



AiF-Forschungsvereinigung
„Energie- und Umwelttechnik“

2017

Innovationsreport

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF Forschungsvorhabensnummer: 18224 N

Entwicklung eines standardisierten Prüfverfahrens zur Beurteilung des Schadens- verhaltens von Membran- Elektroden-Einheiten von PEM Brennstoffzellen unter zyklischer Frost-Tau-Wechselbelastung

Laufzeit: 01.07.2014 – 31.08.2017

Beteiligte Forschungsstelle(n):

1. Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg

Institut für Energie- und
Umwelttechnik e. V.
Bliersheimer Straße 58 - 60
47229 Duisburg

Bereich Industrielle
Gemeinschaftsforschung
www.iuta.de/igf

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18224N

Thema

Entwicklung eines standardisierten Prüfverfahrens zur Beurteilung des Schadensverhaltens von Membran-Elektroden-Einheiten von PEM-Brennstoffzellen unter zyklischer Frost-Tau-Wechselbelastung

Berichtszeitraum

01.07.2014 - 31.08.2017

Forschungsvereinigung

IUTA e. V.

Forschungsstelle(n)

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

ZBT GmbH
Zentrum für
BrennstoffzellenTechnik
Carl-Benz-Straße 201
D-47057 Duisburg
Phone +49(0)203 7598 0 - Fax +49(0)203 7598 2222
Tel. +49(0)203 7598 0 - Fax +49(0)203 7598 2222
www.zbt-duisburg.de



Duisburg, 30.11.2017


Dr. Susanne Palecki

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:

Inhalt

1.	Zusammenfassung.....	3
2.	Wissenschaftlich-technische Aufgabenstellung.....	5
2.1	Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele	5
2.2	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle	6
2.2.1	AP 1: Versuche unter Praxisbedingungen	6
2.2.2	AP2: Aufstellung eines Angriffsklassenkatalogs.....	9
2.2.3	AP 3: Materialcharakterisierung und Definition eines Standardstacks	13
2.2.4	AP 4: Teststand und Inbetriebnahme	29
2.2.5	AP 5: Zyklische Frost-Tau-Wechselbeanspruchung des Standardstacks	31
2.2.6	AP 6: Standardisierung der Prüfmethodik – Festlegung aller Randbedingungen ..	40
2.2.7	AP 7: Festlegung von Beurteilungskriterien und Schadensanalyse	45
2.2.8.	AP 8: Einführung von Schadensklassen.....	67
2.2.9	AP 9: Erstellung einer Prüfvorschrift	70
3.	Verwendung der Zuwendung.....	70
4.	Notwendigkeit und Abgemessenheit der geleisteten Arbeit.....	72
5.	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens	73
6.	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	75
7.	Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts	77
8.	Förderungshinweis	78
9.	Literaturverzeichnis	78
10.	Abbildungsverzeichnis.....	79
11.	Tabellenverzeichnis	81
12.	Anhang: Prüfvorschrift (Entwurf)	81

1. Zusammenfassung

In Anwendungsbereichen wie dem Automotivbereich aber auch bei stationären oder portablen Systemen können Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) - Brennstoffzellensysteme in den Wintermonaten extremen klimatischen Belastungen ausgesetzt sein. Je nach Klimazone können in der Praxis sehr niedrige Minimaltemperaturen auftreten, die nach Abschalten der Brennstoffzelle bei einer Betriebstemperatur von 80-90°C zu einem Absenken der Stacktemperatur führen. Selbst bei Isolierung des Stacks wird bei längeren Standzeiten die Außentemperatur im Stackkern erreicht. Durch häufiges An- und Abfahren der Systeme ergibt sich je nach Anwendungsfeld eine hohe Anzahl an Frost-Tau-Zyklen, bei denen das Restwasser immer wieder im Inneren der Membran-Elektroden Einheit (MEA) gefriert und gemäß den physikalischen Gesetzmäßigkeit umverteilt wird. Die DOE fordert dabei, dass bis 2020 eine PEM Brennstoffzelle innerhalb von 30s bei -20°C starten und Temperaturen von -40°C unbeschadet überstehen muss. Um dies sicherzustellen kommen eine Reihe von Einflussfaktoren wie z. B: der Herstellungs- und Aufbringprozess der einzelnen MEA Komponenten, die Verbundeigenschaften, die Membrandicke sowie die Porenverteilung in Frage, die die Dauerhaftigkeit von MEA Aufbauten unterschiedlich beeinflussen können. Aufgrund dessen liegen mehr oder weniger große Unterschiede hinsichtlich der Robustheit von MEA Systemen bei tiefen Temperaturen vor. Eine Prüfmethodik oder ähnliches existiert bislang nicht. Vielmehr unterscheiden sich die Erfahrungen und Ergebnisse bezüglich des Einflusses einer Frostbelastung auf die MEA Komponenten bei BZ Systemen, von denen in der Literatur berichtet wird, erheblich voneinander. Dies ist vor allem auf Variationen der Prüfrandbedingungen zurückzuführen.

Insofern war das Ziel dieses Projektes ein Prüfverfahren zu entwickeln, mit dem MEA Aufbauten im Vorfeld Ihres Einsatzes überprüft und ihre Eignung bewertet werden kann. Um dies zu gewährleisten und einen derartigen Angriff im Labor praxisgerecht zu simulieren waren grundlegende Untersuchungen zur Einstellung der Prüfrandbedingungen notwendig. Das Projekt gliederte sich somit in die wesentlichen Aufgabenbereiche Materialanalyse, Frost-Tau-Simulation, Performance-Prüfung und Schadensanalyse (Abbildung 1).

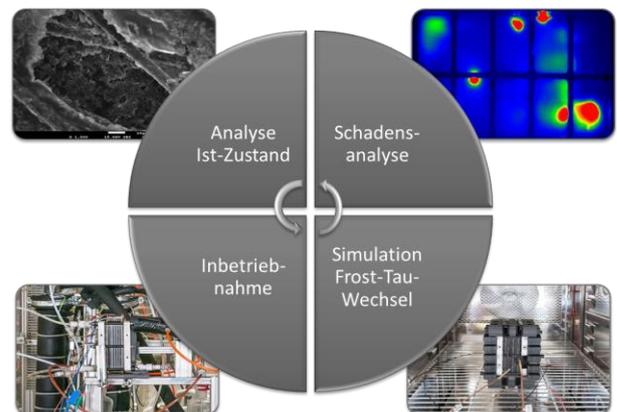


Abbildung 1: Aufgabenfelder innerhalb des Projektes.

Aufgrund der unterschiedlichen Themenpunkte waren der Umfang der Untersuchungen sowie die Anzahl an Variationsparameter in dem Projekt sehr hoch. Die Entwicklung eines Prüfverfahrens durchläuft grundsätzlich mehrere Stadien, die nicht durch ein Projekt abgedeckt werden können. So muss zwischen der Festlegung der wichtigsten Randbedingungen, Standardisierung der Prüfabfolge, Grenzwertfindung, Verifizierung der Prüfmethodik sowie

Erhebung von Präzisionsdaten und der Durchführung von Ringversuchen zur Beurteilung der Vergleichbarkeit der Testmethode unterschieden werden. Insofern konnten mit diesem Projekt die Grundlagen für ein standardisiertes Prüfverfahren geschaffen werden, welches definierte Randbedingungen vorgibt und Möglichkeiten zur genaueren Schadensanalyse aufzeigt. Die weiteren für eine Einführung eines derartigen Prüfverfahrens als Standard notwendigen Schritte sind Aufgabe eines Nachfolgeprojektes.

In diesem Zusammenhang wurde in dem Projekt mit der Erhebung von Realdaten begonnen, um die in der Praxis auftretenden Umgebungsbedingungen zu erfassen und später bei der Simulation im Labor berücksichtigen zu können. Dabei erwies sich die Aufgabenstellung als sehr problematisch, da aufgrund von Geheimhaltungsvereinbarungen von Seiten der PA Mitglieder keine Daten von realen BZ Stacks herausgegeben werden oder Messungen an vorhandenen Systemen durchgeführt werden konnten. Insofern konnten neben der Auswertung vorhandener Literatur- bzw. Messdaten von Klimastationen, lediglich Messungen an einem 200 Zellen Stack durchgeführt werden, den ein PA Mitglied zur Verfügung stellte. Es wurden im Projekt für verschiedene Lastfälle und Expositionsklassen Einteilungen vorgenommen, die die unterschiedlichen Belastungssituationen in der Praxis berücksichtigen sollen. Ein Standardstack für die Implementierung variierender MEA Aufbauten wurde definiert. Zusammen mit einem ehemals gängigen MEA design wurde die Einstellung der Prüfrandbedingungen vorgenommen. Es wurden die verschiedenen Einflussparameter aus der Frost-Tau Simulation hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Schädigung untersucht. In einem weiteren Schritt wurden Intervalldauer und Anzahl aus Inbetriebnahme und Frost-Tau-Zyklen variiert. Hier stellte sich der Aufbau des Teststandes langwieriger heraus als ursprünglich angenommen. Aufgrund der Tatsache, dass es sich um ein zu entwickelndes Prüfverfahren handelt, wurde eine entsprechend hohe Präzision der Leistungskennwerte angesetzt. Mit der vorhandenen Ausstattung war dies z.T. schwierig zu realisieren und erforderte zahlreiche Wiederholmessungen mit genauer Festlegung der Verfahrensweise. Zudem wurde durch den PA Ausschuss die Prüfung bzw. der Temperaturangriff in *cross-* und *in-plane* Ausrichtung angeregt, was die Anzahl der zu prüfenden Stacks und demnach die Anzahl an Messungen und Untersuchungen erhöhte. Temperaturmessungen mittels Thermoelementen wurden somit an unterschiedlich isolierten Standardstacks mit variierender Ausrichtung des Wärmestroms durchgeführt. Wasserumverteilungen und Lage des Gefrierpunktes konnten anhand dieser Messungen verifiziert werden.

Aufgrund der in der Literatur kontrovers diskutierten Schadensbilder war eine genauere Analyse des eigentlichen Schadensprozesses notwendig. Insofern war hier die Anschaffung eines Quecksilberdruckporosimeters hilfreich, um neben der Bestimmung der Veränderung der Porenstruktur durch die FTW Belastung auch Aussagen zu den Schadensmechanismen treffen zu können. Durch die längere Lieferzeit des Geräts konnte erst zum Ende des Projektes mit der genaueren Analyse begonnen werden. Dabei wurden die Einflüsse aus der FTW Belastung auf das Porengefüge in Abhängigkeit der Anordnung der Zellen innerhalb des Stacks sowie über die

Höhe des Stacks untersucht. Mittels verschiedener Messmethoden konnten weitere Aussagen dazu getroffen werden, wo eine Eislinnenbildung bevorzugt stattfindet. Umfangreiche Analysen mittels Rasterelektronenmikroskopie konnten belegen, dass signifikante Schäden innerhalb der GDL/ MPL im Übergangsbereich zwischen Kanal und Steg stattfinden und zwar durch Eisbildung innerhalb der Schichten oder an den Kontaktgrenzen. Die Schäden durch FTW Belastung bestätigten sich auch bei der Auswertung der Polarisationskurven und Impedanzmessungen. Hier konnte je nach Ausrichtung des Wärmestroms und Anzahl an FTW Zyklen eine unterschiedlich starke Schädigung der einzelnen Zellen beobachtet werden. Es wurde ein Degradationsfaktor eingeführt, der die Leistungsverluste nach x FTW bezogen auf den Ausgangszustand des Stacks beschreibt und damit die Interpretation der Ergebnisse erleichtert. Bei Intervallen aus jeweils einem FTW und anschließender Inbetriebnahme zeigten sich bereits nach einem FTW gravierende Leistungseinbußen. Für die Prüfmethodik wurde zur Simulation der innerhalb der Zellen stattfindenden Wassertransporte während des Gefrierens und Auftauens aus den bisherigen Ergebnissen ein Intervall aus 3 - 5 FTW als geeignet angesehen. Es wurde die Verfahrensweise zur Qualitätskontrolle des Ausgangszustandes beschrieben und ein erster Entwurf der Prüfvorgehensweise aufgestellt.

Das Forschungsziel wurde damit erreicht.

2. Wissenschaftlich-technische Aufgabenstellung

2.1 Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele

Das Ziel des Projektes ist die Festlegung der einzelnen Verfahrensschritte eines Prüfverfahrens, das sich eignet, um MEA Aufbauten hinsichtlich ihrer Robustheit bei zyklischer Frost-Tau Belastung zu beurteilen. Dies beinhaltet auch die Einführung von Beurteilungskriterien und die Auswahl geeigneter Messverfahren zur Schadensanalyse. Die Gegenüberstellung der im Antrag aufgestellten Projektziele mit den erreichten ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Die durchgeführten Arbeiten werden explizit in den anschließenden Unterkapiteln erläutert.

Tabelle 1: Projektziele

Zielsetzung gemäß Forschungsantrag	Ziel erreicht?
Messwerte von realen Systemen, reale Temperaturdaten ¹	nein
Beschreibung von Expositionsklassen, Aufstellung Lastfälle	ja
Vorgehensweise Qualitätskontrolle Ausgangszustand, Auswahl geeigneter Messmethoden zur Material- und Schadensanalyse	ja
Aufbau eines Teststandes für Intervallbetrieb	ja

¹ Literaturdaten

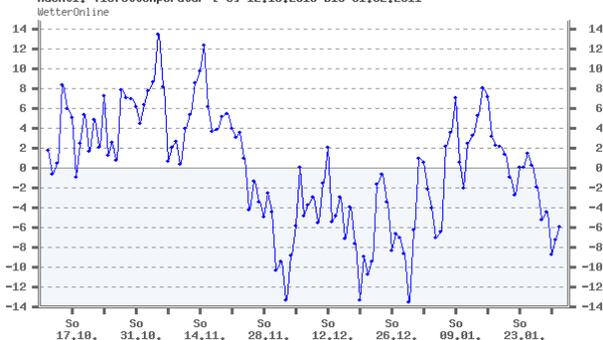
Simulation FTW Angriff unter Laborbedingungen, Festlegung der Randbedingungen	ja
Standardisierung der Prüfmethodik (Frost/Tau), Festlegung einer einheitlichen Betriebsprozedur	ja
Einführung von Beurteilungskriterien	ja
Vertiefung des Verständnisses zum Schadensmechanismus, Beschreibung von Schadensbildern	ja
Entwurf einer Prüfempfehlung	ja
Erstellung eines Prüfschemas	ja
Aufstellung eines Schadensklassenkatalogs und Einteilung der Schädigungsgrade	ja/nein

2.2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle

2.2.1 AP 1: Versuche unter Praxisbedingungen

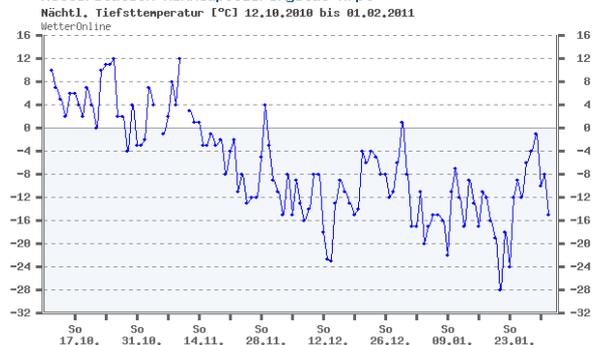
Aufgrund des Startzeitpunktes des Projektes wurde zunächst mit der Auswertung vorhandener Literatur- und Messdaten begonnen. Anhand derer lässt sich ableiten, dass innerhalb Europas und Nordamerikas in den letzten 10 Jahren durchaus längere Perioden mit einer größeren Anzahl an Frost- oder Eistagen auftraten. Dies war auch in Regionen mit sonst milderem Klima der Fall (Abbildung 2). So können auch in Süddeutschland in den Alpentälern an bestimmten Tagen durchaus Tiefsttemperaturen von -30°C erreicht werden. Als Frosttage sind die Tage definiert, an denen das Minimum der Lufttemperatur² unter 0°C liegt, während an Eistagen auch die Tageshöchstwerte 0°C nicht übersteigen. Eistage treten vermehrt in Regionen ab Klimazone 5 (s. AP 2) auf. Im Gegensatz zu Bauteilen oder stationären Systemen ist damit die Bandbreite an Extremsituationen für portable Geräte bzw. Automobile aufgrund der An- und Abfahrprozeduren sehr groß.

Meteorstation Berlin-Tegel
Nächtl. Tiefsttemperatur [°C] 12.10.2010 bis 01.02.2011



a)

Meteorstation Minneapolis/Crystal Arpt
Nächtl. Tiefsttemperatur [°C] 12.10.2010 bis 01.02.2011



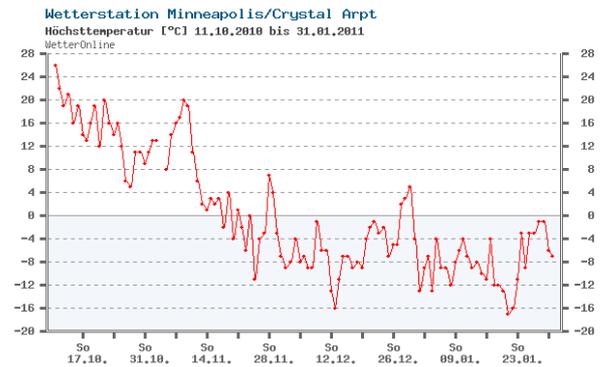
c)

² Lufttemperatur in 2m Bodenhöhe



b)

Abbildung 2: a) Tiefsttemperaturen am Beispiel Berlin Tegel über einen Zeitraum von 16 Wochen. Tiefsttemperatur -17.3°C; b) Tageshöchsttemperaturen im selben Zeitraum [http://www.wetteronline.de, abgerufen 12.01.2015].



d)

c) Tiefsttemperaturen am Beispiel Minneapolis über einen Zeitraum von 16 Wochen. Tiefsttemperatur -26.5°C d) Tageshöchsttemperaturen im selben Zeitraum [http://www.wetteronline.de, abgerufen 12.01.2015].

Daten eines amerikanischen Forschungsprojektes [1.], bei dem die Temperaturen innerhalb eines mobilen BZ Stacks über einen längeren Zeitraum an 2 Standorten mit und ohne Isolierung des Stapels aufgezeichnet wurden, belegen, dass je nach Klimazone in nur einem Monat bis zu 33 Frostereignisse mit einer Frostdauer von bis zu 6 Stunden auftreten können (Abbildung 3). Dies hängt neben klimatischen Faktoren natürlich von den Nutzungs- bzw. Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle ab sowie der Isolierung des Stacks. Hier ist zu differenzieren, wie hoch Zyklenzahl und Frostzyklusdauer in Abhängigkeit des Anwendungsgebietes sein wird.

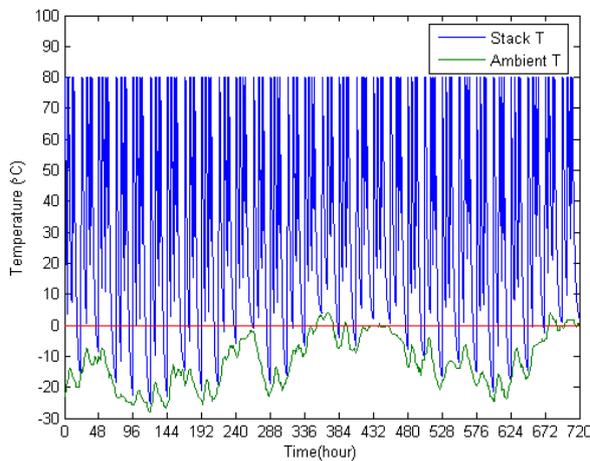
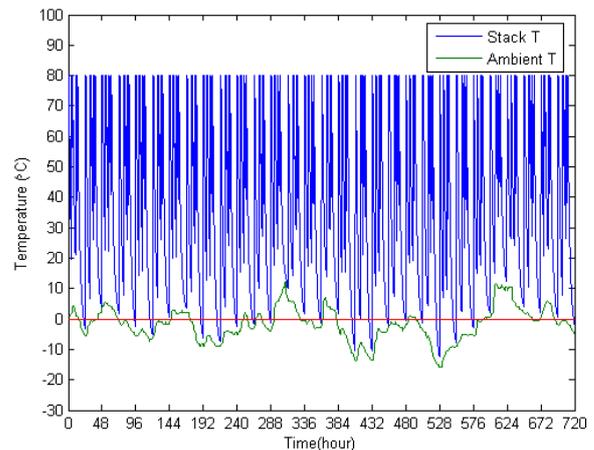


Abbildung 3: Gemessene Umgebungstemperatur (grün) sowie Temperaturmessungen an einem nicht isolierten Brennstoffzellenstack (blau) innerhalb eines Automobils mit start/stopp Zyklen. a) typischer Januar in Minneapolis, 33 Frostereignisse ($T < 0^{\circ}\text{C}$). Durchschnittliche Frostdauer BZ Stack 5,5-6 Stunden [1.].



(b) typischer Januar in New York City. 18 Frostereignisse ($T < 0^{\circ}\text{C}$). Durchschnittliche Frostdauer BZ Stack 1,5-2 Stunden [1.].

Aufgrund der Tatsache, dass Messdaten an realen Systemen nicht zur Verfügung gestellt werden konnten oder Untersuchungen an bestehenden Automotivstacks von Seiten der PA Mitglieder nicht realisierbar waren, musste auf andere Möglichkeiten zurückgegriffen werden. Zwei PA Mitglieder konnten zumindest Anhaltspunkte für die Verfahrensweise bei Frostbelastung in der Praxis liefern, die in das Laborprüfprogramm sowie die Prüfvorschrift mit aufgenommen wurden.

Alternativ wurden an einem realitätsnahen Stack (PM200) mit einer aktiven Fläche von 200 cm² Temperaturmessungen innerhalb der Klimakammer der Forschungsstelle durchgeführt. Der Stack wurde zuvor standardmäßig bei der Firma Proton Motors betrieben. Nach der Zusendung des Stacks wurde der Einbau der zuvor kalibrierten TE vorgenommen und ein Einfrieren des Stacks mit einer Abkühl-/ Taurate von 10 K/h begonnen. Es wurde dabei die Variation Isolierung bzw. einseitige und allseitige Beaufschlagung gewählt, um eine hineinwandernde Frostfront zu simulieren und damit verbundene Unterschiede bezüglich der Eisbildung aufzuzeigen. Abbildung 4 zeigt den Temperaturverlauf in verschiedenen Höhen am Rande der BPP der Zelle 3 innerhalb des Stacks. Zu erkennen ist der Phasenübergang des innerhalb der MEA vorliegenden Restwassers, der zu einer Wärmefreisetzung und damit zu einem kurzzeitigen Anstieg der Temperatur führt. Der Gefrierpunkt liegt bei etwa -1,3°C, wobei hier aufgrund der Anordnung der TE nicht zwischen den einzelnen Schichten innerhalb der MEA unterschieden werden kann. Die Minimaltemperatur bewegt sich zwischen -36,8 und -38,9°C. Somit ist hier eine Anpassung der Minimaltemperatur der Klimakammer notwendig, um ein Erreichen des Stackkerns auf -40°C zu gewährleisten. Grundsätzlich lässt sich mit Hilfe dieser Temperaturmessungen der Zeitpunkt des Gefrierens und Taus bestimmen. Mit wiederholtem Einfrieren verändert sich der Gefrierpunkt, während die Tautemperatur gleich bleibt.

