



### 2. Treffen Projektbegleitender Ausschuss am 09. Februar 2011

Evaluierung der kathodenseitigen Schädigungsmechanismen durch partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe mit Hilfe von elektrochemischen Messmethoden zur Standzeiterhöhung von PEM-Brennstoffzellen (Kathodenluft II)

ZBT GmbH Carl-Benz-Straße 201 47057 Duisburg Germany

Telefon: +49-203-7598 0 Telefax: +49-203-7598 2222 www.zbt-duisburg.de info@zbt-duisburg.de



Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH – www.zbt-duisburg.de





- 11.00 Uhr: Begrüßung und Vorstellung der Institute sowie der Mitglieder des PA
- 11.15 Uhr Vorstellung der Ergebnisse "Schadgase" des ersten Projektjahres und aktueller Stand des Feldtests
- 12.30 Uhr Mittagsimbiss
- 13.15 Uhr Vorstellung der Ergebnisse "Partikel" des ersten Projektjahres und weiteren Vorgehensweise im Projektverlauf
- 14.00 Uhr Diskussion und Vorschläge
- anschließend Führung IUTA
- ca.15.00 Uhr Ende der Veranstaltung





- Einleitung Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
  - EIS bei Brennstoffzellen
  - Nyquistdiagramm
  - Modelparameter (elektrisches Ersatzschaltbild)
  - Modellbildung
- Ergebnisse NO<sub>2</sub>
- Ergebnisse NO und Vergleich mit NO<sub>2</sub>
- Ergebnisse SO<sub>2</sub>
- Aktueller Stand Feldtest
- Zusammenfassung und Fragestellungen
- Weitere Vorgehensweise und Diskussion



Kurze Einführung in die elektrochemische Impedanzspektroskopie

- Elektrochemische Vorgänge zeigen charakteristische Zeitabhängigkeiten. Der Unterschied zu sonstigen zeitabhängigen Reaktionsvorgängen liegt in der Tatsache, dass den elektrochemischen Reaktionen direkt elektrische Größen zugeordnet sind.
- Eine (elektrochemische) Gesamtreaktion lässt sich in Teilreaktionen zerlegen, die entweder hintereinander oder parallel ablaufen können (Beispiele: Ladungs- und Massentransport im Ionenleiter, Diffusion, Adsorption, Dissoziation, Reaktion, Ladungsdurchtritt).
- Diese Teilreaktionen können für sich unterschiedliche (Reaktions)Geschwindigkeitskonstanten besitzen.
- Zu den Messungen wird ein passendes Modell erstellt und mit den Messdaten gefittet.







- Durch das Nyquistdiagramm können erste Erkenntnisse über bestimmte Betriebsparameter ermittelt werden
- Änderung Betriebsparameter führt zu verändertem Nyquistplot
   Viele Autoren haben EIS an Brennstoffzellen durchgeführt und analysiert
  - → Entwicklung von Modellparametern und deren Bedeutung



## Modellbausteine und deren Bedeutung





# Modellbausteine und deren Bedeutung

Modellparameter	Bedeutung	Schaltzeichen/	Einflussbereich
		MODEII	
C <sub>DL</sub>	Doppelschichtkapazität Adsorption		Mittelfrequenter Bereich
R <sub>CT</sub>	Ladungsdurchtritt		Mittelfrequenter Bereich
R <sub>M</sub>	Membranwiderstand		Hochfrequenter Bereich
R <sub>dif</sub> Nernst- diffusion	Diffusionsvorgänge insbesondere in der GDL	-N $R1 + R2 + R3$ $C1 = C1 = C1$	Niederfrequenter Bereich
dif			
R <sub>p</sub>	Protonischer Widerstand		Hochfrequenter Bereich
CPE	Oberflächenmorphologie		Mittelfrequenter Bereich
Poröse Elektrode	Beschreibung der elektro- aktiven Oberflächen		Mittelfrequenter Bereich







Typische Änderung des Nyquistplots durch Veränderung einzelner Modellparameter Literaturquelle: Dissertation Markus Backes, TU München











