zeitpunkt 23 s im Versuchsprotokoll die schlechteste Zelle, verläuft aber nicht im negativen Spannungsbereich. Im Kurvenminimum liegt die Zellspannung bei 0,191 V. Noch bevor die MEA 0 °C am Stapeleintritt erreicht hat, hat sich die Zelle wieder erholt.

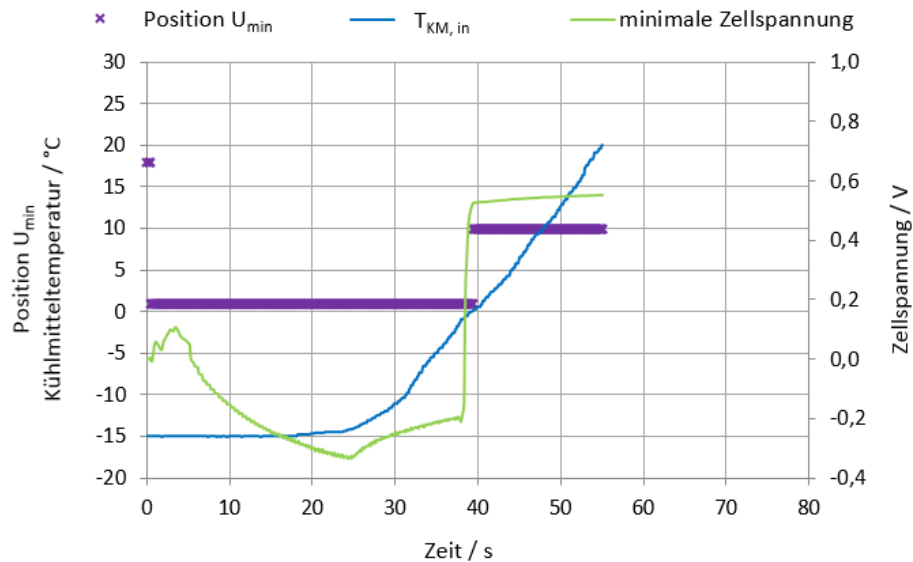


Abb. V.1-9: Darstellung des Verlaufs von Position U_{min} , Kühlmitteltemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 100 P_{max} -%

An Hand der U/I-Charakteristik der Kurven U_{min} vs. I in Abb. V.1-10 kann erkannt werden, dass das Verhalten von Zelle 16 auf Ohm'sche Effekte zurückzuführen ist. Diese Zelle ist offensichtlich trockener als die anderen Zellen und regeneriert nach ausreichender interner Befeuchtung wieder.

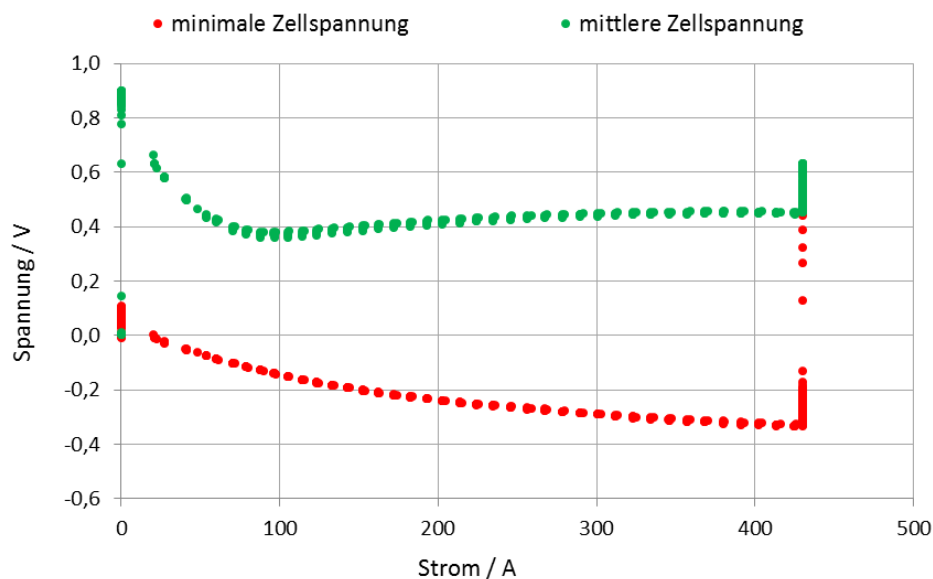


Abb. V.1-10: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 100 P_{max} -%

V.1.2. Diskussion der Abschaltprozedur P2

Im Folgenden soll die Abschaltprozedur P2 besprochen werden. P2 ist im Zuge dieser Arbeit die mittelfeuchte Prozedur. Begonnen wurde diese Studie mit 40 Froststarts bei einer initialen Lastabfrage von 10 P_{\max} -%. Die Abb. V.1-11 zeigt die Auftragung der mittleren Zellspannung und des Stroms gegen die Zeit während des Froststarts.

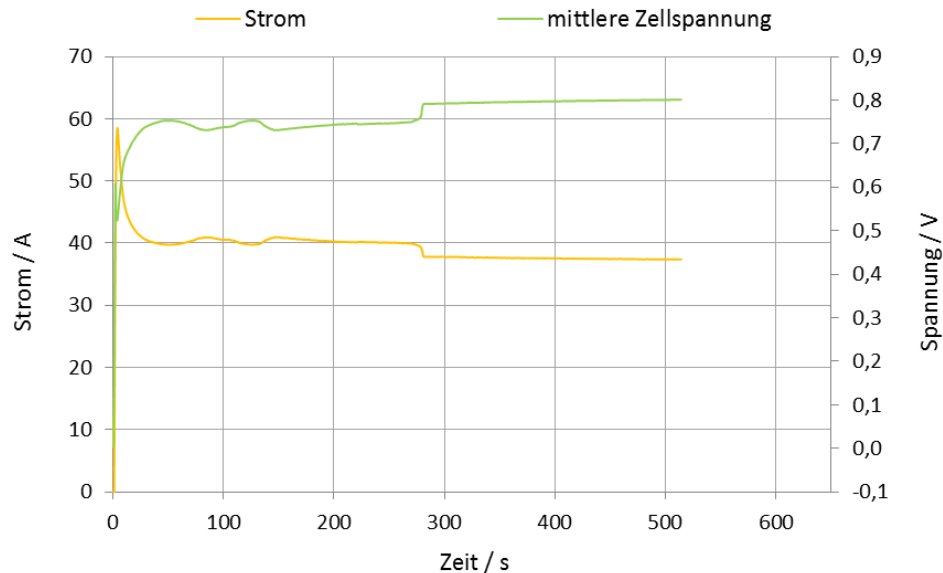


Abb. V.1-11: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus -15 °C; Abschaltprozedur: P2; Startleistung: 10 P_{\max} -%

Im Vergleich zur 10 P_{\max} -%-Studie der Prozedur P5 ist hier ein weniger glatter Verlauf zu erkennen. Hierbei verlaufen die Kurven stufenförmig. Innerhalb der ersten 130 s wird versucht einen stationären Punkt einzuregeln. Im Zeitraum von 130 s bis 270 s befindet sich die erste Stufe und im Zeitraum von 270 s bis Versuchsende befindet sich die zweite Stufe.

Erklärt werden kann dieser Verlauf mittels der Abb. V.1-12.

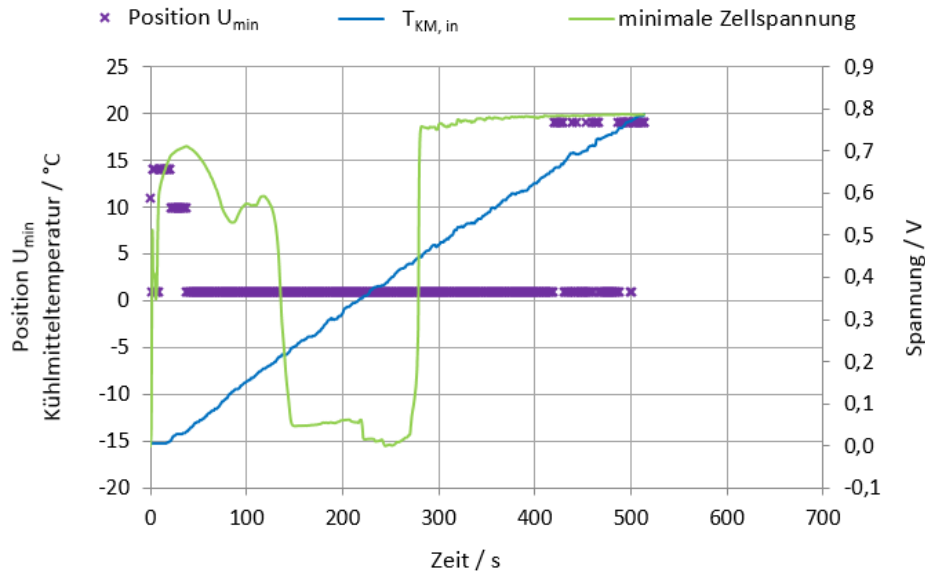


Abb. V.1-12: Darstellung des Verlaufs von Position U_{min} , Kühlmitteltemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 10 P_{max} -%

Diese Abbildung zeigt, dass die minimale Zellspannung U_{min} nach ca. 130 s Betriebsdauer von ca. 600 mV auf 20 mV fällt - im gesamten Beobachtungsbereich handelt es sich um Zelle 1. Nach ca. 270 s erreicht die Kühlmitteltemperatur am Stapeleintritt 0 °C, wodurch sich die Zelle regeneriert und auf 780 mV steigt. Auch wenn Abb. V.1-13 miteinbezogen wird, kann in diesem Fall nicht eindeutig gesagt werden, ob das Einbrechen der Zellspannung durch eine Luft- oder Wasserstoffverarmung oder durch eine Kombination aus beidem zustande kommt, weil der Stromfluss bei 10 P_{max} -% zu niedrig ist, um sensitiv genug für die möglichen Fehlerfälle zu sein. Die U/I-Kennlinie der minimalen Zellspannung in Abb. V.1-13 lässt nicht zwischen einer Wasserstoff- und Luftverarmung differenzieren.

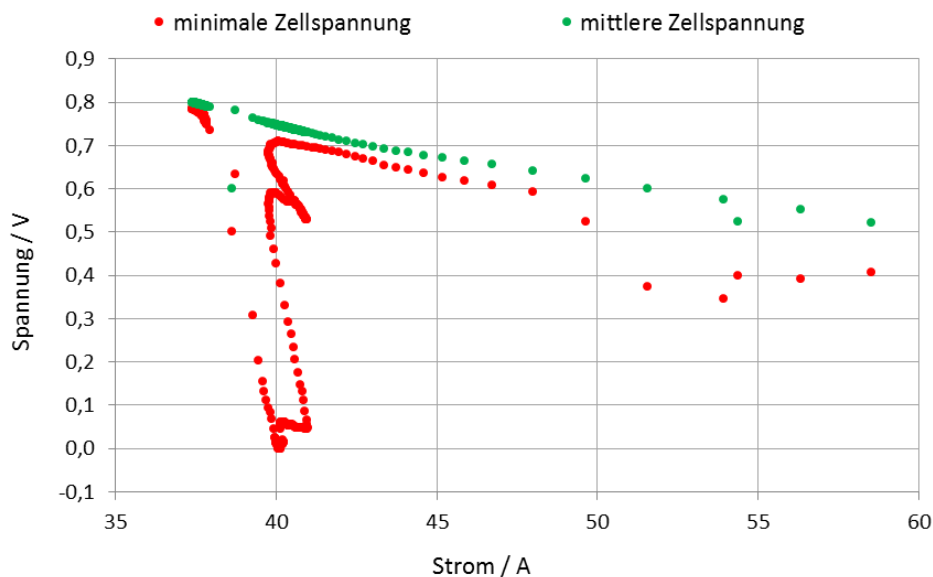


Abb. V.1-13: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 10 P_{max} -%

In den Folgeversuchen wird die elektrische Last angehoben, wodurch die Sensitivität auf Reaktionen unter Gasverarmungen ausgeprägter ist. Damit wird die Fragestellung, ob es sich um eine Reaktion unter Luft- oder Wasserstoffverarmung handelt, geklärt werden.

Im Anschluss an die 40 Zyklen der Versuche mit einer 10 P_{\max} -%-Rampe mit der Trockenprozedur P2 wurden mit demselben Stapel und derselben Trockenprozedur weitere 30 Zyklen mit einer 75 P_{\max} -%-Rampe durchgeführt. Im Folgenden sollen diese Zyklen besprochen werden.

Abb. V.1-14 zeigt den Stromverlauf während des Froststarts sowie den dazu gehörenden Verlauf der mittleren Zellspannung.

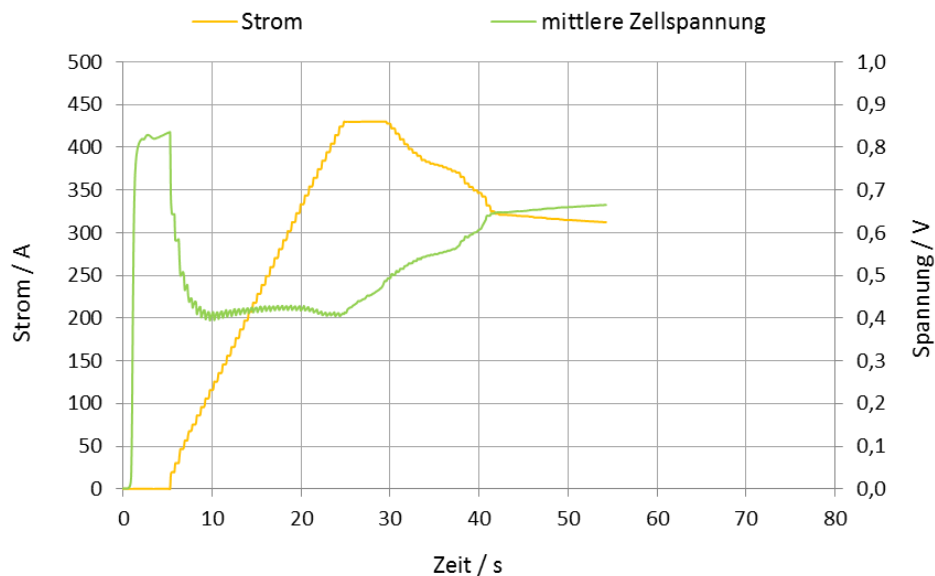


Abb. V.1-14: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus -15 °C; Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 75 P_{\max} -%

Zu erkennen ist, dass innerhalb der ersten 5 s keine Last anliegt und der Stapel mit Gasen versorgt wird. Dabei geht die mittlere Zellspannung auf ca. 850 mV. Sobald Strom gezogen wird, fällt die mittlere Zellspannung auf ca. 420 mV und verbleibt dort für ca. 15 s. Gleichzeitig wird der Zielstrom erreicht. Mit Anstieg der Durchschnittsspannung bis auf ca. 690 mV am Versuchsende fällt der Strom gleichermaßen auf ca. 310 A, um die Leistungsvorgabe von 75 P_{\max} -% halten zu können.

In Abb. V.1-15 ist der zeitliche Verlauf der kleinsten Zellspannung, ihrer Position im Stapel und der Kühlmiteleintrittstemperatur zu erkennen.

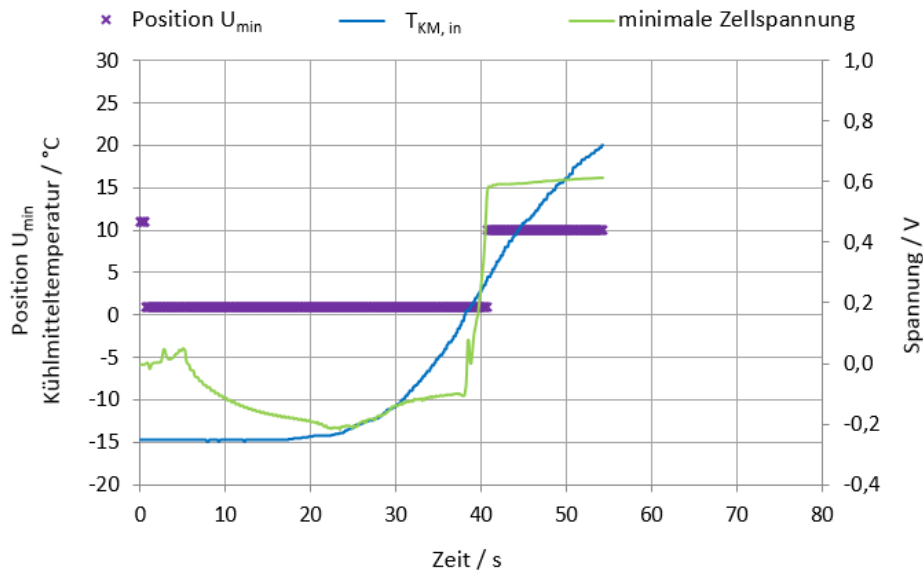


Abb. V.1-15: Darstellung des Verlaufs von Position U_{\min} , Kühlmitteleingangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 75 P_{\max} -%

Bis zum Erreichen der Kühlmitteleintrittstemperatur von 0 °C ist Zelle 1 die Zelle mit der geringsten Spannung im Stapel. Grund dafür ist eine Eisblockade am Kathodeneintritt der Bipolarplatte, die durch das Kühlmittel aufgetaut wird. Erklären lässt sich diese Phänomen mit dem speziellen Kurvenverlauf. Innerhalb der ersten 5 s werden der elektrisch unbelasteten Zelle Gase zugeführt. Selbst zu diesem Zeitpunkt zeigt die Zelle ca. 0 V an. Der Stapel wurde nach dem Konditionieren in einem H_2/H_2 -Zustand abgestellt. Wäre Luft auf die Kathode gelangt, wäre ein deutlicher Spannungsanstieg zu erkennen. Da nur ein geringer Spannungsanstieg zu erkennen ist, ist damit bestätigt, dass die Luftzufuhr blockiert ist. Die dann abfallende Spannung dieser Zelle, während Strom gezogen wird, ist der Spannungsabfall, der aus dem Membranwiderstand und der Kinetik der H_2 -Pumpen resultiert.

Zusätzlich wird der Befund durch die U/I-Charakteristik der minimalen Zellspannung in Abb. V.1-16 bestätigt. Der Kurvenverlauf ist charakteristisch für eine H_2 -Pumpe.

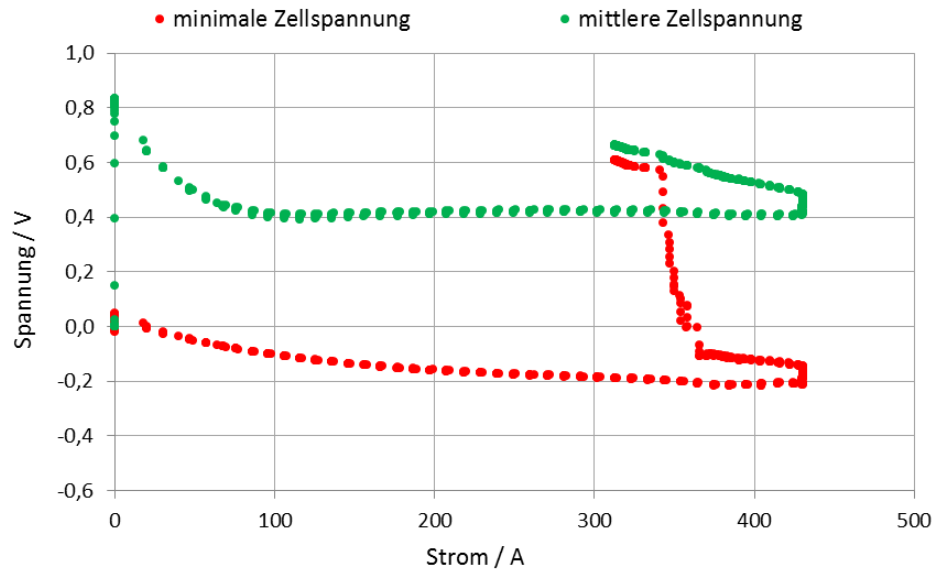


Abb. V.1-16: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 75 P_{\max} -%

Im Anschluss an die Versuche der 75 P_{\max} -%-Studie wurden 30 Zyklen mit selber Trockenprozedur und einer Lastrampe von 100 P_{\max} -% durchgeführt. Bei 100 P_{\max} -% handelt es sich um die maximalen Auslegungspunkt dieses Stapels. Mit diesem Versuch soll geprüft werden, ob Stapel und Trockenprozedur ausreichend robust sind, um den Stapel bei Volllastanfrage degradationsfrei unter Frostbedingungen starten zu lassen.

Nach ca. 20 s wird der Zielwert von 430 A erreicht. Zu erwarten wäre eine Dauer von ca. 9 s. Grund für die zeitliche Differenz ist die mangelnde Dynamik des Prüfstandes. Über ein solch weites Leistungsspektrum kann der Prüfstand den Strom nur mit ca. 20 A/s rampen. Hier soll nochmal betont werden, dass die mangelnde Dynamik nicht von der elektrischen Last herrührt, sondern von der Gasversorgung. Sollten die Gase nicht in benötigter Menge zugeführt werden können, wird der Strom nicht freigegeben.

Abb. V.1-17 ist der Strom- und der mittlere Spannungsverlauf zu entnehmen. Darüber hinaus befindet sich in dieser Abbildung ebenfalls der zeitliche Verlauf der mittleren Zellspannung.

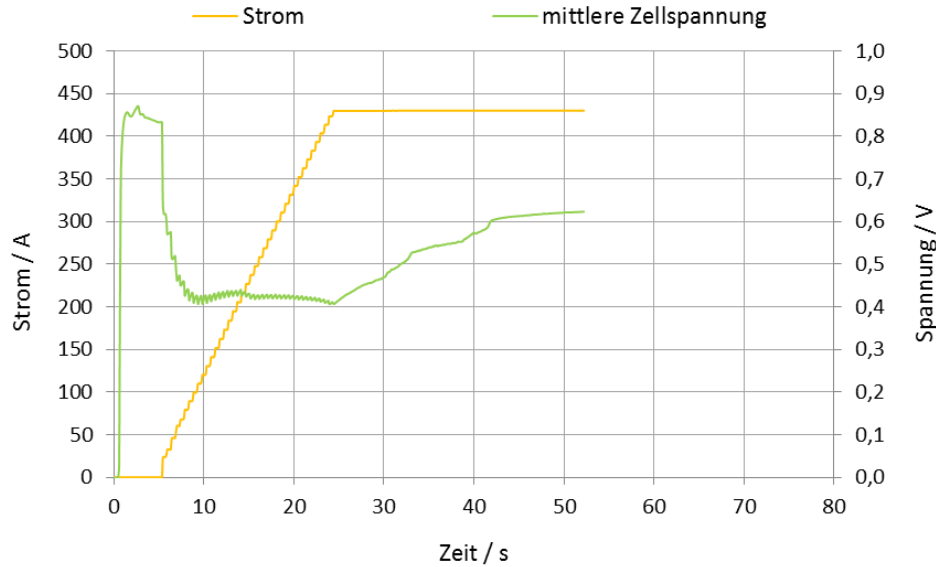


Abb. V.1-17: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$; Abschaltprozedur: P2; Startleistung: $100\text{ }P_{\text{max}}\text{-}\%$

Zu erkennen ist, dass die mittlere Zellspannung innerhalb der ersten 5 s auf etwa 870 mV ansteigt. Sobald Strom gezogen wird, fällt die mittlere Zellspannung auf ca. 410 mV und verbleibt dort bis etwa der Zielstrom nach 25 s erreicht ist. Ab dann beginnt die Zellspannung zu steigen bis bei Versuchsende (ca. 52 s) 550 mV erreicht werden. Grund für das Spannungsplateau zwischen 5 s und 25 s ist, dass die durch Temperaturanstieg und Befeuchtung der Membran ansteigende Spannung durch den Stromanstieg kompensiert wird. Erst nach dem der Stromsollwert eingestellt ist, beginnt die mittlere Zellspannung weiter zu steigen.

Analog zu den Ergebnissen der $75\text{ }P_{\text{max}}\text{-}\%$ ist Abb. V.1-18 zu entnehmen, dass Zelle 1 eine Blockade am Kathodeneintritt der Bipolarplatte hat. Innerhalb der ersten 5 s steigt die Spannung auf ca. 100 mV an und fällt auf ein Minimum von ca. -210 mV. Bei Erreichen einer Kühlmitteltemperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ am Stapeleintritt regeneriert diese Zelle wieder.