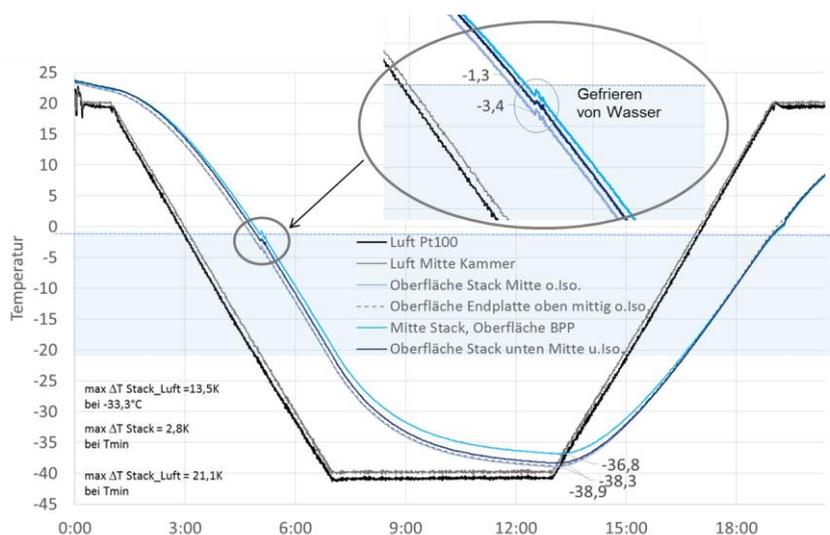


Abbildung 4: Temperaturprofile innerhalb eines 5 Zeller Stacks mit 200 cm² aktiver Fläche und Isolierung während eines Frost-Tau-Wechsels.

Alternativ wurde begonnen, die oben beispielhaft wiedergegebenen Temperaturprofile mit Hilfe von numerischen Methoden zu simulieren, um diese auf größere Stacks zu übertragen.

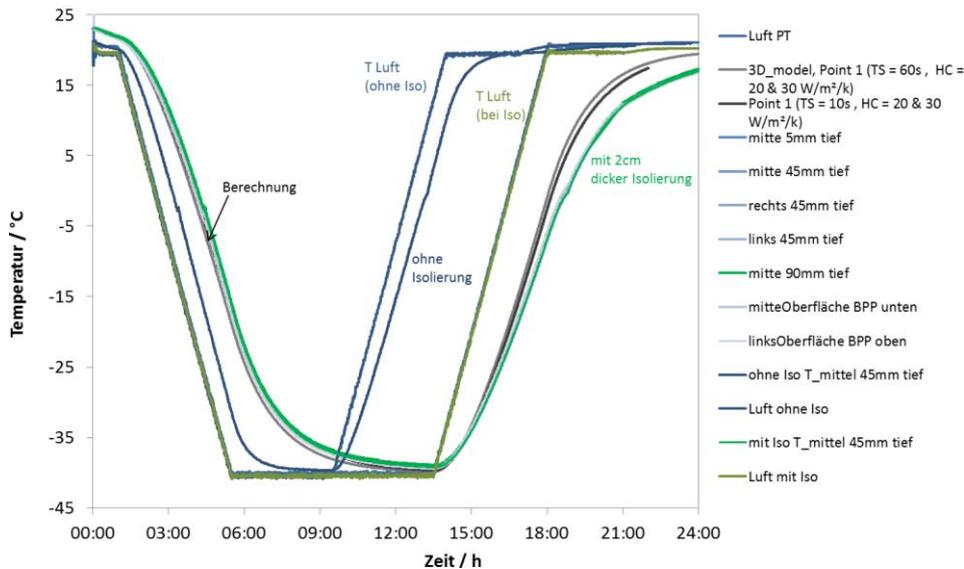


Abbildung 5: Temperaturmessungen mittels Thermoelemente innerhalb eines PM200 Stacks der Firma Proton Motor mit und ohne Isolierung. Beispiel Berechnung mittels CFD (ESI Software).

Um verschiedene Variationen einfließen zu lassen, wären umfangreichere Simulationen notwendig gewesen. Zukünftig ist dies für weitere Projekte geplant, um z.B. die Dicke der Isolierung zu variieren und die daraus resultierenden Veränderungen auf das Temperaturprofil darstellen zu können³.

2.2.2 AP2: Aufstellung eines Angriffsklassenkatalogs

Für Straßenoberbauten oder Gehölze gibt es eine Einteilung in Frostzonen oder sogenannte Winterhärteklassen. Für die Zuordnung der BZ Anwendungsbereiche und Grenzwerte der Prüfung ist eine Unterscheidung nach Kältezonen ebenfalls sinnvoll, um zu vermeiden, dass unrealistischen Anforderungen an das Material und die Robustheit des BZ Systems gestellt werden. Die Karten richten sich nach der kältesten Jahrestemperatur, aufgeteilt in 10 Grad Fahrenheit Schritten.

³ IGF Projektantrag „Dauerhafter Stack“

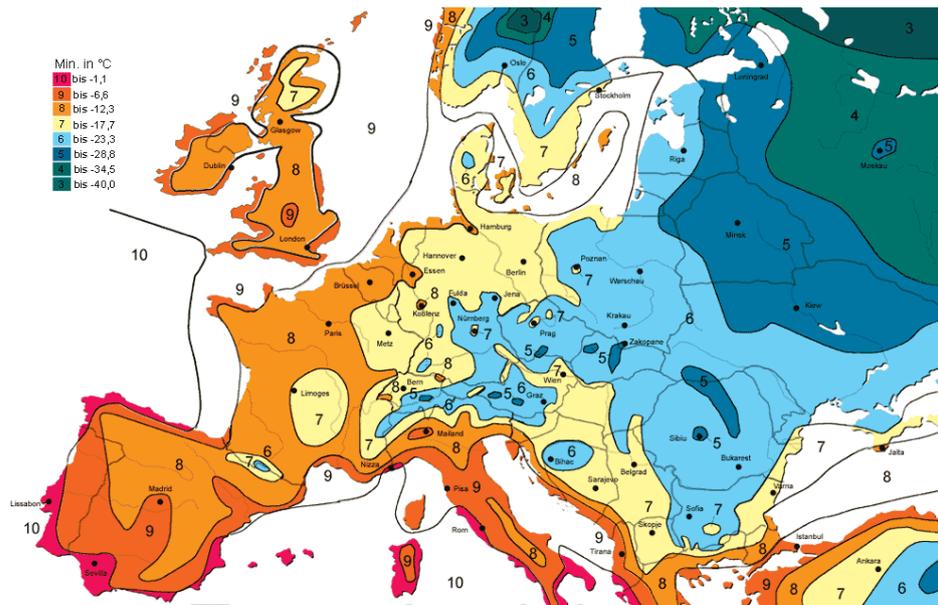


Abbildung 6: Beispiel Winterhärtezonen in Europa mit Einteilung der Regionen nach Minimaltemperaturen während der Wintermonate [3.].

Es wurden basierend auf den in AP1 durchgeführten Auswertungen von Literaturdaten sowie bisheriger Erfahrungen aus dem Bereich der Betontechnologie, so genannte Lastfälle sowie Expositionsklassen definiert, die die unterschiedlichen Nutzungs- bzw. Betriebsbedingungen berücksichtigen. Abbildung 6 zeigt eine Einteilung Europas in Klimazonen bzw. Härtezonen nach den Vorgaben des *United States Department of Agriculture*. Bei der Definition von Lastfällen ist zwischen einem langsamen Auftauen und der schnellen Inbetriebnahme nach längerer Standzeit bei Temperaturen unter 0°C zu unterscheiden. Die Kaltstartthematik wird als Lastfall 3 eingeführt. Gemäß den physikalischen Gesetzmäßigkeiten ist bei langsamer Gefrier- und Auftaurate eine Zunahme an Wassertransporten mit entsprechender Eislinnenbildung zu verzeichnen, wie sie auch in der Praxis auftreten. Findet bei Temperaturen um den Gefrierpunkt von makroskopischem Wasser eine Inbetriebnahme statt, schmelzen die Eislinnen schlagartig an Ort und Stelle. Hier bleiben ein Rücktransport von Wasser sowie ein Abbau des Unterdrucks innerhalb des Porensystems der einzelnen Schichtmaterialien aus. Bei der Kaltstartthematik erfolgt eine Inbetriebnahme bei sehr niedrigen Temperaturen ($T \ll 0^\circ\text{C}$). Im Falle vorhandener Eisbildung ermöglichen entsprechende Hilfsmaßnahmen wie der Zuführung warmer Luft ein schnelles Auftauen der Eislinnen.

Tabelle 2: Lastfälle A-C

Lastfall	Beschreibung		Effekte	
A	FTW mit langsamen Auftauen		<ul style="list-style-type: none"> Wassertransporte Umverteilung und Anwachsen der Eislinsen, Unterdruck und Schwinden Rücktransport von Wasser und Abbau des Unterdrucks 	
B	FTW mit schnellem Auftauen durch IB		<ul style="list-style-type: none"> Schmelzen der Eislinsen an Ort und Stelle kein Rücktransport von Wasser kein Abbau des Unterdrucks innerhalb des Porensystems der einzelnen Schichtmaterialien 	Nachfolgeprojekt
C	Kaltstart		<ul style="list-style-type: none"> Unterkühltes Wasser Spontane Eislinsenbildung Kein Anwachsen von Eislinsen, keine Wassertransporte 	Nachfolgeprojekt

Unter Berücksichtigung der definierten Lastfälle wird die nachfolgend dargestellte Einteilung in Expositionsklassen gemäß der Nutzung und dem Einsatzgebiet der Brennstoffzellensysteme in Anlehnung an DIN EN 1045 [4.] vorgeschlagen.

Tabelle 3: Expositionsklassen und Zuordnung Grenzwerte (Nachfolgeprojekt)

Klasse	Beschreibung der Umgebung	Belastung	Einsatzgebiete	Beurteilungskriterium ^a	Grenzwert ^b
FT1	Kurze Frost-Tau Zyklen mit häufigem Intervallbetrieb	mäßig	Portable Systeme (Laptops, Mobiltelefone, MP3, Fotoapparate, Camcorder, Elektrowerkzeuge)	Abfall Spannung ≥10%	Anzahl FTW*
FT2	Frost-Tau Zyklen mit geringem Intervallbetrieb	mittel	Stationäre Systeme (Verkehrsleitsysteme, Messstationen, Telekommunikations-einrichtungen)	Abfall Spannung ≥10%	Anzahl FTW*
FT3	Längere Frost-Tau Zyklen mit häufigem Intervallbetrieb und Minimaltemperaturen bis -20°C (Zonen 6-10)	hoch	Zweiräder, Pkw, Transporter und Busse, Schienenfahrzeuge, Schiffe	Abfall Spannung ≥10%	Anzahl FTW*
FT4	Längere Frost-Tau Zyklen mit häufigem Intervallbetrieb und Minimaltemperaturen bis -40°C (Zonen 1-5)	sehr hoch	Pkw, Transporter und Busse, Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge	Abfall Spannung ≥10%	Anzahl FTW*

^a derzeitiges Kriterium, Anpassung Werte → Nachfolgeprojekt

^b Anpassung Grenzwerte → Nachfolgeprojekt

* vorläufig noch nicht bekannt

Aufgrund der Forderung der DOE, dass Brennstoffzellensysteme bis -40°C beständig sein und sich bis 2020 auch bei -40°C mittels assistiertem Start betreiben lassen müssen, wurde diese Minimaltemperatur zugrunde gelegt [5.].

Tabelle 4: Auszug der technischen Anforderungen an ein 80-kWe (net) integriertes Transport-Brennstoffzellensystem^a [19].

Characteristics	Units	2015 Targets	2020 Targets	Ultimate
Cold start-up time to 50% of rated power				
@-20°C ambient temperature	seconds	20	30	30
@+20°C ambient temperature	seconds	<10	5	5
Start-up/shutdown durability ^l	cycles	-	5.000	5.000
Assisted start from low temperatures ^m	°C	-	-40	-40
Unassisted start from low temperatures ^m	°C	-30	-30	-30

^a Targets exclude hydrogen storage, power electronics, and electric drive.

^l Measured according to protocol in Table P.8, with less than 5% decrease in voltage at 1.2 A/cm².

^m 8-hour soak at stated temperature must not impact subsequent achievement of targets.

Auch wenn nicht davon auszugehen ist, dass z.B. Automobile unter normalem europäischem Klima auch Extremklimata mit Minimaltemperaturen über -20°C ausgesetzt sind, sollte eine

Überprüfung bis -40°C erfolgen. Der Grenzwert kann dann über die Anzahl an FTW angepasst werden. Sonderregelungen, wie ein Anheben der Minimaltemperatur, müssten in einem Prüfprotokoll gesondert aufgeführt werden.

2.2.3 AP 3: Materialcharakterisierung und Definition eines Standardstacks

Das Schadensverhalten von MEA Aufbauten, die einer Frostbelastung ausgesetzt werden, wird neben den Randbedingungen der Prüfmethodik auch durch die Material- und Fertigungseigenschaften sowie dem Aufbau des MEA Systems beeinflusst. Diese unterscheiden sich z.T. gravierend hinsichtlich der Aufbringung des Katalysators (Abbildung 7), der Katalysatorzusammensetzung sowie der Anwesenheit zusätzlicher Schichten wie der micro-porous layer (MPL).

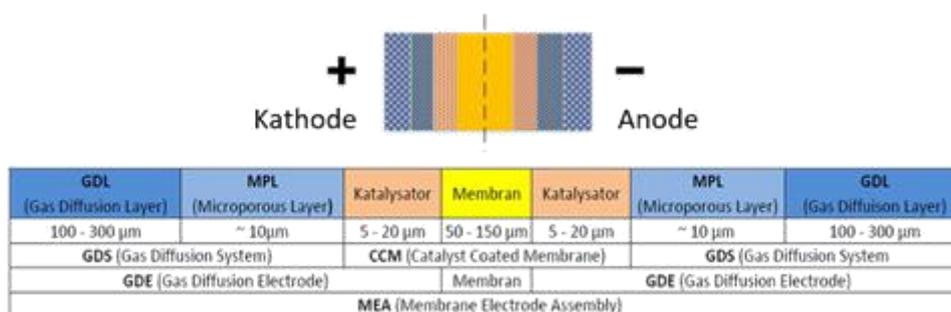


Abbildung 7: Aufbau einer MEA mit Bezeichnung der verschiedenen Systeme und Schichtdicken der einzelnen Layer [6.].

Das Gefrier- und Schadensverhalten poröser Materialien hängt im Allgemeinen von dem Porensystem und der gefrierbaren Wassermenge ab. Letzteres wird durch die Porenwassereigenschaften bestimmt, die je Porengröße und damit Einfluss von Oberflächenwechselwirkungen variieren. Man unterscheidet in diesem Zusammenhang zwischen makroskopischem, vorstrukturiertem und strukturiertem Wasser. Vorstrukturiertes Wasser ist schon unter normalen Bedingungen (-40°C) nicht mehr gefrierbar. Neben diesen Faktoren üben auch noch gelöste Ionen einen Einfluss auf den Gefrierpunkt aus.

Insofern spielen die Materialeigenschaften der einzelnen Funktionsschichten eine wichtige Rolle in Bezug auf Ort und Umfang der Eislinsenbildung sowie auf die während des Gefrierens und Tauens stattfindenden Transportprozesse. Eine Übersicht der verschiedene Einflussparameter enthält Abbildung 8.

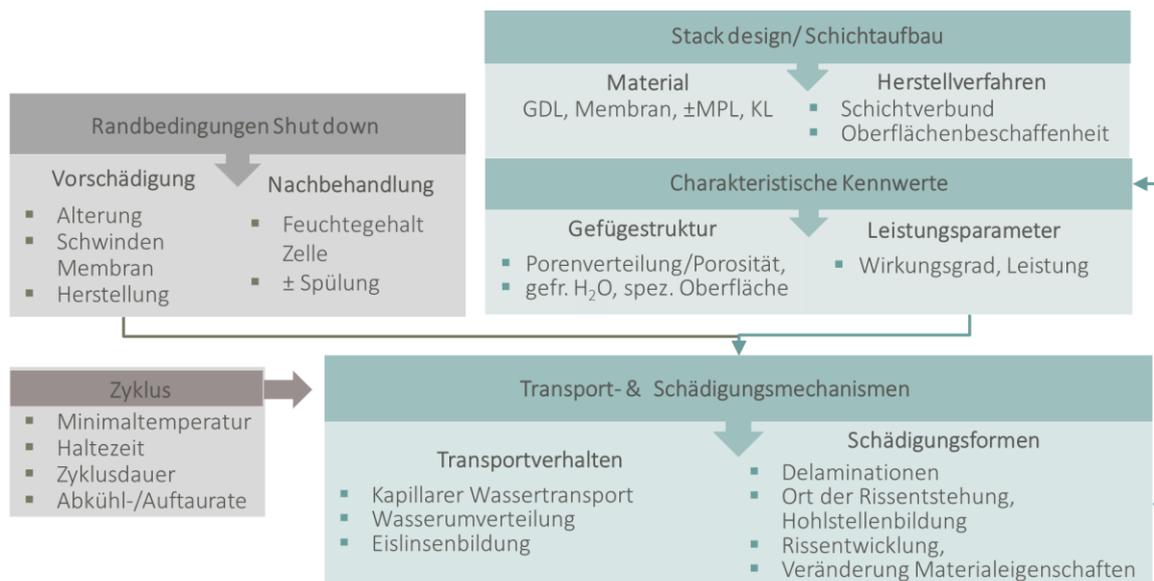


Abbildung 8: Einflussfaktoren Frost-Tau Beständigkeit und Schadensverhalten.

Die Auswirkungen der Materialvariationen können je nach Funktionsschicht wie folgt zusammengefasst werden:

Tabelle 5: Zusammenfassung der Einflussparameter aus Materialeigenschaften und Stackaufbau

	Faktoren	Auswirkungen
GDL	<ul style="list-style-type: none"> - Porenstruktur - Steifigkeit GDL - Hydrophobizität 	Gefrierpunkt, Expansionsraum, Bruchverhalten, Ausdehnung
MPL	<ul style="list-style-type: none"> - Porenstruktur - Ausführung MPL - Aufbring-, Herstellprozess (Rissystem) 	Gefrierpunkt, Porenwassereigenschaften, gefrierbare Wassermenge, Transportmechanismen, Delaminationsneigung
KL	<ul style="list-style-type: none"> - Porenstruktur - Aufbringprozess (CCM, MPL) - Zusammensetzung 	Gefrierpunkt, Transportmechanismen, Delaminationsneigung, Zersetzung, Ionentransport
Membran	<ul style="list-style-type: none"> - Mechanische Stabilität der Membran - Membrandicke 	Schwindverhalten, bewegliche Wassermenge, Wasserrückhaltevermögen
Stack	<ul style="list-style-type: none"> - Anzahl der Zellen - Zellenposition - Verspannkraft, Anpressdruck 	Restwassermenge, Eisdruck
BPP	<ul style="list-style-type: none"> - flow field, Kanalgeometrie - Kanalöffnung - Oberflächeneigenschaften, Hydrophobizität 	Restwassermenge, Wassertropfenaustrag, Kondensation

Um derartige Unterschiede bei der Simulation einer frostinduzierten Schädigung abbilden zu können, kamen verschiedene MEA Typen bzw. Ausgangsmaterialien zum Einsatz. Auch für die Untersuchung der Eignung der Analysemethoden im Hinblick auf eine zukünftige

Qualitätskontrolle der MEA Aufbauten im Ausgangszustand, sollte eine gewisse Bandbreite an MEA Typen berücksichtigt werden. In Tabelle 6 ist eine Übersicht der verwendeten Aufbauten und Materialien aufgeführt.

Tabelle 6: Verwendete MEA Materialien und Systeme

Int. Bez.	Hersteller	Bezeichnung	Typ/ Aufbau
A	3M		GDE/ Membran, KL, MPL, GDL
B	Greenerity		CCM
C	Freudenberg	H2315 I4C9	GDS (GDL+MP)L
D	ZBT MEA	MEA 5	CCM + GDS
E	Nafion	HP, XL, 212	Membran
F	Freudenberg	H2315 I3C8	GDS
G	Freudenberg	H2315 T10A	GDL
H	Toray	030, 060, 090, 030T	GDL
I	Solvicore	GE-0482, G-0025	GDS
J	ZBT	iCCM, dCCM	CCM

Zur Charakterisierung der Materialien sowie der Performance Prüfung der Stacks wurden die in Tabelle 7 aufgeführten Analysemethoden angewendet und hinsichtlich ihrer Eignung auch im Hinblick auf die in AP 5 durchzuführende Schadensanalyse beurteilt.

Tabelle 7: Untersuchungsmethoden zur Materialcharakterisierung bzw. Schadensanalyse

Nr.	Untersuchungs- methode	Bestimmung	Ausgangs- analyse	Schadens- analyse	Eignung
(1)	Quecksilberdruck- porosimetrie (Hg-Druck)	Porenradienverteilung, Gesamtporosität	X	X	ja
(2)	Heliumpyknometrie	Porosität	X	X	nein
(3)	Differential Scanning Calorimetrie (DSC)	Gefrierpunkt des Porenwasser	X	X	(ja), Sättigung problematisch
(4)	Konfokalmikroskopie (Nanofocus)	Detektion von Fehlstellen, Oberflächenanalyse	X	X	ja
(5)	Rasterelektronen- mikroskopie (REM), Röntgenspektroskopie (EDX)	Lokalisierung von Eislinsen Gefügestruktur, Fehlstellen, Rissbreitenbestimmung, chemische Zusammensetzung KL	X	X	ja
(6)	Computertomo- graphiemessungen (μ CT)	Detektion von Fehlstellen Nachweis Eislinsen	X	X	bedingt
(7)	Wasserstoffpermeation, <i>Infrarot Screening</i>	Durchflussmessung, Detektion von Hotspots	X	X	ja
(8)	UI Kennlinie, Polarisationskurve	Leistungsnachweis, Verlust	(X)	X	ja
(9)	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie(EIS)	Leistungsnachweis, Verluste, Differenzierung Zellen	(X)	X	ja
(10)	Hochfrequenz- widerstand	Feuchtegehalt Membran	(X)	X	bedingt

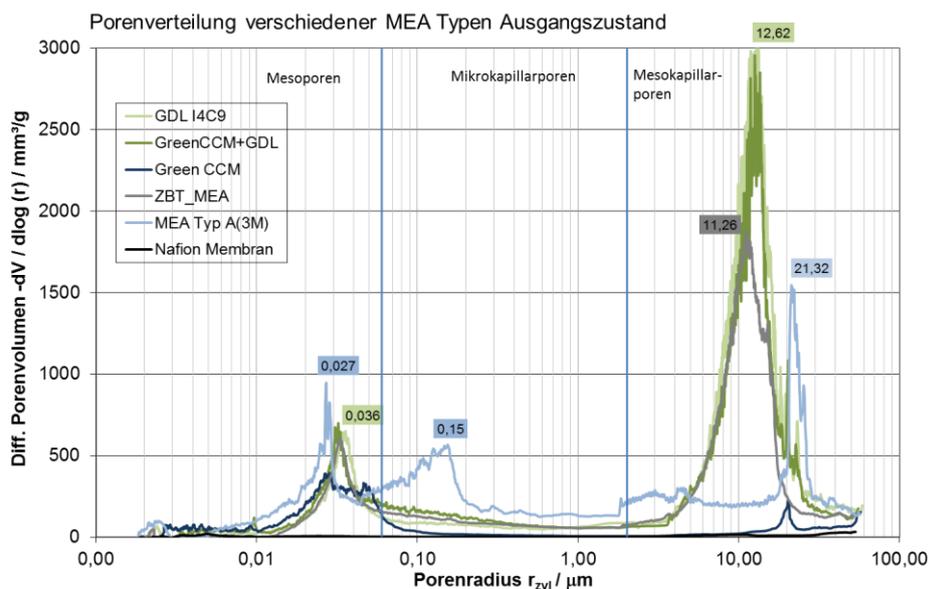
Unterschiede bei der Analyse des Ausgangszustandes der Materialien konnten vor allem mittels visueller Prüfmethode sowie mit Hilfe der Hg-Druckporosimetrie aufgezeigt werden. Die Ergebnisse belegen, dass je nach Aufbau und Zusammensetzung elementare Unterschiede

hinsichtlich der Porenverteilung, des Aufbringprozesses sowie des Verbunds bestehen. Nachfolgend sind die wesentlichen Ergebnisse nach der verwendeten Messmethode aufgeführt.