### Doppelschichtkapazität

### Problem: Überlagerungen insbesondere im mittelfrequenten Bereich

- Bei Kenntnis über Messdaten der EIS, deren Darstellung im Nyquist Plot sowie Wissen über Brennstoffzellenmodelle bzw. deren Aufbau und Verschaltungen kann ein passendes Modell entwickelt werden
- Für die Messdaten am Einzelstack wurde ein klassisches Brennstoffzellenmodell angewendet, das um Poröse Elektrode und Anodenteil erweitert wurde





- 1. Induktivität (Kabel)
- 2. Effektiver Ladungsdurchtrittswiderstand (R<sub>ct</sub>)
- 3. Nernst-Diffusion
  - Warburg Parameter [m $\Omega$ (s<sup>-1</sup>)<sup>-1/2</sup>],
  - k<sub>N</sub> [1/s]
- 4. Doppelschichtkapazität Kathode C<sub>DL</sub> [F]
- 5. Poröse Elektrode
  - Integr. Porenelektrolytwiderstand [mΩ]
  - Bulk Widerstand [mΩ]
- 6. Membranwiderstand  $R_M [m\Omega]$
- 7.  $R_{CT}$  Anode [ $\mu\Omega$ ]
- 8. CPE Anode [mF]





# Versuchsdurchführungen mit Schadgasen

Versuchsparameter bei allen Versuchen mit Einzelstack 50 cm<sup>2</sup> aktive Fläche

- Zelltemperatur: 70 ℃
- Lambda Anode: 2,2
- Taupunkt Anode: 67 °C
- Lambda Kathode: 1,7
- Kathode nicht befeuchtet
- Stromdichten 200 mA/cm<sup>2</sup>, 400 mA/cm<sup>2</sup> und 600 mA/cm<sup>2</sup>
- Aufzeichnung der Zellspannung
- Aufnahme Impedanzspektren von 0,1 Hz bis 30 kHz
- Darstellung im Nyquist Diagramm
- jeweils 2 Messreihen pro Stromdichte
- NO<sub>2</sub>-Konzentration: 10 ppm
- NO-Konzentration: 10 ppm
- SO<sub>2</sub>-Konzentration: 2 ppm, 5 ppm, 8 ppm

### Spannungsverlauf bei Belastung mit 10 ppm NO<sub>2</sub> und anschließender Regeneration (200 mA/cm<sup>2</sup>, 400 mA/cm<sup>2</sup>, 600 mA/cm<sup>2</sup>)







10 ppm NO<sub>2</sub> in air

- cell voltage — cell voltage after cool down — cell temperature

# Regeneration durch Abkühlung bei 400 mA/cm<sup>2</sup>

Spannungsverlauf bei Belastung mit 10 ppm NO<sub>2</sub> in synthetischer Luft





Nyquist-Diagramm Impedanzmessungen Einzelzelle bei 200 mA/cm<sup>2</sup> mit NO2 Zugabe (10 ppm)



← without NO2 --- with NO2 after 60 min --- with NO2 after 120 min --- with NO2 after 200 min





0,68

← without NO2 → with NO2 after 200 min ← NO2 after 400 min



Nyquist-Diagramm Impedanzmessungen Einzelzelle bei 200 mA/cm<sup>2</sup> mit NO2 Zugabe (10 ppm)



← without NO2 → with NO2 after 200 min – NO2 after 400 min – after 120 min regeneration





Nyquist-Diagramm Impedanzmessungen Einzelzelle bei 400 mA/cm<sup>2</sup> mit NO2 Zugabe (10 ppm)

→ without NO2 → with NO2 after 60 minutes → with NO2 after 180 min → with NO2 after 300 min





Nyquist-Diagramm Impedanzmessungen Einzelzelle bei 600 mA/cm<sup>2</sup> und 10 ppm NO<sub>2</sub>

← without NO2 – with NO2 after 30 min – with NO2 after 60 min → with NO2 after 45 min



Fragestellungen:

- Was sagen uns die Kurven genau?
- Können wir einzelne Parameter qualitativ und quantitativ ermitteln?
- Sind Überlagerungen aufzuschlüsseln?
- $\rightarrow$  Anwendung des erstellten Modells und fitten mit Software von Zahner



# Verlauf Modellparameter bei 400 mA/cm<sup>2</sup> und 10 ppm NO<sub>2</sub>



Anodenparameter vernachlässigt, da praktisch kein Einfluss zu erkennen war

- Anstieg  $R_{ct} \rightarrow$  Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht sinkt infolge von Transporthemmungen
- Anstieg Warburg  $\rightarrow$  Sauerstoffdiffusionshemmung in der GDL. Gas-Gas Diffusion von Sauerstoff in Stickstoff bzw. NO<sub>x</sub> scheint eine große Rolle zu spielen
- Leichter Anstieg k<sub>N</sub> → Abnahme der Diffusionslänge oder Zunahme des Diffusionskoeffizienten. Widerspruch zum Anstieg von Warburg Parameter!!!