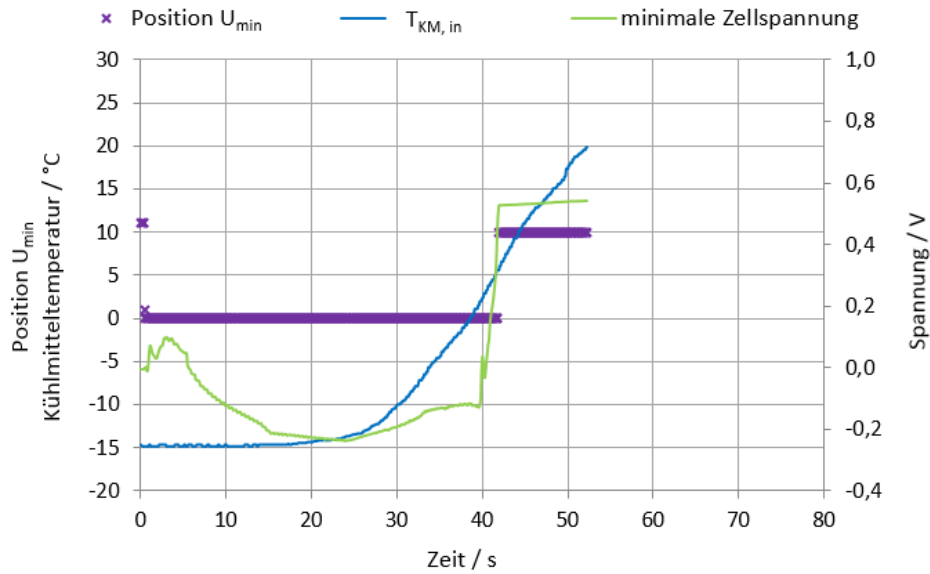


Abb. V.1-18: Darstellung des Verlaufs von Position U_{\min} , Kühlmiteileingangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: $100 P_{\max}\%$

Auch hier wird mit der U/I-Charakteristik in Abb. V.1-19 bestätigt, dass es sich um eine Luftverarmung handelt. Der zu sehende Verlauf ist typisch für eine H_2 -Pumpe.

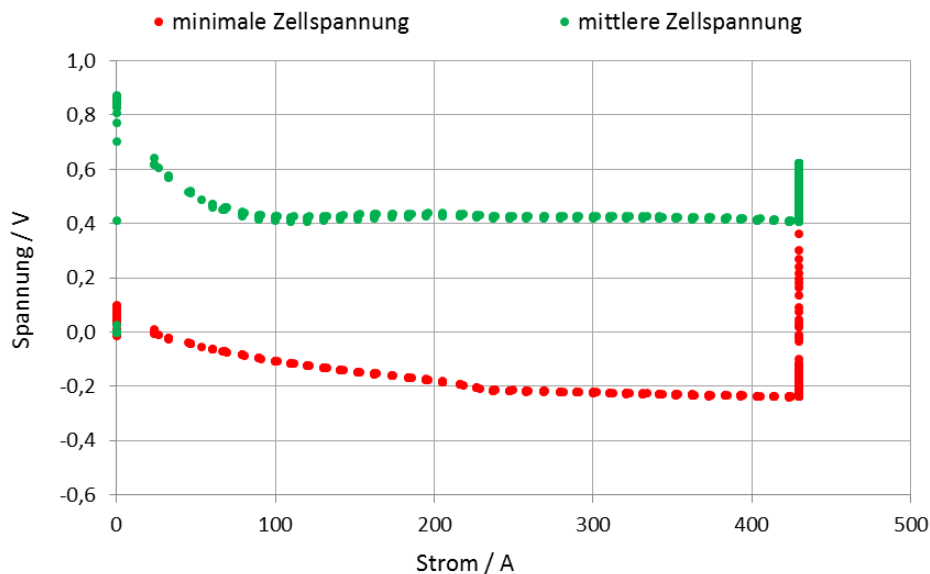


Abb. V.1-19: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: $100 P_{\max}\%$

V.1.3. Diskussion der Abschaltprozedur P6

Im Folgenden soll die Studie zur Abschaltprozedur P6 besprochen werden. Im Vergleich zu den Abstellprozeduren P5 und P2 ist P6 die nasseste. Getrocknet wurde der Stapel nur mit einem Wake-Up auf Seiten der Anode und der Kathode.

Auch für diese Studie wurde ein neuer Stapel aufgebaut. Begonnen wurde die Studie mit 40 Zyklen und als Startprozedur wurde eine Rampe auf 10 P_{\max} -% gewählt.

Abb. V.1-20 zeigt den zeitlichen Verlauf der mittleren Zellspannung und des Stroms während des Froststarts.

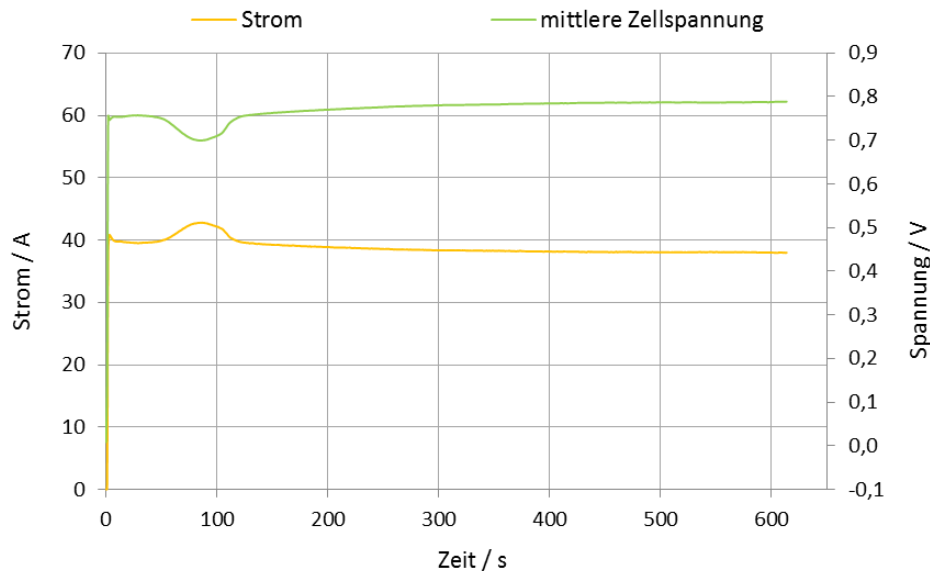


Abb. V.1-20: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus -15 °C; Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 10 P_{\max} -%

Auffällig ist in dieser Kurve der Spannungseinbruch im Zeitraum von ca. 50 s bis ca. 110 s. Während die Spannung einbricht, muss der Strom angehoben werden damit die geforderte elektrische Leistung von 10 P_{\max} -% zur Verfügung gestellt werden kann.

Abb. V.1-21 zeigt den Verlauf der minimalen Zellspannung.

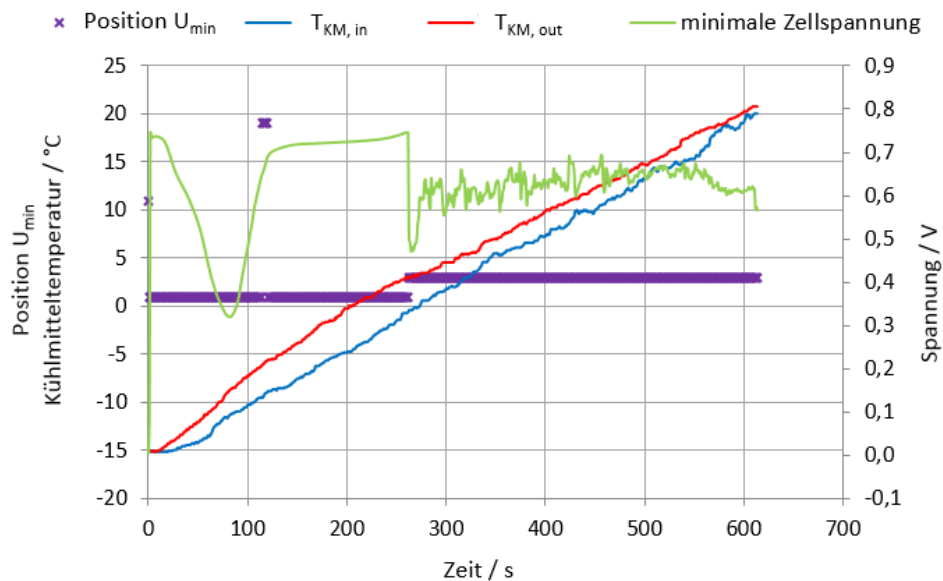


Abb. V.1-21: Darstellung des Verlaufs von Position U_{\min} , Kühlmitteltemperatur, Kühlmittelausgangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 10 P_{\max} -%

Zu erkennen ist, dass Zelle 1 mit Beginn der elektrischen Belastung an Spannung verliert und nach ca. 80 s mit ca. 320 mV ihr Minimum erreicht. Ab dann beginnt die Zelle sich wieder zu erholen. Erklären lässt sich dieses Verhalten mit einer Eisblockade im Inneren der Zelle. Trotz Temperaturen unter 0 °C des Kühlmittels am Aus- und Eintritt des Stapels löst sich die vorliegende Vereisung. Offensichtlich ist die lokale Heizleistung ausreichend hoch gewesen, um die Vereisung zu schmelzen. Der Grund für den kontinuierlichen Spannungseinbruch ist die Position der Vereisung. Anders als bei den Studien zur Abschaltprozedur P2 befindet sich die Vereisung nicht am Lufteintritt, sondern im Bereich der elektrochemisch aktiven Fläche.

Durch diese Blockade treten gleichzeitig zwei Fehlerfälle auf.

Zum einen verhindert das Eis die vollständige Versorgung der elektrochemisch aktiven Fläche mit Sauerstoff, wodurch der bedeckte Teil inaktiv bleibt. Das hat zur Folge, dass der aktive Teil genügend elektrische Leistung produzieren muss, um den Ausfall des mit Eis bedeckten Teils kompensieren zu können, wodurch die Stromdichte steigt. Der Anstieg der Stromdichte führt zu einem größeren Stress in der MEA.

Zum anderen wird die mit Luftsauerstoff versorgte aktive Fläche der MEA kontinuierlich kleiner wegen einer Stickstoffakkumulation. Dabei strömt die Luft in die blockierte Zelle und kann wegen der Blockade nicht ausströmen. Von der Luft reagiert der Sauerstoff kontinuierlich ab und der inerte Stickstoff bleibt zurück. Sobald die über die Zelle gemittelte Sauerstoffstöchiometrie unter 1 fällt, bricht die Zellspannung auf 0 V ein (vgl. Abb. V.1-22).

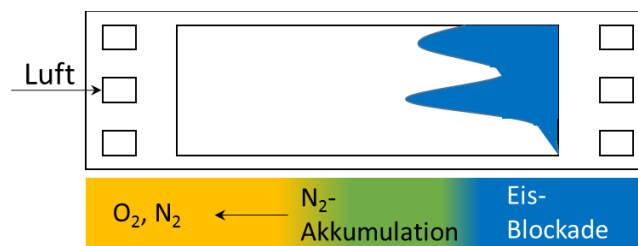


Abb. V.1-22: Schematische Darstellung einer Stickstoffakkumulation auf der Kathodenseite während eines Froststarts.

Mit dem Auftauen der Eisblockade, können Wasser- und Stickstoffansammlung aus dem Kanal geblasen werden und die Zelle regeneriert. Im weiteren Versuchsverlauf ist Zelle 3 die Zelle mit der geringsten Spannung. Die Zellspannung dieser Zelle beginnt mit Erreichen von 0 °C zu schwanken. Solch ein Verhalten ist typisch für eine Kanalfutung.

Abb. V.1-23 zeigt die U/I-Charakteristik der geringsten Zellspannung und der mittleren Zellspannung. Die bereits besprochenen Auffälligkeiten werden in dieser Abbildung noch mal verdeutlicht.

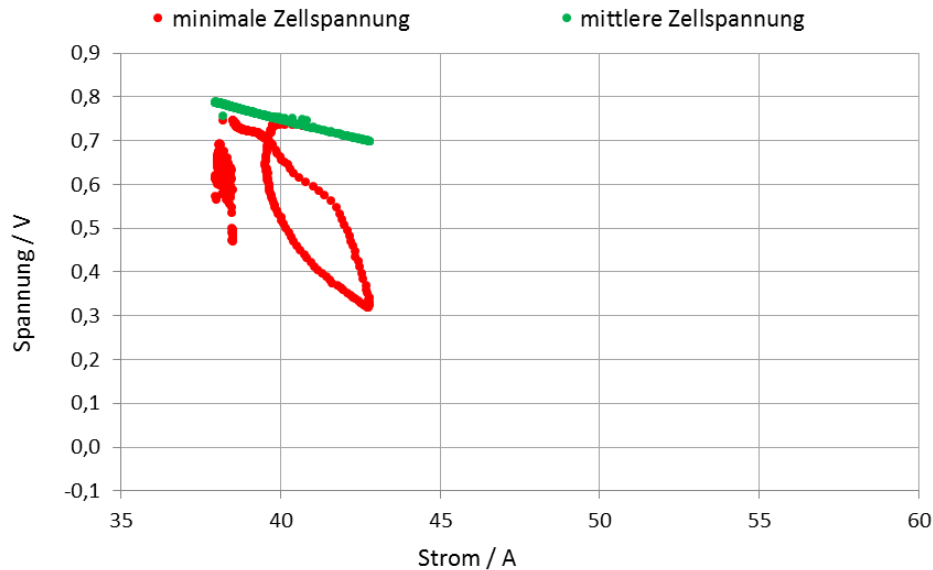


Abb. V.1-23: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 10 P_{\max} -%

Zelle 1 leidet an Luftverarmung und erholt sich wieder. Vorrübergehend sind die Verläufe der mittleren und minimalen Zellspannung identisch, bis Zelle 3 geflutet wird.

Darüber hinaus wird aus dieser Auftragung besonders deutlich, dass es sich im Augenblick der Auffälligkeiten immer um die einer Zelle handelt. Die anderen 19 Zellen des Stapels laufen während dessen stabil.

Im Anschluss an die 40 Zyklen, bei denen der Stapel mit der Prozedur P6 abgestellt und mit einer Leistungsanfrage von 10 kW Äquivalentleistung gestartet wurde, wurde die Studie bei selber Abschaltprozedur und einer Leistungsanfrage von 75 P_{\max} -% für 30 weitere Zyklen fortgesetzt. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen besprochen.

Nachdem der Stapel für 5 s ohne anliegende Last mit beiden Gasen versorgt wurde, werden 430 A mit einer Rampe von 50 A/s gezogen. Abgeriegelt wird die Last bei Erreichen von 75 P_{\max} -%. Abb. V.1-24 zeigt die zeitlichen Verläufe des Stroms und der mittleren Zellspannung während des Froststarts.

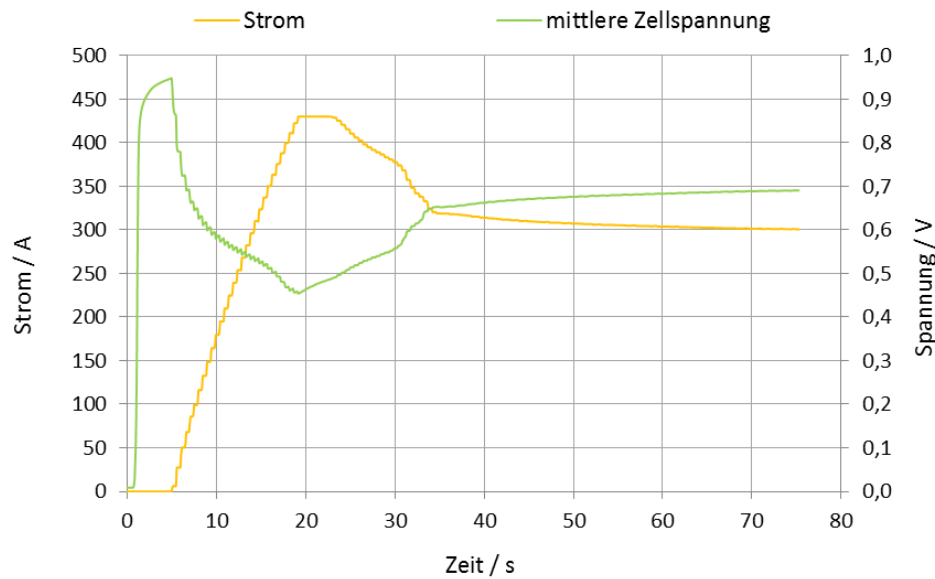


Abb. V.1-24: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus -15 °C; Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 75 P_{\max} -%

Mit steigendem Strom, bis hin zu 430 A, sinkt die mittlere Zellspannung bis zu einem Minimum von ca. 430 mV mittlerer Zellspannung, wobei diese sich im Laufe des Versuchs regeneriert. In Abb. V.1-25 ist zu erkennen, dass Zelle 1 Grund für den abfallenden und ansteigenden Verlauf der mittleren Zellspannung ist.

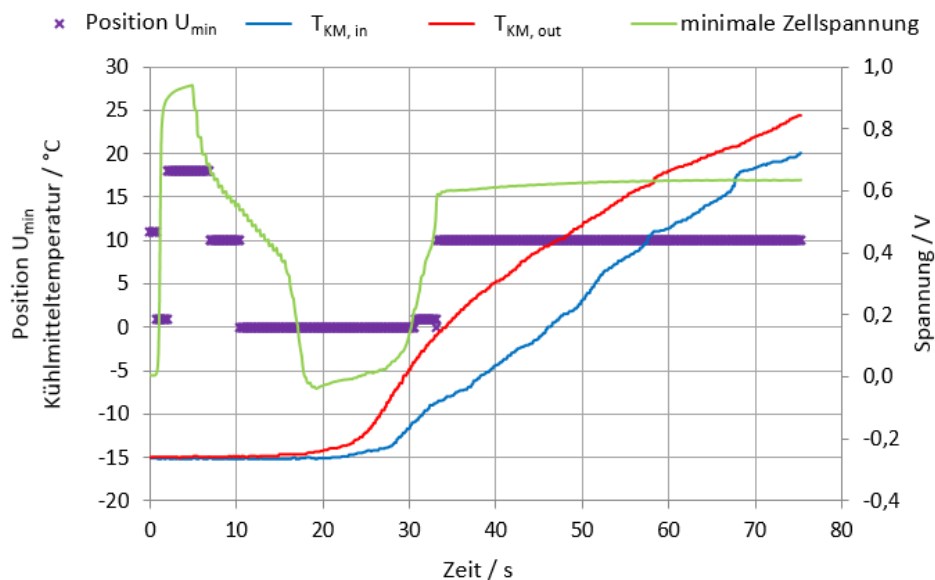


Abb. V.1-25: Darstellung des Verlaufs von Position U_{\min} , Kühlmiteileingangstemperatur, Kühlmittelausgangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 75 P_{\max} -%

Wie bei den bereits besprochenen 10 P_{\max} -%-Versuchen zeigt Zelle 1 auch hier eine Blockade im Zellinneren. Vor Erreichen von 0 °C in der Kühlmittelstrecke, regeneriert sich die Zelle und

erreicht das Leistungsniveau der anderen Zellen im Stapel, wodurch die mittlere Zellspannung ebenfalls steigt.

Im Vergleich zu den 40 Zyklen mit einer Lastanfrage von 10 P_{\max} -% wird in dieser Versuchsreihe ein deutlich höherer Strom erreicht. In den oben beschriebenen Versuchen werden als maximaler Strom ca. 43 A eingestellt, wohingegen in dieser Versuchsreihe 430 A erreicht werden. Der höhere Strom bietet einen höheren Informationsgehalt, indem parallel ablaufende elektrochemische Reaktionsmechanismen bei höheren Strömen besser voneinander separiert werden können.

Bis zu einem Strom von 200 A verlaufen die U/I-Kennlinien der mittleren Zelle und der leistungsschwächsten Zelle parallel zu einander. Hier kann davon ausgegangen werden, dass auf Seiten der Anode die gewollte Oxidation des Wasserstoffs und kathodenseitig die Reduktion des Sauerstoffs erfolgt. Im Bereich zwischen 200 A und 400 A weicht der U/I-Verlauf der leistungsschwächsten Zelle aufgrund der Dominanz stofftransportlimitierter Widerstände, im Vergleich zur U/I-Kennlinie der mittleren Zelle, ab. Speziell im Bereich zwischen 350 A und 400 A ist die Limitierung des Stofftransports gut zu sehen.

Die Beschleunigung des Spannungsabfalls im Bereich zwischen 350 A und 400 A entsteht, wie bereits beschrieben, durch die Akkumulation von Stickstoff, bedingt durch eine Eisblockade. Über 400 A hinaus ist der durch die Stickstoffakkumulation entstandene Staudruck so hoch, dass die Stöchiometrie von Sauerstoff unter 1 fällt, wodurch der Mechanismus der Protonenpumpe die Zellreaktion dominiert (vgl. Abb. V.1-26).

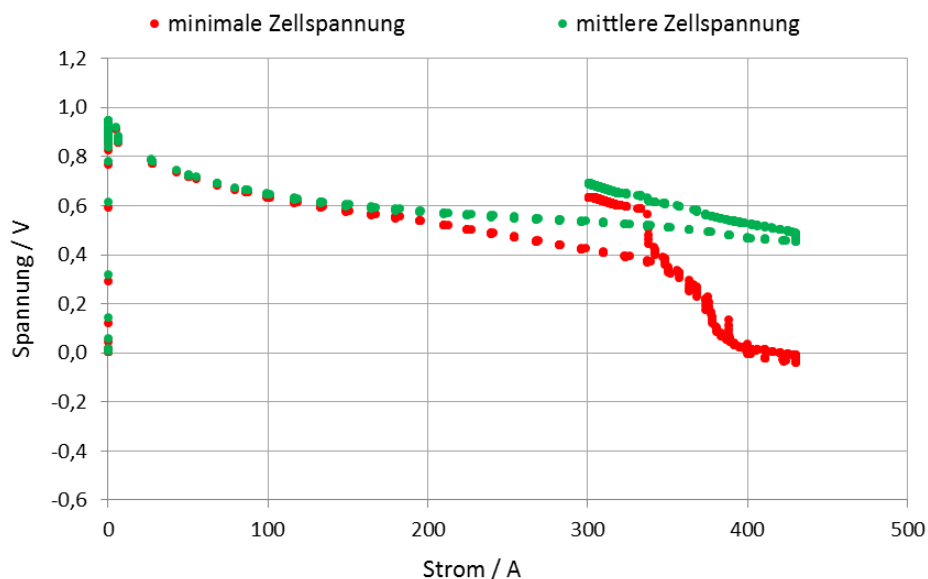


Abb. V.1-26: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 75 P_{\max} -%

Abschließend wurden 30 Zyklen mit der Abschaltprozedur P6 und einer Leistungsanfrage von 100 P_{\max} -% durchgeführt.

Abb. V.1-27 zeigt die Verläufe des Stroms und der mittleren Zellspannung während des Froststarts.

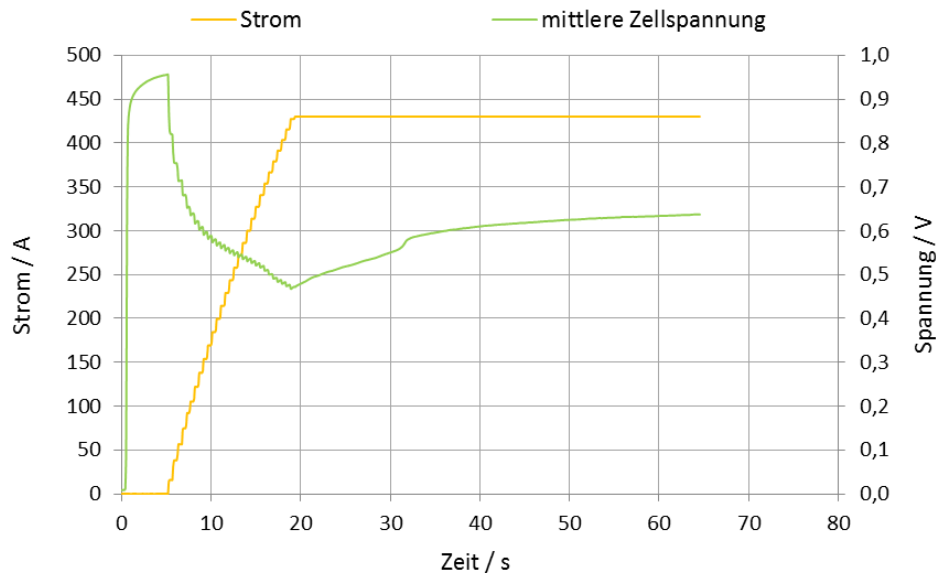


Abb. V.1-27: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus -15 °C; Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 100 P_{\max} -%

Innerhalb der ersten 5 s wird der Stapel unbelastet mit Gasen versorgt. Im Anschluss daran wird der Strom auf 430 A gerampt, wobei es kein Leistungslimit gibt. Die Rampe beträgt dabei 50 A/s.