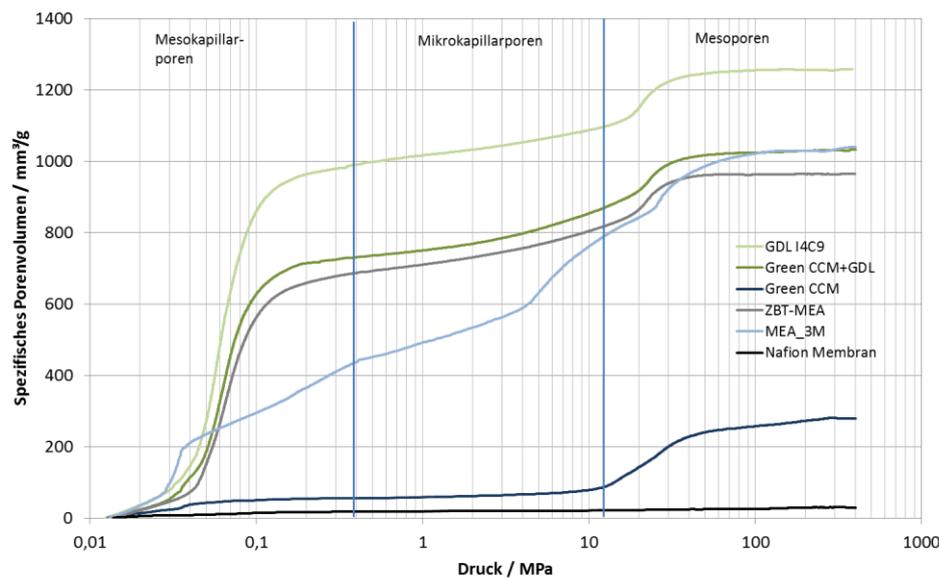
2.2.3.1 Messungen des Ausgangszustandes - Untersuchungsmethoden

(1) Quecksilberdruckporosimetrie

Mit Hilfe der Hg-Druckporosimetrie lassen sich die Porenverteilung, die Porosität sowie das Porenvolumen bestimmen, wodurch auch Rückschlüsse auf den Gefrierpunkt der Porenlösung getroffen werden können. Dabei wird nach Evakuierung der Probe (0,01kPa) Quecksilber als nichtbenetzende Flüssigkeit kontinuierlich bis zu einem maximalen Druck von 400 MPa in die Poren des Materials gepresst. Mittels der Washburn-Gleichung ergibt sich dann unter Annahme eines zylindrischen Porenmodells eine Zuordnung des aufgebrauchten Drucks zum Porenradius. Die Messungen wurden mit einem im Rahmen des Projektes angeschafften Porosimeters des Typs Pascal 140/440 der Firma Thermo Scientific durchgeführt, mit dem Porenradien im Bereich zwischen 1,9 nm und 60 μm messbar sind. Dies bedeutet, dass die Poren der Membran mit dieser Messmethode leider nicht eindeutig bestimmt werden können, da diese am unteren Rand des Messbereichs liegen. Es wurden sämtliche Ausgangsmaterialien, die in Tabelle 6 angegeben sind, vermessen. Eine Probeneinwaage von 0,3 g erwies sich als unterste Grenze für das zu messende Porenvolumen, um eine gute Aussagefähigkeit und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Nachfolgend sind die Porenverteilungen sowie das Porenvolumen einiger MEA Komponenten im Ausgangszustand beispielhaft dargestellt. Anhand derer sind die verschiedenen Porenbereiche gut zu unterscheiden.



a)



b)

Abbildung 9: a) Porengrößenverteilung verschiedener MEA Materialien und MEA Aufbauten ohne FTW. b) Spezifisches Porenvolumen vs Druck. MEA Materialien des Typs A-E (s. Tabelle 6).

(2) Heliumpyknometrie

Die ermittelten Dichten ließen auf eine fehlerhafte Messdurchführung schließen. Hierfür könnten Adsorptionseffekte verantwortlich sein. Aufgrund dessen wurde die Messmethodik nicht weiter eingesetzt.

(3) Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Mit Hilfe von Thermographiemessungen wie der DSC lassen sich neben der Aufschlüsselung der Phasenbestandteile auch Aussagen zum Gefrier- und Auftauverhalten der Porenlösung sowie letztendlich auch der Porengröße treffen. Darüber hinaus ist die Bestimmung von Anomalien im Gefrierverhalten möglich. Das Messprinzip beruht auf der Aufzeichnung der Differenz der Energiezufuhr einer Probe zu einem Referenztiegel als Funktion der Temperatur. Beide Proben werden dabei einem geregelten Temperaturzyklus unterworfen, der in diesem Falle von +20°C bis -80°C reichte. Die sich im Falle eines Phasenübergangs einstellende Wärmefreisetzung bzw. Wärmeverbrauch zeigt sich durch die eintretende Temperaturänderung der zu messenden Probe als Temperaturdifferenz zur Referenz. Entsprechend erfolgt eine Änderung der Heizrate um diese Differenz auszugleichen. Die Temperierung erfolgt mittels Stickstoff.

Bei den durchgeführten Messungen sollten ursprünglich sowohl die Gefrierpunkte der MEA Schichten als auch die Veränderung dieser durch gelöste Ionen als Folge von Inbetriebnahme und Frostbelastung bestimmt werden. Die Prüfungen konnten dankenswerterweise allesamt am Lehrstuhl für Materialwissenschaft der Universität Duisburg-Essen mittels eines Gerätes der Firma Netzsch durchgeführt werden.

Als Problem stellte sich dabei aber die Sättigung der Proben heraus. Eine Lagerung in Wasser erwies sich als nicht geeignet um eine ausreichende Porenfüllung der Materialien zu erreichen. Auch eine Vakuumsättigung zeigte bei den Ergebnissen zum Teil geringere Peaks. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf. Die direkte Prüfung nach der *Shutdown* Prozedur eines eingebauten und betriebenen MEA Systems konnte bei der anschließenden DSC Prüfung einige Phasenübergänge zeigen. Dabei spielte die Einstellung der Tiegelfüllung sowie die Kühl- und Heizrate eine Rolle. Als eine Lösung stellte sich die Prüfung der Materialien mittels Überschusswasser und einer Kühl-/ Heizrate von 0,5 K/min dar. Die Anwesenheit von Überschusswasser verhinderte eine zu schnelle Austrocknung des Materials. Die Proben wurden von +20°C auf -80°C heruntergekühlt und wieder hochgefahren. Ein Öffnen der Tiegel durch zu starke Eisbildung des Überschusswassers konnte nach der Messung nicht beobachtet werden.

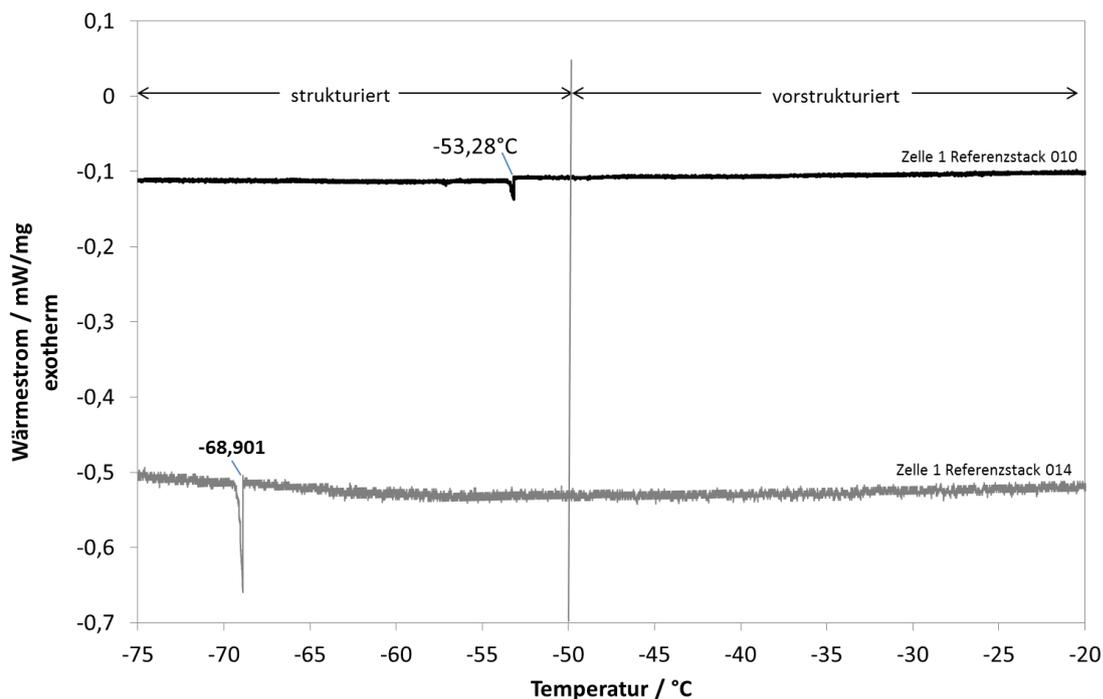


Abbildung 10: Wärmestrommessungen an einer MEA (Stack 010/014 (3M MEA (Typ A)) ohne FTW 1h nach Inbetriebnahme. Abkühlrate 0,5K/min, Messung mit Überschusswasser.

Mehrere Messungen an verschiedenen Zellen des Referenzstacks 1h nach Beendigung des Betriebs zeigten einen ersten sehr ausgeprägten Peak zwischen -6°C und -8°C, welcher dem Gefrieren des makroskopischen Wassers zugeordnet werden kann. Dieser resultiert aber nicht nur aus dem Gefrieren des Porenwassers der GDL, sondern überlagert sich mit dem Gefrieren des Überschusswassers. Ein zweiter Phasenübergang konnte aber im Bereich zwischen -50°C und -70°C beobachtet werden (Abbildung 10). Bei diesen Temperaturen üben die Oberflächenkräfte eine starke Beeinflussung auf das Porenwasser aus, so dass eine starke Gefrierpunktniedrigung vorliegt, wie sie auch von anderen Autoren beobachtet werden konnte [7.],[8.],[9.]. Insofern kann hier angenommen werden, dass ein gewisser Anteil strukturierten Wassers innerhalb der Membran vorliegt. Hier könnten weitere Messungen mit

unterschiedlichen MEAs mehr Aufschluss bieten, inwieweit sich die unterschiedliche Porenstruktur und damit das Gefrierverhalten mit Hilfe dieses Messverfahrens abbilden lassen. Auch die Optimierung der Randbedingungen der Messmethodik könnte zielführend sein. Für eine standardisierte Messung im Rahmen eines Prüfverfahrens eignet es sich selbstverständlich nicht.

(4) Konfokalmikroskopie (Nanofocus) - Ausgangszustand

Zur Analyse der Oberflächenbeschaffenheit wurde ein 3D-Oberflächensystem der Firma Nanofocus verwendet. Damit lassen sich bis in den Nanometerbereich hinein die Oberflächenstruktur sowie Höhenprofile abbilden und Topografie bzw. Rauheitsmessungen durchführen. Um die Probe mikroskopisch vermessen zu können, ist eine plangenaue Auflage der MEA auf dem Probenwagen notwendig. Da wie aus

Abbildung 12 zu sehen ist, dies nach der Belastung nicht immer sichergestellt werden konnte, wurde ein Probenhalter aus Plexiglas angefertigt, der die Probe seitlich verspannt. Zur Lokalisierung von Oberflächendefekten wurde ein Raster verwendet.

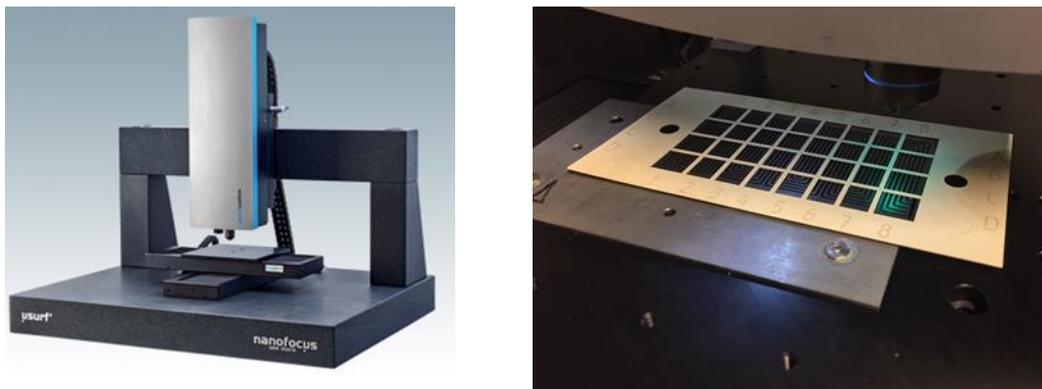


Abbildung 11: Konfokalmikroskop der Firma Nanofocus (links) und mittels Plexiglasrahmen verspannte MEA.

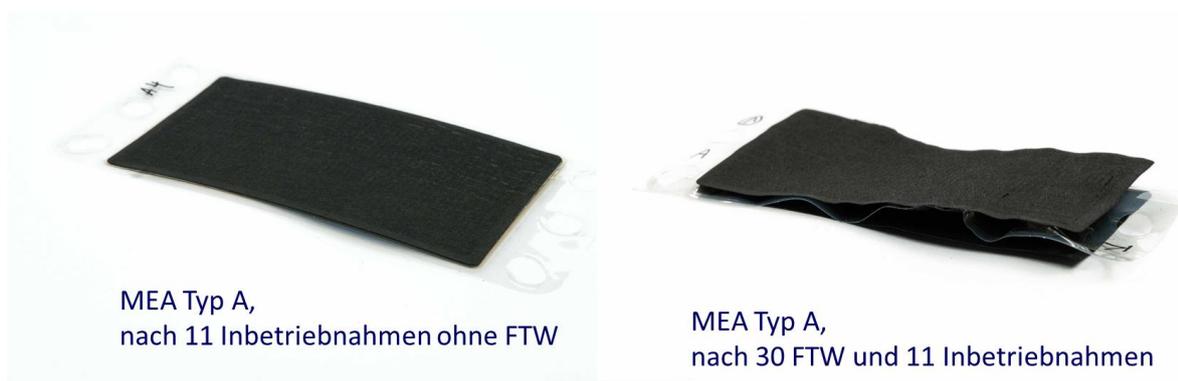


Abbildung 12: Fotoaufnahmen zweier ausgebauter MEAs Typ A nach mehreren Inbetriebnahmen (links) bzw. Intervallen aus Inbetriebnahme und FTW (rechts)

Die Oberfläche der MEAs konnte im Ausgangszustand je nach Hersteller oder Verfügbarkeit als gesamtes System betrachtet oder, falls noch nicht verpresst, schichtweise untersucht werden.

Abbildung 13 zeigt die Oberfläche einer GDL sowie der MPL (MEA Typ A) vor dem Einbau in den Standardstack.

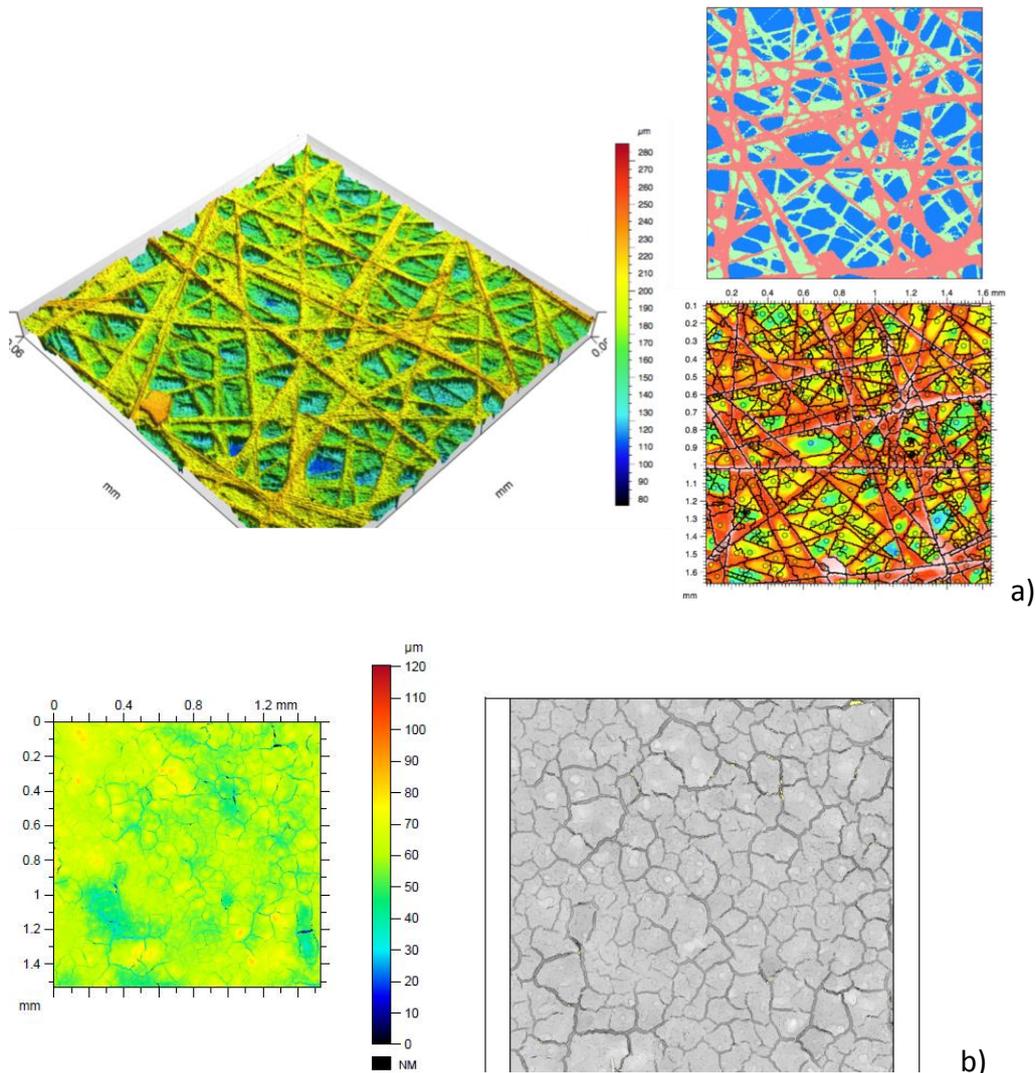


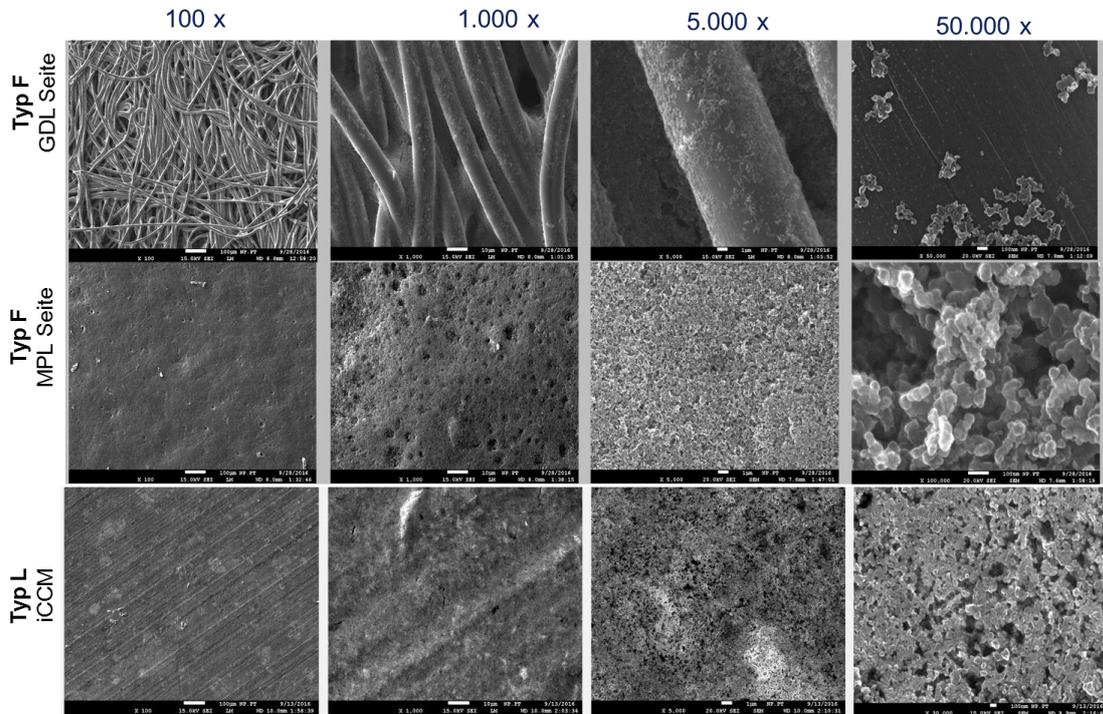
Abbildung 13: Ausschnitt Oberfläche a) der GDL der MEA Typ A mit 20 facher Vergrößerung und b) Aufnahme der MPL.

(5) Rasterelektronenmikroskopie und EDX Analyse - Ausgangszustand

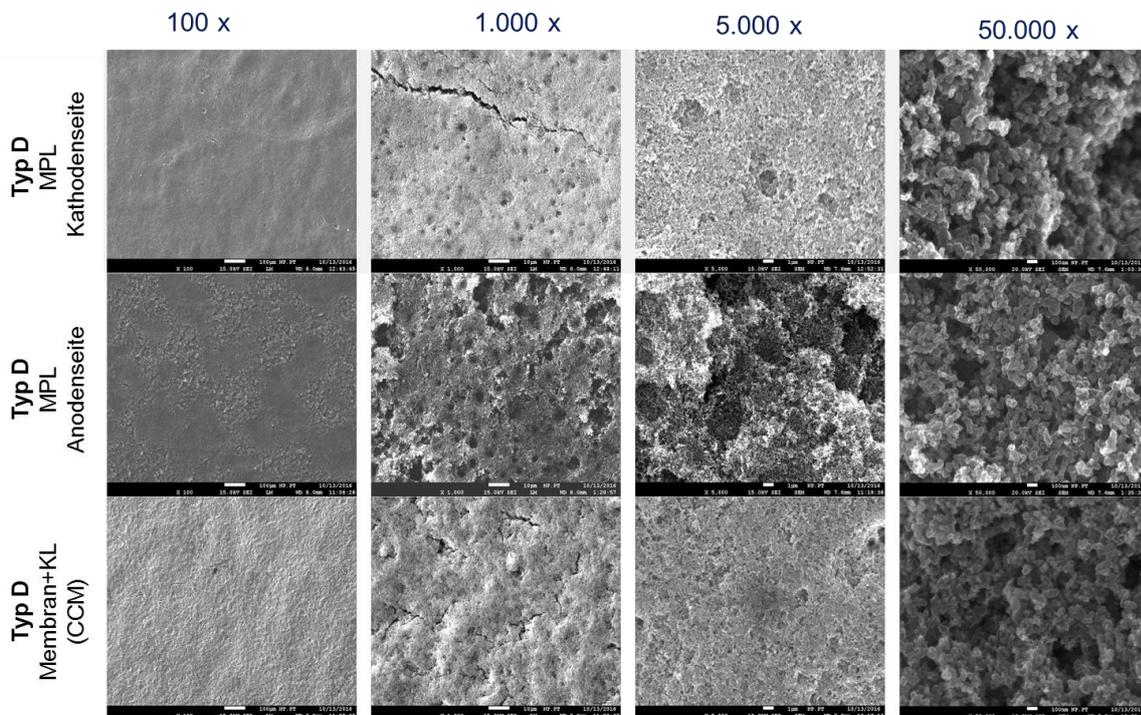
Das am Institut für Nanopartikel und Prozesstechnik vorhandene Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop der Firma Jeol ermöglicht sehr hohe Auflösungen bei extrem niedrigen Anregungsspannungen ohne besondere Probenpräparation. Dabei können Vergrößerungen bis 1.000.000 und einer Auflösung von 1nm gewählt werden.