Nahezu konstante C<sub>DL</sub>  $\rightarrow$  Keine signifikante Bedeckung der Katalysatorschicht

Bulkwiderstand und Elektrolytwiderstand beim Modellbaustein

"Poröse Elektrode" sind nahezu konstant

**Fragestellung**: Warum sinken R<sub>ct</sub> und Warburg trotz weiterer Schadgasbelastung nach erreichen eines Maximums wieder ab?

### <u>Fragestellung</u>: Warum sinken R<sub>ct</sub> und Warburg trotz weiterer Schadgasbelastung nach erreichen eines Maximums wieder ab?

Abhängigkeit von Überspannungen ? Schädigungsmechanismus von NO<sub>2</sub>?

Erste Ergebnisse:

- NO<sub>2</sub> schädigt nicht die Membran
- NO<sub>2</sub> belegt keine aktiven Flächen
- Durch NO<sub>2</sub> steigen Diffusionswiderstände
- Der Ladungsdurchtritt am Katalysator wird erschwert
- Schädigung ist reversibel. Je schneller der Spannungsabfall desto schneller regeneriert die Zelle anschließend wieder





Vergleich Spannungsverlust bei Belastung mit 10 ppm NO bei 200 mA/cm<sup>2</sup>, 400 mA/cm und 600 mA/cm<sup>2</sup>

Voltage\_600 mA/cm<sup>2</sup> ---- Voltage\_400 mA/cm<sup>2</sup> ---- Voltage\_200 mA/cm<sup>2</sup>



Nyquist-Diagramm Vergleich Impedanzmessungen Einzelzelle bei 400 mA/cm<sup>2</sup> und 10 ppm NO



🛶 ohne NO 🛶 mit NO nach 30 min → mit NO nach 20 min



Nyquist-Diagramm Vergleich Impedanzmessungen Einzelzelle bei 400 mA/cm<sup>2</sup> und 10 ppm NO



🔶 ohne NO 🛶 mit NO nach 30 min 并 mit NO nach 20 min 🖛 mit NO nach 120 min 🖛 mit NO nach 200 min

## Verlauf Modellparameter bei 400 mA/cm<sup>2</sup> und 10 ppm NO



Anodenparameter vernachlässigt, da praktisch kein Einfluss zu erkennen war

- Anstieg  $R_{ct} \rightarrow$  Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht sinkt infolge von Transporthemmungen
- Anstieg Warburg  $\rightarrow$  Sauerstoffdiffusionshemmung in der GDL. Gas-Gas Diffusion von Sauerstoff in Stickstoff bzw NO<sub>x</sub> scheint eine große Rolle zu spielen
- Leichter Anstieg k<sub>N</sub> → Abnahme der Diffusionslänge oder Zunahme des Diffusionskoeffizienten. Widerspruch zum Anstieg von Warburg Parameter!!!

Nahezu konstante C<sub>DL</sub>  $\rightarrow$  Nur minimale Bedeckung der Katalysatorschicht

Bulkwiderstand und elektrolytwiderstand beim Modellbaustein "Poröse Elektrode" sind nahezu konstant

<u>Fragestellung</u>: Warum sinken R<sub>ct</sub> und Warburg trotz weiterer Schadgasbelastung nach erreichen eines Maximums wieder ab?



### **Fragestellung**: Warum sinken R<sub>ct</sub> und Warburg trotz weiterer Schadgasbelastung nach erreichen eines Maximums wieder ab?

Abhängigkeit von Überspannungen ?

Schädigungsmechanismus von NO?