Mit steigendem Strom nimmt die mittlere Zellspannung ab, bis diese ihr Minimum bei 480 mV erreicht, um dann zu steigen bis diese bei Versuchsende eine Spannung von 610 mV erreicht. Dieses Verhalten ist mittlerweile schon klassisch für diese Abschaltprozedur. Wie in den Test zuvor lässt sich auch hier der Verlauf der mittleren Zellspannung mit dem Verlauf der minimalen Zellspannung aus Abb. V.1-28 und Abb. V.1-29 erklären. Den Abbildungen kann entnommen werden, dass eine Blockade auf Seiten der Kathode, im Zellinneren vorliegt.

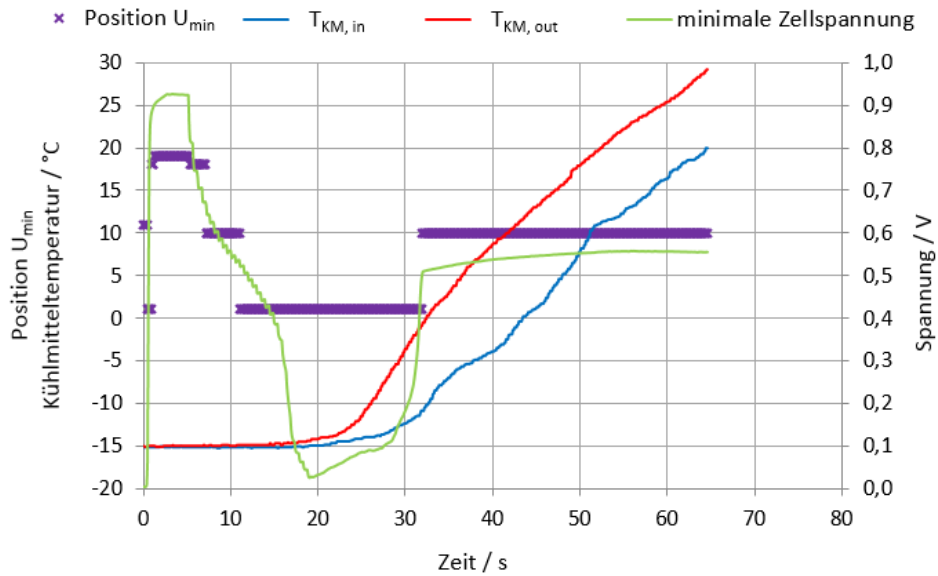


Abb. V.1-28: Darstellung des Verlaufs von Position U_{\min} , Kühlmiteileingangstemperatur, Kühlmittelausgangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 100 P_{\max} -%

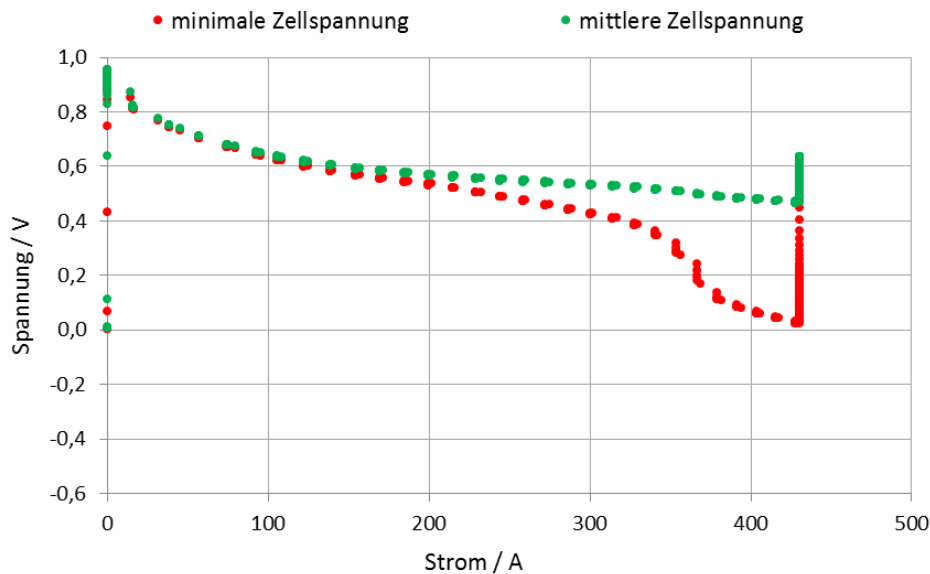


Abb. V.1-29: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 100 P_{\max} -%

Die drei Abschaltprozeduren P5, P2 und P6 wurden gründlich auf eine mögliche Wasserstoffverarmung untersucht. Für alle drei Abschaltprozeduren konnte während der Froststarts aus -15 °C bei variierender Leistungsabgabe kein Hinweis für eine Wasserstoffverarmung entdeckt werden. Die elektrochemischen Analysen haben bei einbrechenden Zellspannungen grundsätzlich für Blockaden im Kathodenflussfeld gesprochen. Ob tatsächlich Kanalwasser der Grund für das Zellspannungsverhalten der Stapel während des Froststarts ist, soll mittels des Gasflusswiderstandes geklärt werden.

V.1.4. Diskussion der Gasflusswiderstände

Im Zuge der bisherigen Diskussion der Abschaltprozeduren P5, P2 und P6 wurde sehr detailliert über den Einfluss der Prozeduren auf das Zellspannungsbild und den Einfluss der Zellspannungen auf den Strom und die elektrische Leistung, während des Froststarts, gesprochen. Es konnte plausibel erklärt werden, dass mit großer Wahrscheinlichkeit Blockaden im Kathodenflussfeld der Grund für das Einbrechen von Zellspannungen während des Froststarts sind. Zur Bestätigung des Einflusses von gefrorenem Wasser im Kathodenkanal auf das Zellspannungsbild wird im Folgenden der Gasflusswiderstand herangezogen. Mit dieser Größe soll geklärt werden, ob tatsächlich kathodenseitige Blockaden vorliegen und es soll verifiziert werden in wie weit sich die Abschaltprozeduren hinsichtlich ihres Kanalwassergehalts unterscheiden.

Abb. V.1-30 zeigt die Zuordnung der Gasflusswiderstände zu den dazugehörigen Abschaltprozeduren aller durchgeführten Froststarts.

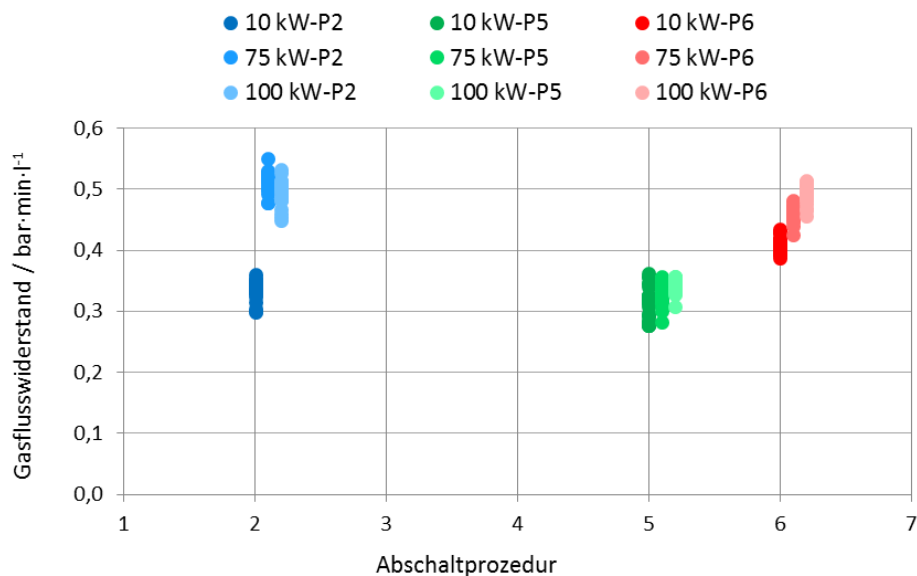


Abb. V.1-30: Auftragung der Gasflusswiderstände gegen die entsprechende Abschaltprozedur. Der Gasflusswiderstand wurde für den Bereich ermittelt, indem die Kühlmitteltemperatur am Ein- und Austritt unter 0 °C war.

Um den Gasflusswiderstand einer Messung auf einen einzigen Wert zu reduzieren, wurde der Mittelwert der Gasflusswiderstände zwischen 0 °C und 20 °C am Ende der aktiven Zellfläche verwendet. Detektiert wurde das Ende der aktiven Fläche, weil es sich dabei um die wärmste Stelle handelt. Angenommen wird, dass das stationäre System aus dem Gleichgewicht gebracht wird, wenn die MEA an einer Stelle 0 °C erreicht und damit flüssiges Wasser aus der MEA in das Flussfeld fließen kann. Damit würde man einen Gasflusswiderstand messen, der nicht im

direkten Zusammenhang mit dem ursprünglich konditionierten Zustand steht. Die Temperatur der aktiven Fläche wurde mittels der Stromdichte-/Temperaturmessplatte gemessen. Zur Auswertung der Austrittstemperatur wurde der Mittelwert der drei letzten Segmentreihen genutzt.

ABB. V.1-31 (B) ist zu entnehmen, dass im Falle aller Abschaltprozeduren, bis auf P5, die Startprozedur mit einer Anforderung von $10 P_{\max}\%$ die geringsten Werte für den Gasflusswiderstand zeigen.

Im Falle von P5 befinden sich alle Versuche in einem sehr ähnlichen Wertebereich. Aufgrund der Datenstreuung von $\pm 0,04 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ um den Mittelwert von $0,32 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, kann kein eindeutiger Einfluss der Startprozedur auf den Gasflusswiderstand erkannt werden. Das hat zu bedeuten, dass die Abschaltprozedur P5 die MEA und das Flussfeld soweit trocknet, dass mit Erreichen von 0°C in der Kathodenelektrode kein „flutartiger“ Wasserfluss aus der MEA in das Flussfeld erfolgt. Der zu erkennende Widerstand wird in dieser Studie primär durch den Gastransport bestimmt. Die Studie zur Abschaltprozedur P2 zeigt deutlich, dass der Gasflusswiderstand bei einer Lastanfrage von $10 P_{\max}\%$ am niedrigsten ist. Der Widerstand dieser Versuchsreihe liegt bei $0,33 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1} \pm 0,03 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Der mittlere Widerstand der Versuchsreihe mit einer Leistungsanfrage von $75 P_{\max}\%$ liegt bei $0,52 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1} \pm 0,04 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ und der mittlere Widerstand der Reihe mit einer Lastanfrage von $100 P_{\max}\%$ liegt bei $0,49 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1} \pm 0,04 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Unabhängig von der Abschaltprozedur ist zu erkennen, dass die Scheinwiderstände bei den Lastanfragen von $75 P_{\max}\%$ und $100 P_{\max}\%$ kaum einen Unterschied zeigen, sich aber deutlich von dem zur $10 P_{\max}\%$ -Messreihe gehörenden Widerstand unterscheiden. Der Grund für die sehr nah beieinander liegenden Werte für die $75 P_{\max}\%$ - und $100 P_{\max}\%$ -Messreihen liegt bei der ähnlichen Wasserproduktionsrate und Heizleistung zusammen. Zusätzlich kann der Abbildung entnommen werden, dass die Widerstandswerte für die Abschaltprozedur P2 und anschließender Leistungsanfrage von $75 P_{\max}\%$ und $100 P_{\max}\%$ die höchsten aller Ergebnisse zeigen. Detailliert wird dieser Zusammenhang im späteren Verlauf unter Zuhilfenahme von Abb. V.1-31 und Abb. V.1-32 besprochen.

Die Ergebnisse der Studie zur Abschaltprozedur P6 zeigen mit Widerstandswerten von $0,42 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1} \pm 0,02 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ für $10 P_{\max}\%$, von $0,45 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1} \pm 0,03 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ für $75 P_{\max}\%$ und $0,48 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1} \pm 0,02 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ keine eindeutige Unterscheidbarkeit der Werte aber einen sehr guten Trend in die zu erwartende Richtung, dass der Widerstand beginnend bei $10 P_{\max}\%$ in Richtung $100 P_{\max}\%$ ansteigt. Auch

diese Erkenntnis wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit unter Zuhilfenahme der Abb. V.1-33 und Abb. V.1-34 im Detail besprochen.

Diskussion der Gasflusswiderstände für die 10 kW-Studien

In Abb. V.1-31 werden die zeitlichen Verläufe der Gasflusswiderstände miteinander verglichen.

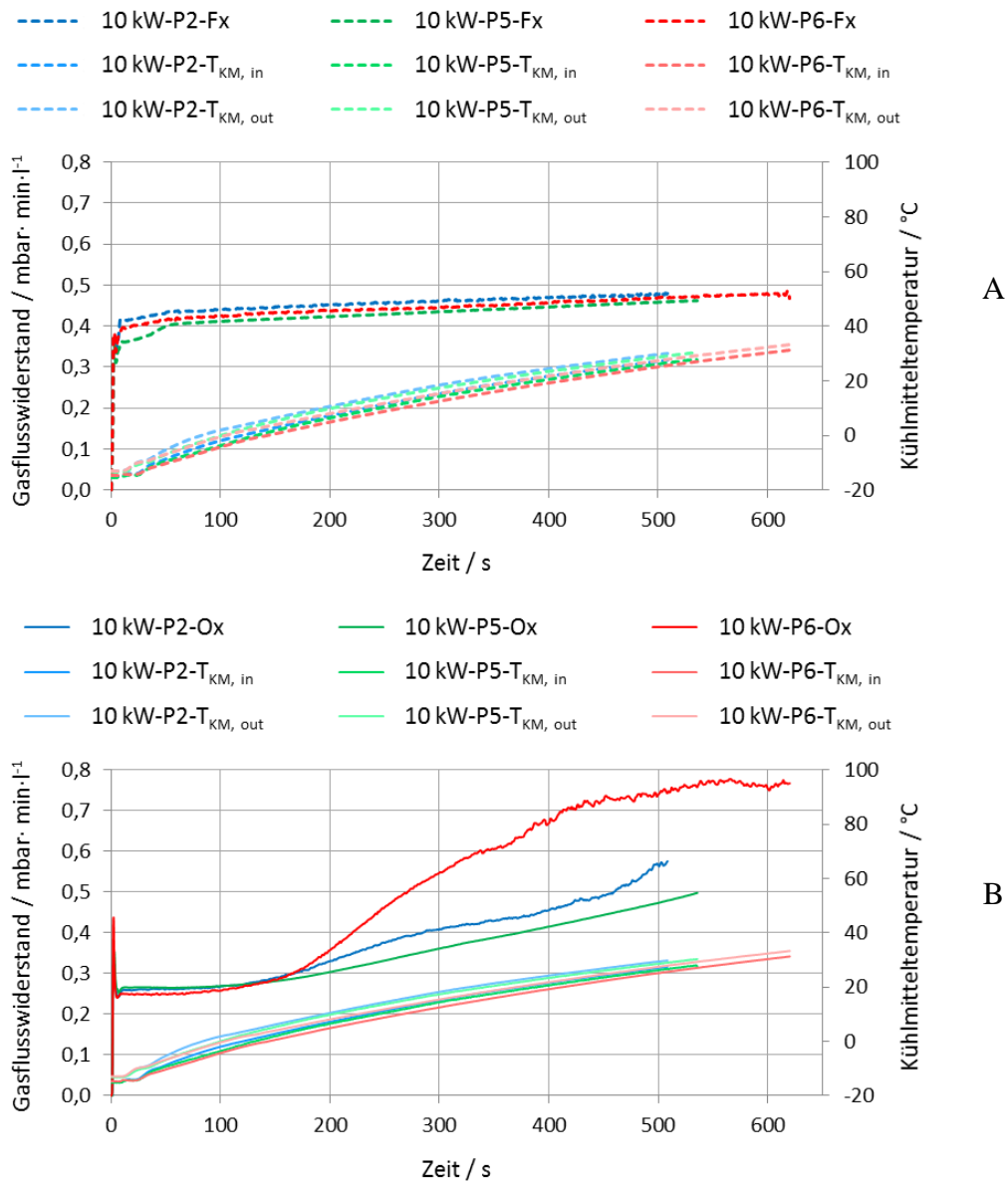


Abb. V.1-31: Auftragung der Gasflusswiderstände des Anoden- (A) und Kathodengases (B) und der Kühlmitteltemperaturen gegen die Zeit aus -15 °C Froststarttemperatur; Lastanfrage: 10 P_{max} -%

Bei allen drei gezeigten Froststarts wurde mit einer 10 P_{max} -% gestartet. Variiert wurde dabei die Abschaltprozedur. Zu erkennen ist, dass sich nach einer kurzen Einregelungsphase die anodenseitigen Gasflusswiderstände bei ca. 0,4 bar · l · min⁻¹ und die kathodenseitigen bei ca. 0,25 bar · l · min⁻¹ einpendeln. Die Gasflusswiderstände der Anodenseite steigen

kontinuierlich und gleichermaßen auf final $0,47 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ an, wohingegen sich für die Kurven der Kathode nach ca. 170 s Testzeit verschiedene Kurvenverläufe einstellen. Speziell der Kurvenverlauf von 10 kW-P6-Ox steigt dabei auffällig an. Eben weil die Kurvenverläufe der Anode sehr ähnlich sind und in vorherigen Diskussionen plausibel nachgewiesen werden konnte, dass die Anode weder im Kanal noch in der MEA ein Blockadeproblem hat, wird die Anode in den Folgediskussionen außer Acht gelassen.

In Abb. V.1-31 ist zu sehen, dass die Kurvenverläufe nach ca. 170 s Testzeit auseinander fächern. Grund dafür ist, dass zu diesem Zeitpunkt die Kathodenelektrode 0°C erreicht hat und das dort angereicherte Eis schmilzt und in das Flussfeld ausgetragen wird. Im Flussfeld angekommen reichert sich das Wasser an und führt zum Anstieg im Gasflusswiderstand. Kann das Wasser nicht ausgetragen werden, laufen die Kanäle des Flussfelds voll und es kommt zum Reaktionsabbruch.

Der herausstechende Anstieg des Verlaufs von 10 kW-P6-Ox kann damit begründet werden, dass mit P6 die nassesten Konditionen in der MEA eingestellt werden, indem Kanalwasser durch den Wake-Up-Purge in die Kathode gedrückt wird. Dadurch ist das Wasserreservoir der Elektrode bei diesem Abstellvorgang am höchsten, wodurch bei Erreichen von 0°C das Wasser in den Kanal fließt, dort gefriert und damit den Kanalquerschnitt bzw. den hydraulischen Kanaldurchmesser verkleinert

Diskussion der Gasflusswiderstände für die 75 kW-Studien

Bei einer Leistungsanfrage von $75 P_{\text{max}}\%$ sollte das Phänomen der volllaufenden Kanäle nicht auftreten, da hier die Volumenströme und Temperaturen höher sind. Dies wird im Folgenden bei Zuhilfenahme von Abb. V.1-32 geprüft.

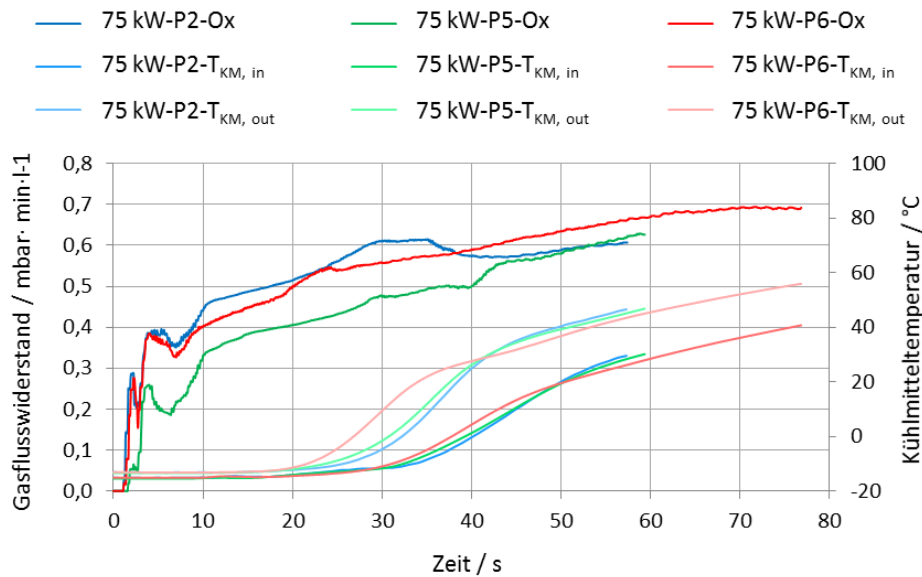


Abb. V.1-32: Auftragung der Gasflusswiderstände des Kathodengases und der Kühlmitteltemperaturen gegen die Zeit aus -15 °C Froststarttemperatur; Lastanfrage: 75 P_{max}-%

In Abb. V.1-32 ist zu erkennen, dass der zur Abschaltprozedur P5 gehörende Verlauf die niedrigsten Werte für den Gasflusswiderstand zeigt, wohingegen die zu P2 und P6 gehörenden Verläufe sich kreuzen und teilweise deckungsgleich verlaufen. Darüber hinaus sind die Einbrüche der Kurven bei ca. 7 s sehr auffällig. Grund für den Einbruch ist die Regelung der Massenflussregler. Um einen breiten Bereich an Volumenströmen genau abdecken zu können, sind im Prüfstand luft- und wasserstoffseitig für jede Strecke zwei Massenflussregler verschiedener Größen verbaut. Ab einem bestimmten Volumenstrom wird die Gasversorgung vom großen Massenflussregler übernommen und der kleine schließt. Erfolgt der Wechsel nicht synchron, bricht kurzzeitig der Gasdruck ein. Im Gasflusswiderstandsverlauf ist das als Einbruch in der Kurve zu sehen. Innerhalb von 3 s erholt sich der Druck wieder. Dieses Problem konnte im Zuge dieser Studien nicht beseitigt werden. Trotz des kurzfristigen Druckeinbruchs ist kein Einfluss auf die Leistungsverfügbarkeit des Stapels zu erkennen. Die bereits besprochenen Strom- und Spannungsverläufe zeigen keine Reaktion darauf. Aus diesem Grund beginnt die Diskussion der Ergebnisse erst nachdem die Kurvenverläufe sich wieder in ihrem ursprünglichen Trend eingefunden haben.

Die trockenste Prozedur P5 verläuft gleichmäßig bis bei ca. 30 s 0 °C am Zellaustritt erreicht werden. An dieser Stelle reist die Kurve leicht nach oben hin aus. Grund dafür ist in der Kathode aufgetautes Wasser, das in das Flussfeld fließt und dabei die Durchströmung behindert. Das aus der Elektrode austretende Wasser kann je nach Temperatur des Flussfeldes im flüssigen oder auch im festen Zustand dort verweilen. Die Zunahme des Widerstandes bei 30 s und Abnahme bei 40 s spricht dafür, dass mit Erreichen von 0 °C am Zellaustritt flüssiges Wasser aus der

Elektrode in das Flussfeld geflossen, dort gefroren ist und mit Erreichen von 0 °C am Zelleintritt die gesamte Zelle aufgetaut wurde und somit die Blockade ausgetragen werden konnte – wobei im weiteren Reaktionsverlauf der Widerstand wieder zunimmt.

Plausibilisiert wird diese Annahme mittels Messungen mit der Stromdichte-/Temperaturplatte (vgl. Abb. V.1-33).

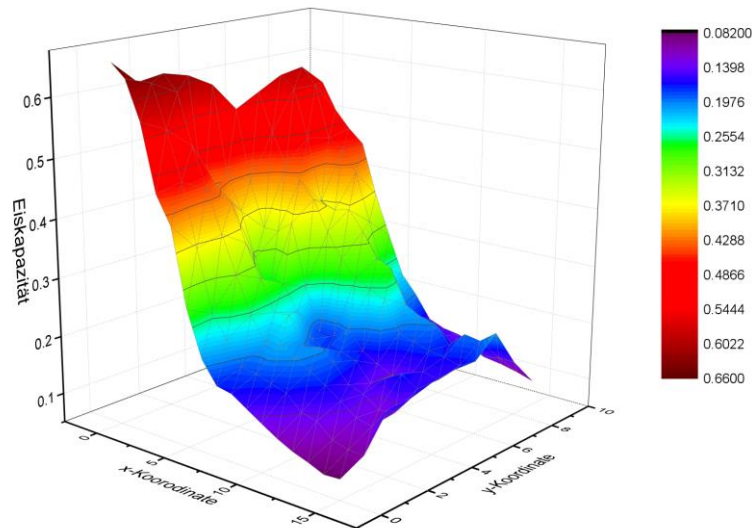


Abb. V.1-33: Darstellung der Eiskapazitätsverteilung während eines Froststarts aus -15 °C und einer Lastanfrage von 75 P_{\max} -%.