Die verwendeten MEA Materialien wurden je nach Verfügbarkeit einzeln oder als System mikroskopisch hinsichtlich Gefügestruktur, Oberflächenbeschaffenheit, Herstellungsprozess sowie Verbundeigenschaften untersucht. Dies diente sowohl der genauen Charakterisierung des Ausgangsmaterials als auch der späteren Gegenüberstellung mit geschädigten MEA Schichten nach erfolgter Belastung. Abbildung 14 enthält eine Übersicht verschiedener MEA Komponenten bei unterschiedlicher Vergrößerung im Ausgangszustand. Herstellungseinflüsse

und Variationen der Oberflächeneigenschaften sind gut zu erkennen und lassen Rückschlüsse auf das Transport- und Schädigungsverhalten zu. Auch können bei ausreichender Probenmenge bzw. Probengröße Besonderheiten der Gefügestruktur oder z.B. eine inhomogene Verteilung von Katalysatorpartikeln ermittelt werden.



a)



b)

Abbildung 14: REM Aufnahmen einiger Ausgangsmaterialien. Vergrößerungen 100 – 50.000 fach.

Aussagen zum Verbund der einzelnen MEA Funktionsschichten zu einem MEA System lassen sich mit Hilfe von Querschnittsaufnahmen treffen. Problematisch ist hier allerdings die Probenpräparation. Es wurden Versuche mit unterschiedlicher Schnitttechnik durchgeführt. Es variierte die Skalpellart, Schnittrichtung, Druck sowie die Unterlage der Probe und Verwendung von Flüssigstickstoff (*cryofractured*). Auch der Einschluss in Harz erwies sich als nicht zielführend. Der Einsatz eines ausreichend scharfen Skalpells mit leicht angeschrägter Schnittrichtung erwies sich in den Untersuchungen zu dem Zeitpunkt als geeignet.

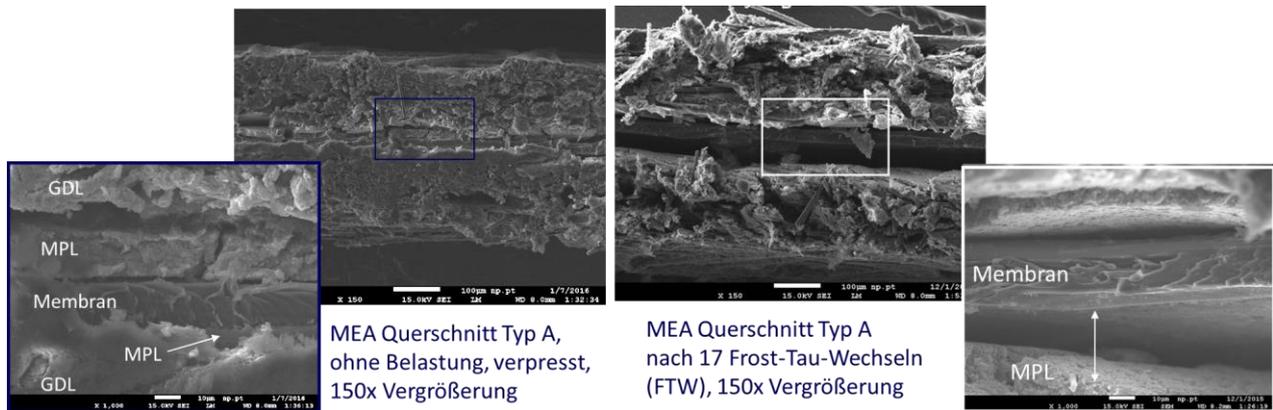


Abbildung 15: Beispiel Querschnitt einer MEA Typ A im Ausgangszustand (links) und nach 17 FTW (rechts). Probenvorbereitung mittels Skalpell.

Die mit Hilfe einer EDX Analyse bestimmte Katalysatorzusammensetzung kann wertvolle Hinweise für eine spätere Bestimmung der Ionenkonzentration innerhalb des Poren- bzw. Produktwassers liefern. Ein Nachweis des Übertritts von Katalysatorpartikel in andere Bereiche ist dadurch zudem einfacher zu bestimmen. Die Zusammensetzung und Verteilung der Elemente über die Oberfläche der Katalysatorschicht des MEA Typs A ist beispielhaft in Abbildung 16 wiedergegeben.

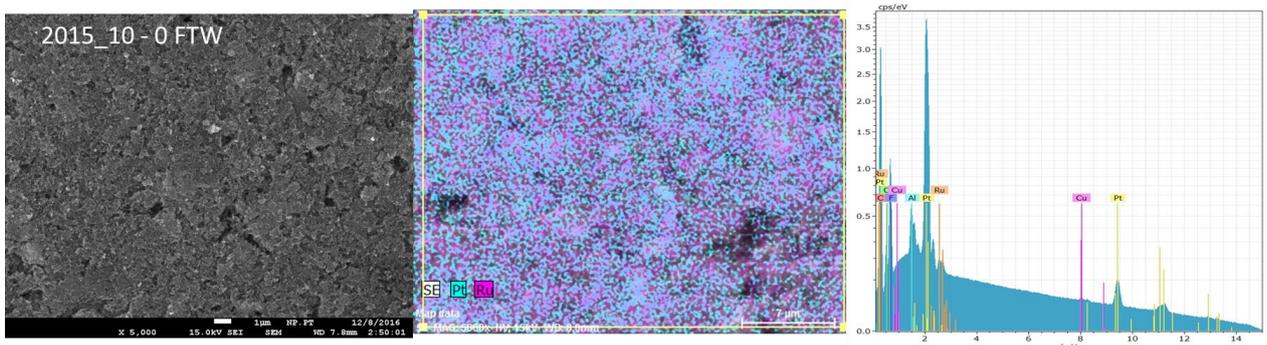


Abbildung 16: EDX Flächenscan und Spektrum der KL der MEA Typ A ohne FTW Belastung.

(6) Computertomographie (μ CT)

Die Aufnahmen mittels Computertomographie sollten der Lokalisierung von Fehlstellen vor und nach der Belastung sowie der Detektion von Eislinsen dienen. Testmessungen zeigten allerdings keine zufriedenstellende Auflösung der Einzelschichten des MEA Aufbaus, so dass Besonderheiten der Gefügestruktur oder des Verbundes nicht abgebildet werden konnten. Für

den Nachweis von Eislinsen innerhalb der Schichten oder an den Übergangszonen waren außerdem die Messzeiten zu lang, da keine Temperierung der Umgebung möglich war. Insofern wurden im Rahmen dieses Projektes keine weiteren Messungen durchgeführt. Für die genauere Schadensanalyse könnte sich dennoch eine Optimierung der Messmethodik anbieten.

(7) Wasserstoffpermeation, Infrarot Screening - Ausgangszustand

Zur Untersuchung der Dichtigkeit der einzelnen MEA-Aufbauten und der Detektion von Fehlstellen innerhalb der Nafion® Membran wurde ein am Forschungsinstitut entwickeltes Verfahren eingesetzt. Zu Beginn wird die Zelle mit Stickstoff gespült. Danach wird Wasserstoff drucklos in die luftevakuierte Messzelle ein- und ausgeleitet. Die dafür notwendige nach oben hin offen konzipierte Messzelle ist mit einem gitterförmigen Stützblech versehen, in die die einzelnen MEAs mit einem Druck von 2 bar verspannt werden. Anschließend können vorhandene Hotspots innerhalb der aktiven Fläche der MEA mittels Infrarotkamera detektiert und abgebildet werden. Diese sind auf eine erhöhte Wasserstoffpermeation zurückzuführen, wodurch sich Hinweise auf Fehlstelle innerhalb der katalysatorbeladenen Fläche der MEA ergeben. MEA Aufbauten mit Fehlstellen im Bereich der aktiven Flächen wurden vor dem Einbau in den Stack verworfen.

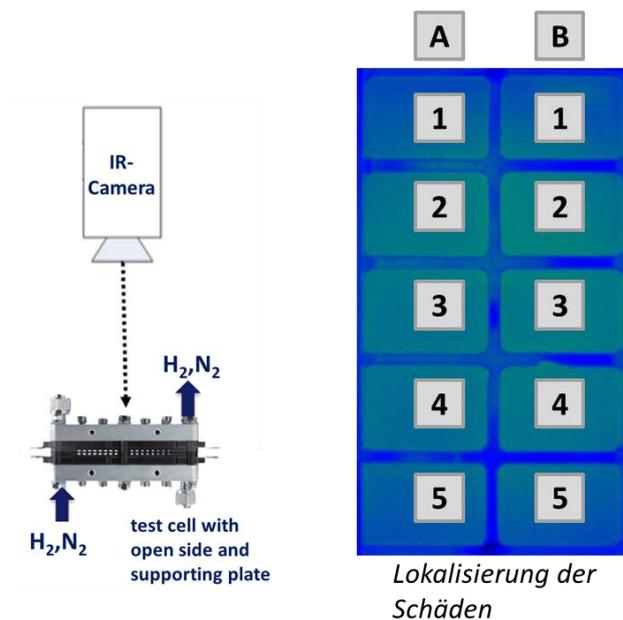


Abbildung 17: Testaufbau Infrarotkamera Screening und Einteilung in Testfelder zur späteren Lokalisierung von Fehlstellen.

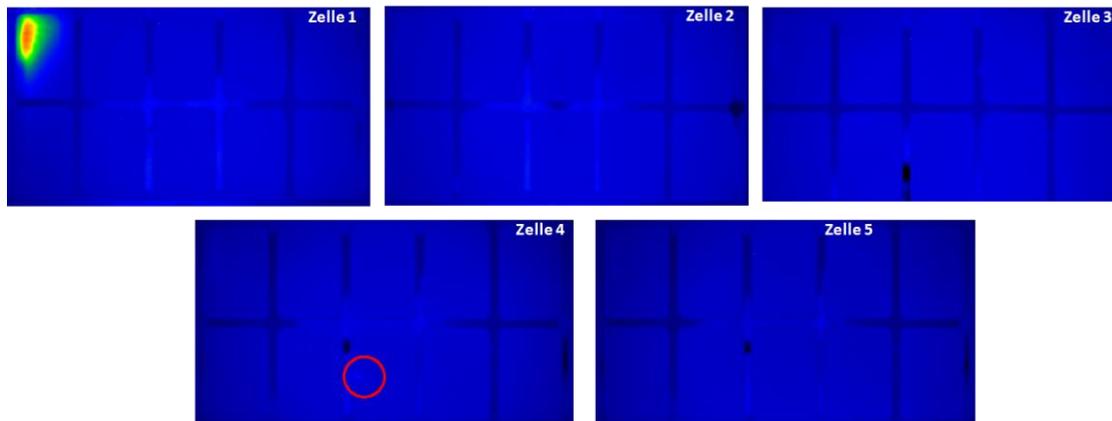


Abbildung 18: Beispiel Aufnahmen des Infrarotkamera Screenings der MEAs Typ A für die Zellen 1 bis 5 vor dem Einbau in den Standardstack. Zelle 4 zeigt eine mögliche Fehlstelle innerhalb der aktiven Fläche.

Das Verfahren eignet sich auch aufgrund der einfachen Handhabung und schnellen Durchführbarkeit zur Qualitätskontrolle von MEA Aufbauten, weshalb es als Analysemethode in die zu entwerfende Prüfvorschrift aufgenommen wird.

(8) Leistungsermittlung (UI Kennlinie) – Ausgangszustand/ Referenzbetrieb

Zur Charakterisierung des Leistungsverhaltens einzelner Stacks wurden Strom-Spannungskennlinien (UI-Kennlinien) zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Untersuchungszyklus aufgenommen. Um sicherzustellen, dass der maximale Leistungswert in jedem Zustand des entsprechenden Stacks erreicht wurde, wurde speziell ein automatisiertes Steuerungs- und Aufzeichnungsprotokoll (LabView) entworfen. Dieses Protokoll berücksichtigt zusätzlich noch alle relevanten Störungsmerkmale bzw. hierfür erforderlichen Abbruchkriterien und ermöglicht dem zu folge einen transparente Bewertung des tatsächlichen Stackzustandes.

Grundsätzlich wurden alle neu aufgebauten Stacks vor der eigentlichen (Frost-Tau-) Untersuchung einer so genannten Einfahr-Prozedur unterzogen. Das Ziel dieser Prozedur ist die Aktivierung der Membran-Elektroden-Einheiten und zwar so lange, bis ein stabiler Stackbetrieb erreicht ist. Um dies sicherzustellen wurden die verwendeten MEAs nach den Vorgaben der jeweiligen MEA-Hersteller entsprechend eingefahren. Das Einfahrstadium des jeweiligen Stacks wurde mittels UI Kennlinie bestimmt. In dieser Phase spiegelte eine Reihe aufeinanderfolgend aufgenommen UI-Kennlinien die erforderliche Stabilität des Stackbetriebes wieder. Erst nach einer erfolgreich durchlaufenden Einfahrprozedur wurden die Stacks den geplanten Untersuchungen unterzogen. Abbildung 19 zeigt die letzten drei UI-Kennlinien aus der Initialisierungsphase (Einfahrprozedur) des Stacks (Green-2) mit neueren (state-of-the-art) CCMs der Firma Greenerity. Die Dauer der einzelnen Initialisierungsphase variierte von Stack zu Stack auch innerhalb eines MEA-Typs.

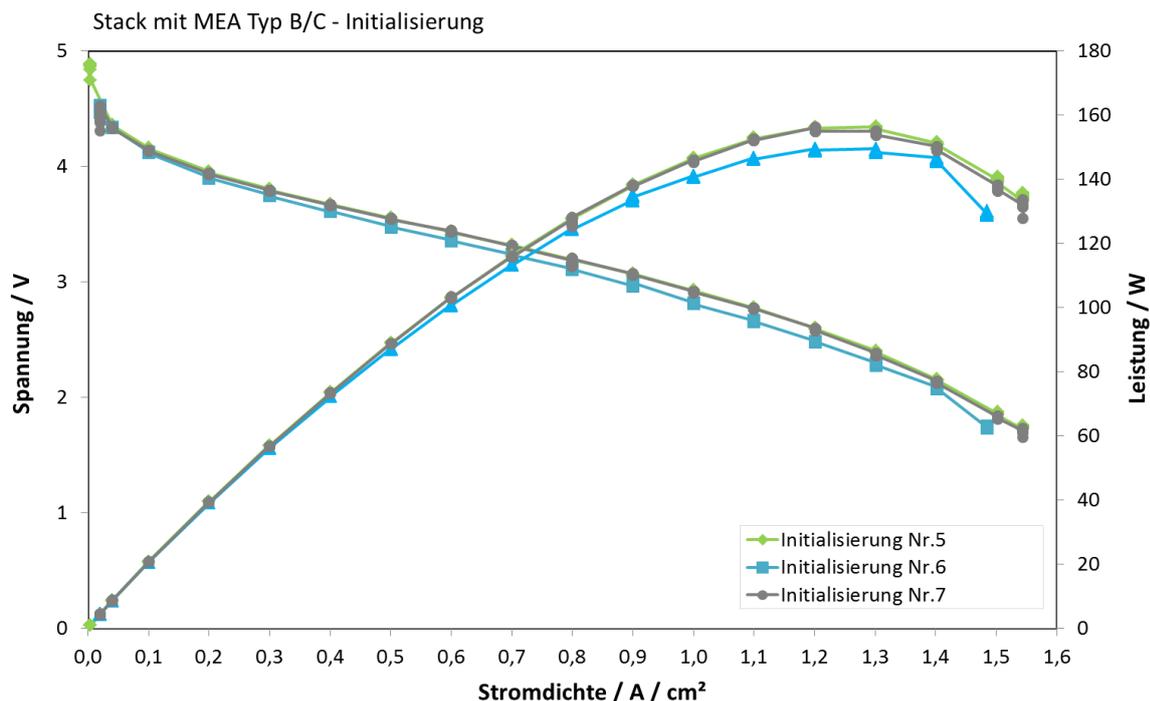


Abbildung 19: UI-Kennlinien aufgezeichnet während der Initialisierungsphase des Stacks mit MEAs des Typs B/C (Green-2).

Des Weiteren wurde mit jedem MEA-Typ ein so genannter Referenzstack aufgebaut und parallel zu dem jeweiligen identisch aufgebauten Stack betrieben. Jeder Referenzstack durchlief die gleiche Anzahl an Betriebsstunden wie der identische Prüfstack ohne dabei eingefroren zu werden. Dabei wurden alle sonstigen Betriebsbedingungen gleich gehalten. Ziel einer solchen Vorgehensweise ist Alterungseffekte und frostinduzierte Schäden voneinander trennen bzw. individuell betrachten zu können. Abbildung 20 enthält die Polarisationskurven eines Stacks mit MEA Typ A während der Initialisierungsphase und während des 1. bis 5. Betriebes, die an den gleichen Tagen wie der befristete Prüfstack aufgenommen wurden. Eine Abweichung der Leistung bei höheren Stromdichten kann festgestellt werden.

Ein Nachteil der Aufzeichnung einer typischen Strom/Spannungskurve liegt darin, dass sich die einzelnen Brennstoffzellenvorgänge nicht individuell aufschlüsseln lassen, was gerade im Hinblick auf eine spätere Schadensanalyse und Interpretation der Ergebnisse problematisch ist. Ein Beispiel hierfür ist Abbildung 53; in der die UI-Kennlinien zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der FTW-Belastung gegenübergestellt sind. Es ist zwar möglich anhand der Vergleiche eine qualitative Aussage hinsichtlich des Leistungsverhaltens zu treffen und diese grob den einzelnen Kennlinienbereichen (Aktivierungsüberspannung, ohmscher Bereich und Massentransportvorgänge) zuzuordnen, dennoch liefert diese Darstellung keine hinreichenden Hinweise in Bezug auf das auftretende Fehlverhalten innerhalb des Stacks.

Aufgrund dessen wurde die Aufzeichnung einer gängigen UI-Kennlinie durch die Impedanzmessung ergänzt.

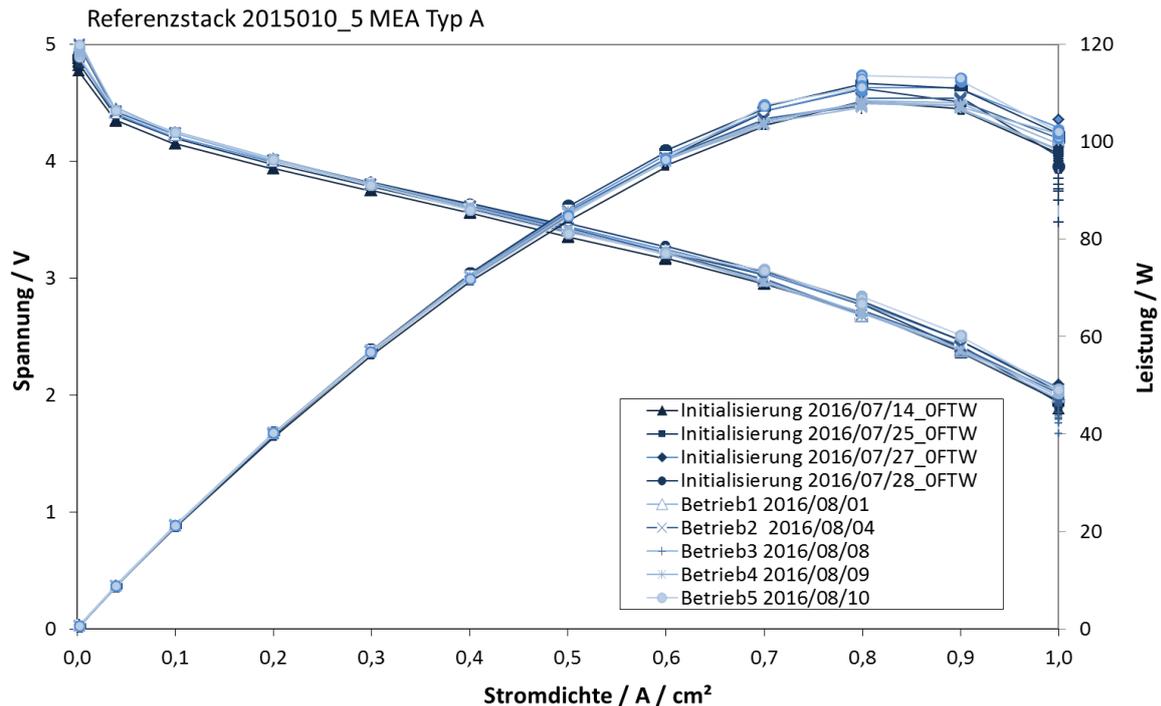


Abbildung 20: UI Kennlinien bzw. Leistungsermittlung eines Referenzstacks mit MEAs Typ A (GDE) während der Initialisierungsphase sowie Betrieb 1 bis 5. Angepasste Achsenskalierung!

(9) Elektrochemische Impedanz Spektroskopie(EIS) - Ausgangszustand

Zur umfangreichen Charakterisierung des Brennstoffzellenzustandes während des Betriebes wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eingesetzt. Die Aufnahme der EIS-Messung erfolgte in jedem Lastpunkt bei der Aufzeichnung von Strom-Spannungs-Kennlinien. Zur Sicherstellung des Gleichgewichtszustandes des BZ-Stacks in dem jeweiligen Betriebspunkt wurde eine Betriebsdauer von 4 Minuten vor jeder EIS-Messung vorgesehen. Obwohl diese integrale Messmethode viele Informationen über das zu untersuchende elektrochemische System liefert, gestaltete sich die Zuordnung von Merkmalen im gemessenen Impedanzspektrum zu den jeweiligen Prozessen in der Brennstoffzelle oftmals schwierig. Die Auswertung gemessener Daten erfolgte qualitativ anhand von Spektrenvergleichen.

UI-Kennlinien und entsprechende EIS-Messungen wurden sowohl im Ausgangszustand (direkt nach der Einfahrprozedur) wie auch im geschädigten Zustand (s. AP7) durchgehend in den jeweiligen Untersuchungsstadien aufgenommen. Das im Ausgangszustand aufgezeichnete Nyquist-Spektrum ist Abbildung 21 zu entnehmen. Hinweise auf die einzelnen Prozesse innerhalb der Brennstoffzelle können wie folgt gedeutet werden.