Erste Ergebnisse:

- NO schädigt nicht die Membran
- NO belegt kaum aktiven Flächen
- Durch NO steigen Diffusionswiderstände
- Der Ladungsdurchtritt am Katalysator wird erschwert
- Schädigung bzw. Spannungsabfall tritt im Vergleich zu NO<sub>2</sub> deutlich schneller auf
- Schädigung ist reversibel. Je schneller der Spannungsabfall desto schneller regeneriert die Zelle anschließend wieder



#### Vergleich Spannungsverlust bei Belastung mit 10 ppm NO<sub>2</sub> vs. 10 ppm NO (400 mA/cm<sup>2</sup>)











Vergleich Spannungsverlust bei Belastung mit 10 ppm NO<sub>2</sub> oder 10 ppm NO (200 mA/cm<sup>2</sup>)





Nyquist-Diagramm Vergleich Impedanzmessungen Einzelzelle bei 200 mA/cm<sup>2</sup> NO vs. NO<sub>2</sub>



# Vergleich Modellparameter NO vs. NO<sub>2</sub> bei 200 mA/cm<sup>2</sup>



ZB Schädigungsmechanismus NO<sub>x</sub>

 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ Sauerstoff wird gebunden  $\rightarrow O_2$ -Gehalt in Zuluft sinkt → Spannung sinkt schneller

als bei NO<sub>2</sub> Zugabe 1.1 NO<sub>2</sub> NO<sub>2</sub> Electrode potential (V vs SHE) 0.9 **PEMFC** operating range Activity ranges for adsorbed NO oxidation 0.7 0.5 NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup> NH4<sup>+</sup> NO Stability range for adsorbed NO 0.3  $N_2$  $N_2O$ Activity ranges for 0.1 adsorbed NO reduction -0.1 -3 5 -4 -2 -1 2 3 4 6 0 N oxidation state

Quelle: N.Zamel (2010)



#### Spannungsverlauf Schadgasmessungen mit SO<sub>2</sub>







Nyquist-Diagramm Vergleich Impedanzmessungen Einzelzelle bei 400 mA/cm<sup>2</sup> und 2 ppm SO<sub>2</sub>

→ ohne SO2 → 2 ppm SO2 nach 60 min → 2 ppm SO2 nach 120 min → 2 ppm SO2 nach 180 min



## Nyquist-Diagramm Vergleich Impedanzmessungen Einzelzelle bei 400 mA/cm² und Beaufschlagung mit SO $_2$ kathodenseitig



- ohne SO2 - SO2 nach 240 min - SO2 nach 280 min - SO2 nach 320 min

# Modellparameter bei Belastung mit SO<sub>2</sub>



Anodenparameter vernachlässigt, da praktisch kein Einfluss zu erkennen war

- Anstieg  $R_{ct} \rightarrow$  Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht sinkt infolge von Transporthemmungen
- Anstieg Warburg → Sauerstoffdiffusionshemmung in der GDL. Gas-Gas Diffusion von Sauerstoff in Stickstoff

Leichter Anstieg folgend mit Abnahme k<sub>N</sub> → Zunahme der Diffusionslänge bzw. Abnahme des Diffusionskoeffizienten

 $C_{DL}$  steigt leicht an → Bedeckung der Katalysatorschicht →  $C_{DL}$  sinkt Bedeckung der Katalysatorschicht → Erhöhung der Stromdichte durch niedrigere aktive Fläche →  $C_{DL}$  steigt Überlagerungseffekt → CV notwendig!!!

Elektrolytwiderstand beim Modellbaustein "Poröse Elektrode" steigt leicht an

## <u>Fragestellung</u>: Warum sinken R<sub>ct</sub> und Warburg trotz weiterer Schadgasbelastung nach erreichen eines Maximums wieder ab?

Abhängigkeit von Überspannungen ? Schädigungsmechanismus von SO<sub>2</sub> ?