Dabei wurde über den Strom die in jedem Segment produzierte Menge an Wasser berechnet und so lange kumuliert bis im Segment 0 °C erreicht wurden. Dabei ist die Kühlmittelflussrichtung von x-Koordinate = 0 bis x-Koordinate = 15. Zu erkennen ist, dass die Menge an produziertem Wasser am Zelleintritt größer ist als am Zellaustritt. Unter der Annahme, dass die Elektrode sich schneller aufwärmt als das Flussfeld, gilt als bestätigt, dass flüssiges Wasser in den Kanal eintritt, dort gefriert und mit gleichem Temperaturgradienten wie das Flussfeld wieder auftaut.

Der Kurvenverlauf von 75 kW-P6-Ox in Abb. V.1-32 zeigt nach ca. 10 s Versuchsdauer einen steilen Anstieg, der ab ca. 18 s noch steiler wird. Dieser Verlauf kann mit dem kontinuierlich strombedingten Anstieg des Luftvolumenstroms erklärt werden. Sobald bei ca. 25 s Versuchsdauer eine Temperatur von 0 °C am Austritt erreicht wird, nimmt die Steigung ab, wobei der Kurvenverlauf stetig steigend verbleibt, bis final 0,69 bar · l · min⁻¹ erreicht werden. Der Grund für die Abnahme der Kurvensteigung ist das Schmelzen von Kanalwasser bei 0 °C. Die Steigung stagniert nicht, weil flüssiges Wasser aus der Elektrode nachgeführt wird.

Analog zu den bereits besprochenen Versuchsreihen mit einer initialen Lastanfrage von 10 P_{\max} -% erreicht P6 auch bei den 75 P_{\max} -%-Versuchsreihen den größten finalen Wert. Grund für das Erreichen dieses Wertes ist der größte Wassergehalt in der Elektrode. Jedoch steigt der Gasflusswiderstand hier nicht so weit an, weil die Volumenströme bei einer Lastanfrage von 75 P_{\max} -% deutlich höher sind als bei 10 P_{\max} -% und somit deutlich mehr Wasser aus den Kanälen gedrückt werden kann. Zeitweise liegt ein Faktor 6 zwischen den Volumenströmen - 10 P_{\max} -%: $41 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ und 75 P_{\max} -%: $257 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$.

Der Kurvenverlauf von 75 kW-P2-Ox in Abb. V.1-32 besitzt, nach dem der Massenflussregler sich eingependelt hat, anfänglich die höchsten Werte dieser Versuchsreihe. Der Wert steigt bei ca. 30 s Versuchsdauer auf ein Maximum von ca. $0,6 \text{ bar} \cdot \text{min} \cdot \text{l}^{-1}$. Mit einem quasi zeitgleichen Erreichen von 0°C am Zellaustritt verläuft die Kurve in einem Plateau. Bei einer Versuchszeit von ca. 36 s wird am Zelleintritt eine Temperatur von 0°C erreicht und der Gasflusswiderstand fällt auf $0,57 \text{ bar} \cdot \text{min} \cdot \text{l}^{-1}$ ab, um später wieder anzusteigen.

Auch hier ist ein strombedingter Anstieg des Luftvolumenstroms Grund für den ansteigenden Gasflusswiderstand.

Bei Erreichen von 0°C am Zellaustritt sind auch Blockaden im Zellinneren aufgetaut und können aus den Kanälen geblasen werden.

Grund für das Plateau des Gasflusswiderstandes sind Blockaden in der Gasverteilstuktur der Bipolarplatte. Diese steht nicht im Kontakt zur reaktiven Fläche und wird deshalb nicht über die dort freiwerdende Reaktionsabwärme erwärmt. Erst mit Erreichen einer Stapeleintrittstemperatur von 0°C wird die Blockade über das einfließende Kühlmittel aufgetaut und der Gasflusswiderstand sinkt.

Diskussion der Gasflusswiderstände für die 100 kW-Studien

Im Folgenden werden die Gasflusswiderstände der Versuche mit einer Leistungsanfrage von 100 P_{\max} -% besprochen. Dabei wurden die Stapel wie in den Versuchen zuvor auch mit den Abschaltprozeduren P2, P5 und P6 getrocknet.

Im Vergleich zu den 75 P_{\max} -%-Untersuchungen fällt direkt auf, dass die Kurvenverläufe glatter sind. Die Einflüsse durch das Auftauen und Austragen von Blockaden sind in diesen Untersuchungen deutlich geringer. Weiterhin fehlt hier die Einregelungsphase des Luftvolumenstroms. Warum der Regelungsfehler bei der 75 P_{\max} -%-Rampe nicht verhindert werden konnte und bei der 100 P_{\max} -%-Rampe nicht aufgetreten ist, konnte abschließend nicht geklärt werden.

Trotz allem folgen auch diese Ergebnisse demselben Trend. Der Gasflusswiderstand von P5 hat die geringsten Werte, weil die Prozedur P5 die trockenste ist. Wie in den vorherigen Untersuchungen erklärt, lässt sich der Verlauf von 100 kW-P5-Ox damit begründen, dass mit Einsatz des Purges auf Seiten der Anode und Kathode die Kanäle der Bipolarplatte und die Poren der MEA getrocknet wurden (Abb. V.1-34). Weil das Wasser aus den Kanälen ausgetragen wurde, rührt der Anstieg primär vom strombedingten Anstieg des Luftvolumenstroms. Mit Erreichen der 0 °C-Marke am Zellaustritt nach etwa 30 s Testzeit, erhöht sich die Steigung leicht. Dieser Anstieg rührt vom Wasseraustrag aus der Kathode. Da die MEA mit der Abchaltprozedur P5 mitgetrocknet wurde, hat die MEA bei diesem Versuch eine geringere Restwassermenge und flutet die Kanäle nicht augenblicklich bei Erreichen von 0 °C.

Zusätzlich sind in Abb. V.1-34 die Kurvenverläufe von 100 kW-P2-Ox und 100 kW-P6-Ox zu sehen. Dabei handelt es sich um die zeitlichen Verläufe der Gasflusswiderstände der Abschaltprozeduren P2 und P6 bei einer Leistungsanfrage von 100 P_{max}-%.

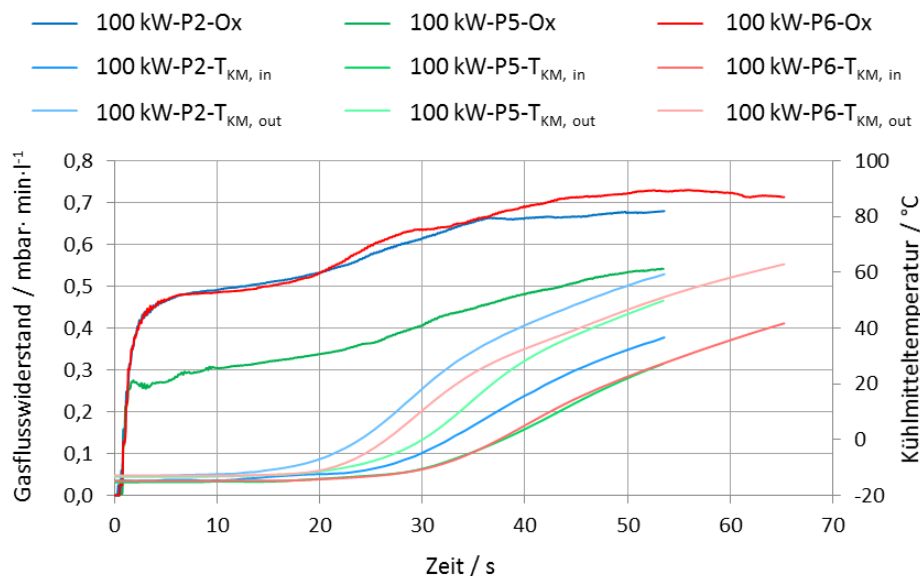


Abb. V.1-34: Auftragung der Gasflusswiderstände des Kathodengases und der Kühlmitteltemperaturen gegen die Zeit aus -15 °C Froststarttemperatur; Lastanfrage: 100 P_{max}-%

Beide Kurven laufen die ersten 37 s des Tests nahezu deckungsgleich. Bei 37 s Versuchszeit erreicht der Stapeleintritt der P2-Messung 0 °C, wodurch der Kurvenverlauf in ein Plateau läuft. In der Gasverteilstrecke vorliegende Blockaden werden durch den Eintritt von 0 °C kaltem Kühlmittel aufgetaut und aus den Kanälen getragen.

Die P6-Messung flacht zwar etwas ab, steigt aber weiter an. Grund für diesen Verlauf ist, dass im Falle der P6-Messung keine Blockaden in der Gasverteilstruktur vorlagen. Im Zeitraum zwischen 21 s und 32 s zeigt der Kurvenverlauf eine Art Buckel. Innerhalb dieses Zeitraums

erreicht die Temperatur am Stapelaustritt $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Somit ist Wasser aus der MEA in den Kanal geflossen, wurde aber aufgrund der hohen Volumenströme ($257\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) direkt aus dem Kanal geblasen.

Gründe für den stabilen Froststart bei hohen Leistungen, sind zum einen die hohen Volumenströme und zum anderen die hohen Heizraten, die mit der hohen Leistung einhergehen. Während des gesamten Versuchs wurde der Stapel ab Erreichen von 430 A konstant mit $257\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ Luft versorgt. Bei diesen Volumenströmen kann flüssiges Wasser aus dem Stapel transportiert werden. Darüber hinaus hat der Stapel bei der Leistungsanfrage von $100\text{ P}_{\text{max}}\%$ eine hohe Heizrate, die den Stapel schnell erwärmt und zusätzlich der Wasseraustrag nicht nur über mechanisches Herausdrücken erfolgt, sondern auch (mit steigender Temperatur immer ausgeprägter) durch Verdunstung unterstützt stattfindet. Indem das Wasser kontinuierlich aus der Zelle getragen wird, kann eine gleichmäßige Versorgung der Kathode mit Luft ermöglicht werden. Der Einfluss durch elektrische und thermische Leistung auf die Stabilität soll im folgenden Kapitel diskutiert werden.

V.1.5. Gegenüberstellung der Abschaltprozeduren in Hinblick auf thermische und elektrische Leistung

In diesem Kapitel sollen die Einflüsse der thermischen und elektrischen Leistungen auf die Stabilität des Froststarts diskutiert werden. Dafür sind in Tabelle V.1-1 die Werte für die elektrische Energie E_{el} und thermische Energie Q_{th} zu jeder Start- und Abschaltprozedur dargestellt. Bestimmt werden die Energien für den Zeitraum, indem sich die Temperaturen für das Kühlmittel am Ein- und Austritt unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ befinden. Die dargestellten Werte sind die Mittelwerte der Messungen einer Messreihe sowie die daraus resultierenden Standardabweichungen. Berechnet wurden die Energien aus den Leistungen für den Zeitraum der benötigt wird, um den Stapel von $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ am Stapeleintritt aufzuwärmen. Zusätzlich ist in der Tabelle das Verhältnis aus elektrischer und thermischer Energie μ dargestellt. μ dient hier als Kennzahl, um die elektrischen und thermischen Energien, die aus den jeweiligen Messreihen resultieren, besser miteinander vergleichen zu können. Je kleiner μ ist, desto ineffizienter arbeitet die Brennstoffzelle und heizt sich dabei schneller auf.

Tabelle V.1-1: Zusammenfassung der elektrischen und thermischen Energien in Abhängigkeit der Abschalt- und Startprozedur

Versuchsreihe	elektr.		therm.		$\mu = E/Q$
	Energie	Stabw./kJ	Energie	Stabw./kJ	
	E_{el}/kJ		Q_{th}/kJ		
10 kW-P5	150,47	6,07	141,18	6,19	1,07
10 kW-P2	128,40	5,00	129,81	5,49	0,99
10 kW-P6	162,65	2,80	151,31	2,02	1,07
75 kW-P5	99,28	2,26	194,24	7,52	0,51
75 kW-P2	75,42	3,07	165,94	5,89	0,45
75 kW-P6	152,78	3,18	231,42	1,37	0,66
100 kW-P5	103,78	4,16	207,34	4,61	0,50
100 kW-P2	97,21	4,21	201,08	5,01	0,48
100 kW-P6	145,92	3,20	247,02	2,93	0,59

Zu erkennen ist, dass die Abstellprozedur P2, unabhängig von der Lastanfrage, die geringsten Werte für die thermische und elektrische Leistung bereitstellen kann. Daraus resultiert auch der geringste Wert für μ . Die Abstellprozedur P5 nimmt einen mittleren Verlauf ein und die Abstellprozedur P6 nimmt die höchsten Werte ein.

Abb. V.1-35 zeigt die Auftragung der produzierten Energien gegen die geforderte elektrische Leistung. Durch die graphische Darstellung werden die Ergebnisse aus Tabelle V.1-1 deutlicher.

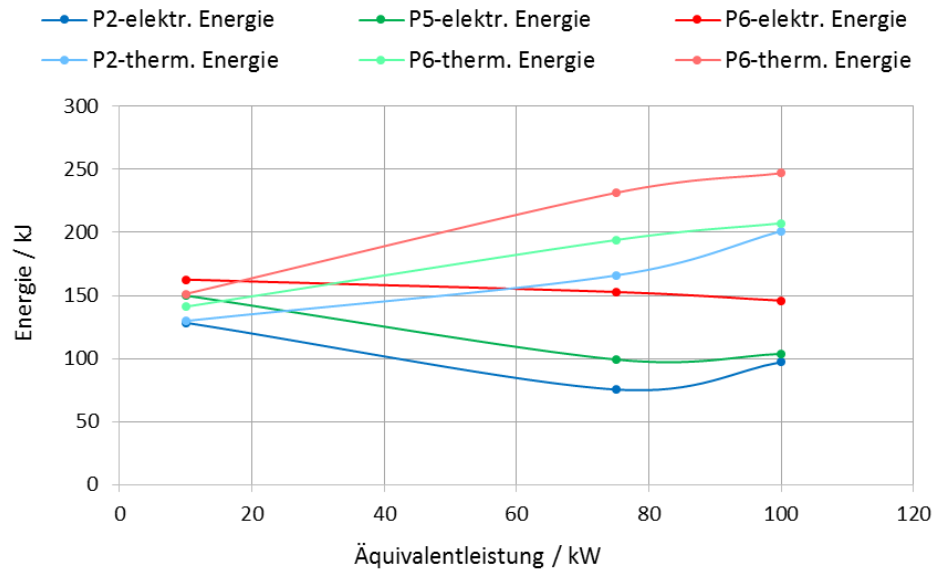


Abb. V.1-35: Auftragung der produzierten Energie und Wärme gegen die entsprechende Lastanfrage. Dabei hat P6 (rot) die höchsten Werte, P5 (grün) ist in der Mitte und P2 (blau) hat die niedrigsten Werte.

Der Abb. V.1-35 ist zu entnehmen, dass mit steigender Lastanfrage die insgesamt produzierte Wärmemenge steigt, wohingegen die insgesamt produzierte elektrische Energie mit steigendem Lastbedarf sinkt. Der Grund für die Kurvenverläufe ist der mit steigender Leistung sinkende Wirkungsgrad und es wird mehr Wärme ins System gebracht. Zur weiteren Bewertung des Einflusses der Restwassermenge auf das Wärme- und Leistungsmanagement wird Abb. V.1-36 herangezogen.

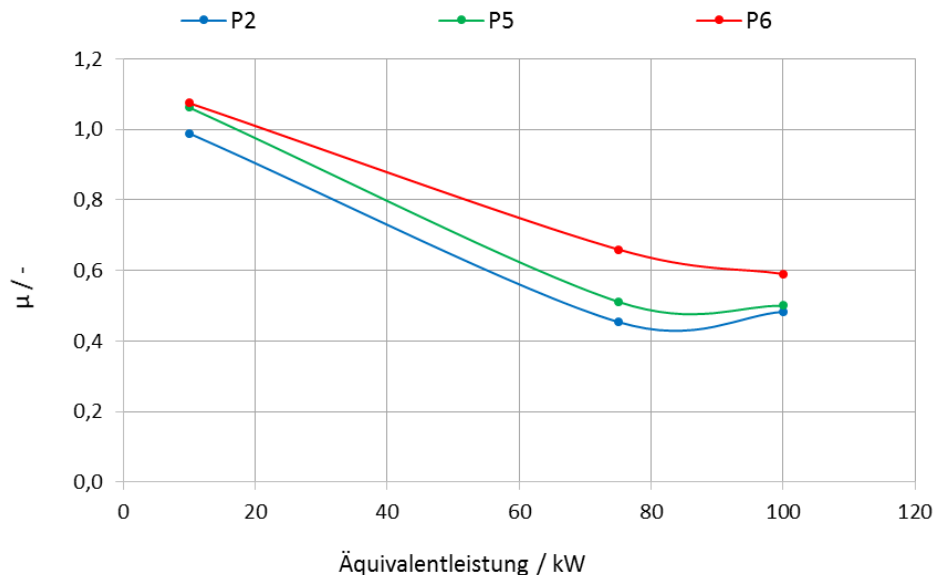


Abb. V.1-36: Auftragung des Quotienten μ gegen die entsprechende Lastanfrage. P6 (rot) hat die höchsten Werte, P5 (grün) ist in der Mitte und P2 (blau) hat die niedrigsten Werte.

In der Abb. V.1-36 ist der Quotient μ aus elektrischer Energie E und thermischer Energie Q gegen die Lastanfrage aufgetragen. Zu sehen ist, dass P6 die höchsten Werte, P5 die mittleren

Werte und P2 die niedrigsten Werte für μ einnimmt. Bei kleinen elektrischen Lasten ist der Einfluss durch den Restwassergehalt am kleinsten. P5 und P6 sind mit einem Wert von 1,07 deckungsgleich und P2 liegt mit 0,99 darunter. Wenn man sich in Erinnerung ruft, dass P5 die trockenste Prozedur und P6 die Prozedur mit am meisten Kanalwasser ist, kann geschlussfolgert werden, dass die MEA-Feuchte und die Kanalblockaden das Froststartverhalten an diesem Punkt gleichermaßen beeinflussen und P2 wegen seiner relativ hohen Eiskapazität und seiner relativ hohen Gasflusswiderstände ein Hybrid aus P5 und P6 ist. Damit treten für die Abschaltprozedur P2 feuchte- und transportabhängige Widerstände auf, wohingegen es bei den anderen Prozeduren immer nur ein Widerstand ist. Für P5 sind es feuchteabhängige Widerstände und für P6 sind es Transportwiderstände.

Am größten ist der Unterschied bei 75 P_{\max} -%. Hier hat P2 einen Wert von 0,45, P5 einen von 0,51 und P6 einen von 0,66. An diesem Punkt dominieren die feuchteabhängigen Widerstände das Aufheizverhalten der Brennstoffzelle.

Im weiteren Kurvenverlauf ist zu sehen, dass die Steigung der Kurven zwischen den Punkten 75 P_{\max} -% und 100 P_{\max} -% nur leicht abnimmt. Der μ -Wert für P2 steigt sogar leicht auf 0,48. Für P5 und P6 fallen die Werte auf 0,50 und 0,59. Damit erreicht P2 das Niveau von P5.

Zusammenfassend ist zu erkennen, dass der Wirkungsgrad und damit verbunden das Aufheizverhalten einer Brennstoffzelle stärker durch feuchteabhängige Widerstände als durch Massentransportwiderstände beeinflusst werden kann. Speziell wird diese Beobachtung bei hohen Lastanfragen gemacht. Dort ist der Verlauf des Froststarts nur von der konditionierten Restwassermenge in der MEA abhängig.

V.1.6. Diskussion der Stapeldegradation und Leistungsverfügbarkeit

Zum Abschluss dieser Arbeit sollen die Degradationseffekte der bereits vorgestellten Kombinationen aus Abschaltprozeduren und Lastanfragen diskutiert werden.

Wie bereits erwähnt wurde für jede Abstellprozedur ein Kurzstapel aus 20 Zellen aufgebaut. Begonnen wurde jede Versuchsreihe mit 40 Zyklen bei einer Lastanfrage von 10 P_{\max} -%. Fortgeführt wurden die Untersuchungen mit 30 Zyklen bei einer Lastanfrage von 75 P_{\max} -% und weiteren 30 Zyklen mit einer Lastanfrage von 100 P_{\max} -%.

Diskussion der Alterung mittels der Vergleichspunkte:

Dabei wurden zur Degradationsuntersuchung zahlreiche Methoden eingesetzt. Eine online Diagnose wurde umgesetzt, indem in jedem Zyklus für 5 min konstant bei 300 A gefahren

wurde. Damit konnten ohm'sche und oder pseudo-ohm'sche Effekte erkannt werden. Darüber hinaus wurde die Degradation mittels U/I-Kennlinien quantifiziert. Als Vergleichswerte für alle Versuchsreihen wurden der Volllastpunkt bei 430 A und bei Schwachlast 5 A herangezogen. Mit dem 5 A-Lastpunkt wurden Veränderungen im kinetischen Bereich und mit dem 430 A-Lastpunkt Veränderungen im Massentransportbereich erkannt. Zusätzlich wurden zu Beginn, in der Mitte und am Ende jeder Messreihe Q-CV-Messungen durchgeführt, um die Membran und Katalysatoralterung quantifizieren zu können. Neben der Bestimmung des i_{H_2} -Diffusionsstroms, des ECSAs wurde auch der Kurzschlusswiderstand vor jedem Q-CV gemessen. Damit der gemessene Kurzschlusswiderstand vergleichbar bleibt, wurde der Stapel dafür in einen Luft/Luft-Zustand versetzt, indem Luft über die Kathode mittels Druckdifferenz auf die Anode gedrückt wurde. Die dann auf der Anode vorliegende Luft hat die Halbzellspannung in den Bereich von 1 V gehoben, wodurch Kontaminationen wie z.B. CO (erkennbar durch ein pseudo-ohm'sches Verhalten) an der Platinoberfläche oxidierten und somit der Anodenkatalysator gereinigt wurde. Sobald die Anode beim nächsten Mal mit Wasserstoff beaufschlagt wurde, erfährt der Stapel einen sogenannten Luft/Luft-Start. Diese besondere Art des Starts führt zu Spannungen bis zu 1,6 V auf der Kathodenseite. Neben einem Degradationseffekt hat solche eine Spannung auch einen reinigenden Effekt für die Kathode. Die Kenntnis über diese Reinigungseffekte ist für die Beschreibung und Interpretation folgender Abbildung (Abb. V.1-37) wichtig.

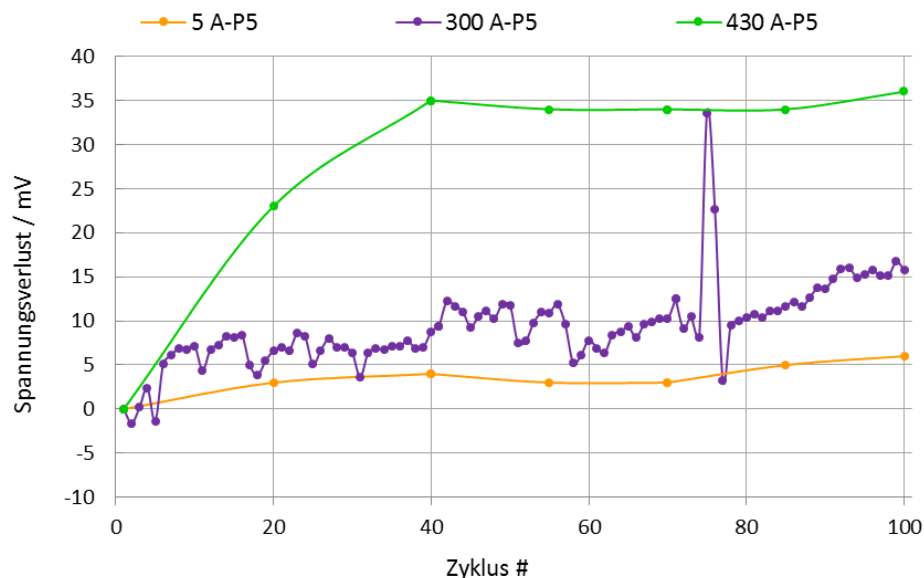


Abb. V.1-37: Auftragung des Spannungsverlustes über die Anzahl an Zyklen für die Referenzpunkte bei 5 A, 300 A und 430 A. Abschaltprozedur: P5; StartLastanfrage: 10 P_{max} -%, 75 P_{max} -%, 100 P_{max} -%

Abb. V.1-37 zeigt den Verlauf des Spannungsverlustes für die P5-Messkampagne. Zu sehen sind dort der 300 A Vergleichspunkt, der zu jedem Froststart aufgenommen wurde und die Lastpunkte bei 430 A und 5 A, die mit jeder Kennlinie aufgenommen wurde.