Das Nyquist-Plot zeigt Impedanzspektren, die bei unterschiedlichen Stromdichten einer Randzelle (Anode: Zelle 1) des Standard 5-Zellers aufgenommen wurden. Das hochfrequente Ende (schraffierte Fläche) des Spektrums wird durch die anodenseitige Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) dominiert. Bei einer mit reinem Wasserstoff betriebenen PEM-Brennstoffzelle stellt die anodenseitige Reaktion bedingt durch die hohe Reaktionsrate

(schnell ablaufende Reaktion) einen nahezu vernachlässigbaren Einfluss auf das Impedanzspektrum dar. Dies lässt sich auch in dem Nyquist-Plot bestätigen, in dem der kleine hochfrequente Bogen keine Potentialabhängigkeit zeigt. In diesem Bereich findet sich auch der Widerstand der protonenleitfähigen Polymermembran wieder (a), welcher als rein ohmscher Widerstand zu betrachten ist (keine Phasenverschiebung) und daher auch durch den Schnittpunkt des Nyquist-Plots mit der realen Achse (Abszisse) dargestellt ist. Der Membranwiderstand zeigt in dem oben aufgeführten Beispiel mit steigender Stromdichte ebenfalls keine Veränderung. Da eine nichtausreichende Befeuchtung der Membran die optimale Leistungsabgabe der Brennstoffzelle deutlich beeinträchtigen kann, ist die Änderung des Membranwiderstandes und demnach der Trocknungsgrad dieser permanent während der gesamten Mess- bzw. Untersuchungsreihe zu begutachten. Für eine PEM-Brennstoffzelle stellt die Kathodenreaktion (geringe Reaktionsrate) - also die Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion - einen limitierenden Faktor in Bezug auf die Leistungsabgabe dar. Dies ist anhand des rechten Spektrumbereichs (mittlere bis hohe Frequenzen) zu erkennen. Hier findet sich die spektrale Repräsentation der kathodenseitigen Vorgänge elektrochemischer Zelle wider. Im Vergleich zu der anodenseitigen Reaktion ist auf der Kathodenseite eine klare Potentialabhängigkeit zu erkennen, welche durch die kleiner werdenden Frequenzbögen im mittleren und niedrigen Frequenzbereichen deutlich wird. Mit steigender Stromdichte senkt sich der Ladungsdurchtrittswiderstand auf der Kathodenseite (b) wodurch gleichzeitig die Reaktionsrate der Sauerstoffreduktionsreaktion (c) begünstigt wird.

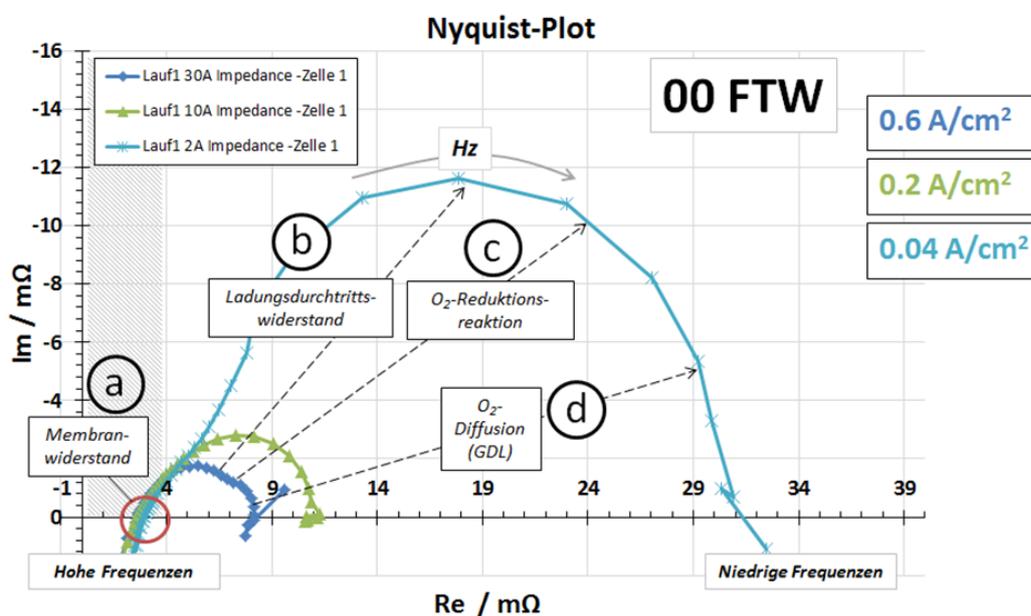


Abbildung 21: EIS-Messung bei unterschiedlichen Stromdichten; Nyquist-Plot, Ausgangszustand (0 FTW), Stack mit MEA Typ B/C (Green-1), Zelle 1.

2.2.3.2 Definition des Standardstacks

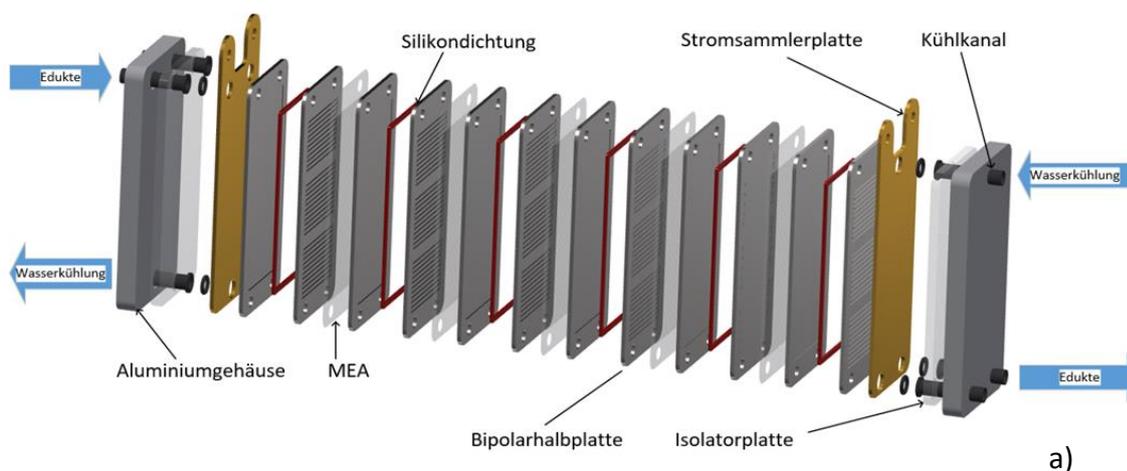
Für die Voruntersuchen und Einstellung der Randbedingungen in AP4 und AP5 wurde ein MEA Typ ausgewählt, bei dem genügend Erfahrungswerte vorlagen und der am Forschungsinstitut in größerer Anzahl verfügbar war (Typ A), um die Materialausgaben in einem vernünftigen

Rahmen zu halten. Abgesehen davon wurden die ersten Versuche mit metallischen und graphitischen BPP durchgeführt. Dabei erwies sich die Verwendung von metallischen BPP als problematisch und zu kostenintensiv, da eine Vielzahl an Voruntersuchungen notwendig war, um den Einfluss der Prüfrandbedingungen auf die Dauerhaftigkeit der Stacks zu analysieren. Darüber hinaus stellte die Auswahl der Beschichtung einen weiteren Variationsparameter dar, der das Prüfprogramm unnötig erweitert hätte, zumal die BPP bei dem Projekt nicht im Vordergrund stehen sollten. Insofern wurde nach den ersten Messungen mit metallischen BPP vom PA beschlossen, alle weiteren Messungen an Stacks mit graphitischen BPP durchzuführen. Die PA Mitglieder einigten sich darüber hinaus auf die Einführung eines flüssiggekühlten 5 Zellers mit 50 cm² aktiver Fläche als Standardstack. Der Anpressdruck wurde konstant gehalten. Der Standardstack wurde wie folgt definiert und in die Prüfvorschrift aufgenommen (Tabelle 8).

Tabelle 8: Parameter Standardstack.

Parameter	Vorgaben	Variabel	
Zellenanzahl	5	nein	
Verspannung	2 Nm/Schraube*	je nach Dicke der MEA	
Aktive Fläche	50 cm ²	nein	
Material Endplatten	Aluminium	nein	
BPP-Material	Graphit	nein	
Flow field	Parallel, mäanderförmig	ja,	*Einfluss Entfernung Restwasser
Kanalbreite/ Kanaltiefe	1 mm/ 1 mm	gleichbleibendes Design*	
Dichtung	Elastomer	je nach Dicke der MEA	
MEA	keine	ja	

Der Aufbau der Stacks sowie die Nummerierung der Zellen ist in Abbildung 22 wiedergegeben.



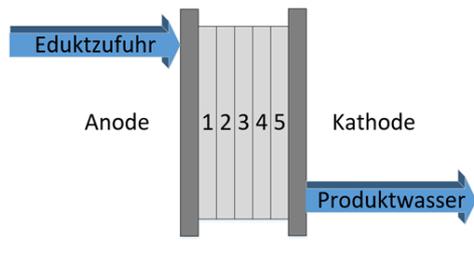


Abbildung 22: a) Aufbau Standardstack und b) Zellenposition

2.2.3.3 Festlegung Qualitätskontrolle

Es wurde eine einheitliche Qualitätskontrolle vorgeschlagen, die den zunächst einwandfreien Zustand der MEA gewährleisten soll. Diese Vorgehensweise wurde in den Entwurf der Prüfmethodik eingebaut und dort näher beschrieben. Aufgrund der gewonnenen Erfahrung aus AP3 bieten sich mikroskopische Untersuchungen der Gefügestruktur für die Charakterisierung der Materialien zwar an, womit eine bessere Einschätzung der Dauerhaftigkeit eines Systems möglich ist, allerdings können sie keine quantitativen Aussagen zum Schadensgrad liefern. Das gleiche gilt für die Bestimmung der Porengrößenverteilung. Somit werden diese Messmethoden optional in die Prüfvorschrift einbezogen (ergänzende Untersuchungen), aber nicht zwingend vorgeschrieben, zumal ein prüfendes Institut nicht in jedem Fall über ein dafür notwendiges Gerät verfügt.

Vorschlag Prüfempfehlung:

1. Qualitätskontrolle MEA:
 - a. Optische Kontrolle
 - b. Fehlstellendetektion mittels IR-Screening
 - c. Gewichtsbestimmung der einzelnen MEAs
 - d. Optional: Gefügeuntersuchungen:
 - i. Bestimmung der Porengrößenverteilung einer MEA mittels Hg-Druck (Materialeinwaage $\geq 0,3g$)
 - ii. Übersicht GDL Beschaffenheit mittels Konfokalmikroskopie
2. Aufbau Standardstack mit den entsprechenden MEAs
 - a. Dichtigkeitsprüfung (Umgebung)
 - b. Cross over Messung (Stack: Anode/Kathode)

2.2.4 AP 4: Teststand und Inbetriebnahme⁴

Zur Realisierung geplanter Versuchsreihen wurde eine entsprechend ausgestattete Testumgebung benötigt. Zu diesem Zweck wurde ein Teststand aufgebaut und sowohl hardwaretechnisch wie auch in Hinblick auf den softwareseitigen Steuerungsaspekt optimiert. Eine schematische Darstellung des verwendeten Teststandes ist vereinfacht in Abbildung 23 dargestellt.

⁴ Zusätzliches AP im Vergleich zum Antrag. Neunummerierung der nachfolgenden APs.

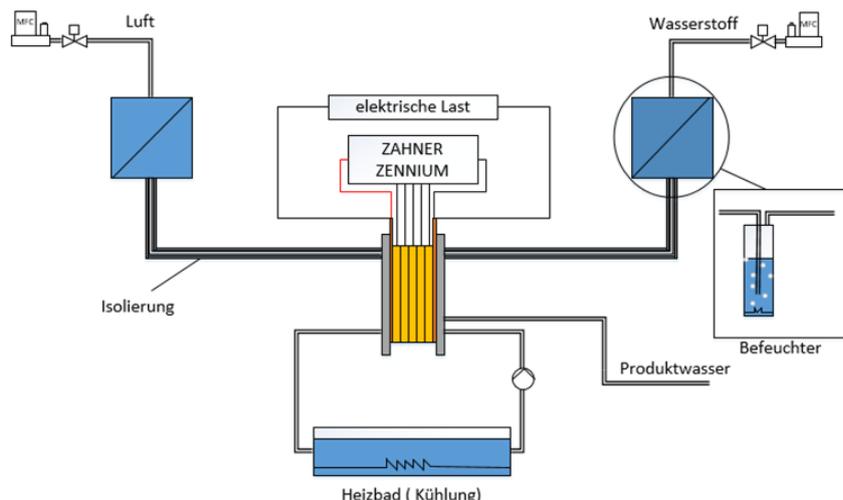


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Testumgebung.

Im Rahmen der im Vorfeld getätigten Anpassungs- bzw. Validierungsphase konnten am Teststand alle erforderlichen Parametereinstellungen bei unterschiedlichen Betriebsszenarios geprüft werden. Tabelle 9 enthält die eingestellten und in die Prüfvorschrift einfließenden Betriebsparameter. Vor jeder Inbetriebnahme wurde eine Dichtigkeitsprüfung durchgeführt.

Tabelle 9: Parameter Teststandbetrieb

Parameter	Einheit	Standardbetrieb	UI Kennlinie	Variabel
Elektrische Last	A	20	$I_{max} \rightarrow OCV$	
Volumenstrom Anode	l/min	1,39	3,33	
Volumenstrom Kathode	l/min	3,5	8,33	
Stöchiometrie λ (A/K)	-	2/2	2/2	
Stack Temperatur	°C	70	70	ja
Rel. Feuchte (Gase)	%	~ 100	~ 100	nein

Die Steuerung der Stacktemperatur wurde mittels des Heizbades (LAUDA Proline P5) und eines separaten Kühlkreislaufes realisiert. Dabei lieferten die am Stack angebrachten Thermoelemente (PT100) eine Kontrolle über die aktuelle Stacktemperatur. Die Vermessung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurde mittels des Zahner-Potentiostaten (Zahner Zenium) realisiert. Das Anfahren erforderlicher Betriebspunkte wurde mit Hilfe der elektronischen Last der Marke Electronic Load 9000ELA getätigt. Zur Steuerung und Vermessung aller Parameter wurde eine übersichtliche und intuitive Bedienoberfläche mit LabView programmiert. Folglich wurde ein Versuchsprotokoll zur Realisierung eines automatisierten Teststandbetriebes entworfen. Dieses Protokoll wurde kontinuierlich im Laufe der Projektdauer empirisch ausgearbeitet und weiterentwickelt.

Die Befeuchtung der Gase wurde mittels eines Befeuchters realisiert. Zu diesem Zweck wurden die relevanten Gasströme je nach MEA bzw. Leistungsverhalten des untersuchten Stacks zur Einstellung gewünschter Gasfeuchtigkeit im Vorfeld mittels eines Excel-Rechentools bestimmt.

Die Gasleitungen von dem Befeuchter (Austritt) zum Stack wurden entsprechend isoliert und unmittelbar vor dem Eintritt in den Stack mit weiteren Thermoelementen versehen. Dies erlaubte eine Anpassung der erforderlichen Befeuchter-Parameter in Bezug auf die Eintrittstemperatur der jeweiligen Gasmedien. Des Weiteren trennte eine manuelle Umschaltung der Medienzuleitung den Spül- und Kühlkreislauf voneinander. Somit konnte das Kühlmedium (demineralisiertes Wasser) aus dem Kühlkreislauf entfernt werden. Der hierfür verwendete Stickstoff erreichte eine maximale Spülgeschwindigkeit von 5 l/min. Dies ist notwendig, um eine mögliche physikalische Schädigung der Bipolarplatte im Bereich des Kühlkreislaufs während der Frost-Tau-Wechselbelastung zu vermeiden.

Um gleiche Bedingungen einzustellen wurden an verschiedenen Standardstacks wiederholt Polarisationskurven aufgezeichnet. Diese wurden dabei galvanostatisch gemessen, indem die Stromdichte stufenweise angehoben wurde und sich die entsprechende Spannung eingeregelt hat. Abbruchkriterium war hier eine Unterschreitung von 0,3 V. Die so reglementierte Stromdichte lag je nach MEA im unbeschädigten Zustand zwischen 1,0 und 1,6 A/cm². Darüber hinaus wurden Impedanzuntersuchungen und Messungen des Hochfrequenzwiderstandes zu Beginn sowie nach Ende der Inbetriebnahme durchgeführt. Variiert wurden zusätzlich neben der Dauer des Initialisierungsprozesses, auch die Standzeiten während mehrerer Inbetriebnahmen sowie die Abschaltprozedur. Die Stacks wurden erst dann einer Temperaturbelastung ausgesetzt, wenn an aufeinanderfolgenden Tagen eine Übereinstimmung von drei UI Kennlinie vorlag. In Zusammenarbeit mit AP5 wurde auch der Einfluss der Standzeiten zwischen dem Herunterfahren der Stacks und einer anschließenden Befrostung der Zellen untersucht.

2.2.5 AP 5: Zyklische Frost-Tau-Wechselbeanspruchung des Standardstacks

Es wurden zu Beginn des APs vergleichende Messungen zwischen einer flüssigkeitsgekühlten Truhe der Firma Schleibinger (CDF-Truhe) und einem Klimaschrank der Firma Vötsch (VC³ 7034) an unbelasteten Stacks durchgeführt, um die Temperaturverteilung innerhalb der Klimageräte und die Wärmeübertragung bei unterschiedlicher Positionierung oder Isolierung der Stacks zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigten zwar, dass mittels Flüssigkeitsbad eine schnellere Steuerung des Temperaturzyklusses als bei der Prüfung in einem Klimaschrank möglich ist, jedoch stellte die Isolierung des Stacks hinsichtlich der Einstellung eines eindimensionalen Wärmestroms ein Problem dar. Dadurch dass der Brennstoffzellenstack einseitig in ein Flüssigkeitsbad eintaucht, muss die Isolierung einwandfrei ausgeführt werden, um einen Zutritt von Wasser bzw. Taumittellösung zu verhindern. Dies konnte nicht ohne erheblichen Aufwand realisiert werden. Im Hinblick auf eine zukünftige Standardisierung der Prüfmethodik wurde deshalb nach Anpassung des Temperaturzyklus an die Anforderungen und nach Rücksprache mit dem PA die Prüfung mittels Klimaschrank befürwortet. Untersuchungen des

Temperaturzyklus an verschiedenen Stellen innerhalb des Schrankes zeigten zudem eine sehr gute Umwälzung und Einhaltung der Minimaltemperatur im Stackkern, so dass sichergestellt werden konnte, dass bei entsprechender Anordnung der seitlichen Isolierung sowohl eine eindimensionale Frostfront in den Stack eindringen kann, als auch Wasserumverteilung stattfinden. Aufgrund der wärmeleitenden Materialien der Brennstoffzelle im Vergleich z.B. zu Bauteilen stellt die Prüfung innerhalb einer Klimakammer bei ausreichender Haltezeit ein komplettes Gefrieren sicher und damit eine zufriedenstellende Simulationsmöglichkeit dar.

Der Temperaturzyklus wurde in Anlehnung an bisherige Erfahrungen auf dem Gebiet der Frostprüfung poröser Materialien und unter Berücksichtigung realer Bedingungen gewählt (s. Abbildung 24). Ein langsames Gefrieren ruft im Allgemeinen eine stärkere Schädigung hervor, als es bei einem schnellen Absenken der Temperatur der Fall ist, da Wassertransporte und Eislinsenwachstum begünstigt werden. Um einen Ausschnitt aus einem mehrzelligen System im Labor zu simulieren und die oben erwähnten Voraussetzungen zu gewährleisten, wurde der Standardstack (5 Zellen) so isoliert, dass ein Temperaturangriff nur über eine Seite erfolgen kann (Abbildung 24). Damit ist sichergestellt, dass eine hineinwandernde Frostfront vorliegt und ein schnelles Gefrieren und Auftauen kleinerer Stacks verhindert wird, was bei realen Stacks mit mehreren hundert Zellen im Stackkern auch nicht der Fall ist. Es besteht allerdings durch die Anordnung der Zellen innerhalb eines Stacks je nach Angriffsseite (*in-plane/ cross-plane*) ein Einfluss des Wärmestromgradienten auf den Schädigungsgrad der Zelle. Dies spiegelt sich bei der Leistungsermittlung wieder. Aufgrund dessen wurde der Standardstack sowohl *in-plane* belastet als auch in *cross-plane* Richtung untersucht. Tendenziell zeigte sich je nach MEA System eine stärkere Schädigung und ein früheres Einsetzen eines Leistungsabfalls bei *cross-plane* Ausrichtung.

Es wurden darüber hinaus Abkühl-/Taurate, Minimaltemperatur und Haltezeit der Minimaltemperatur variiert und die Auswirkungen dieser Parameter auf das Schadensverhalten untersucht. Eine Spülung der Zellen wurde zunächst nicht in das Prüfprogramm aufgenommen, da eine genaue Definition der Spülprozedur fast nicht möglich ist. Hier hätten Einflüsse aus unterschiedlichen Restfeuchtegehalten die anderen Parameter überdeckt. Außerdem wird ein Trockenspülen der Zellen in der Praxis nicht angestrebt, sondern vielmehr eine Anpassung der Betriebsparameter vorgenommen, um größere Restwassermengen innerhalb des *flowfields* zu verhindern ohne die Funktionsschichten auszutrocknen. Letzteres stellt ein Risiko für die MEA Systeme dar, da diese schneller altern oder bei erneuter Inbetriebnahme zu erheblichen Verzögerungen führen. Insofern wurde in Absprache mit dem PA festgelegt, dass größere Restwassermengen hydraulisch über einen Druckverlust zwischen Ein- und Auslass ausgetrieben werden sollen, wodurch Kondensation innerhalb der Kanäle verhindert werden kann. Allerdings hängt der nötige Druckverlust vom verwendeten *flowfield* ab. Eine empirische Ermittlung der dafür notwendigen Feuchtegehalte der Gase am Ein- und Auslass für den hier definierten Standardstack ist für das Nachfolgeprojekt geplant. Diese Vorgehensweise wurde auch in die Prüfvorschrift aufgenommen.

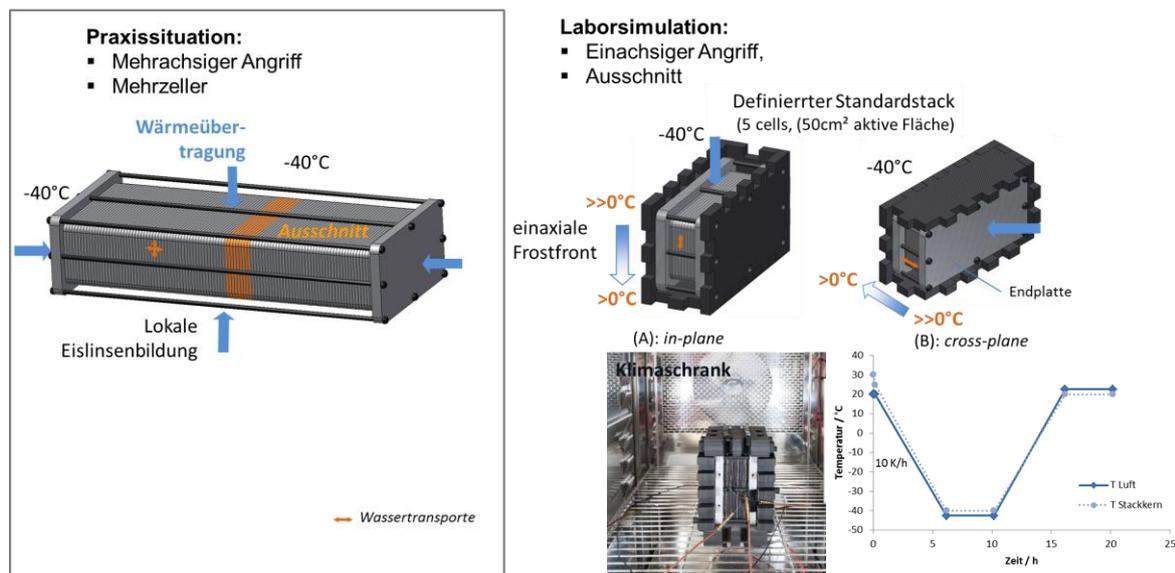


Abbildung 24: Vergleich Praxisbedingungen und Laborsimulation. Ausschnitt Mehrzeller. Beanspruchung *in-plane* bzw. *cross-plane* Richtung.