Erste Ergebnisse:

- SO<sub>2</sub> schädigt bei kurzzeitiger Beaufschlagung mit erhöhten Konzentrationen nicht die Membran
- SO₂ belegt aktive Flächen am Kat ??? Beweis durch CV
   → wäre Begründung für irreversible Schädigung
- Durch SO<sub>2</sub> steigen Diffusionswiderstände
- Der Ladungsdurchtritt am Katalysator wird erschwert
- Schädigung ist irreversibel. Leichte Spannungserhöhung durch OCV

# $\mathbf{F}_{\mathbf{F}}$ Zusammenfassung und Fragestellungen NO<sub>x</sub>

Ergebnisse:

NO und NO<sub>2</sub>

- führen zu Spannungsabfall mit Annäherung eines Grenzwertes
- Bei NO sinkt Spannung sofort stark, bei NO<sub>2</sub> zunächst nur leichter Abfall der Spannung → Zelle "verträgt" NO<sub>2</sub>-Peaks deutlich besser als NO-Peaks → Erfahrungen im Dauertest gesammelt
- je höher die Beladung desto schneller der Spannungsabfall
- je höher die Stromdichte desto stärker der Spannungsabfall
- Schädigung ist reversibel bei Beaufschlagung mit schadstofffreier Luft
- Je schneller die Spannung fällt, desto schneller ist anschließend auch die Regenerationszeit

# $\mathbf{F}_{\mathbf{F}}$ Zusammenfassung und Fragestellungen NO<sub>x</sub>

Ergebnisse:

NO und NO<sub>2</sub>

- führen zu Spannungsabfall mit Annäherung eines Grenzwertes
- Bei NO sinkt Spannung sofort stark, bei NO<sub>2</sub> zunächst nur leichter Abfall der Spannung → Zelle "verträgt" NO<sub>2</sub>-Peaks deutlich besser als NO-Peaks → Erfahrungen im Dauertest gesammelt

Möglichkeit zur kompletten Unwandlung von NO in NO<sub>2</sub> vor dem Stack ??? im ppm bzw. ppb Bereich ???

Ergebnisse Impedanzmessungen

NO und NO<sub>2</sub>

- schädigen nicht die Membran
- führen zu starker Erhöhung der Diffusionswiderstände und des Ladungsdurchtrittswiderstandes (bei NO deutlich schneller als bei NO<sub>2</sub>)
- Keine signifikante Bedeckung der aktiven Kat.-Flächen (Beweis muss mit CV durchgeführt werden)

# Zusammenfassung und Fragestellungen SO<sub>2</sub>

### Ergebnisse SO<sub>2</sub>

- sofortiger Spannungsabfall
- Je höher die Konzentration desto stärker der Spannungsabfall
- Bei hohen Überspannungen nähert sich die Spannung einem Grenzwert
- Schädigung nur teilweise reversibel z.B. durch OCV (Leerlaufspannung)

### Ergebnisse Impedanzmessungen SO<sub>2</sub>

- schädigt nicht die Membran (auch bei Langzeitbeaufschlagung?)
- führt zu starker Erhöhung der Diffusionswiderstände und des Ladungsdurchtrittswiderstandes
- Bedeckung der aktiven Kat.-Flächen wird vermutet (Beweis muss mit CV durchgeführt werden)



- Der Elektrolyseur wurde durch IUTA beschafft und am ZBT in Betrieb genommen
- Die für den Anlagenbetrieb erforderliche Infrastruktur wurde vorbereitet sowie die immissionsseitigen Messgrößen definiert
- Es wurden am ZBT zwei Brennstoffzellensysteme mit jeweils einem 5-Zell-Stack aufgebaut. Diese Systeme wurden mit dem Elektrolyseur gekoppelt und befinden sich zurzeit in der Testphase im Labor















Fehlersuche: System und/oder Stack?





Problematik System

- → Leaching von Systemkomponenten
- → Projekt mit ZBT u. DKI in Planung

# Nickellegierung löste sich während Betrieb ab

- → Cu<sup>2+</sup> aus Messing erreichte den Stack
- $\rightarrow$  Membran zersetzt sich

Verbinder wurden gegen SMC-Verbinder ausgetauscht







- SO<sub>2</sub>-Versuch mit CV vor und nach Schadgasbeaufschlagung
- Tests mit N<sub>2</sub>O → Literatur: keine Schädigung der Zelle → Umwandlung von NO<sub>x</sub> in N<sub>2</sub>O vor Zelle theoretisch möglich?
- Dauertest mit geringeren Konzentrationen
- Experimente mit EIS-Modell  $\rightarrow$  z.B. Festhalten einzelner Modellparameter
- Einsatz von Filtermaterialien
- Versuchsreihen mit Ammoniak
- Feldtest Styrum und Auswertung

## Weitere Vorschläge und Diskussionen erwünscht!!!