Dem in Abb. V.1-37 dargestellten Spannungsverlust der mittleren Zellspannung bei 300 A über die Versuchszahl ist zu entnehmen, dass binnen der ersten 5 Zyklen kein Spannungsverlust auftritt. Der leichte Spannungsanstieg von 2 mV wird Einfahreffekten zugeordnet. Mit dem sechsten Zyklus steigt der Spannungsverlust auf ca. 5 mV und im weiteren Verlauf bis Zyklus 10 auf ca. 7 mV an. Der Grund für die, bei Zyklus 11, erfolgte Regenerierung ist der erste Luft/Luft-Zustand. In diesem Fall gab es eine Abschaltung des Prüfstandes und eine Standzeit über Nacht. Wegen der langen Standzeit und des nicht zu 100 % dichten Messaufbaus, wurde ein Luft/Luft-Zustand eingestellt.

Im Laufe der 10 P_{\max} -%-Zyklen steigen die Spannungsverluste an und fallen mit dem Einstellen des Luft/Luft-Zustandes wieder. Betrachtet man nur die Spannungsverluste nachdem die Elektroden gereinigt wurden, beläuft sich der Performance-Verlust beim 300 A Vergleichspunkt auf ca. 3,5 mV nach 40 Zyklen bei der Abschaltprozedur P5 und einer Start-Lastanfrage von 10 P_{\max} -%. Der Verlauf des Volllastpunktes zeigt einen deutlich höheren Spannungsverlust. Nach 20 Zyklen liegt ein Spannungsverlust von ca. 23 mV vor und steigt bis zum 40. Zyklus auf ca. 35 mV. Der 5 A Vergleichspunkt steigt innerhalb der ersten 20 Zyklen auf ca. 3,5 mV. Während der 40 Zyklen mit Lastanfrage von 10 P_{\max} -% steigt der Spannungsverlust für diesen Vergleichspunkt auf ca. 4 mV. Erklären lassen sich die verschiedenen Kurvenverläufe mit ihren verschiedenen Bezugsräumen. Beispielsweise heißt das, dass der 300 A-Lastpunkt kinetische und Ohm'sche Verluste beinhaltet. Der 430 A-Punkt beinhaltet zusätzlich zu den kinetischen und Ohm'schen Verlusten die Massentransportverluste. Die Kontamination durch CO auf der Anode, zeigt ein pseudo Ohm'sches Verhalten. D.h. die dazugehörigen Verluste treten im Ohm'schen Bereich auf. Vom Massentransport dominierte Widerstände treten bei 300 A nur untergeordnet in Erscheinung. Beispielsweise würde man eine Delamination der Kathoden-GDL von der Kathoden-Elektrode mit diesem Lastpunkt nicht sehen. Dieser Effekt wird erst bei höheren Strömen sichtbar und eine MEA würde sich von solch einem Schadensbild nicht erholen, indem ein Luft/Luft-Zustand eingestellt wird.

Im Anschluss an die 10 P_{\max} -%-Starts wurden 30 Froststarts mit einer Lastanfrage von 75 P_{\max} -% durchgeführt. Der Kurvenverlauf der 75 P_{\max} -%-Starts folgt dem besprochenen Trend der 10 P_{\max} -%-Reihe. Die Spannungsverluste nehmen mit steigender Versuchszahl zu und nehmen durch das Einstellen eines Luft/Luft-Starts wieder ab. Bis einschließlich Zyklus 50

steigen die Spannungsverluste auf ca. 11 mV. Nach dem ersten Luft/Luft-Zustand der 75 P_{max}-%-Messreihe fallen die Spannungsverluste auf ca. 7 mV. In diesem Fall wurde der Luft/Luft-Zustand ungewollt durch eine Abschaltung über Nacht eingestellt.

Mit fortlaufenden Versuchen steigt der Spannungsverlust wieder an, um bei Zyklus 58 von ca. 12 mV auf ca. 5 mV Spannungsverlust zu fallen. Grund für den Spannungsgewinn ist die Konditionierung für die Analysemessungen.

Zu erkennen ist, dass der Performancegewinn zwischen diesem und dem nach 50 Zyklen erfolgten Luft/Luft-Start um 2 mV im Mittel höher ist. Eine vollständige Erklärung gibt dafür nicht. Angenommen wurde, dass im Laufe der Versuche verschiedene Kontaminanten auf der Pt-Oberfläche adsorbieren. Neben dem CO auf der Anode können auch Ammonium- und Sulfonsäureverbindungen auf der Kathode adsorbieren. Dazu muss man wissen, dass das Technologiezentrum Isenbüttel sehr ländlich gelegen ist und dabei auch noch von Feldern umgeben ist. Die aus der Atmosphäre angesaugte Luft, kann je nach Jahreszeit auch Teile von Düngemittel enthalten. Dabei handelt es sich aber nur um Mutmaßungen. Da das Thema Kontamination nicht Bestandteil dieser Arbeit ist, wurde dem nicht weiter nachgegangen.

Am Ende dieser Reihe stellt sich für den 300 A-Vergleichspunkt ein Spannungsverlust von ca. 10 mV ein. Die 430 A-Kurve fällt von ca. 35 mV auf ca. 32 mV im 58. Zyklus und steigt dann wieder auf 34 mV an. Im Falle des Vergleichspunktes bei 5 A steigt der Spannungsverlust binnen der 30 Zyklen mit 75 P_{max}-% Lastanfrage auf ca. 4,5 mV an.

Ein ähnlicher Verlauf kann der 100 kW-Reihe entnommen werden. Nach 75 Zyklen springt der Spannungsverlust plötzlich auf ca. 34 mV um dann wieder auf ca. 3 mV abzufallen. Der Grund für die Regeneration der Zellperformance ist in diesem Fall kein Luft/Luft-Start, sondern ein nicht verstandener Effekt. Bis Zyklus 92 steigt der Spannungsverlust kontinuierlich auf ca. 16 mV und verläuft dann in einem Plateau bis zum Versuchsende.

Die bei Zyklus 85 und 100 durchgeführten Luft/Luft-Starts führen nicht zur Performanceregeneration, weshalb angenommen wird, dass keine Kontaminanten mehr vorliegen. Der Spannungsverlust von 16 mV mittlerer Zellspannung, aufgenommen bei 300 A wird vollständig der Degradation durch Froststart zugeschrieben.

Gleiches gilt für die 430 A- und 5 A-Kurven. Seit Zyklus 40 sind die Kurvenverläufe konstant. Bei ca. 35 mV und 5 mV.

Eine Detaillierte Diskussion erfolgt im späteren Verlauf dieser Arbeit bei zur Hilfenahme der U/I-Kennlinien und der Ergebnisse aus der Q-CV-Messung.

Im Folgenden wird der Degradationsverlauf an Hand der Verfolgung der Vergleichslastpunkte bei 5 A, 300 A und 430 A für die Abschaltprozedur P2 besprochen (vgl. Abb. V.1-38).

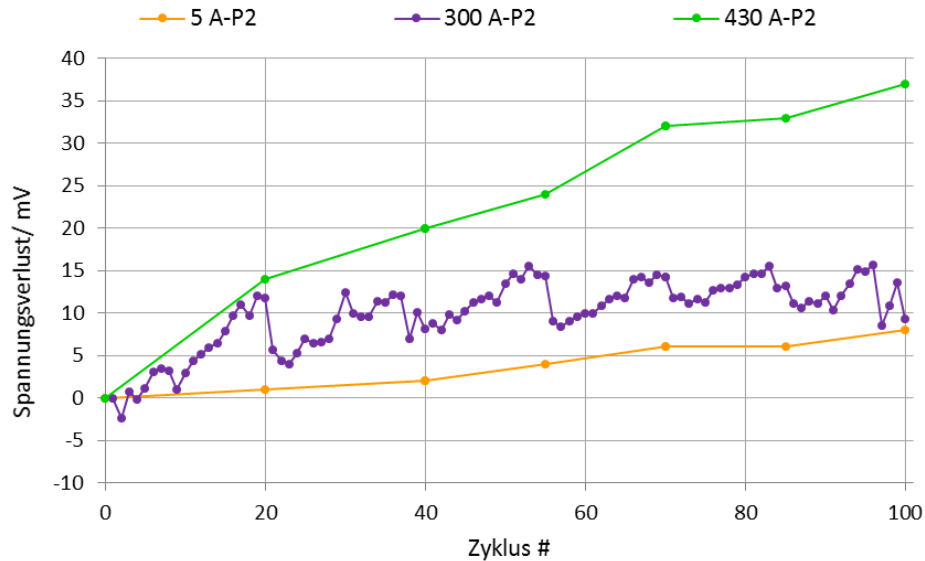


Abb. V.1-38: Auftragung des Spannungsverlustes über die Anzahl an Zyklen für die Referenzpunkte bei 300 A und 430 A. Abschaltprozedur: P2; StartLastanfrage: 10 P_{\max} -%, 75 P_{\max} -%, 100 P_{\max} -%

Die Versuchsreihe wurde mit 40 Zyklen bei einer Lastanfrage von 10 P_{\max} -% begonnen. Der Spannungsverlust steigt mit steigender Versuchszahl. Mit dem 20. Zyklus steigt der Spannungsverlust in der 300 A-Kurve auf ca. 12 mV. Nach dem Durchführen eines Luft/Luft-Starts fällt dieser auf ca. 6 mV und fällt in den zwei weiteren Zyklen auf ca. 4 mV. Mit weiterer Versuchszahl steigt der Spannungsverlust wieder an und erreicht final kontaminationsbereinigt ca. 8 mV. Die Kurve zum 430 A-Lastpunkt steigt auf 14 mV nach 20 Zyklen und nach 40 Zyklen auf 20 mV. Für den 5 A Punkt steigen die Spannungsverluste ebenfalls kontinuierlich an. Innerhalb der ersten 20 Zyklen steigt der Verlust auf 1 mV und nach 40 Zyklen auf 2 mV. Im Anschluss wird die Versuchsreihe bei der Abschaltprozedur P2 mit 30 Zyklen bei einer Lastanfrage von 75 P_{\max} -% fortgesetzt. Auch hier ist zu erkennen, dass bei der 300 A-Kurve mit steigender Versuchszahl der Spannungsverlust bis ca. 14 mV am Zyklus 55 ansteigt und durch einen Luft/Luft-Start auf ca. 9 mV fällt. Mit weiterer Zyklenzahl steigt der Spannungsverlust wieder kontinuierlich an. Bei Zyklus 70 werden ca. 14 mV erreicht. Die Spannungsverluste der 430 A-Kurve steigen kontinuierlich an. Nach 55 Zyklen steigt der Spannungsverlust auf 24 mV und später weiter auf 32 mV. Der kontinuierliche Anstieg der Kurve wird einem Massentransporteffekt zugeschrieben. Der Kurvenverlauf der 5 A-Kurve verläuft innerhalb der 30 Zyklen mit einer Lastanfrage von 75 P_{\max} -% steiler als zuvor steigt auf ca. 6 mV an. Bei einer Lastanfrage von 100 P_{\max} -% beginnt die 300 A bei ca. 12 mV und steigt stetig bis Zyklus 83 auf ein lokales Maximum von ca. 16 mV an. Durch einen Luft/Luft-Start fällt der Spannungsverlust auf ca. 12 mV und steigt dann wiederum kontinuierlich mit fortlaufenden

Versuchen, um dann wieder durch einen Luft/Luft-Start auf ca. 9 mV Spannungsverlust zu fallen. In der 300 A-Kurve führt diese Studie kontaminationsbereinigt zu einer Gesamtdegradation von ca. 10 mV über 100 Froststartzyklen mit der Abschaltprozedur P2. Die 430 A-Kurve fällt am Zyklus 83 von 32 mV auf 28 mV und steigt am Zyklus 100 auf 37 mV Spannungsverlust. Der Performancegewinn von 4 mV zwischen den Zyklen 70 und 83 wird als Messrauschen deklariert und nicht weiterverfolgt.

Über 100 Froststartzyklen zeigt die 5 A-Kurve einen Gesamtverlust von ca. 8 mV.

Im Folgenden sollen die Vergleichspunkte bei 5 A und 300 A und der Volllastpunkt bei 430 A für die Abschaltprozedur P6 besprochen werden.

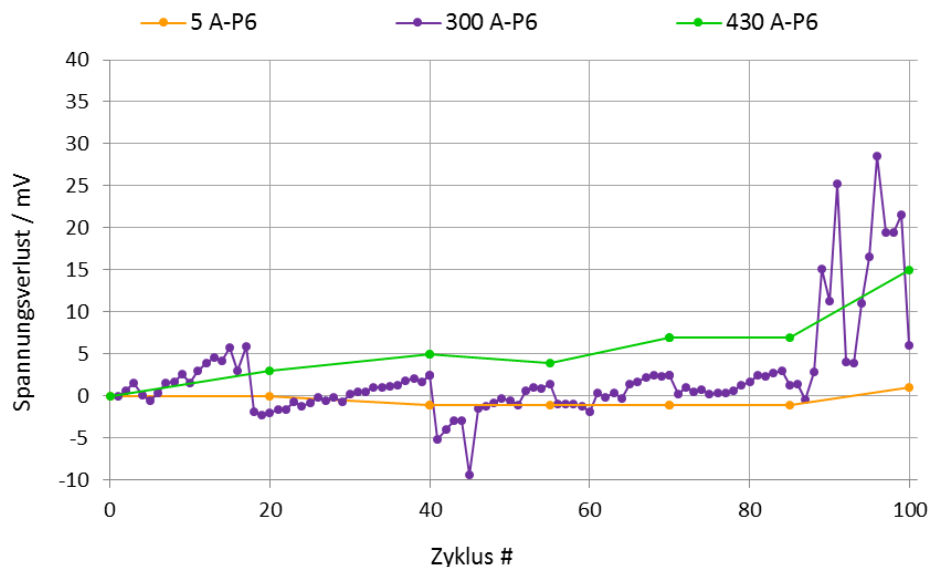


Abb. V.1-39: Auftragung des Spannungsverlustes über die Anzahl an Zyklen für die Referenzpunkte bei 5 A, 300 A und 430 A. Abschaltprozedur: P6; StartLastanfrage: 10 $P_{\max-\%}$, 75 $P_{\max-\%}$, 100 $P_{\max-\%}$

Auch für diese Studie wurden 40 Zyklen mit einer initialen Leistungsanfrage von 10 $P_{\max-\%}$ durchgeführt. Fortgesetzt wurde die Studie mit 30 Zyklen mit einer initialen Leistungsanfrage von 75 $P_{\max-\%}$ und weiteren 30 Zyklen mit einer Leistungsanfrage von 100 $P_{\max-\%}$.

Im Zuge der 10 $P_{\max-\%}$ -Messreihe steigt der Spannungsverlust kontinuierlich bis ca. 6 mV im 17. Zyklus an. Zwischen dem 17. Und 18. Zyklus gab es einen Prüfstandsausfall über Nacht. Wegen der langen Standzeit hat sich ein Luft/Luft-Zustand eingestellt und die Stapelperformance regeneriert. Nach dieser Konditionierung fällt der Spannungsverlust für den 300 A-Punkt auf ca. -2 mV, für die 430 A-Kurve steigt der Verlust innerhalb der ersten 20 Zyklen auf 3 mV und die 5 A-Kurve bleibt weiterhin bei 0 mV Spannungsverlust.

Über die folgenden Zyklen bis Zyklus 85 zeigen die Vergleichspunkte bei 300 A einen symmetrischen Verlauf. Die Spannungsverluste steigen mit kontinuierlich an und fallen dann nach einem Luft/Luft-Start auf ihren ursprünglichen Wert zurück. Der Verlauf der letzten 15

Zyklen widerspricht dem Trend, indem der Spannungsverlust plötzlich ansteigt, einen Wert von ca. 29 mV erreicht und dann kontaminationsbereinigt auf ca. 6 mV fällt. Ein ähnlicher Verlauf ist auch der 430 A-Kurve zu entnehmen. Bis Zyklus 85 ist der Spannungsverlust quasi konstant zwischen 3 mV und 7 mV und steigt plötzlich nach 100 Zyklen auf 15 mV an.

Es wird angenommen, dass der Grund für dieses Verhalten das Ansammeln von Restwasser ist, das im Zuge der Konditionierung nicht vollständig entfernt wurde. Vergleichbares konnte bei den ICC-Untersuchungen für diese Abschaltprozedur beobachtet werden (vgl. Kapitel III.6). Zu sehen ist dort, dass mit steigender Anzahl an ICC-Zyklen die Eiskapazität sinkt, weil Restwasser in der MEA zurückbleibt. Angenommen wird, dass im Zuge der Alterungsstudie ebenfalls Wasser in der MEA - primär in der GDL - während des Froststarts eingelagert wird und über die Konditionierung nicht ausgetragen werden kann. Das hat zur Folge, dass der Massentransportwiderstand ansteigt und mittels eines intensiven Trocknungsverfahrens regeneriert werden kann. Leider konnte diese Annahme nicht mit einem gesonderten Trocknungsversuch bestätigt werden, da die Versuchszeit für diese Studien abgelaufen ist. Nichtsdestotrotz kann die Annahme mittels der im Folgenden diskutierten U/I-Kennlinien und Q-CV-Ergebnissen bestätigt werden.

Über die 100 Froststartzyklen schwankt die 5 A-Kurve leicht um die 0 mV Linie. Folglich kann hier angenommen werden, dass im Zuge der Froststartuntersuchungen mit der Abschaltprozedur P6 keine Verluste im kinetischen Bereich aufgetreten sind.

Diskussion der Alterung mittels der U/I-Charakteristik:

Im Folgenden sollen die U/I-Kennlinien der durchgeführten Studien besprochen werden. Der Fokus der Diskussion soll auf dem Vergleich zwischen der initialen BoL-Kennlinie, vor der 10 P_{\max} -%-Messreihe und der finalen EoL-Kennlinie, nach der 100 P_{\max} -%-Messreihe. Mittels dieser Kennlinien soll geprüft werden in welchem Widerstandsbereich Performance-Einbußen erfolgen, um anschließend auf Basis der Degradation eine Empfehlung für eine Abschaltstrategie auszusprechen.

Traditionell soll mit der Diskussion der Messreihe zur Abschaltprozedur P5 begonnen werden, weil P5 die trockenste Prozedur in dieser Arbeit ist.

Zur Vergleichbarkeit der Kennlinie, aber mit der Prämisse überschaubar zu bleiben, wurden ein Punkt im kinetischen Bereich bei ca. 4 A, drei Punkte im Ohm'schen Bereich bei ca. 140 A, ca. 180 A, ca. 310 A und der bereits diskutierte Volllastpunkt von 430 A gewählt (vgl. Abb. V.1-40).

Diese Kennlinien unterscheiden sich in allen Vergleichspunkten voneinander. Im vorwiegend kinetischen Bereich ist ein Spannungsabfall von 6 mV von BoL zu EoL zu sehen. In den drei Ohm'schen Stützpunkten tritt ein Spannungsverlust bei 140 A von 10 mV, bei 180 A von 12 mV und bei 310 A ein Spannungsverlust von 19 mV ein. Der Bereits diskutierte Volllastpunkt zeigt einen Spannungsabfall von 37 mV.

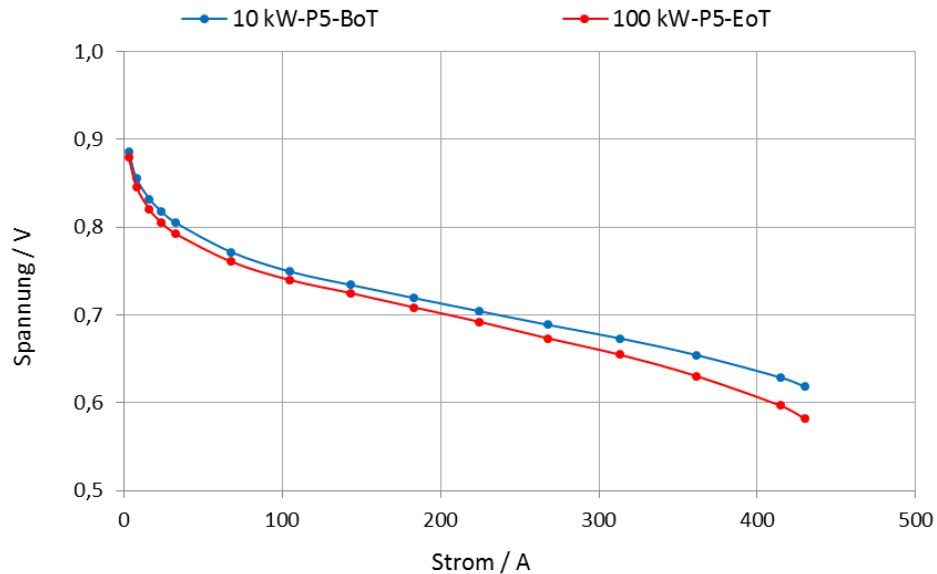


Abb. V.1-40: Darstellung der BoT- und EoT-U/I-Kennlinie für die Abschaltprozedur P5

Als nächstes werden die Ergebnisse der P2-Messreihe besprochen. P2 ist im Restwassergehalt die mittlere Probe.

Im kinetischen Bereich bei ca. 5 A zeigen die Proben einen Spannungsverlust von 8 mV. Im Ohm'schen Bereich liegen die Spannungsverluste für ca. 140 A bei 7 mV, bei ca. 180 A bei ca. 8 mV und bei ca. 310 A bei 17 mV. Im Volllastpunkt liegt der Spannungsverlust zwischen den Kennlinien bei 36 mV.

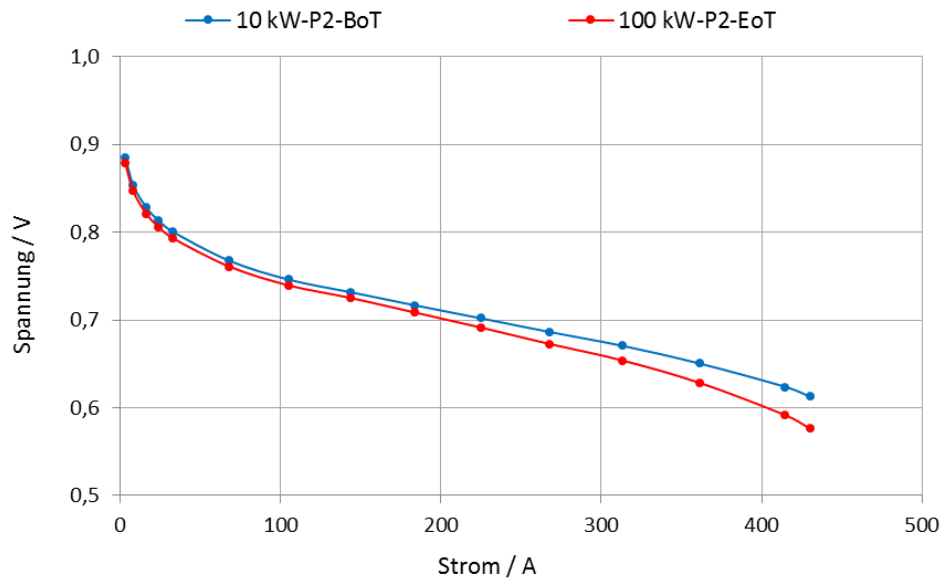


Abb. V.1-41: Darstellung der BoT- und EoT-U/I-Kennlinie für die Abschaltprozedur P2

Gemessen an dem Restwassergehalt nach dem Abschalten ist P6 die nasseste Abschaltprozedur. Der kinetische Bereich bei ca. 5 A zeigt keinen Spannungsverlust. Im Ohm'schen Bereich liegt bei ca. 140 A ein Spannungsverlust von 1 mV, bei ca. 180 A ebenfalls 1 mV und bei ca. 310 A liegt ein Spannungsverlust von ca. 3 mV vor. Der Volllastpunkt von 430 A zeigt einen Spannungsverlust von 12 mV.