Es wurden Variationen der Anzahl an Intervallen an Frost-Tau-Wechseln (FTW) und Inbetriebnahmen (1 FTW–5 FTW) sowie der Gesamtanzahl an FTW durchgeführt. Ebenso wurde der Einfluss der Standzeiten nach der Inbetriebnahme auf die Schädigung untersucht. Kalibrierte Thermolemente wurden zu diesem Zweck innerhalb der Klimakammer sowie an unterschiedlichen Stellen innerhalb der Stacks positioniert und die Temperaturverläufe mittels Datenlogger aufgezeichnet. Um möglichst genau die Temperatur im Stackkern aber auch an der Oberfläche der MEA bestimmen zu können wurden die Thermolemente mittels Bohrung in verschiedenen Höhe bzw. Zellen der Stacks eingebracht. Variiert wurde dabei der Zugang durch die BPP (seitlich, Steg, Kanal). Problematisch erwies sich bei einigen Varianten die anschließende Dichtigkeitsüberprüfung der Stacks, weshalb die Einbringung der Thermolemente mehrfach optimiert werden musste (Position, Anzahl Bohrungen/ TE Elemente, Kleber).

Es wurden zahlreiche Messungen der Temperaturverteilung innerhalb verschiedener Stacks mit den in Tabelle 6 angegebenen MEA Materialien (Typ A-D) und den oben erwähnten Variation der Randbedingungen durchgeführt. Abbildung 25 zeigt beispielhaft den Temperaturverlauf eines ungespülten Standardstacks mit MEAs des Typs A nach 9 Inbetriebnahmen während des 3. bis 5. FTWs. Für die weiteren Messungen wurde die Lufttemperatur so angepasst, dass eine Minimaltemperatur von $T_{\min} = -40 \pm 1^\circ\text{C}$ sowie $T_{\max} = +20 \pm 1^\circ\text{C}$ im Kern (Mitte BPP Zelle3) erreicht wurde. Die Abkühlrate betrug entsprechend der gewonnen Erkenntnisse 10K/h, die Haltezeit lag bei 4h (Abbildung 32).

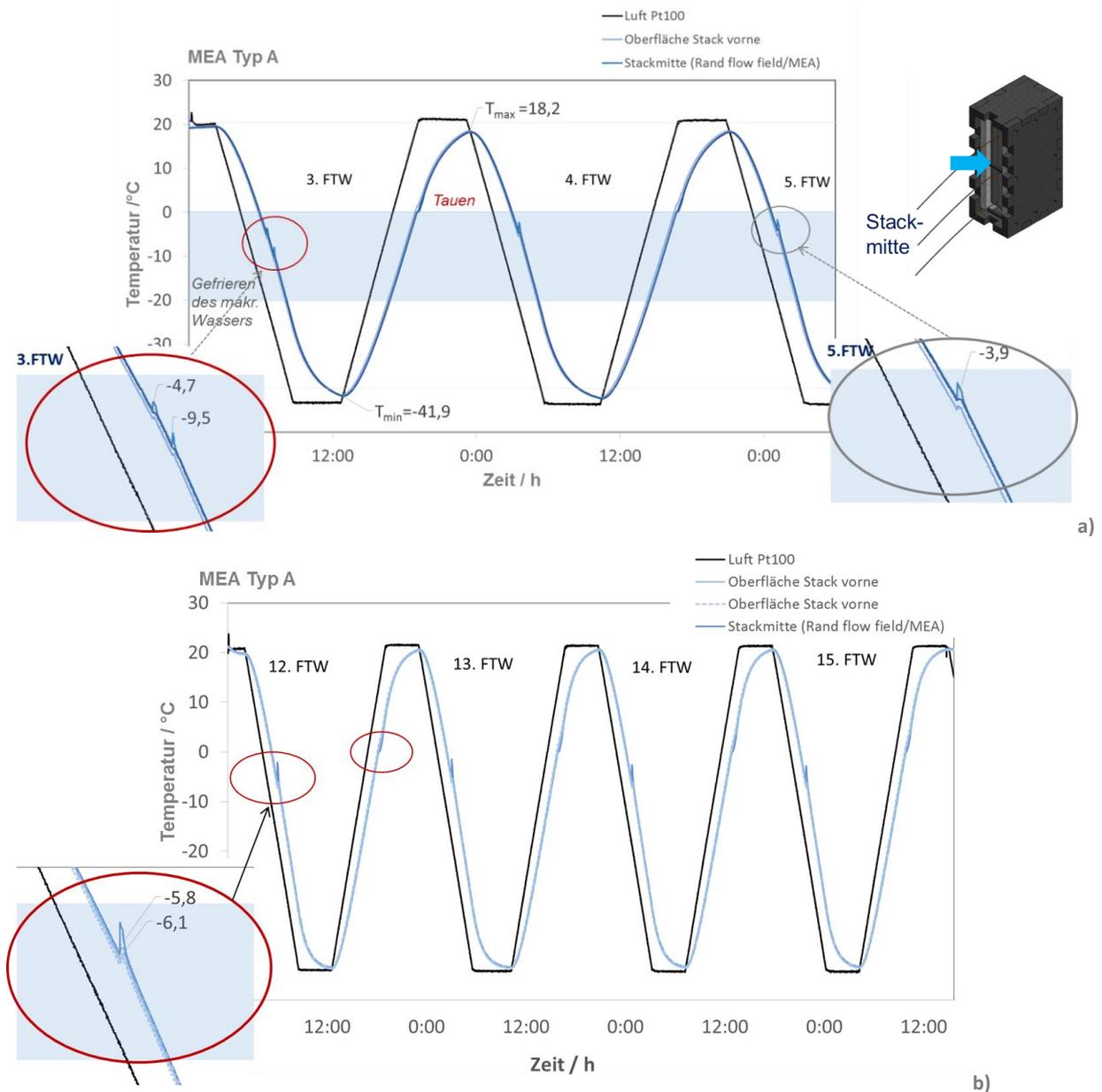


Abbildung 25: Temperaturmessungen an einem Standardstack mit einer MEA Typ A und *in-plane*-Isolierung ohne Spülung der Zellen während des a) 3. bis 5. und b) 12. bis 15. Frost-Tau-Wechsels. Intervallbetrieb - 9 bzw. 12 Inbetriebnahmen + FTW. Temperaturverläufe der seitlich ohne Bohrung in die Kanäle eingebrachten Thermoelemente bis 2,5cm Tiefe.

Zu erkennen ist in den obigen Abbildungen die makroskopische Eisbildung, die sich durch einen Temperatursprung bemerkbar macht. Beim 3.FTW liegen sogar noch 2 Phasenübergänge vor und zwar bei $-4,7^{\circ}\text{C}$ und $-9,5^{\circ}\text{C}$, was auf unterschiedliche Gefrierpunkte der MEA Materialien bzw. Wassertransporte und Anwachsen der Eislinsen schließen lässt. Dieses Phänomen tritt bereits beim nächsten FTW nicht mehr auf. Dies lässt den Schluss zu, dass das Wasser in den Poren der MEA nach dem Auftauen nicht mehr an den Stellen vorliegt, an denen es sich zu Beginn des FTW Zyklus bzw. nach dem Abschalten des Stacks befunden hat. Denkbar ist auch eine Aufweitung des Porensystems durch die Eisbildung, so dass eine Gefrierpunktverschiebung eintritt. Beim 12. FTW wird bereits deutlich, dass sich die gefrierbare Wassermenge im System erhöht hat. Der Peak ist wesentlich ausgeprägter. Es kommt mit

zunehmender Anzahl an FTW zu einer Verschiebung des Gefrierpunktes auf ca. -5°C , wobei dieser dann nahezu konstant bleibt. Gelöste Ionen könnten hier zusätzlich eine Rolle spielen.

Messungen des Temperaturverlaufs über die Höhe eines gleich aufgebauten Stacks (MEA Typ A) mit *in-plane* Ausrichtung belegen eine stärkere Eisbildung im unteren Drittel des Stacks. Dies ist durch die verstärkte Ansammlung von Restwasser bedingt, was nach dem Abschalten infolge Gravitation durch die Aufstellung des Stacks entsteht. In diesem Bereich nimmt dann die Eismenge mit der Anzahl an FTW zu. Dies kann anhand der Peakhöhe abgeleitet werden. Es können je nach Restwassermenge zwei bis drei Peaks beobachtet werden. Die Belastung mit jeweils nur einem FTW je Intervall und anschließender Inbetriebnahme deutet auf eine schnellere Schädigung hin.

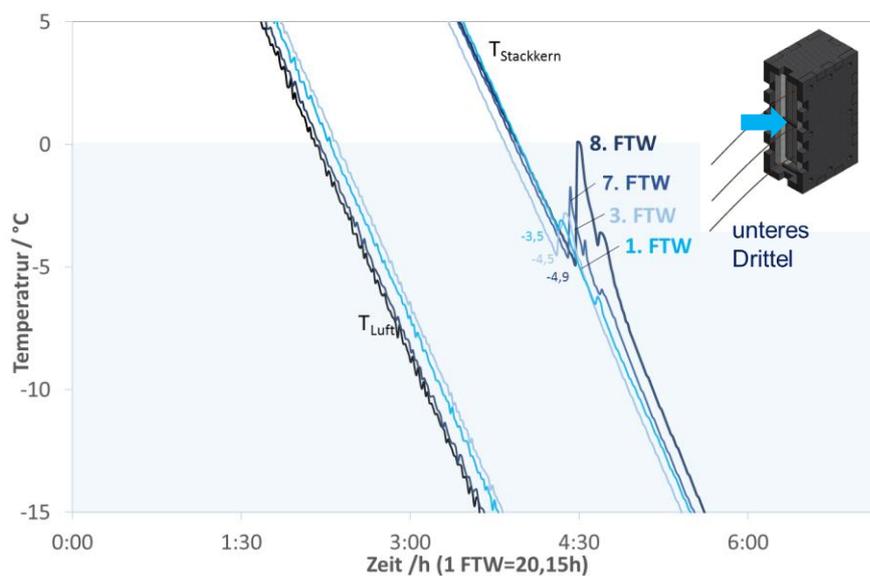


Abbildung 26: Temperaturmessungen an einem Standardstack (MEA Typ A) mit *in-plane* Isolierung ohne Spülung der Zellen während des 1. bis 8. FTWs und 7 Inbetriebnahmen. Dargestellte Temperaturverläufe des Thermoelementes 3, das im unteren Stackdrittel mittels Bohrung innerhalb der Kühlkanäle durch den Steg an die Oberfläche der Kathoden GDL herangeführt wurde. Bohrung 2,5cm von der Oberseite.

Dies belegen auch Aufnahmen der Restwassermengen innerhalb des flowfields der nach dem Abschalten der Stacks auseinandergebauten Bipolarplatten. Dabei ist je nach Zelle eine Ansammlung größerer Restwassermengen im unteren Drittel der anodenseitigen BPP deutlich zu erkennen. Die Wassertröpfchen befinden sich in unterschiedlicher Größe sowohl innerhalb der Kanäle als auch auf den Stegen verteilt, was natürlich durch die Entfernung der MEA beeinflusst wird. Zelle 1 weist dabei sowohl mehr Restwasser als auch größere Tropfendurchmesser auf.

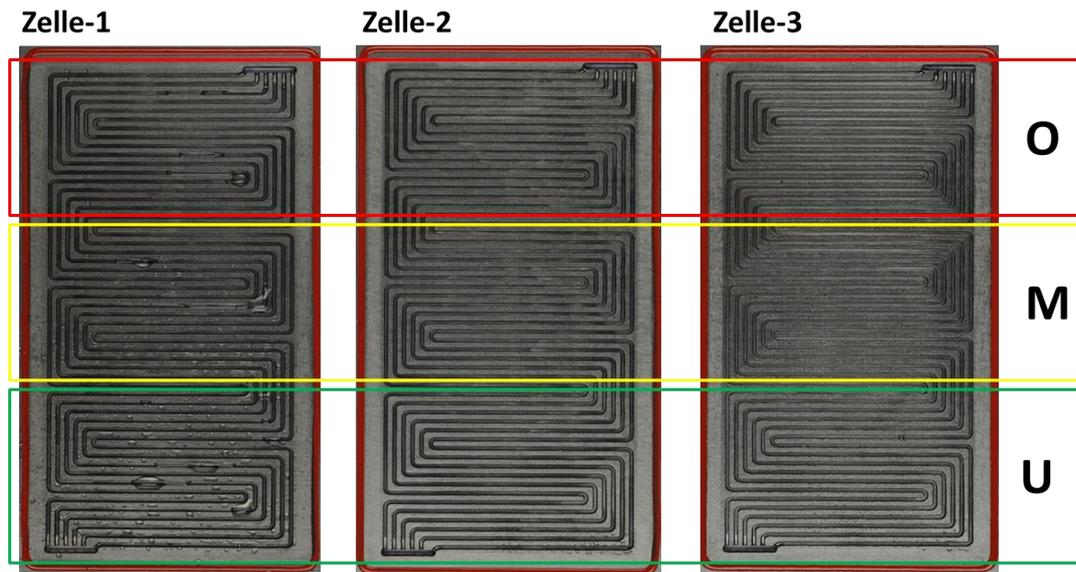


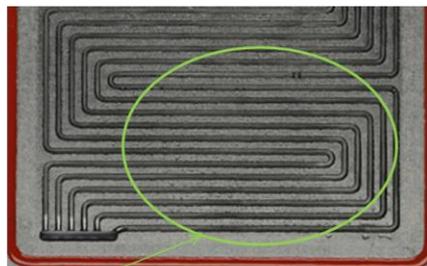
Abbildung 27: Fotoaufnahmen der anodenseitigen BPP, wenige Minuten nach dem Abschalten der BSZ Stacks mit MEA Typ B/C.

Zelle-1



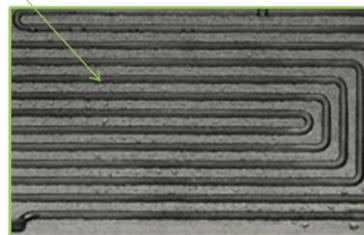
a)

Zelle-3



b)

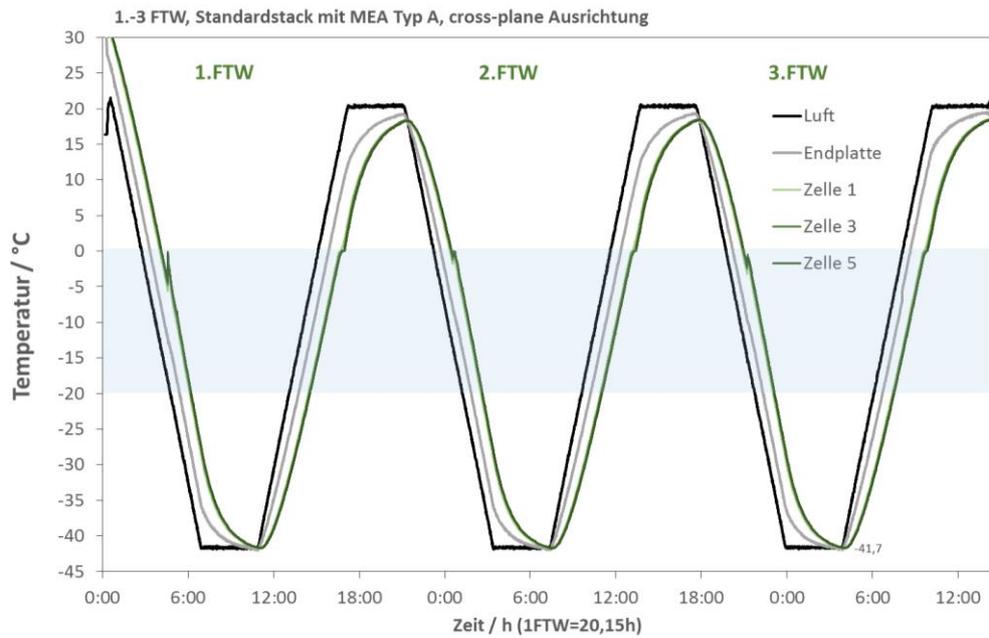
Ansammlung kleinerer
Tropfen im unteren Drittel



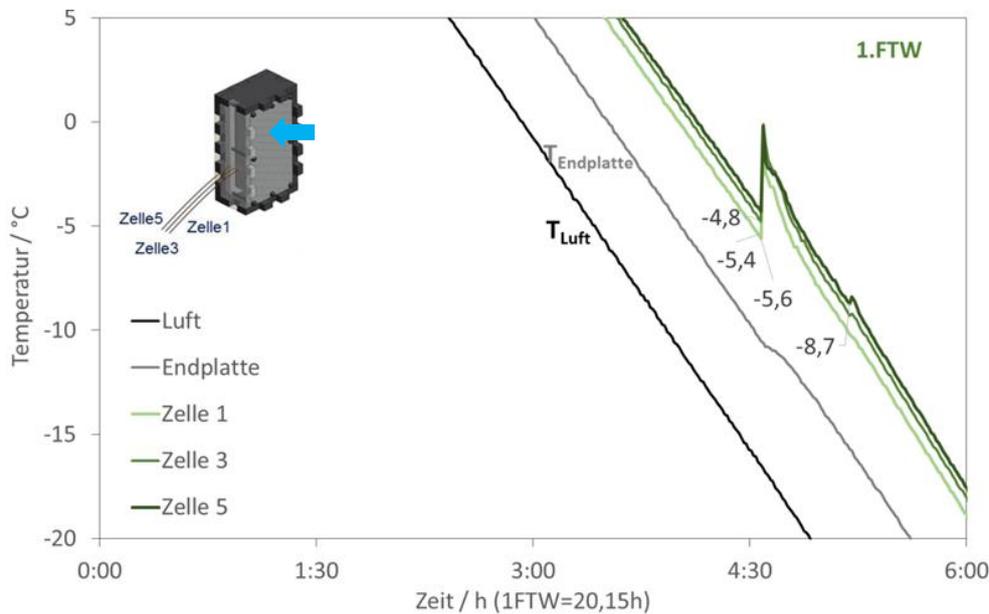
c)

Abbildung 28: Detailaufnahme unteres Drittel der Zellen 1 und 3. Ansammlungen von größeren Tropfen in Zelle 1 über die gesamte Stackhöhe (a) und kleiner Tropfenbildung in den Kanälen sowie auf den Stegen innerhalb Zelle 3 (b). Ansammlung nur im unteren Bereich der BPP.

Bei der Untersuchung des Einflusses einer *cross-plane* Isolierung zeigen sich bereits zu Beginn der Befrostung ausgeprägtere Phasenübergänge (Abbildung 29). Da der Angriff über die Zelle 1 erfolgt, gefriert hier das makroskopische Wasser in der gesamten Zelle zuerst. Danach kommt es durch die eindringende Frostfront in den Zellen 3 und 5 zum Gefrieren des dort befindlichen Restwassers. Diese Ausrichtung führt durch die scheinbar stärkere Eisbildung zu schneller eintretenden Leistungsverlusten (AP5/ AP6).



a)



b)

Abbildung 29: Temperaturmessungen an einem Standardstack (MEA Typ A) mit *cross-plane* Isolierung ohne Spülung der Zellen während des a) 1. bis 3. FTWs und b) 1. FTWs ohne zwischenzeitliche Inbetriebnahme. Darstellung der Temperaturverläufe in Zelle 1, 3 und 5. Anbringung der Thermoelemente im unteren Stackdrittel mittels seitlicher Bohrung der BPP und Einführung der TE innerhalb des Kanals bis 2,5cm von der Oberseite. Messungen an der kathodenseitigen GDL Oberfläche.

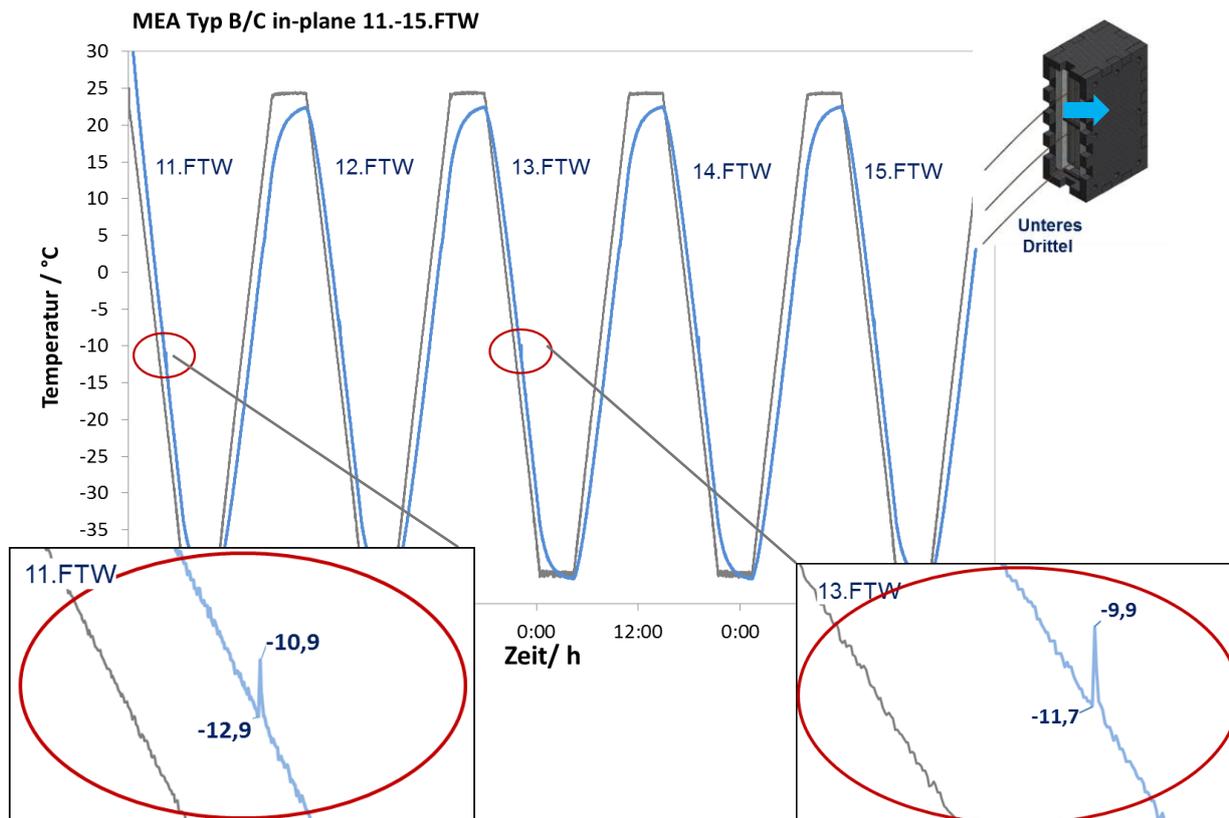


Abbildung 30: Temperaturmessungen an einem Standardstack (MEA Typ B/C) mit *in-plane* Isolierung ohne Spülung der Zellen während des 11. bis 15. FTWs ohne zwischenzeitliche Inbetriebnahme (Intervalle aus jeweils 5FTW). Darstellung der Temperaturverläufe der Thermoelemente im unteren Stackdrittel an der Oberfläche der MEAs.