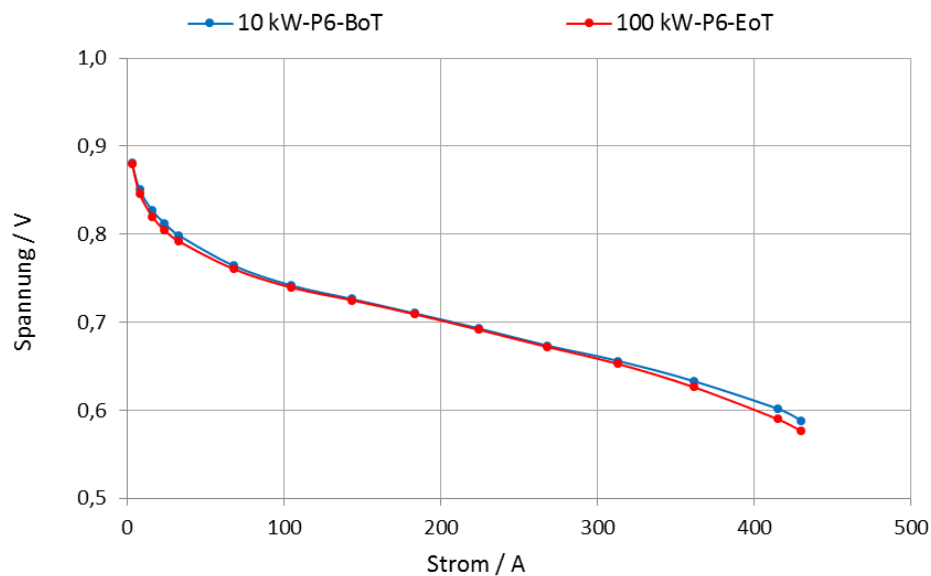


Abb. V.1-42: Darstellung der BoT- und EoT-U/I-Kennlinie für die Abschaltprozedur P6

In der Tabelle V.1-2 sind die Spannungsverluste der jeweiligen Prozedur und dem jeweiligen Lastpunkt zugeordnet.

Tabelle V.1-2: Zusammenfassung der gemessenen Spannungsverluste nach 100 Froststartzyklen für die drei Abschaltprozeduren P5, P2 und P6 an den jeweiligen Referenzpunkten.

Spannungsverlust dU bei					Prozedur
5 A/mV	140 A/mV	180 A/mV	310 A/mV	430 A/mV	
6	10	12	19	37	P5
8	7	8	17	36	P2
0	1	1	3	12	P6

Die beiden Prozeduren P5 und P2 zeigen grundsätzlich keine großen Abweichungen voneinander. Im Vergleich zu P5 verliert P2 im kinetischen Bereich 2 mV mehr an Spannung und hat damit die größten Einbußen von allen Prozeduren im kinetischen Bereich. Im Ohm'schen und Volllastbereich hat P5 im Vergleich zu allen Prozeduren die größten Spannungseinbußen. Abschaltprozedur P6 zeigt über alle Bereiche hinweg die geringsten Spannungseinbußen. Im kinetischen Bereich sind keine Einbußen erkennbar und im Ohm'schen Bereich sind die Einbußen nur im geringen Maße vorhanden. Im Volllastbereich ist ein Spannungsverlust von 12 mV erkennbar.

Für eine detaillierte Erörterung des Ursprungs obiger Spannungsverluste werden die Ergebnisse der Q-CV-Messung herangezogen.

Die Ergebnisse der Q-CV-Messungen beinhalten den zeitlichen Verlauf der elektrochemisch aktiven Fläche, der Doppelschichtkapazität der Kathode C_{DL} , den Wasserstoffdiffusionsstrom i_{H_2} und den Kurzschlusswiderstand R_{Short} .

Begonnen werden soll die Diskussion mit den Verläufen des ECSAs. Ein ECSA-Verlust bedeutet, dass etwas von der 3-Phasengrenze verloren geht, wodurch das entsprechende Platin der elektrochemischen Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Daraus resultieren primär Durchtrittsüberspannungen auf der Kathode, die im kinetischen Bereich gesehen werden.

Mit $44 \text{ cm}_{Pt}^2 \cdot \text{cm}_{geo}^{-2}$ zeigt die Abschaltprozedur P2 den größten Verlust an ECSA. Mit $39 \text{ cm}_{Pt}^2 \cdot \text{cm}_{geo}^{-2}$ liegt P5 in der Mitte und den wenigsten Verlust zeigt P6 mit $17 \text{ cm}_{Pt}^2 \cdot \text{cm}_{geo}^{-2}$.

Die Reihenfolge im ECSA-Verlust findet sich in der Reihenfolge des Spannungsverlustes im kinetischen Bereich der U/I-Kennlinien wieder. Somit gilt die durch den Spannungsverlust zustande kommende Reihenfolge als plausibel und wird mit dem ECSA-Verlust begründet.

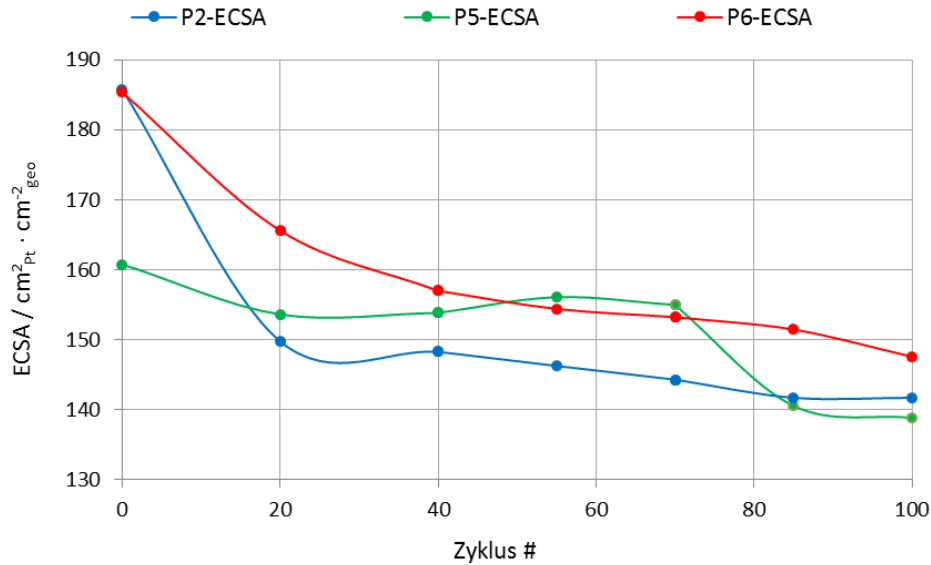


Abb. V.1-43: ECSA-Verläufe aller Abschaltprozeduren für Froststarts aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Lastanfragen von $10 P_{\text{max}}\%$, $75 P_{\text{max}}\%$, $100 P_{\text{max}}\%$.
Daten wurden mit Q-CV ermittelt

Eine weitere wichtige Größe, die den kinetischen Bereich einer U/I-Kennlinie beeinflusst, ist die Doppelschichtkapazität C_{DL} der Kathode. Der Veränderung von C_{DL} werden Veränderungen am Kohlenstoffkatalysatorträger zugeschrieben. Abb. V.1-44 ist zu entnehmen, dass P2 mit einer C_{DL} -Differenz von $3,2 \text{ mF} \cdot \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$ zwischen Versuchsbeginn und Versuchsende im Vergleich zu den anderen Abschaltprozeduren den größten Verlust aufzeigt. P5 mit $0,6 \text{ mF} \cdot \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$ den kleinsten Verlust und P6 mit $1,45 \text{ mF} \cdot \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$ in der Mitte liegt.

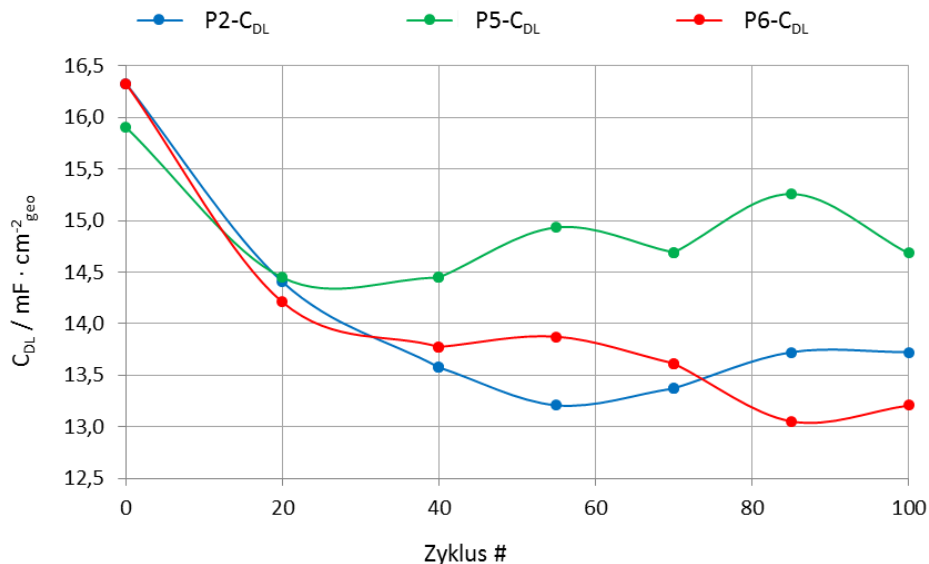


Abb. V.1-44: C_{DL} -Verläufe aller Abschaltprozeduren für Froststarts aus $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Lastanfragen von $10 P_{\text{max}}\%$, $75 P_{\text{max}}\%$, $100 P_{\text{max}}\%$.
Daten wurden mit Q-CV ermittelt

Der Wasserstoffdiffusionsstrom i_{H_2} beschreibt den Zustand der Membran. Mit dünner werdender Membran oder mit steigender Anzahl an Löchern steigt der i_{H_2} . Eine Membranausdünnung ist in einer U/I-Kennlinie im Ohm'schen Bereich wieder zu finden. Bei einer Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode und ausreichend großen Membranlöchern kann der Einfluss auf die Zellperformance im OCV gesehen werden. Wird z.B. Wasserstoff über eine Druckdifferenz auf die Kathode gedrückt, sinkt der lokale Sauerstoffpartialdruck und die Zellspannung sinkt. Den umgekehrten Fall, in dem Luft auf die Anode gedrückt wird, gibt es auch.

Die Abbildungen Abb. V.1-45 und Abb. V.1-46 zeigen eine Aufnahme mit der IR-Kamera einer Zelle aus dem Stapel, mit der Abschaltprozedur P2 untersucht wurde, vor Versuchsbeginn und nach Versuchsabschluss.

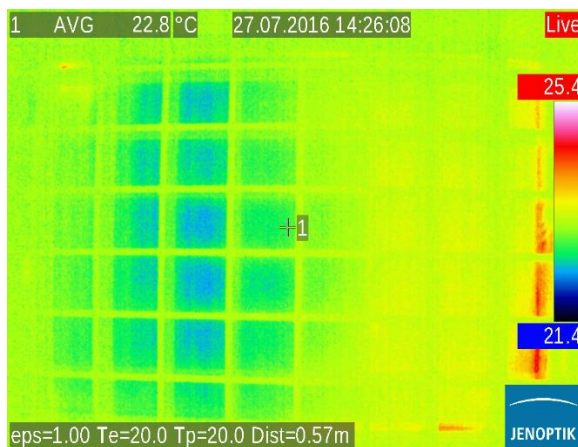


Abb. V.1-45: Photographische Aufnahme mit einer Wärmebildkamera einer MEA vor den Froststartuntersuchungen. Es sind keine Löcher zu sehen.

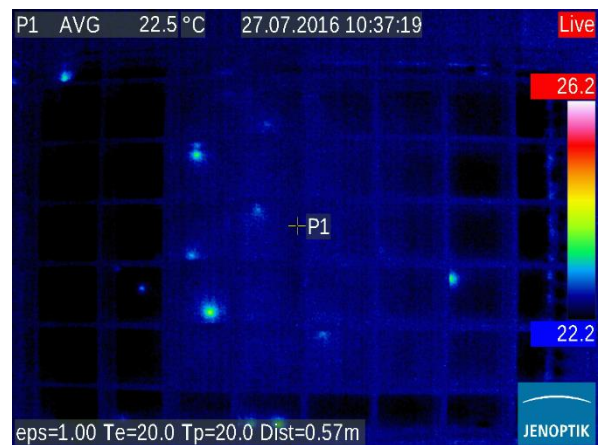


Abb. V.1-46: Photographische Aufnahme mit einer Wärmebildkamera derselben MEA nach den Froststartuntersuchungen. Es sind Löcher zu sehen.

Die leuchtenden Punkte in Abb. V.1-46 kommen durch Löcher in der Membran zustande. Solche Löcher wurden in allen Stapel nach Versuchsabschluss gefunden. Im P2-Stapel war auffällig, dass alle Zellen betroffen waren. Wie beim Aufbau aller Zellen wurde darauf geachtet, dass alle MEAs zu Versuchsbeginn frei von Löchern waren.

Die Beobachtung, dass der zu P2 gehörende Stapel die meisten Löcher nach Versuchsende besitzt wird durch die Kurvenverläufe von i_{H_2} gestützt.

Im Falle von P2 steigt der i_{H_2} um $0,27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, im Falle von P5 und P6 fällt der i_{H_2} um $0,02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $0,18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Hierbei muss betont werden, dass die Wasserstoffdurchlässigkeit der Membran stark von der Temperatur und der Feuchte abhängt. Leichte Unterschiede in Temperatur und Feuchte können einen Einfluss auf den i_{H_2} haben. Aus diesem Grund wird die Empfehlung der Abschaltprozedur für einen möglichen Einsatz in einer

Froststartstrategie nicht abhängig vom i_{H_2} gemacht - so lange keine eindeutigen Ausschläge zu sehen sind.

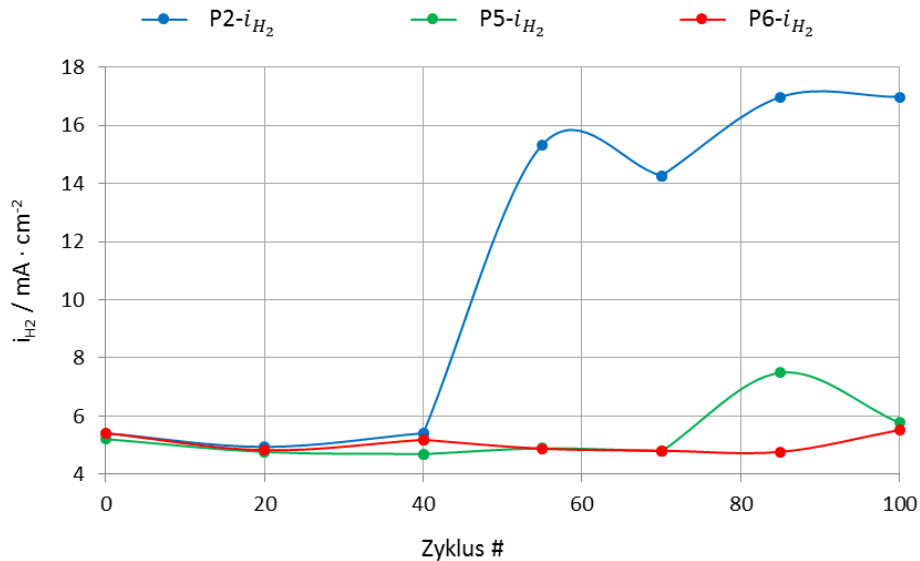


Abb. V.1-47: i_{H_2} -Verläufe aller Abschaltprozeduren für Froststarts aus -15 °C und Lastanfragen von $10\text{ P}_{\max}\%$, $75\text{ P}_{\max}\%$, $100\text{ P}_{\max}\%$.
Daten wurden mit Q-CV ermittelt.

Ähnliches gilt für den Kurzschlusswiderstand. Dabei werden pro Zelle 100 mV Spannung an den Stapel angelegt. Im initialen Zustand ist der Stapel Wasserfrei und hat Raumtemperatur. Die durch die Spannung angetriebene Reaktion ist eine Kohlenstoffkorrosion. Ist der Stapel nass, weil dieser bereits betrieben wurde, führt die anliegende Spannung neben der Kohlenstoffkorrosion zu einer Wasserersetzung. Die zu einander ablaufenden Reaktionen werden in Abhängigkeit der Feuchte und der Temperatur verschieden bevorzugt. Als Erfahrungswert hat sich in der Konzernforschung der Volkswagen AG durchgesetzt, dass über einem Kurzschlusswiderstand von 1 Ohm bei einem betriebenen Stapel kein Gefährdungspotential durch Kurzschlüsse zu erwarten ist. Die untere Grenze von 1 Ohm wurde in keinem Fall unterschritten. Deshalb erfolgt im Folgenden nur eine kurze Beschreibung der Kurzschlusswiderstände.

Begonnen wird mit P5. In der Abb. V.1-48 sind die Verläufe der Widerstände aller Zellen aufgetragen. Initial sind die Kurzschlusswiderstände stark aufgefächert und belaufen sich final in einem deutlich engeren Band. Initial liegt die Spreizung zwischen 5,36 Ohm und 17,02 Ohm. Final liegt die Spreizung zwischen 3,08 Ohm und 6,28 Ohm.

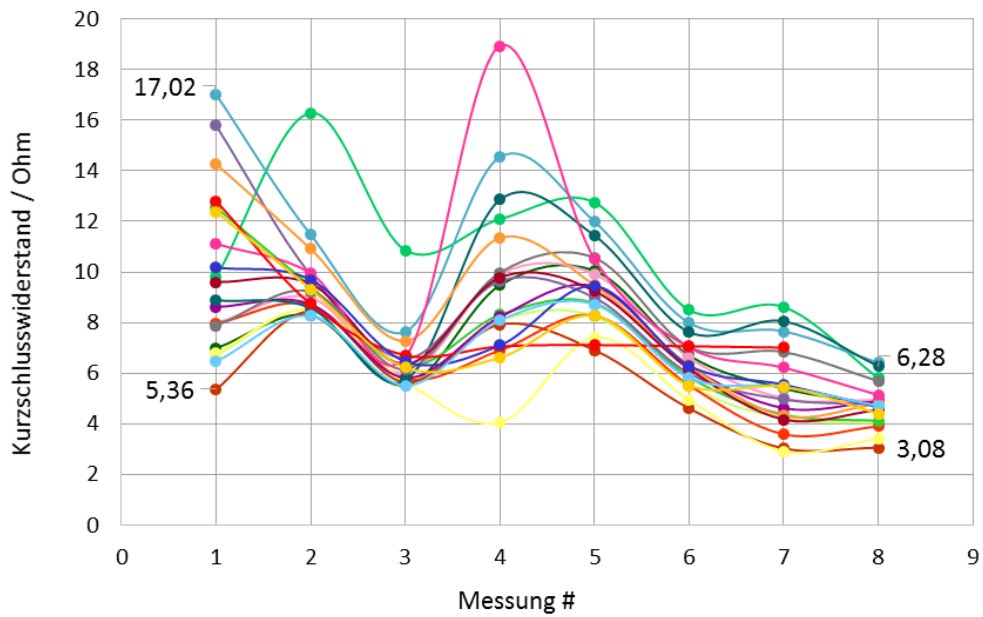


Abb. V.1-48: Kurzschluss-Verläufe für Froststarts aus -15 °C. Lastanfragen: 10 P_{\max} -%, 75 P_{\max} -%, 100 P_{\max} -%; Abschaltprozedur P5. Daten wurden mit Q-CV ermittelt.

Abb. V.1-49 zeigt die Kurvenverläufe der Kurzschlusswiderstände, die im Zuge der P2-Messreihe aufgenommen wurden. Im Vergleich zur Abb. V.1-48 laufen die Kurzschlusswiderstände in Abb. V.1-49 deutlich früher in einem engeren Band. Vermutlich hat bei dieser Messreihe die Konditionierung besser funktioniert. Initial liegen die Werte zwischen 4,09 Ohm und 14,06 Ohm und final zwischen 4,59 Ohm und 8,15 Ohm.

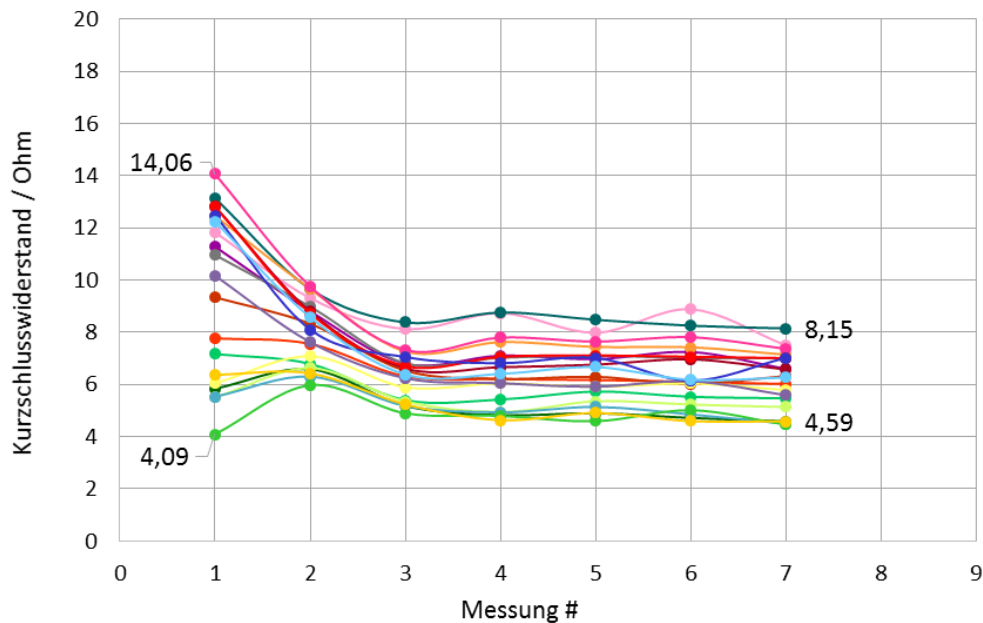


Abb. V.1-49: Kurzschluss-Verläufe für Froststarts aus -15 °C. Lastanfragen: 10 P_{\max} -%, 75 P_{\max} -%, 100 P_{\max} -%; Abschaltprozedur P2. Daten wurden mit Q-CV ermittelt.

Abb. V.1-50 zeigt die Verläufe der Kurzschlusswiderstände der P6-Reihe. Initial liegen die Werte hier zwischen 4,09 Ohm und 14,06 Ohm. Final stellen sich Werte zwischen 5,58 Ohm und 8,81 Ohm ein.

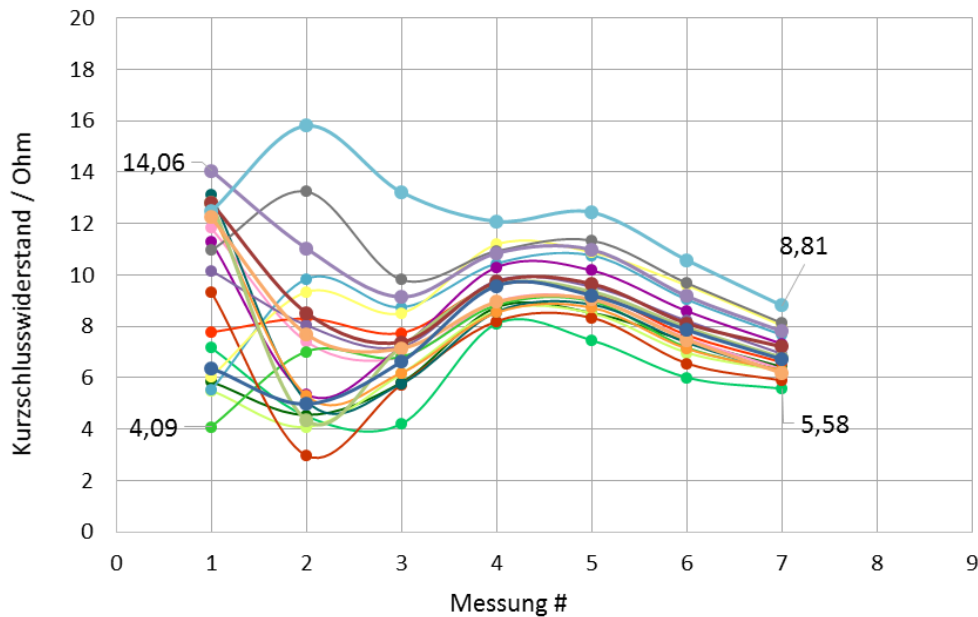


Abb. V.1-50: Kurzschluss-Verläufe für Froststarts aus -15 °C. Lastanfragen: 10 P_{max}-%, 75 P_{max}-%, 100 P_{max}-%; Abschaltprozedur P6. Daten wurden mit Q-CV ermittelt.

V.2. Schlussfolgerungen

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die drei Abschaltprozeduren P5, P2 und P6 gründlich auf eine mögliche Wasserstoffverarmung untersucht wurden. Für alle drei Abschaltprozeduren konnte während der Froststarts aus -15 °C bei variierender Lastanfrage (10 P_{max}-%, 75 P_{max}-% und 100 P_{max}-%) kein Hinweis auf eine Wasserstoffverarmung entdeckt werden. Die elektrochemischen Analysen haben ergeben, dass die einbrechenden Zellspannungen grundsätzlich durch Blockaden im Kathodenflussfeld verursacht wurden. Selbiges wird bei Betrachtung der Gasflusswiderstände bestätigt.

Bei der Variation der Restwassergehalte kann für die Kathodenseite ein eindeutiger Einfluss des Restwassergehalts auf den Gasflusswiderstand erkannt werden. Der Einfluss ist bei der nassen Prozedur P6 am höchsten und bei der trockenen Prozedur P5 am niedrigsten. P2 befindet sich in der Mitte. Mit Erreichen von Temperaturen über 0 °C steigt der Gasflusswiderstand weiter an, weil dann Wasser in der Elektrode bzw. GDL auftaut und die Gaskanäle flutet. Der beobachtete Trend, dass P6 am nassesten und P5 am trockensten ist, gilt dabei für Temperaturen unter und über 0 °C. Aufgrund der größeren Menge an Restwasser, muss im Froststart nach

dem Abstellen mit P6 im Vergleich zu P5 und P2, mehr elektrische und thermische Energie produziert werden, um den Prüfling auf 0 °C am Stapeleintritt zu heizen. Nach dem Abstellen mit P2 heizt sich der Prüfling am schnellsten auf. P5 liegt in der Mitte.

Neben der größeren thermischen Masse des Prüflings durch den größeren Restwassergehalt, wenn mit P6 abgestellt wird, hat P6 auch die geringste Heizleistung. Nach dieser Prozedur ist die MEA nasser. Feuchteabhängige Widerstände, wie beispielsweise der Membranwiderstand, kommen weniger zum Tragen als bei P2 und P5. Wenn mit P2 abgestellt wird, heizt sich der Prüfling am schnellsten auf, weil durch die trockene MEA feuchteabhängige Widerstände wirken und zusätzlich durch die größere Menge an Kanalwasser (im Vergleich zu P5) Massentransportwiderstände wirken. P5 liegt in der Mitte, weil mit dieser Prozedur feuchteabhängige Widerstände wirken, diese aber nicht durch Massentransportwiderstände verstärkt werden. Einen Einfluss von Restwasser auf die Anodenseite sieht man an Hand des Gasflusswiderstandes nicht. Deshalb wird angenommen, dass auf der Anodenseite nur wenig Wasser nach dem Trocknen zurückbleibt - damit ist eine Kanalblockade unwahrscheinlich und kann für die Degradationsanalyse ausgeschlossen werden.

Für die Degradationsanalyse wurden die Lastpunkte bei 5 A, 300 A und 430 A als Referenzpunkte herangezogen. Die Punkte bei 5 A und 430 A wurden aus den aufgenommenen U/I-Kennlinien entnommen und sollen den Degradationsverlauf für den kinetischen und Massentransportbereich zeigen. Der 300 A Referenzpunkt wurde kontinuierlich bei jedem Froststartzyklus aufgenommen und soll den Degradationsverlauf für den ohm'schen Bereich zeigen. Im Zuge dieser Studie ist im 300 A-Referenzpunkt ein unerwartet hoher Spannungsverlust aufgefallen, der mit einem Luft/Luft-Zustand reversibel behoben werden konnte. Dabei wird von einer CO-Kontamination ausgegangen.

Analog zu den Einzelzellversuchen konnte hier der Trend beobachtet werden, dass die Degradation im kinetischen, ohm'schen und Massentransportbereich mit steigendem Restwassergehalt sinkt. Für die Prozeduren P5, P2 und P6 ist ein Spannungsverlust von 6 mV, 8 mV und 0 mV im kinetischen Bereich zu sehen. Im ohm'schen Bereich ist für P5, P2 und P6 ein Verlust von 19 mV, 17 mV und 3 mV zu sehen. Selber Trend ist auch im Massentransportbereich zu sehen. Hier gilt für P5, P2 und P6 ein Verlust von 37 mV, 36 mV und 12 mV.

Damit ist die Quintessenz dieses Kapitels, dass ein nass konditionierter Brennstoffzellenstapel im Vergleich zum trocken konditionierten Nachteile in der Aufheizdauer und damit verbunden im Verbrauch mit sich bringt. Gründe für das langsamere Aufheizen sind die größere thermische Masse und die effizientere MEA. Dafür zeigt diese Konditionierung einen

geringeren Spannungsverlust im kinetischen, ohm'schen und Massentransport-Bereich. Der Grund für die geringere Degradation, wenn der Stapel nass abgestellt wird, ist derselbe wie auch bei den Einzelzelluntersuchungen. Es wird angenommen, dass das Restwasser die MEA vor Degradation durch Wasser, das während des Froststarts gebildet wird, schützt. Angenommen wird, dass der Schutzeffekt wirkt, indem das Restwasser feine und empfindliche Poren ausfüllt und somit verhindert, dass in diesen Poren bei Temperaturen unter 0 °C Wasser generiert werden kann.

VI. Übergreifende Schlussfolgerungen

In der vorliegenden Dissertation wurde die Degradation von Brennstoffzellen und deren Fähigkeit thermische und elektrische Leistung bei Temperaturen von -15 °C zu produzieren, untersucht. Die Untersuchungen wurden auf 50 cm^2 -Einzelzell- und Kurzstapelebene durchgeführt. Im Zuge der Einzelzelluntersuchungen wurde die Wechselwirkung zwischen Degradation und Restwassergehalt analysiert. Im Zuge der Kurzstapeluntersuchungen wurde eine Wechselwirkung zwischen Degradation, Restwassergehalt und initialer Lastanfrage untersucht.

Auf Einzelzellebene wurde die MEA bei drei verschiedenen Restwassergehalten mit F/T- und ICV-Zyklen beansprucht. Die Resultate der F/T-Zyklen zeigen, dass bei diesem Stressor nur eine Degradation im kinetischen Bereich stattgefunden hat und dass das Degradationsausmaß mit steigendem Restwassergehalt steigt.

Die Resultate der ICV-Zyklen zeigen, dass bei diesem Stressor eine Degradation im kinetischen und Massentransportbereich stattfand und das Degradationsausmaß für den Massentransportbereich mit steigendem Restwassergehalt sinkt. Die Degradation im kinetischen Bereich ist analog zu den F/T-Zyklen.

Der Unterschied in den Ergebnissen der F/T- und ICV-Zyklen kommt durch die Produktion von Wasser bei Temperaturen von -15 °C zustande, infolge dessen eine Delamination an der Grenzfläche Kathode/GDL erfolgt. Erklärt werden kann dieser Umstand folgendermaßen. Wie in Abb. V.2-1 dargestellt, nimmt der Wasserdampf unter Betriebsbedingungen das gesamte Porenvolumen ein. Wird die Brennstoffzelle abgestellt und eingefroren, kondensiert der Wasserdampf aus und gefriert zu Eis. Das Eis nimmt deutlich weniger Volumen ein als der Wasserdampf und stresst das MEA-Material dabei nicht.



Abb. V.2-1: Schematische Darstellung der Porenausfüllung, wenn Wasser als Dampf (links) oder als Eis (rechts) vorliegt.

Wenn die Brennstoffzelle im gefrorenen Zustand gestartet wird, wird das freigebiebene Porenvolumen aufgefüllt und das MEA-Material wird beansprucht. Die Folge können das Auftreten von Rissen/Löchern oder Delamination an zwei Schichten sein. Ist das Volumen

bereits durch Restwasser belegt, kann dort kein weiteres Wasser generiert werden und der zusätzliche Stress bleibt aus. Damit schützt der Restwassergehalt die MEA vor Degradation.

Für die Kurzstapeluntersuchungen wurden analog zu den Einzelzelluntersuchungen drei verschiedene Restwassergehalte über die Trockenprozedur eingestellt. Die unterschiedlich konditionierten Stapel wurden im Zuge der insgesamt 100 Zyklen mit 10 P_{\max} -%, 75 P_{\max} -% und 100 P_{\max} -% initialer Lastanfrage bei -15 °C gestartet. Die beobachtete Degradation ähnelt dem Verlauf der ICV-Zyklen. Mit steigendem Restwassergehalt sinken die Spannungsverluste im kinetischen, ohm'schen und Massentransportbereich. Hinweise auf Delamination konnten mit dem 430 A-Referenzpunkt beobachtet werden. Der Degradationstrend wird analog zu den ICV-Zyklen erklärt. Je mehr Restwasser in den Poren zurückbleibt, desto weniger Wasser kann bei -15 °C nachproduziert werden und somit wird das MEA-Material weniger beansprucht. Das unterschiedliche Ausmaß an Degradation durch Froststarts auf Kurzstapelebene und ICV-Zyklen auf Einzelzellebene wird damit erklärt, dass zum einen die Stapel-MEA ausgereifter ist und damit sicherlich weniger anfällig ist als die Einzelzell-MEA. Außerdem gelang es, den Stapel für jeden Froststart zu starten und somit eine Temperatur von 0 °C zu erreichen, bevor das gesamte Porenvolumen ausgefüllt wurde. D.h., dass das MEA-Material der Stapel weniger beansprucht wurde als das der Einzelzellen.

Der Froststartverlauf wurde im Zuge dieser Arbeit ebenfalls untersucht und diskutiert. Dazu wurde der Gasflusswiderstand als entscheidende Größe herangezogen. Mit dieser Größe wurden Rückschlüsse auf das Kanalwasser geschlossen. Die Untersuchungen haben ergeben, dass, wenn der Restwassergehalt in der MEA hoch war, dieser es auch im Kanal war. D.h. die Abschaltprozedur P6 hat zum größten Restwassergehalt in MEA und Kanal geführt, P5 zum niedrigsten und P2 zum mittleren. Anhand des Gasflusswiderstands konnte gesehen werden, dass mit Erreichen einer Temperatur von 0 °C im Stapel das Wasser in der MEA auftaut, mobil wird und die Kanäle flutet. Ein Einfluss auf die Betriebsstabilität wurde abhängig von der Lastanfrage gesehen. Bei 10 P_{\max} -% konnte keine Wechselwirkung zwischen Betriebsstabilität und Kanalwasser gesehen werden. Diese Lastanfrage war zu gering um sensitiv darauf zu reagieren. 75 P_{\max} -% hat sensibler auf das Kanalwasser reagiert als 100 P_{\max} -%, weil der Stapel bei 100 P_{\max} -% mit einem größeren Luftvolumenstrom versorgt wurde und mit 100 P_{\max} -% eine größere Heizleitung generiert werden konnte als bei 75 P_{\max} -%. Damit konnte das flüssige Wasser besser aus dem Stapel getragen werden.

Neben der Beeinflussung des Aufheizverhaltens über die Variation der Lastanfrage konnte das Aufheizen auch über den Restwassergehalt beeinflusst werden. Über das Trocknen des Stapels wurde Einfluss auf zwei Widerstandsarten genommen: dem ohm'schen und dem Massentransportwiderstand. Indem die MEA getrocknet wurde, wurde der Membranwiderstand (ohm'sch) erhöht, wodurch über diesen Widerstand mehr Wärme generiert wurde. Über zurückgebliebenes Wasser im Kanal wurde der Massentransport gehindert, wodurch wiederum Wärme angefallen ist. Die Ergebnisse zeigen, dass der Membranwiderstand einen größeren Einfluss auf das Aufheizverhalten des Stapels hat als der Massentransportwiderstand. Wobei ebenfalls beobachtet werden konnte, dass eine Kombination aus beiden Widerständen das Aufheizverhalten maximiert. Die genauere Wechselwirkung zwischen einem ohm'schen und einem Massentransportwiderstand, um das Aufheizverhalten eines Prüflings zu optimieren, konnte im Zuge dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden.

VII. **Ausblick**

Im Zuge dieser Arbeit konnte auf Einzelzellebene und Kurzstapelebene beobachtet werden, dass ein hoher Restwassergehalt die MEA vor Degradation schützt. Aus dem direkten Vergleich von Einzelzell- und Kurzstapeluntersuchungen konnte aber auch erarbeitet werden, dass es nicht unbedingt der reine Restwassergehalt ist, der die MEA schützt, sondern viel mehr das Verhindern eines vollständigen Füllens des Porenvolumens. Anders ausgedrückt, bedeutet das, dass an einem Weg gearbeitet werden muss, mit dem der Prüfling möglichst schnell bei geringer Wasserproduktion aufgeheizt werden kann. In dieser Arbeit wurde außerdem beobachtet, dass ein schnelles Aufheizen durch eine hohe Lastanfrage realisiert werden kann. Auf Basis dieser Ergebnisse wäre die Empfehlung, die Lastanfrage zu maximieren.

Überträgt man diese Anforderung auf ein Fahrzeug, würde das bedeuten, dass in einem Fahrzeug ausreichend viele elektrische Senken verbaut sein müssten, damit die freiwerdende elektrische Leistung verbraucht wird. Denn der Froststart müsste auch realisiert werden, wenn der Fahrer nicht sofort losfahren möchte.

Eine Vielzahl von elektrischen Senken hätte Einfluss auf Produktionskosten und Bauraum. Da moderne Fahrzeuge ohnehin schon sehr eng aufgebaut sind und Produktionskosten sich negativ auf die Rendite ausüben würden, sollte das Ziel einer Folgearbeit sein, an Wegen zu arbeiten, bei denen bei möglichst kleiner Produktion von elektrischer Leistung die Heizleitung maximiert wird. Den ersten Ansatz dafür bietet diese Arbeit.

Abschließend konnte hier herausgearbeitet werden, dass die Kombination aus ohm'schen und Massentransportwiderstand zu einem Vorteil im Vergleich zum Wirken eines alleinigen Widerstandes genutzt werden kann.

Patente [45], [46], [47], die im Zuge dieser Arbeit entstanden sind, beschreiben Verfahren, mit denen der Wasseraustrag verbessert werden kann und wie der Massentransportwiderstand eingesetzt werden kann, um die Heizleitung bei kleiner elektrischer Leistung zu maximieren. Die detaillierte Untersuchung und die Kombination dieser Verfahren auf System bzw. Fahrzeugebene wäre ein wichtiger Schritt um den Froststart von PEM-Brennstoffzellen zu erforschen und zu entwickeln.

VIII. Literaturverzeichnis

- [1] **Ahluwalia, R. K. et al.** Thermodynamics and Kinetics of Platinum Dissolution from Carbon-Supported Electrocatalysts in Aqueous Media under Potentiostatic and Potentiodynamic Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013, Bd. 160.
- [2] **Andreaus, B., Scherer, G. G.** Proton-conduction polymer membranes in fuel cells - humidification aspects. *Solid State Ionics*. 2004, Bd. 168.
- [3] **Baker, D. R. et al.** Measurement of oxygen transport resistance in PEM fuel cells by limiting current methods. *Journal of The Electrochemical Society*. 2009, Bd. 156.
- [4] **Baker, D. R. et al.** The use of limiting current to determine transport resistance in PEM fuel cells. *ECS Transactions*. 2006, Bd. 3.
- [5] **Bonakdarpour, A. et al.** H₂O₂ Release during Oxygen Reduction Reaction on Pt Nanoparticles. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2008, Bd. 11.
- [6] **Borup, R. et al.** Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells During Drive Cycle Operation. *ECS Transactions*. 2015, Bd. 69.
- [7] **Borup, R. et al.** Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*. 2007, Bd. 107.
- [8] **Brandau, N.** Analyse zur Zellinternen Befeuchtung eines Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellenstapels. TU Braunschweig. 2012. Dissertation.
- [9] **Büchi, F. N., Srinivasan, S.** Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases: fundamental aspects. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997, Bd. 144.
- [10] **Cai, Y. et al.** Effects of Cobalt Cation on Low Pt-loaded PEM Fuel Cell Performance. *ECS Transactions*. 2015, Bd. 69.
- [11] **Cartwright, M. et al.** Subzero ambient shutdown purge operation strategy for PEM fuel cell system. US20130260185A1 3. Oktober 2013. Patent.
- [12] **Chen, S.** Platinum-Alloy Cathode Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Nanometer-Scale Compositional and Morphological Changes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2009, Bd. 157.

- [13] **Cheng, T. T., Wessel, S., Knights, S.** Interactive Effects of Membrane Additives on PEMFC Catalyst Layer Degradation. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013, Bd. 160.
- [14] **Chippar, P., Ju, H.** Evaluating cold-start behaviors of end and intermediate cells in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) stack. *Solid State Ionics*. 2012, Bd. 225.
- [15] **Cho, E. et al.** Characteristics of the PEMFC repetitively brought to temperatures below 0 °C. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003, Bd. 150.
- [16] **Cindrella, L. et al.** Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells - a review. *Journal of Power Sources*. 2009, Bd. 194.
- [17] **Cleghorn, S., Kolde, J., Liu, W.** Catalyst coated composite membranes. [Hrsg.] W. Vielstich, A. Lamm und H. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*. New York : John Wiley & Sons, 2003.
- [18] **Collier, A. et al.** Degradation of polymer electrolyte membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006, Bd. 31.
- [19] **Dhanushkodi, S. et al.** Carbon corrosion fingerprint development and de-convolution of performance loss according to degradation mechanism in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2013, Bd. 240.
- [20] **Dou, M.** Behaviors of proton exchange membrane fuel cells under oxidant starvation. *Journal of Power Sources*. 2010.
- [21] **Doyle, M., Rajendran, G.** Perfluorinated membranes. [Hrsg.] W. Vielstich, A. Lamm und H. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*. New York : John Wiley & Sons, 2003.
- [22] **Dunwoody, D., Leddy, J.** Proton exchange membranes: The view forward and back. *Electrochemical Society Interface* . 2005, Bd. 14.
- [23] **Endoh, E. et al.** Degradation study of MEA for PEMFCs under low humidification conditions. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2004, Bd. 7.
- [24] **Garzon, F., Uribe, F.** Effects of contaminants on catalyst activity . [Hrsg.] W. Vielstich, H. A. Gasteiger und H. Yokoka. *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysts, Materials, Diagnostics and Durability*. New York : John Wiley & Sons, 2010.

- [25] **Gasteiger, H.** *Interne Schulungsunterlagen für die VW-Forschung.* TU München. 2013. Schulungsunterlagen.
- [26] **Gaylord, R., Plug Power.** Stationary Applications and Freeze/Thaw Challenges. *Fuel Cell Operations at Sub-Freezing Temperatures Workshop, Phoenix, Arizona, USA.* [Präsentation]. Februar 2005.
- [27] **Goebel, M., Godehardt, M., Schladitz, K.** Multiscale structural analysis of gas diffusion layer. *Journal of Power Sources.* 2017, Bd. 355.
- [28] **Greszler, T. A., Moylan, T., Gasteiger, H. A.** Modelling the Impact of cation contaminations in a polymer electrolyte membrane fuel cell. [Hrsg.] W. Vielstich, H. A. Gasteiger und H. Yokoka. *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysts, Materials, Diagnostics and Durability.* New York : John Wiley & Sons, 2010.
- [29] **Gu, W., Baker, D. R., Liu, Y., Gasteiger, H. A.** Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) down-the-channel performance model. [Hrsg.] W. Vielstich, H. A. Gasteiger und H. Yokoka. *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysts, Materials, Diagnostics and Durability.* New York : John Wiley & Sons, 2010.
- [30] **Hou, J. et al.** Comparative Study of PEM Fuel Cell Storage at -20 °C after Gas Purging. *Electrochemical and Solid-State Letters.* 2006, Bd. 10.
- [31] **Hou, J. et al.** Electrochemical impedance investigation of proton exchange membrane fuel cells experienced subzero temperature. *Journal of Power Sources.* 2007, Bd. 171.
- [32] **Hou, J. et al.** Investigation of residual water effects on PEM fuel cell after cold start. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2007, Bd. 32.
- [33] **Hristov, I. H., Paddison, S. J., Paul, R.** Molecular Modeling of Proton Transport in the Short-Side-Chain Perfluorosulfonic Acid Ionomer. *The Journal of Physical Chemistry.* 2008, Bd. 112.
- [34] **Huang, X. et al.** Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEMFC durability. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics.* 2006, Bd. 44.
- [35] **Jiao, K., Li, X.** Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science.* 2011, Bd. 37.

- [36] **Jomori, S., Nonoyama, N., Yoshida, T.** Analysis and modeling of PEMFC degradation: Effect on oxygen transport. *Journal of Power Sources*. 2012, Bd. 215.
- [37] **Kinamoto, T. et al.** Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide. *Journal of Power Sources*. 2006, Bd. 158.
- [38] **Knights, S. et al.** Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources*. 2004, Bd. 127.
- [39] **Kocha, S. S.** Principles of MEA preparation. [Hrsg.] W. Vielstich, A. Lamm und H. A. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*. New York : John Wiley & Sons, 2003.
- [40] **Kongkanand, A., Mathias, M.** The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2016, Bd. 7.
- [41] **Kotaka, T. et al.** Impact of interfacial water transport in PEMFCs on cell performance. *Eletrochimica Acta*. 2014, Bd. 146.
- [42] **Kulikovsky, A.** Analytical Solutions for Polarization Curve and Impedance of the Cathode Catalyst Layer with Fast Oxygen Transport in a PEM Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*. 2014, Bd. 161.
- [43] **Laconti, A. et al.** Polymer Electrolyte Membrane Degradation Mechanisms in Fuel Cells - Findings over the past 30 years and comparison with Eletcrolyzers. *ECS Transactions*. 2006, Bd. 1.
- [44] **Li, J.** Characterization of catalyst layer structural changes in PEMFC as a function of durability testing. *ECS Transactions*. 2006, Bd. 3.
- [45] **Liphardt, L. et. al.** Verfahren zum Starten einer Brennstoffzellenvorrichtung unter Froststartbedingungen. P18723DE.0 29. April 2019. Patent.
- [46] **Liphardt, L., Disson, S., Ruf, M.** Verfahren zum Abstellen einer Brennstoffzellenvorrichtung. P19051DE.0 03. Juli 2019. Patent.
- [47] **Liphardt, L., Disson, S.** Verfahren zum Starten eines Brennstoffzellensystems bei Vorliegen von Froststartbedingungen. P18758DE.0 20. Mai 2019. Patent.
- [48] **Liu, W., Cleghorn, S., Delaney, B. E., Crum, M.** Chemical and mechanical membrane degradation. [Hrsg.] W. Vielstich, H. A. Gasteiger und H. Yokoka.

- Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysts, Materials, Diagnostics and Durability*. New York : John Wiley & Sons, 2013.
- [49] **Liu, Y. et al.** Determination of electrode sheet resistance in cathode catalyst layer by AC impedance. *ECS Transactions*. 2007, Bd. 11.
- [50] **Liu, Z. et al.** Characterization of Carbon Corrosion-Induced Structural Damage of PEM Fuel Cell Cathode Electrodes Caused by Local Fuel Starvation. *Journal of The Electrochemical Society*. 2008, Bd. 155.
- [51] **Mathias, M., Roth, J., Fleming, J., Lehnert, W.** Diffusion media materials and characterisation. [Hrsg.] W. Vielstich, A. Lamm und H. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cell: Fundamentals, Technology and Applications*. New York : John Wiley & Sons, 2003.
- [52] **Meng, H., Ruan, B.** Numerical studies of cold-start phenomena in PEM fuel cells: a review. *International Journal of Energy Research*. 2011, Bd. 35.
- [53] **Mepsted, G., Moore, J. M.** Performance and durability of bipolar plate materials. [Hrsg.] W. Vielstich, A. Lamm und H. A. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Technology and Applications*. New York : John Wiley & Sons, 2003.
- [54] **Meyers, J.P, UTC Fuel Cells.** Fundamental Issues in Subzero PEMFC Startup and Operation. *Fuel Cell Operations at Sub-Freezing Temperatures Workshop, Phoenix, Arizona, USA*. [Präsentation]. Februar 2005.
- [55] **Mittermeier, T. et al.** PEM Fuel Cell Start-up/Shut-down Losses vs Temperature for Non-Graphitized and Graphitized Cathode Carbon Supports. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017, Bd. 164.
- [56] **Mohr, P.** *Untersuchungen zum Flowfield* . Universität Duisburg. 2016. Dissertation.
- [57] **Neyerlin, K. et al.** Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006, Bd. 153.
- [58] **Nguyen, T. V., Knobbe, N. W.** A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*. 2002, Bd. 114.