Bei Temperaturmessungen an Stacks mit eingebauten MEAs des Typs B/C, bei denen es sich um ein CCM bzw. GDS System handelte, zeigten sich im Vergleich zu den Werten des Typs A (GDE) sowohl Veränderungen der Gefriertemperatur als auch Variationen der Anzahl und Peakhöhe der Phasenübergänge. Abbildung 30 und Abbildung 31 enthalten die Temperaturverläufe, der im unteren Drittel angebrachten Thermoelemente während verschiedener FTW Zyklen. Aufgrund von Dichtigkeitsproblemen des BSZ Stacks konnten die Thermoelemente nicht verspannt werden. Alternativ wurden diese zwischen den Schichten eingesteckt und mittels Kleber verbunden. Aufgrund dieser Lösung sind die Temperaturen nicht im Stackkern, sondern wenige mm von der Oberfläche entfernt aufgezeichnet worden, was die Gefriertemperatur beeinflusst. Mit zunehmender Anzahl an Intervallen erhöht sich die Anzahl an Phasenübergängen (Abbildung 31).

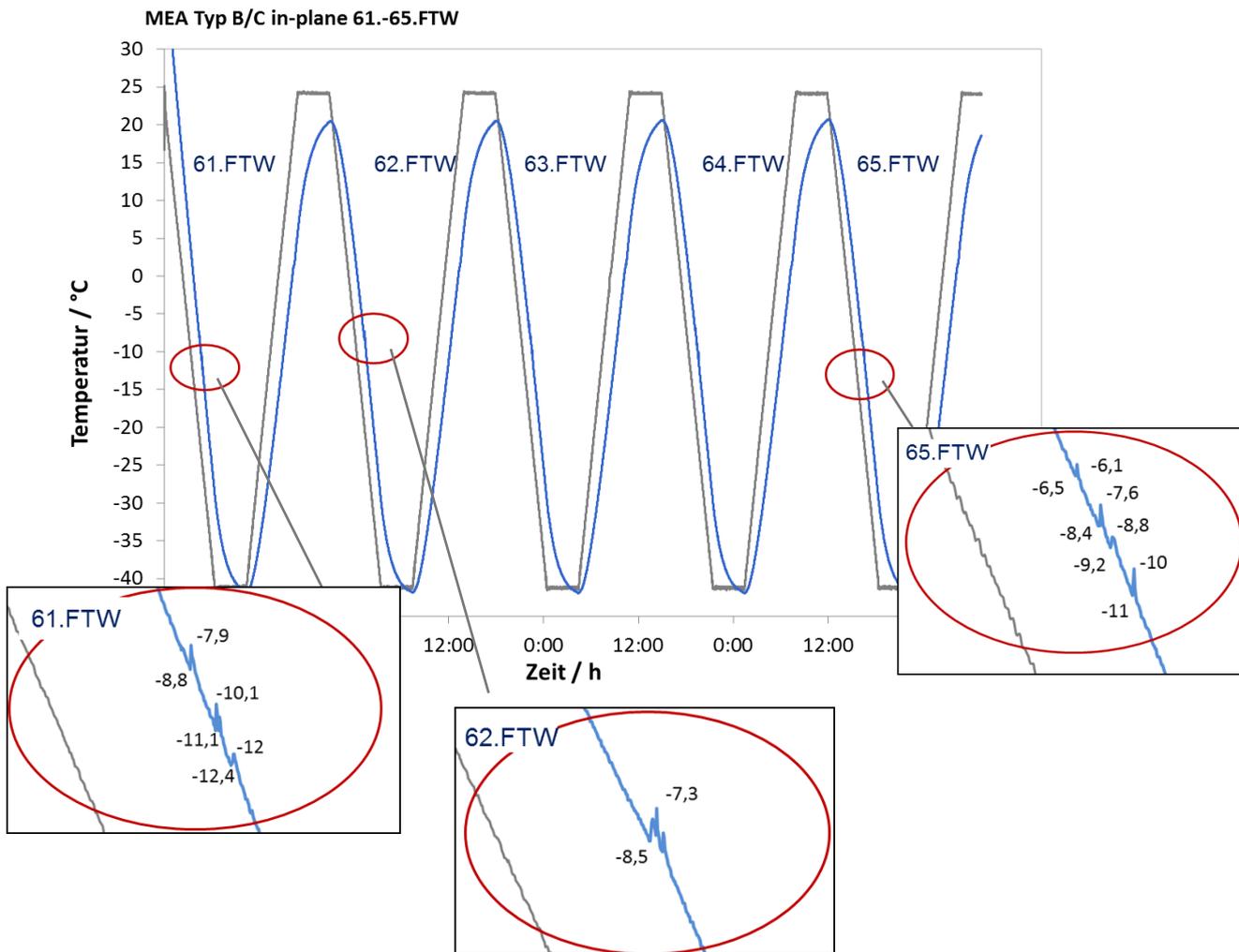


Abbildung 31: Temperaturmessungen an einem Standardstack (MEA Typ B/C) mit *in-plane* Isolierung ohne Spülung der Zellen während des 61. bis 65. FTWs ohne zwischenzeitliche Inbetriebnahme (Intervalle aus jeweils 5FTW). Darstellung der Temperaturverläufe der Thermoelemente im unteren Stackdrittel an der Oberfläche der MEAs.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse wurde der Temperaturzyklus sowie die Vorgehensweise des Befrostens für die Prüfempfehlung wie folgt festgelegt:

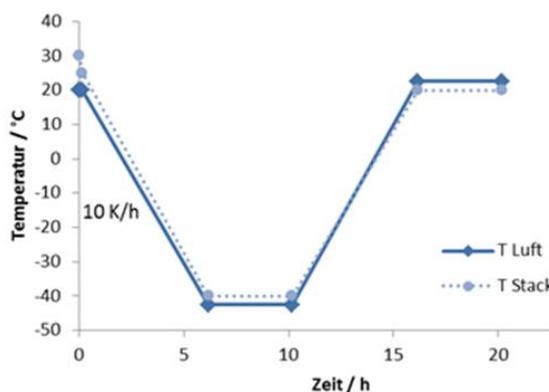


Tabelle 10: Parameter Temperaturzyklus FTW Simulation

Parameter	Luft KK	Stackmitte
T_{max}	+22,5°C	20°C ± 1K
T_{min}	-42,5°C	-40°C ± 1K
Haltezeit T_{max}/ T_{min}	4h	
Abkühl-/ Heizrate	10K/h	

Abbildung 32: Temperaturzyklus FTW Simulation

2.2.6 AP 6: Standardisierung der Prüfmethodik – Festlegung aller Randbedingungen

Zur Standardisierung einer Prüfmethode ist grundsätzlich zu beachten, dass die verschiedenen Einflussparameter so ausgewählt und festgelegt werden, dass unter praxisnahen Bedingungen eine reproduzierbare Schädigung hervorgerufen wird, die physikalische Grundlagen und ableitbare Schadenstheorien berücksichtigt. Dabei stellt die Prüfung unter Laborbedingungen immer einen Kompromiss dar, da eine 100%ige Abbildung der in der Praxis vorherrschenden Bedingungen im Labor nicht möglich ist. Hier ist es wichtig, dass neben der Justierung der Simulationsparameter auch sinnvolle Bewertungskriterien und geeignete Grenzwerte eingeführt werden, die eine realistische Beurteilung der Dauerhaftigkeit des Materials zulassen.

Die Einflüsse aus den Randbedingungen der Prüfmethodik auf den Schadensprozess und den Schadensgrad eines Brennstoffzellenstacks sind dabei sehr vielfältig, weshalb die Festlegung dieser umfangreiche Untersuchungen erforderte. Zu diesen zählen vor allem die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Faktoren.

Tabelle 11: Einflussfaktoren der Prüfmethode und Auswirkungen auf den Schadensprozess

	Faktoren	Auswirkungen
FTW Belastung	<ul style="list-style-type: none"> • Abkühl-/ Auftaurate • Minimaltemperatur, • Haltezeit Minimaltemperatur • Anzahl FTW Zyklen • Anzahl der Intervalle FTW/ Inbetriebnahme • Verfahrensweise zwischen den Zyklen, Standzeiten 	<p>Umfang Wasserverteilungen, Geschwindigkeit Wassertransporte während des Gefrierens, Ort und Umfang Eislinsenbildung</p> <p>Schadigungsgrad, Zeitpunkt Schädigung Wasserverteilungen vor FTW Belastung Restwassermenge</p>
Isolierung	<ul style="list-style-type: none"> • Ausführung Stackisolierung, Dicke/ Material 	<p>Temperaturgradient → Abkühlrate, Geschwindigkeit Wasserverteilungen während des Gefrierens, Ort und Umfang Eislinsenbildung</p>
Shut down	<ul style="list-style-type: none"> • Shut down Prozedur • Art der Spülung, Reduzierung von Restwasser⁵ 	<p>Kondensatbildung, Verteilung Restwassermenge</p> <p>Gefrierbare Wassermenge, Verteilung Restwassermenge, Umfang Eislinsenbildung</p>

Um die Intervallbelastung aus Inbetriebnahme und FTW Simulation hinsichtlich der in den vorangegangenen Arbeitspaketen getesteten Randparameter genau festzulegen, wurden an verschiedenen MEA Typen unterschiedliche Ablaufszenarien getestet. Die folgende Vorgehensweise erwies sich dabei als geeignet, um eine einfache Handhabung der Einzelschritte bis zum Abbruchkriterium zu gewährleisten. Die Prüfung gliedert sich

⁵ IGF Projektantrag „Dauerhafter Stack“

grundsätzlich in die Abschnitte Initialisierung – Inbetriebnahme – FTW Simulation – Schadensanalyse. Dabei ist ein Standardstack mit festgelegten Parametern mit dem zu prüfenden MEA System auszustatten und zunächst so zu betreiben, dass ein konstanter Betrieb sichergestellt ist. Nach der Beaufschlagung mehrerer Intervalle aus Frost-Tau Zyklen und weiteren Inbetriebnahmen wird anhand eines geeigneten Beurteilungskriteriums eine Schädigung festgestellt und anschließend falls möglich mittels verschiedener Untersuchungsmethoden näher spezifiziert. Es wird zwischen dem Prüfstack⁶ und einem Referenzstack unterschieden, um Einflüsse aus der Alterung der MEA Materialien durch den reinen Betrieb differenzieren zu können.

In die Prüfempfehlung wurden die folgenden Verfahrensschritte aufgenommen:

2.2.6.1 Initialisierung

Nach dem Einbau der Prüf- und Referenzstacks in den Teststand (s. Kapitel 5.2) startet die Initialisierung der Stacks wie folgt:

Einbau Teststand	1. Prüfstack (A) (und A.2*)	2. Referenzstack (B)
Feuchtegehalt Membran	a. Bestimmung des HFR im trockenen Zustand	
Einfahrprozedur	b. Betrieb über 1h bis 20A	
Impedanz	c. EIS Messung aller 5 Zellen bei 20A	
UI Kennlinie	d. Aufnahme Polarisationskurve ($I_{\max} \rightarrow \text{OCV}$; 5A Schritte) d. EIS in jedem Betriebspunkt	c. Aufnahme Polarisationskurve ($I_{\max} \rightarrow \text{OCV}$; 5A Schritte)
Feuchtegehalt Membran	e. Bestimmung des HFR im feuchten Zustand	d. Bestimmung des HFR im feuchten Zustand
Auswertung	f. UI-Kennlinie/EIS	e. UI-Kennlinie

Die Beendigung der Einfahrprozedur erfolgt bei Auswertung von 3 aufeinander folgenden gleichen UI-Kennlinien an unterschiedlichen Tagen.

2.2.6.2 Inbetriebnahme

Die Inbetriebnahme wird an den festgelegten Standardstacks wie folgt durchgeführt:

Einbau Teststand	1. Prüfstack (A) (und A.2*)	2. Referenzstack (B)
Feuchtegehalt Membran	a. Bestimmung des HFR im trockenen Zustand	
Leckagemessung	b. Cross-over Messung	

⁶ *In-plane* und *cross-plane* Angriff

Betrieb	c. Betrieb über 1h bis 20A	b. Betrieb über 1h bis 20A
Impedanz	d. Impedanzmessung (EIS) aller 5 Zellen bei 20A	
UI Kennlinie	e. Aufnahme Polarisationskurve ($I_{max} \rightarrow OCV$; 5A Schritte) d. EIS in jedem Betriebspunkt	c. Aufnahme Polarisationskurve ($I_{max} \rightarrow OCV$; 5A Schritte)
Feuchtegehalt Membran	e. Bestimmung des HFR im feuchten Zustand	d. Bestimmung des HFR im feuchten Zustand
Auswertung	f. UI-Kennlinie/EIS/ HFR	e. UI-Kennlinie/HFR

2.2.6.3 Spülung der Kühlkanäle

Die Kühlkanäle der Bipolarplatten werden mit 5 l/min Stickstoff über einen Zeitraum von 5-10 min gespült, um mögliche Schäden durch Eisbildung verbliebener Kühlwasserrestmengen in diesem Bereich zu verhindern. Es handelt sich hierbei nicht um eine Spülung der Zellen.

2.2.6.4 Entfernung von Restwasser

Das nach dem Abschalten verbleibende Restwasser innerhalb des flowfields der Bipolarplatten ist mit Hilfe einer Spül- bzw. *Shutdown* Prozedur hydraulisch auszutragen. Dies ist notwendig, um lokale Schäden an der MEA zu vermeiden, die durch Eislinienbildung in den Kanälen entstehen, was die Untersuchung der Eignung einer MEA verfälschen würde. Diese Prozedur ist so zu definieren, dass ein ausreichend hoher Druckverlust zwischen Ein- und Austritt vorliegt, um Flüssigkeitsansammlungen auszutreiben und Kondensation in den Kanälen zu verhindern. Der dafür notwendige Druckverlust ist empirisch für das vorliegende flowfield zu ermitteln. Für den in AP3 definierten Standardstack ist eine relative Feuchte am Ein- und Austritt von 90-95% anzusetzen⁷. Dadurch ist auch sichergestellt, dass keine Austrocknung der Funktionsschichten stattfindet, was zur Alterung der MEA sowie Beeinträchtigung der späteren Inbetriebnahme beitragen würde. Abgesehen davon könnte eine Spülung der Zellen nicht ausreichend genau definiert und eingestellt werden, so dass Einflüsse aus der Variation des Feuchtegehalts der Gase die Materialeigenschaften der Funktionsschichten überdecken würden.

2.2.6.5 FTW Simulation

In einem Zeitfenster von max. 15 ± 5 min erfolgt der Einbau des isolierten Stacks in die Klimakammer. Bei der Positionierung des Stacks ist darauf zu achten, dass die Stackausrichtung (stehend) genauso gewählt wird, wie es während des Einbaus im Teststand der Fall war. Isolierung und Angriffsseite sind je nach Wahl der Wärmestrombeaufschlagung auszuführen. Danach erfolgt die Temperaturbelastung. Der beaufschlagte Temperaturzyklus dauert 20,15 h. Die Lufttemperatur wird beginnend bei 20°C in 6,25 h auf -42,5°C runtergefahren (Abbildung

⁷ Nachfolgeprojekt

32). Nach einer Haltezeit von 4 h wird der Zyklus ebenfalls mit einer Heizrate von 10 K/h auf 22,5°C hochgefahren, wo er 4 h verbleibt bis er erneut startet. Es werden pro Intervall 5 Zyklen⁸ gefahren. Die Abweichung der Temperatur darf nicht mehr als $\pm 1,0 \text{ K}$ ⁹ betragen.

Nach Beendigung der FTW Belastung und Erreichen einer Stacktemperatur von +20°C ist die seitliche Isolierung der Stacks zu entfernen. Es erfolgt die erneute Inbetriebnahme nach Abschnitt 2.2.6.2.

⁸ Die genaue Anzahl an Zyklen sollte im Nachfolgeprojekt verifiziert werden. Aktuell werden 5 Zyklen vorgeschlagen.

⁹ Abweichungen der Minimaltemperatur von mehr als 1 K können zu geringeren oder stärkeren Schäden führen. Gerade im Temperaturbereich um -20°C sind Einflüsse aus Abweichungen der Minimaltemperatur bekannt, da in diesem Temperaturbereich das Gefrieren des makroskopischen Wassers stattfindet.

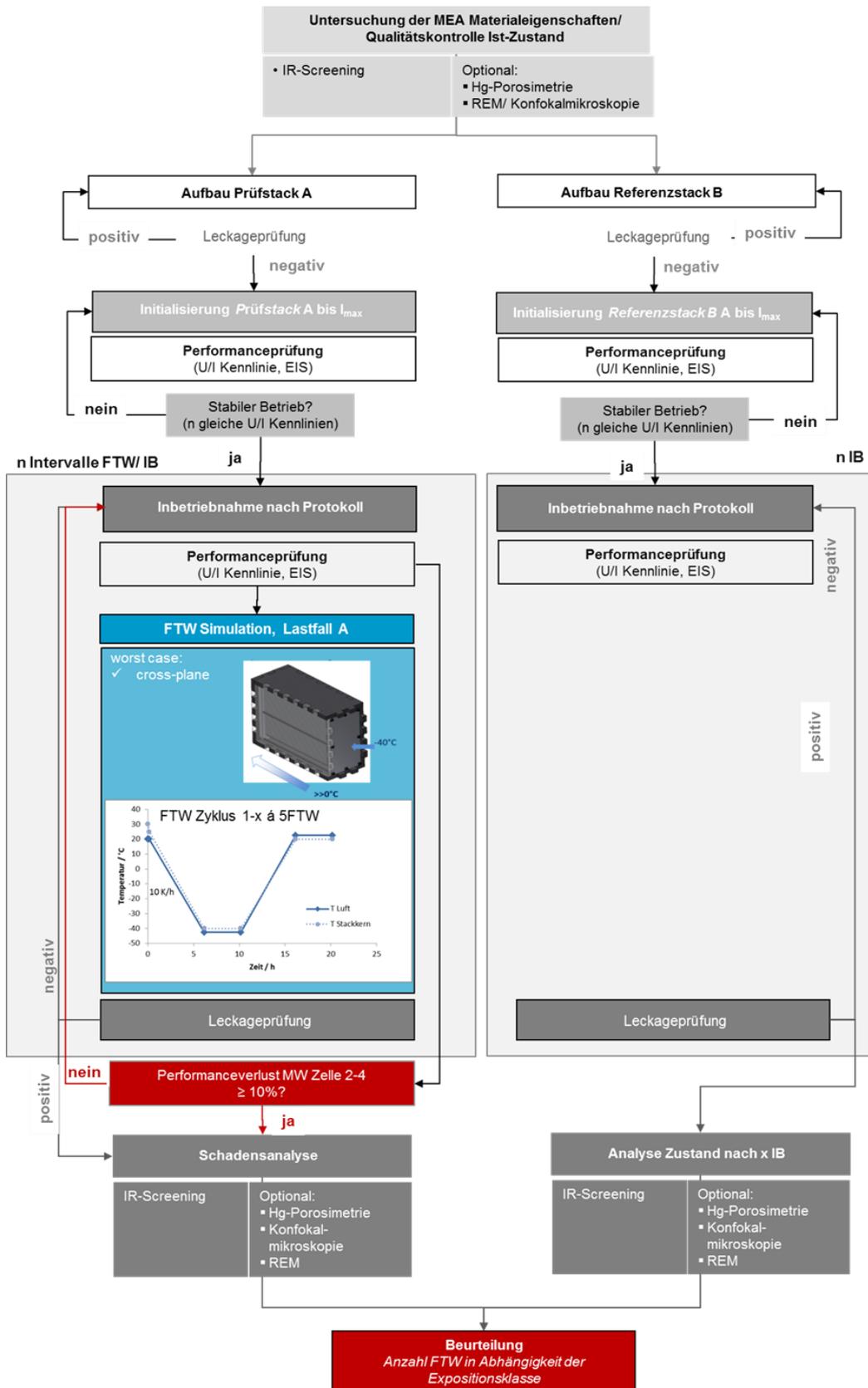


Abbildung 33: Ablaufschema Vorgehensweise Prüfung.

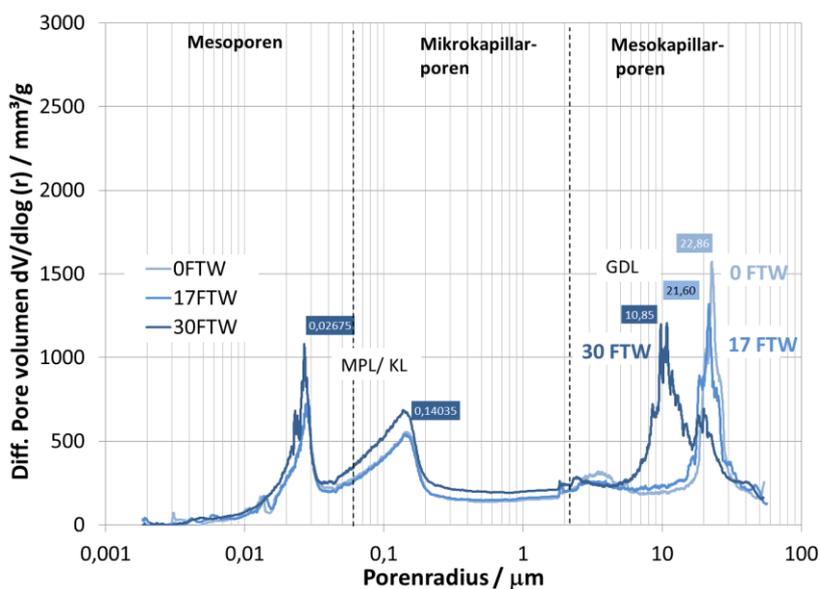
2.2.7 AP 7: Festlegung von Beurteilungskriterien und Schadensanalyse

Die MEAs des Typs A-D wurden im Rahmen des Projektes in den in AP3 definierten Standardstack eingebaut und unterschiedlich belastet, um die Einflüsse aus der Variation der Randbedingungen zu untersuchen (s. AP5). Im Anschluss an die Belastung wurden die MEAs ausgebaut, gewogen und einer Schadensanalyse unterzogen. Dabei kamen die Messverfahren zum Einsatz, die sich für eine Beurteilung und Interpretation des Schädigungstyps bzw. Schadensausmaß anboten.