- [59] **Niemzig, O.** *Entwicklung eines portablen PEM-Brennstoffzellensystems mit Bipolarplatten aus einem elektronisch leitfähigen thermoplastischen Compound-Material.* Universität Duisburg-Essen . 2006. Dissertation.
- [60] **Onishi, L. M., Newman, J. S.** Low-Temperature Membrane Properties. *ECS Transactions.* 2006, Bd. 1.
- [61] **Oszcipok, M. et al.** Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources.* 2005, Bd. 145.
- [62] **Otto, C.** Automobil Industrie. *Emissionsziele 2021: Deutsche OEMs mit Problemen.* [Online] 1. 12 2016. [Zitat vom: 22. 02 2020.] <https://www.automobil-industrie.vogel.de/emissionsziele-2021-deutsche-oems-mit-problemen-a-564205/>.
- [63] **Owejan, J. P., Owejan, J. E., Gu, W.** Impact of Platinum Loading and Catalyst Layer Structure on PEMFC Performance. *Journal of The Electrochemical Society.* 2013, Bd. 160.
- [64] **Owejan, J. P. et al.** In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 2 – Transient water accumulation in an interdigitated cathode flow field. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2006, Bd. 49.
- [65] **Ren, X., Henderson, W., Gottesfeld, S.** Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes: New Measurements Employing a Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society.* 1997, Bd. 144.
- [66] **Roen, L., Paik, C., Jarvic, T.** Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters.* 2004, Bd. 7.
- [67] **Schmittinger, W., Vahidi, A.** A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources.* 2008, Bd. 180.
- [68] **Shah, A. A., Ralph, T. R., Walsh, F. C.** Modeling and Simulation of the Degradation of Perfluorinated Ion-Exchange Membranes in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society.* 2009, Bd. 156.
- [69] **Shao-Horn, Y. et al.** Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Topics in Catalysis.* 2007, Bd. 46.

- [70] **Speder, J. et al.** On the Influence of the Pt to Carbon ratio on the degradation of high surface area carbon supported PEM Fuel Cells. *Electrochemistry Communications*. 2013, Bd. 34.
- [71] **Springer, T. E., Zawodzinski, T., Gottesfeld, S.** Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of the Electrochemical Society*. 1991, Bd. 138.
- [72] **St-Pierre, J.** Air Impurities. [Hrsg.] F. N. Büchi, M. Inaba und T. J. Schmidt. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. New York : Springer, 2009.
- [73] **St-Pierre, J.** PEMFC contaminant tolerance limit – Foreign cations in ionomers. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, Bd. 36.
- [74] **Subianto, S. et al.** Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2013, Bd. 233.
- [75] **Tabe, Y. et al.** Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2012, Bd. 208.
- [76] **Tabuchi, Y. et al.** Effects of heat and water transport on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cell under high current density operation. *Electrochimica Acta*. 2010, Bd. 56.
- [77] **Thompson, E. L. et al.** PEM Fuel Cell Operation at -20°C . II. Ice Formation Dynamics, Current Distribution, and Voltage Losses within Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2008, Bd. 155.
- [78] **Topalov, A. A. et al.** Dissolution of Platinum: Limits for the Deployment of Electrochemical Energy Conversion? *Angewandte Chemie (International Edition)*. 2012, Bd. 51.
- [79] **Trabold, T. A. et al.** In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel Cell using neutron radiography: Part 1 – Experimental method and serpentine flow field results. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2006, Bd. 49.
- [80] **Uchimura, M., Kocha, S. S.** The impact of cycle profile on PEMFC durability. *ECS Transactions*. 2007, Bd. 11.

- [81] **Varcoe, J. et al.** Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy and Environmental Science*. 2014, Bd. 7.
- [82] **Wan, Z. et al.** A review on cold start of proton exchange membrane fuel cells. *Energies* . 2014, Bd. 7.
- [83] **Wang, H., Yuan, X.-Z., Li, H., [Hrsg.].** *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*. London : CRC Press, 2011.
- [84] **Wilson, M. S., Valerio, J. A., Gottfeld, S.** Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers. *Electrochimica Acta*. 1995, Bd. 40.
- [85] **Yan, Q. et al.** Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components. *Journal of Power Sources*. 2006, Bd. 160.
- [86] **Yan, Q., Toghiani, H., Wu, J.** Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments. *Journal of Power Sources*. 2006, Bd. 158.
- [87] **Yang, X.G. et al.** Durability of membrane electrode assemblies under polymer electrolyte fuel cell cold-start cycling. *Journal of The Electrochemical Society*. 2008, Bd. 155.
- [88] **Yoda, T., Uchida, H., Watanabe, M.** Effects of operating potential and temperature on degradation of electrocatalyst layer for PEFCs. *Electrochimica acta*. 2007, Bd. 52.
- [89] **Yu, J. et al.** In situ analysis of performance degradation of PMEFC under nonsaturated humidification. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005, Bd. 8.
- [90] **Yu, J. et al.** Lifetime behavior of a PEM fuel cell with low humidification of feed stream. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2005, Bd. 7.
- [91] **Yu, P., Liu, Z., Makhariaa, R.** Investigation of Carbon Corrosion Behavior and Kinetics in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013, Bd. 160.
- [92] **Zawodzinski, T. A. et al.** A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1993, Bd. 140.

- [93] **Zhang, J.** *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. London : Springer, 2008.
- [94] **Zheng, H.** Synthesis and Characterization of Sulfonated Polyimide Based Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. 2013, Bd. 10.
- [95] **Zihrul, P.** *Untersuchungen zur Aktivität und Stabilität von Membran-Elektroden-Einheiten für PEM-Brennstoffzellen*. TU München. 2019. Dissertation.
- [96] **Zihrul, P. et al.** Voltage Cycling Induced Losses in Electrochemically Active Surface Area and in H₂/Air-Performance of PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016, Bd. 163.
- [97] **Zils, S.** *Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Elektrodenstrukturen von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen - 3D und in situ*. TU Darmstadt. 2012. Dissertation.
- [98] *Wasserstoff-Tankstellen: Ein Leitfaden für Anwender und Entscheider*. Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. 2012. Broschüre.
- [99] Die Bundesregierung. *CO₂-Emission*. [Online] [Zitat vom: 22. 02 2020.] <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/energiewende/co2-kohlenstoffdioxid-oder-kohlendioxid-emission-614692>.

IX. Anhänge

IX.1. Abbildungsverzeichnis

Abb. I.1-1: Schematische Darstellung eines Brennstoffzellenaggregats.	2
Abb. I.1-2: Schematische Darstellung eines Brennstoffzellenstapels.	4
Abb. I.2-1: Schematische Darstellung einer Einzelzelle.	5
Abb. I.2-2: Schematische Darstellung eines Flussfeldes.	6
Abb. I.2-3: Schematische Darstellung einer GDL.	7
Abb. I.2-4: Schematische Darstellung einer catalyst coated membrane CCM.	8
Abb. I.3-1: Zusammensetzung einer Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle aus der reversiblen Zellspannung U_{ref} und den sich ergebenden Spannungsverlusten η_x nach [95].	14
Abb. I.4-1: Schematische Darstellung der Degradation einer „catalyst coated membrane“ (CCM) im Zuge von Platinauflösung, Kohlenstoffkorrosion und Membranausdünnung [95].	14
Abb. I.4-2: Schematische Darstellung des Mechanismus der globalen Wasserstoffverarmung.	17
Abb. I.4-3: Schematische Darstellung des Mechanismus der lokalen Wasserstoffverarmung.	18
Abb. I.4-4: Normalisierter Spannungsverlust für vier verschiedene Stromdichten während einer Alterungsuntersuchung [95].	19
Abb. I.4-5: Vergleich des Alterungsverlaufs von zwei Spannungszyklen mit und ohne Kohlenstoffkorrosion [95].	20
Abb. I.5-1: Schematische Darstellung der Wassereinlagerung bei einem Betrieb unter 0 °C.	22
Abb. I.5-2: Darstellung der Gegenläufigkeit von ausnutzbarer Eiskapazität und Heizleistung.	24
Abb. I.5-3: Auftragung von Kühlmitteltemperatur und thermischer Leistung am Stapelaustritt gegen die Zeit während eines Froststarts aus -15 °C.	25

Abb. I.5-4: Schematische Darstellung der Wasserverteilung in einer Einzelzelle im stromlosen Zustand.	26
Abb. II.1-1: Darstellung eines Zyklovoltammograms im Spannungsbereich zwischen 0,05 V und 1,2 V.	29
Abb. II.1-2: Darstellung eines vom Wasserstoffcrossover-Strom bereinigten Zyklovoltammograms im Spannungsbereich zwischen 0,05 V und 1,2 V.	30
Abb. II.3-1: Auftragung des Stroms über die Zeit während eines ICVs bei -15 °C.	33
Abb. II.4-1: Photographische Darstellung der Stromdichte- und Temperaturmessplatte.	35
Abb. II.4-2: Schematische Darstellung des Plattenaufbaus und der Plattenfunktion.	36
Abb. II.5-1: Auftragung von Strom, mittlerer Zellspannung und elektrischer Leistung gegen die Zeit, während eines Froststarts.	37
Abb. II.5-2: Auftragung des Durchflusswiderstandes gegen den vorliegenden Volumenstrom.	39
Abb. II.6-1: Beispiel für den Unterschied zwischen Richtungen einer Kennlinie für zwei Haltezeiten der Lastpunkte von 11 s und 420 s [30].	40
Abb. II.6-2: Beispiele zu Stromspannungscharakteristiken bei verschiedenen Fehleinstellungen.	41
Abb. III.1-1: Photographische Aufnahme der elektrischen Einheit und der Steuereinheit.	43
Abb. III.1-2: Photographische Aufnahme der Klimakammer inkl. abgedecktem Prüfling.	43
Abb. III.1-3: Schematische Darstellung des Fließbilds des eingesetzten Prüfstandes.	44
Abb. III.1-4: Schematische Darstellung des Stapelaufbaus.	45
Abb. III.1-5: Schematische Darstellung der „leeren Zelle“.	45
Abb. III.1-6: Schematische Darstellung der Leckageprüfung mit Wärmebildkamera.	47
Abb. III.1-7: Schematischer Aufbau der Kurzschluss-testprozedur.	47
Abb. III.1-8: Darstellung des Lastprofils während der Konditionierung.	48
Abb. III.1-9: Darstellung des Last- und Stromprofils während der Konditionierung.	49

Abb. III.1-10: Profil der Last und der mittleren Spannung während Luftverarmungszyklen.	49
Abb. III.1-11: Stromprofil vom 300 A Referenzpunkt.	50
Abb. III.2-1: Schematische Darstellung einer Standardreaktion in einer Brennstoffzelle.	52
Abb. III.2-2: Schematische Darstellung der Anodenreinigung durch Einstellung eines Luft/Luft-Zustands	52
Abb. III.2-3: Darstellung des positiven Effekts eines Luft/Luft-Zustands durch zwei U/I-Kennlinien.	53
Abb. III.2-4: Schematischer Darstellung des ICV-Ablaufs.	55
Abb. III.3-1: Darstellung der Eiskapazität der trockenen Prozedur	55
Abb. III.3-2: Darstellung der Eiskapazität der mittleren Prozedur	56
Abb. III.3-3: Darstellung der Eiskapazität der nassen Prozedur	56
Abb. III.4-1: Schematische Darstellung des Froststart-Versuchsprotokolls	58
Abb. III.4-2: Leistungsprofil des Froststart-Versuchsprotokolls	58
Abb. III.5-1: Durchführung der Abschaltprozeduren.....	60
Abb. III.5-2: Auflistung der prototypischen Abschaltprozeduren	60
Abb. III.5-3: Darstellung des Scheinwiderstandes für alle Abschaltprozeduren	61
Abb. III.5-4: Darstellung der über alle Zellen gemittelten Eiskapazität aus drei Versuchen.....	62
Abb. III.5-5: Eiskapazitätsverteilung über den Stapel	62
Abb. IV.1-1: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P5	64
Abb. IV.1-2: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P2	65
Abb. IV.1-3: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P6	65
Abb. IV.1-4: Darstellung der Performance der untersuchten Zellen sowie die Spannungsverluste nach der F/T-Studie.....	66
Abb. IV.2-1: Schematische Darstellung der Zunahme von EC_{SA} und C_{DL} durch Kohlenstoffkorrosion.	67
Abb. IV.2-2: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P5	68

Abb. IV.2-3: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P2	69
Abb. IV.2-4: Darstellung der Zyklovoltammetrie-Ergebnisse für P6	70
Abb. IV.2-5: Darstellung der Performance der untersuchten Zellen sowie die Spannungsverluste nach der ICV-Studie	70
Abb. V.1-1: Darstellung des Messplans	74
Abb. V.1-2: Darstellung des Verlaufs der mittleren Zellspannung, des Stroms und der Kühlmitteltemperaturen bei Stapeleintritt und -austritt bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 10 P _{max} -%	76
Abb. V.1-3: Darstellung des Verlaufs von Position U _{min} , Kühlmittleingangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 10 P _{max} -%	76
Abb. V.1-4: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 10 P _{max} -%	77
Abb. V.1-5: Darstellung des Verlaufs der mittleren Zellspannung, des Stroms und der Kühlmitteltemperaturen bei Stapeleintritt und -austritt bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 75 P _{max} -%	77
Abb. V.1-6: Darstellung des Verlaufs von Position U _{min} , Kühlmittleingangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 75 P _{max} -%	78
Abb. V.1-7: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 75 P _{max} -%	79
Abb. V.1-8: Darstellung des Verlaufs der mittleren Zellspannung, des Stroms und der Kühlmitteltemperaturen bei Stapeleintritt und -austritt bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 100 P _{max} -%	79
Abb. V.1-9: Darstellung des Verlaufs von Position U _{min} , Kühlmittleingangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 100 P _{max} -%	80

Abb. V.1-10: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P5; Leistungsanfrage: 100 P _{max} -%	80
Abb. V.1-11: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus -15 °C; Abschaltprozedur: P2; Startleistung: 10 P _{max} -%	81
Abb. V.1-12: Darstellung des Verlaufs von Position U _{min} , Kühlmittleingangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 10 P _{max} -%	82
Abb. V.1-13: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 10 P _{max} -%	82
Abb. V.1-14: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus -15 °C; Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 75 P _{max} -%	83
Abb. V.1-15: Darstellung des Verlaufs von Position U _{min} , Kühlmittleingangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 75 P _{max} -%	84
Abb. V.1-16: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 75 P _{max} -%	85
Abb. V.1-17: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus -15 °C; Abschaltprozedur: P2; Startleistung: 100 P _{max} -%	86
Abb. V.1-18: Darstellung des Verlaufs von Position U _{min} , Kühlmittleingangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 100 P _{max} -%	87
Abb. V.1-19: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P2; Leistungsanfrage: 100 P _{max} -%	87
Abb. V.1-20: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus -15 °C; Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 10 P _{max} -%	88
Abb. V.1-21: Darstellung des Verlaufs von Position U _{min} , Kühlmittleingangstemperatur, Kühlmittelausgangstemperatur und minimaler	

Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 10 P _{max} -%	88
Abb. V.1-22: Schematische Darstellung einer Stickstoffakkumulation auf der Kathodenseite während eines Froststarts.	89
Abb. V.1-23: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 10 P _{max} -%	90
Abb. V.1-24: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus - 15 °C; Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 75 P _{max} -%	91
Abb. V.1-25: Darstellung des Verlaufs von Position U _{min} , Kühlmitteleingangstemperatur, Kühlmittelausgangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 75 P _{max} -%	91
Abb. V.1-26: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 75 P _{max} -%	92
Abb. V.1-27: Profil der mittleren Zellspannung und Stromprofil für Froststart aus - 15 °C; Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 100 P _{max} -%	93
Abb. V.1-28: Darstellung des Verlaufs von Position U _{min} , Kühlmitteleingangstemperatur, Kühlmittelausgangstemperatur und minimaler Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 100 P _{max} -%	94
Abb. V.1-29: Darstellung der U/I-Charakterisierung der minimalen und mittleren Zellspannung bei einem Froststart aus -15 °C. Abschaltprozedur: P6; Leistungsanfrage: 100 P _{max} -%	94
Abb. V.1-30: Auftragung der Gasflusswiderstände gegen die entsprechende Abschaltprozedur. Der Gasflusswiderstand wurde für den Bereich ermittelt, indem die Kühlmitteltemperatur am Ein- und Austritt unter 0 °C war.....	95
Abb. V.1-31: Auftragung der Gasflusswiderstände des Anoden- (A) und Kathodengases (B) und der Kühlmitteltemperaturen gegen die Zeit aus -15 °C Froststarttemperatur; Lastanfrage: 10 P _{max} -%	97

Abb. V.1-32: Auftragung der Gasflusswiderstände des Kathodengases und der Kühlmitteltemperaturen gegen die Zeit aus -15 °C Froststarttemperatur; Lastanfrage: 75 P _{max} -%	99
Abb. V.1-33: Darstellung der Eiskapazitätsverteilung während eines Froststarts aus -15 °C und einer Lastanfrage von 75 P _{max} -%.	100
Abb. V.1-34: Auftragung der Gasflusswiderstände des Kathodengases und der Kühlmitteltemperaturen gegen die Zeit aus -15 °C Froststarttemperatur; Lastanfrage: 100 P _{max} -%	102
Abb. V.1-35: Auftragung der produzierten Energie und Wärme gegen die entsprechende Lastanfrage.	105
Abb. V.1-36: Auftragung des Quotienten μ gegen die entsprechende Lastanfrage.....	105
Abb. V.1-37: Auftragung des Spannungsverlustes über die Anzahl an Zyklen für die Referenzpunkte bei 5 A, 300 A und 430 A. Abschaltprozedur: P5; StartLastanfrage: 10 P _{max} -%, 75 P _{max} -%, 100 P _{max} -%	107
Abb. V.1-38: Auftragung des Spannungsverlustes über die Anzahl an Zyklen für die Referenzpunkte bei 300 A und 430 A. Abschaltprozedur: P2; StartLastanfrage: 10 P _{max} -%, 75 P _{max} -%, 100 P _{max} -%	110
Abb. V.1-39: Auftragung des Spannungsverlustes über die Anzahl an Zyklen für die Referenzpunkte bei 5 A, 300 A und 430 A. Abschaltprozedur: P6; StartLastanfrage: 10 P _{max} -%, 75 P _{max} -%, 100 P _{max} -%	111
Abb. V.1-40: Darstellung der BoT- und EoT-U/I-Kennlinie für die Abschaltprozedur P5	113
Abb. V.1-41: Darstellung der BoT- und EoT-U/I-Kennlinie für die Abschaltprozedur P2	114
Abb. V.1-42: Darstellung der BoT- und EoT-U/I-Kennlinie für die Abschaltprozedur P6	114
Abb. V.1-43: ECSA-Verläufe aller Abschaltprozeduren für Froststarts aus -15 °C und Lastanfragen von 10 P _{max} -%, 75 P _{max} -%, 100 P _{max} -%.	116
Abb. V.1-44: C _{DL} -Verläufe aller Abschaltprozeduren für Froststarts aus -15 °C und Lastanfragen von 10 P _{max} -%, 75 P _{max} -%, 100 P _{max} -%.	116

Abb. V.1-45: Photographische Aufnahme mit einer Wärmebildkamera einer MEA vor den Froststartuntersuchungen.....	117
Abb. V.1-46: Photographische Aufnahme mit einer Wärmebildkamera derselben MEA nach den Froststartuntersuchungen.	117
Abb. V.1-47: <i>iH2</i> -Verläufe aller Abschaltprozeduren für Froststarts aus -15 °C und Lastanfragen von 10 P _{max} -%, 75 P _{max} -%, 100 P _{max} -%.	118
Abb. V.1-48: Kurzschluss-Verläufe für Froststarts aus -15 °C. Lastanfragen: 10 P _{max} -%, 75 P _{max} -%, 100 P _{max} -%; Abschaltprozedur P5.....	119
Abb. V.1-49: Kurzschluss-Verläufe für Froststarts aus -15 °C. Lastanfragen: 10 P _{max} -%, 75 P _{max} -%, 100 P _{max} -%; Abschaltprozedur P2.....	119
Abb. V.1-50: Kurzschluss-Verläufe für Froststarts aus -15 °C. Lastanfragen: 10 P _{max} -%, 75 P _{max} -%, 100 P _{max} -%; Abschaltprozedur P6.....	120
Abb. V.2-1: Schematische Darstellung der Porenausfüllung, wenn Wasser als Dampf (links) oder als Eis (rechts) vorliegt.	123

IX.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle I.3-1: Parameter zur Berechnung der reversiblen Zellspannung [36]	10
Tabelle IV.3-1: Zusammenfassung der gemessenen Spannungsverluste für je 50 F/T- und ICV-Zyklen und deren Verrechnung miteinander.	72
Tabelle V.1-1: Zusammenfassung der elektrischen und thermischen Energien in Abhängigkeit der Abschalt-und Startprozedur.....	104
Tabelle V.1-2: Zusammenfassung der gemessenen Spannungsverluste nach 100 Froststartzyklen für die drei Abschaltprozeduren P5, P2 und P6 an den jeweiligen Referenzpunkten.....	115

IX.3. Abkürzungsverzeichnis-

Abkürzung	Bezeichnung
BPP	Bipolarplatte
CCM	Catalyst Coated Membrane
COR	Carbon Corrosion Reaction
CV	Zyklovoltammetrie
ECSA	Electrochemically Active Surface Area
F/T	Gefrier/Auftau-Zyklen (engl. Freeze/Thaw)
GDL	Gasdiffusionslage
HER	Hydrogen Evolution Reaction
HFR	High Frequency Resistance
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction
ICV	Isotherme konstante Spannung (engl. Isothermal Constant Voltage)
ICC	Isothermer konstanter Strom (engl. Isothermal Constant Current)
L_{Pt}	Platinbeladung
MEA	Membrane Electrode Assembly
MPL	Mikroporöse Schicht
OCV	Open Circuit Voltage
OER	Oxygen Evolution Reaction
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PFSA	Perfluorosulfonic Acid
R_{Fx}	Anodischer Gasflusswiderstand
RHE	Reversible Hydrogen Electrode
R_{Ox}	Kathodischer Gasflusswiderstand
R_{Schein}	Scheinwiderstand
R_{Sheet}	Protonsicher Schichtwiderstand
R_{Short}	Kurzschlusswiderstand
SHE	Standard Hydrogen Electrode
U_{rev}	Reversible Spannung

IX.4. Symbolverzeichnis

Größe	Einheit	Bezeichnung
E_A	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie
F	$\text{As} \cdot \text{mol}^{-1}$	Faraday Konstante
Q	As	Ladung
R	$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	Universelle Gaskonstante
T	K	Temperatur
U	V	Spannung
λ		Stöchiometrie
α		Symmetriefaktor
η	V	Überspannung
γ		Reaktionsordnung
v	$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	Vorschubgeschwindigkeit
b	$\text{V} \cdot \text{cm}^{-2}$	Tafelsteigung
C_{DL}	$\text{mF} \cdot \text{cm}_{\text{MEA}}^{-2}$	Doppelschichtkapazität
i_0	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Austauschstromdichte
i_{H_2}	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Wasserstoffdiffusionsstrom
i	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Stromdichte
I	A	Elektrischer Strom
n		Anzahl der übertragenen Elektronen
rf	$\text{cm}_{\text{Pt}}^2 \cdot \text{cm}_{\text{MEA}}^2$	Rauhigkeitsfaktor
p	bara	Druck
V	L	Volumen
\dot{V}	$\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	Volumenstrom
μ		Quotient aus thermischer und elektrischer Energie
P_{th}	W	Thermische Leistung
P_{el}	W	Elektrische Leistung
E_{el}	J	Elektrische Energie
Q_{th}	J	Wärmemenge/thermische Energie
R	Ω	Elektrischer Widerstand
ζ		Korrekturfaktor für inhomogene Stromverteilung
ε		Porosität
ρ	$\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	Dichte

λ_{initial}		Initiale Wassermenge in Membran
T	K, °C	Temperatur
E	V	Potential
E_{An}	V	Anodenpotential
E_{Kth}	V	Kathodenpotential
K_{Eis}	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}, \text{As} \cdot \text{min}^{-2}$	Eiskapazität

*Anlage in der Dissertation:
Zitation von studentischen Arbeiten*

Erklärung zur Zitation von Inhalten aus studentischen Arbeiten

In Ergänzung zu meinem Antrag auf Zulassung zur Promotion in der Fakultät für Maschinenbau der Universität Paderborn erkläre ich gemäß §11 der Promotionsordnung und unter Beachtung der Regelung zur Zitation studentischer Arbeiten:

Die von mir vorgelegte Dissertation habe ich selbstständig verfasst, **und ich habe keine anderen** als die dort angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Es sind ~~In-~~
~~halte~~ **keine Inhalte** studentischen Ursprungs (studentische Arbeiten) in dieser Dissertation enthalten.

Ich habe die verwendeten Arbeiten entsprechend der Regelung „Zitation aus studentischen Arbeiten in Dissertationen“ zitiert.

Ort, Datum:

Mainhardt, 08.05.20

Unterschrift

Uphardt