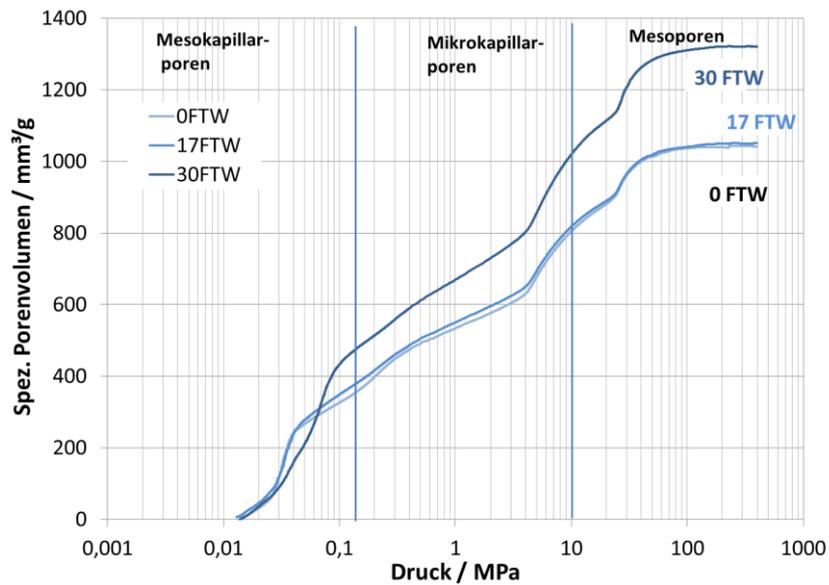
2.2.7.1 Bestimmung der frostinduzierten Schädigung – Schadensanalyse und Messverfahren

(1) Quecksilberdruckporosimetrie

Die Untersuchungen an verschiedenen belasteten MEA Materialien wurden hinsichtlich Anzahl an FTW, Belastungsrichtung, Zellenposition sowie Anoden- bzw. Kathodenseite variiert und den Daten des Ausgangszustandes gegenübergestellt. Darüber ließ sich in Abhängigkeit des MEA Typs eine Veränderung des Mesokapillarporenbereichs feststellen. Diese könnte durch die stattgefundenene Eislinnenbildung innerhalb der GDL durch Aufweitung der Poren hervorgerufen worden sein oder aber durch eine Veränderung des PTFE Gehalts bedingt gewesen sein. Auch Brüche der Kohlenstofffasern, wie sie auch in Abbildung 39 zu sehen sind, können zu Veränderungen der Porenverteilung führen. Denkbar ist auch, dass sich eine Verschiebung zu größeren Poren (Radius > 60 µm), eingestellt hat.



a)



b)

Abbildung 34: Hg-Druck Ergebnisse der MEA Typ A (GDE) nach 0, 17 und 30 FTW. A) Differentielle Porenverteilung und b) Spezifisches Porenvolumen.

Die Darstellung des spezifischen Porenvolumens, wie sie aus Abbildung 34b hervorgeht, zeigt eine Erhöhung des Porenraums nach 30 FTW, was auf eine Porenaufweitung schließen lässt. Derartige Verschiebungen des Porenmaximums sind auch mit einer Veränderung des Gefrierpunktes des im Innern vorhandenen Porenwassers verbunden, was sich mit den Beobachtungen in AP5 anhand der Temperaturmessungen decken würde (Abbildung 26). Zur besseren Zuordnung und Lokalisierung der Schädigung, wurden Messungen an einzelnen Schichten der MEA nach FTW Belastung durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 35 des Typ A zeigen zum einen, dass verstärkt eine Beeinflussung des Porengefüges auf der Kathodenseite und zwar im unteren Drittel der MEA stattfindet, da es dort vermehrt zu Wasseransammlungen kommt. Ebenso lässt sich anhand der Daten ableiten, dass wie erwartet zwischen den einzelnen Zellen Unterschiede hinsichtlich Umfang und Ort der Eisbildung vorliegen (Abbildung 36), wie die Lage des Porenmaximums ausdrückt. Eine Beeinflussung durch den Anpressdruck zwischen Kanal und Stegbereich ist ebenfalls denkbar. Versuche an Proben, die nur aus den jeweiligen Bereichen des *flowfields* entnommen wurden, zeigten leider keine Variation des Porenmaximums sondern nur eine Verringerung des Porenvolumens. Letzteres war im Stegbereich deutlich reduziert. Messungen an Referenzstacks, die nur betrieben aber nicht befrosten wurden, konnten für die geprüfte Anzahl an Inbetriebnahmen keine Beeinflussung dieser auf die Porenverteilung belegen.

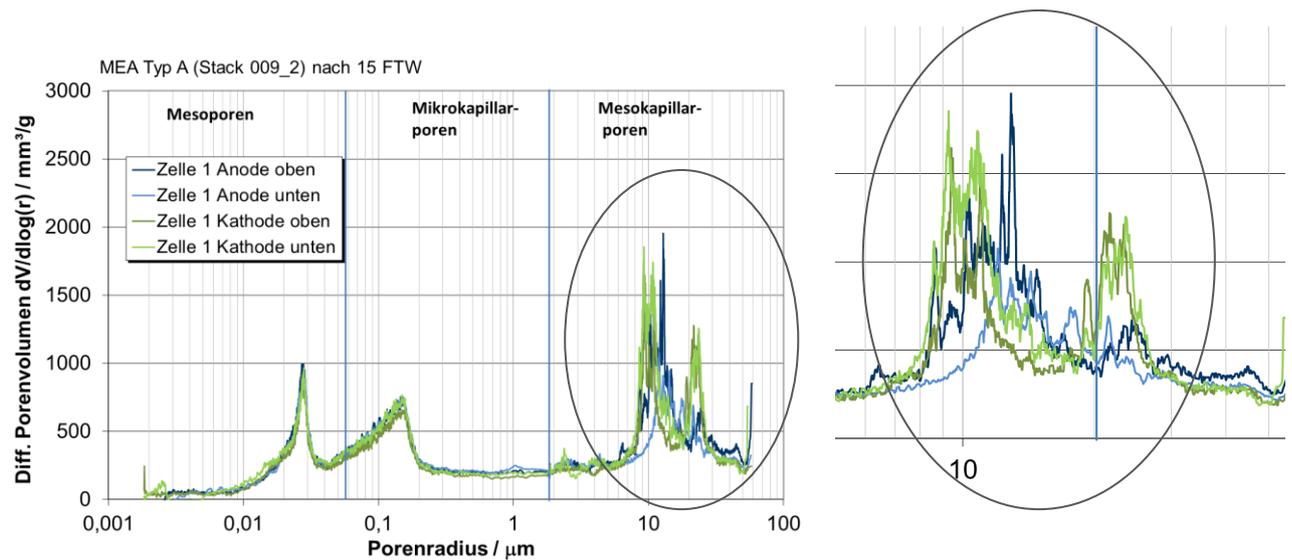


Abbildung 35: Hg-Druck Messungen der einzelnen Funktionsschichten an einer MEA des Typs A (Zelle 1) nach 15 FTW. Es wurden Proben aus dem oberen und unteren Drittel genommen. Ein 2. ausgeprägter Peak zeigt sich nach Belastung bei $\sim 9 \mu\text{m}$ innerhalb der Kathoden GDL/MPL.

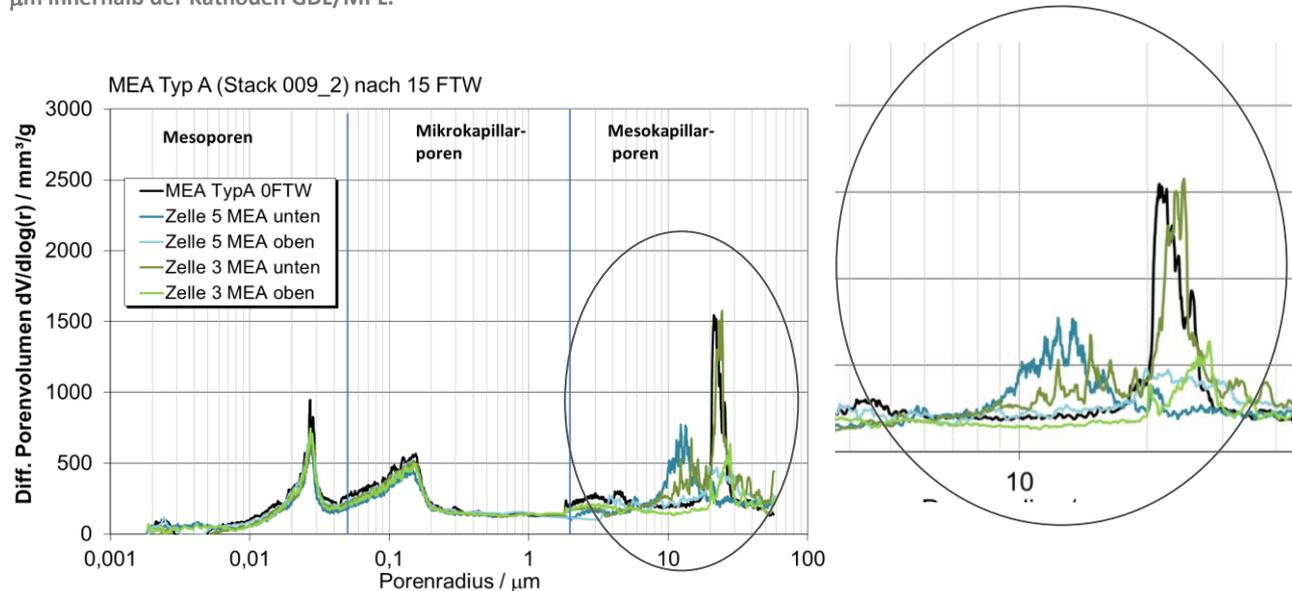


Abbildung 36: Hg-Druck Messungen von MEAs des Typs A aus verschiedenen Zellen (Zelle 3, Zelle 5) nach 15 FTW. Es wurden Proben aus dem oberen und unteren Drittel genommen. Bei Zelle 5 ist im unteren Drittel eine Verschiebung des Porenmaximums eingetreten.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen des MEA Typs A (GDE System) zeigten andere MEA Aufbauten eine wesentlich geringere Beeinflussung des Porengefüges durch die Frostbelastung. Das in Abbildung 37 dargestellte CCM System weist auch nach 75 FTW nur eine geringfügige Veränderung des Porenvolumens auf. Die Porenmaxima liegen beim gleichen Porenradius wie vor der Belastung. Die Reduzierung des Porenvolumens kann aus Ansammlungen von PTFE innerhalb der Poren der GDL resultieren. Die Ergebnisse decken sich mit den Daten der UI-Kennlinie sowie mikroskopischen Aufnahmen.

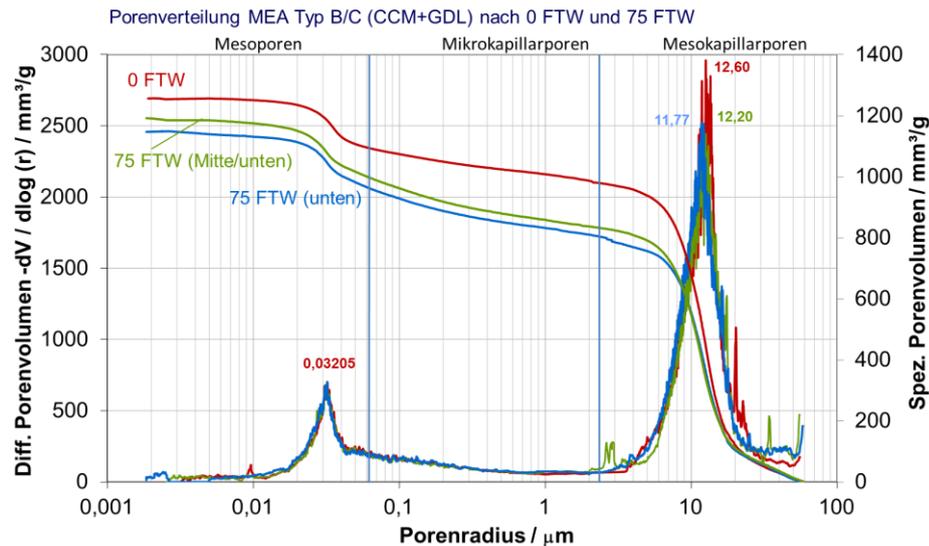


Abbildung 37: Hg-Druck Messungen von MEAs des Typs B/C aus der gleichen Zelle (Zelle 3) nach 0 und 75 FTW. Es wurden Proben aus dem mittleren und unteren Drittel entnommen.

Die Ergebnisse lassen sich für die Interpretation eines Schadens sehr gut heranziehen und können in Korrelation mit anderen Daten z.B. aus der UI-Kennlinie Hinweise auf eine Schädigung der GDL liefern. Mittels dieser Messmethodik ist es somit möglich, Veränderungen des Porengefüges aber auch des Verbundes je nach Funktionsschicht und Entnahmeort der Probe aufzuzeigen. Grundsätzlich tragen die Daten zu einem besseren Verständnis des Schadensmechanismus bei. Für eine Bestimmung des Schädigungsgrades oder des Vorliegens einer signifikanten Schädigung kann dieses Verfahren nicht herangezogen werden. Insofern wird es in die zu entwerfende Prüfvorschrift lediglich als Option aufgenommen. Das Verfahren ist standardisiert und in der ISO 15901-1 sowie DIN 66133 für poröse Materialien genormt.

(2) *Heliumpyknometrie*

Nicht geeignet

(3) *Differential Scanning Calorimetrie (DSC)*

Nicht geeignet

(4) *Konfokalmikroskopie (Nanofocus)*

Die Messungen mittels Konfokalmikroskopie gliederten sich in die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der MEA Komponenten nach FTW Belastung sowie der Abbildung von Eislinsen innerhalb der Schichten. Letzteres sollte lediglich dem besseren Verständnis des Schadenprozesses dienen. Die Proben wurden bei -40°C aus dem Klimaschrank ausgebaut und direkt unter dem Mikroskop vermessen. Dabei erwies sich selbstverständlich die kurze Zeitspanne als problematisch, da keine temperierte Umgebung vorlag. Die Schichten konnten im gefrorenen Zustand trotz Delaminationserscheinungen und einem Wellen der Schichten nicht voneinander getrennt werden. Dennoch konnte eine Eisbildung zumindest innerhalb der

GDL sehr gut abgebildet werden (Abbildung 38). Eine Eisbildung ließ sich wie erwartet bevorzugt innerhalb der Kanäle, vermehrt am Rand der Stege erkennen. Es konnten nach dem Schmelzen zurückbleibende Hohlräume beobachtet werden. Diese bilden sich durch die vorhandene Struktur der geprüften GDL zu einem späteren Zeitpunkt aber bis zu einem gewissen Grad wieder zurück.

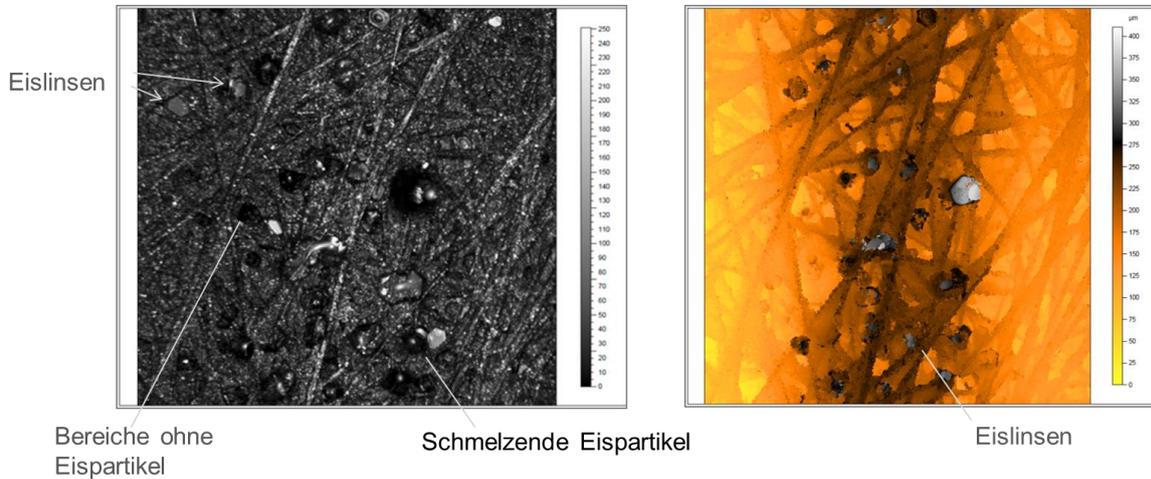


Abbildung 38: Eislinsenbildung innerhalb der GDL wenige Minuten nach Entnahme einer MEA Typ A aus einem bei -40°C eingefrorenen Stacks. Aufnahmen mittels Konfokalmikroskopie mit 100 facher Vergrößerung.

Untersuchungen der Oberfläche nach Belastung infolge reiner Inbetriebnahme oder Frost zeigten z.B. beim MEA Typ A (GDE) deutlich Einflüsse dieser auf die Gefügestruktur. Grundsätzlich ließen sich im Gegensatz zum Ausgangszustand die ursprünglich verpressten MEAs gut voneinander lösen. Insofern war es im belasteten Zustand möglich auch die Oberflächen der anderen Funktionsschichten zu analysieren.

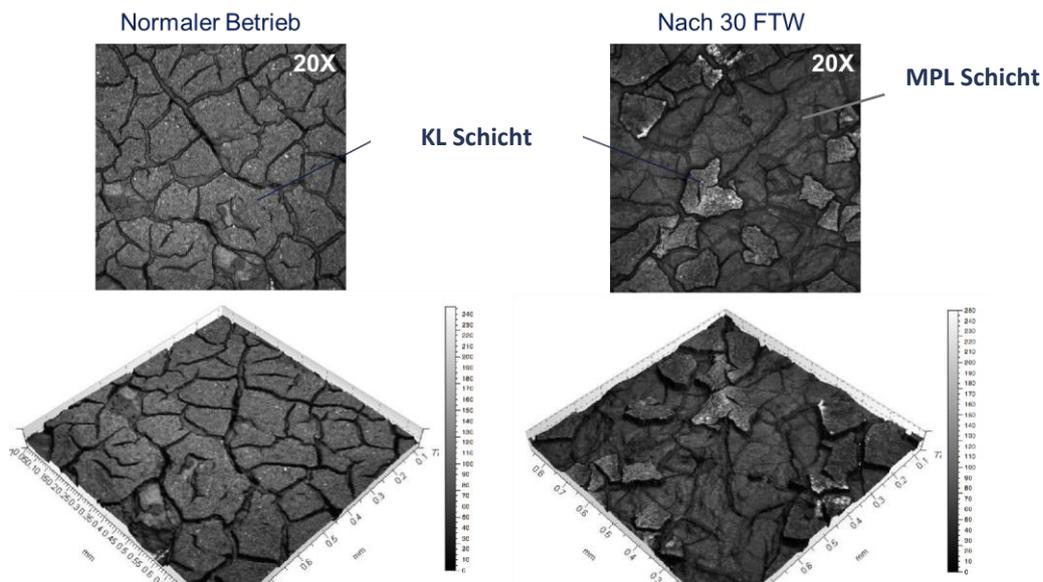


Abbildung 39: Aufnahme der MPL des MEA Typs A nach 6 Inbetriebnahmen (links) und Intervallen aus Inbetriebnahme und 30 FTWs. Deutliche Ablösungen im Bereich der Stege sind bei der frostbelasteten MPL zu erkennen.

Es konnte mittels dieser Messmethodik festgestellt werden, dass bei den getesteten GDE Systemen (MEA Typ A) eine Ablösung der Katalysatorschicht durch die Frostbelastung stattgefunden hat. Diese tritt vor allem im Bereich der Stege auf und ist je nach Lage innerhalb des Stacks unterschiedlich stark ausgeprägt. Zusammen mit REM oder EDX Messungen konnte bestätigt werden, dass sich die Katalysatorschicht in diesem Bereich von der MPL löst und an der Membran anhaftet (s. Abbildung 41). Als Ursache kann angenommen werden, dass sich infolge der stattfindenden Wassertransporte eine mechanische Belastung des Materials einstellt. Gemäß dem zugrunde gelegten Schadensmodell werden während des FTW Zyklus Bereiche kleinerer Porenradien entwässert, während es z.B. innerhalb der GDL zu einem Anwachsen von Eislinsen kommt. Dieser Vorgang bewirkt, dass ein Schwinden und Quellen der Materialien eintritt.

Als ein weiterer Schädigungstyp können die aus Abbildung 40 hervorgehenden Kohlenstofffaserbrüche betrachtet werden, die ebenfalls mit Hilfe der Konfokalmikroskopie abgebildet werden können. Hier ist allerdings zu beachten, dass auch das Verpressen im Bereich der Stege zu Faserbrüchen innerhalb der GDL führt, allerdings in geringerem Umfang. Quantitativ können derzeit keine Aussagen getroffen werden. Hier wäre das Auszählen der Faserbrüche im Kanalbereich eine mögliche Lösung um Aussagen zum Schadensausmaß und Auftretungsort vermehrter Brüche treffen zu können. Dies ist allerdings sehr zeitintensiv und wurde aus Zeitgründen im Rahmen des Projektes verworfen.

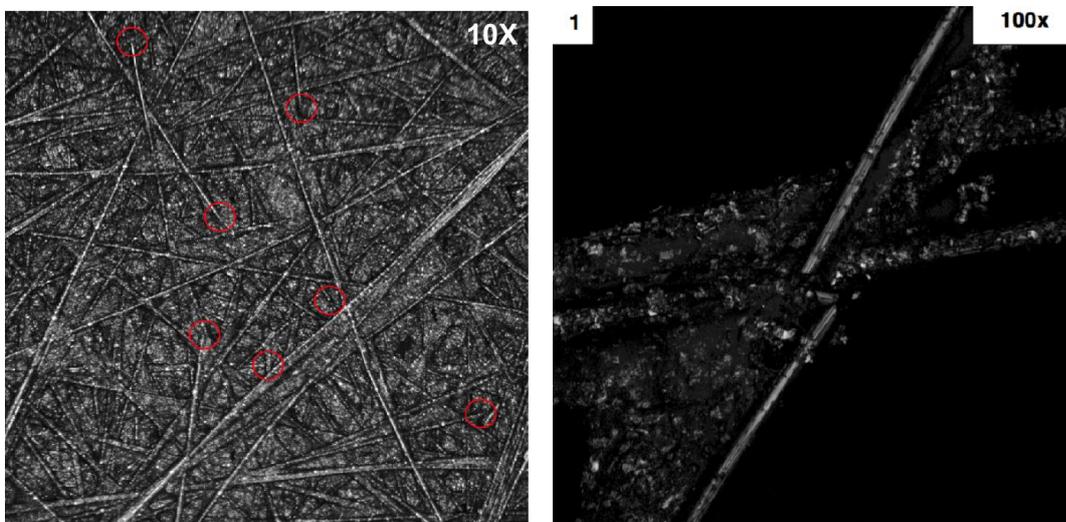


Abbildung 40: Aufnahme der GDL des MEA Typs A nach 6 Inbetriebnahmen und 30 FTW im Bereich der Kanäle. 10 fache Vergrößerung (links) und 100 fache Vergrößerung einer Kohlenstofffaser (rechts).

(5) Rasterelektronenmikroskopie und EDX Analyse

Es wurden nach erfolgter Belastung REM Aufnahmen an den Prüf- sowie Referenzstacks durchgeführt. Je nach MEA Typ konnten verschiedene Schädigungsformen beobachtet werden. Für den MEA Typ A mit GDE System sind in Abbildung 41 die verschiedenen Schädigungsformen je nach Auftrittsort zusammengefasst. Die Aufnahmen nach 11 FTW und 5 Inbetriebnahmen zeigen im Vergleich zum Ausgangszustand bevorzugt eine Schädigung im unteren Drittel des

Stacks, was mit den Temperaturmessungen und Fotoaufnahmen zur Ansammlung von Restwasser korreliert. Durch die dort vermehrt stattfindende Eislinsenbildung ist es zu makroskopischen Rissen und Brüchen vor allem im Bereich der Übergangszone Kanal/ Steg gekommen. Gerade in diesen Zonen tritt eine vermehrte Akkumulation von Wasser auf, da dort kein Zutritt von Sauerstoff stattfindet und längere Diffusionswege vorliegen, so dass Flüssigwasser schlechter ausgetrieben werden kann oder mit dem Luftstrom mitgerissen wird [11.]. Dies hängt selbstverständlich von der Struktur der GDL und den Materialeigenschaften dieser ab, ebenso wie die Anwesenheit einer MPL Schicht. Letztere führt aufgrund ihrer Hydrophobizität bevorzugt zu einer Ansammlung von Wassertropfen auf der Oberfläche der GDL.

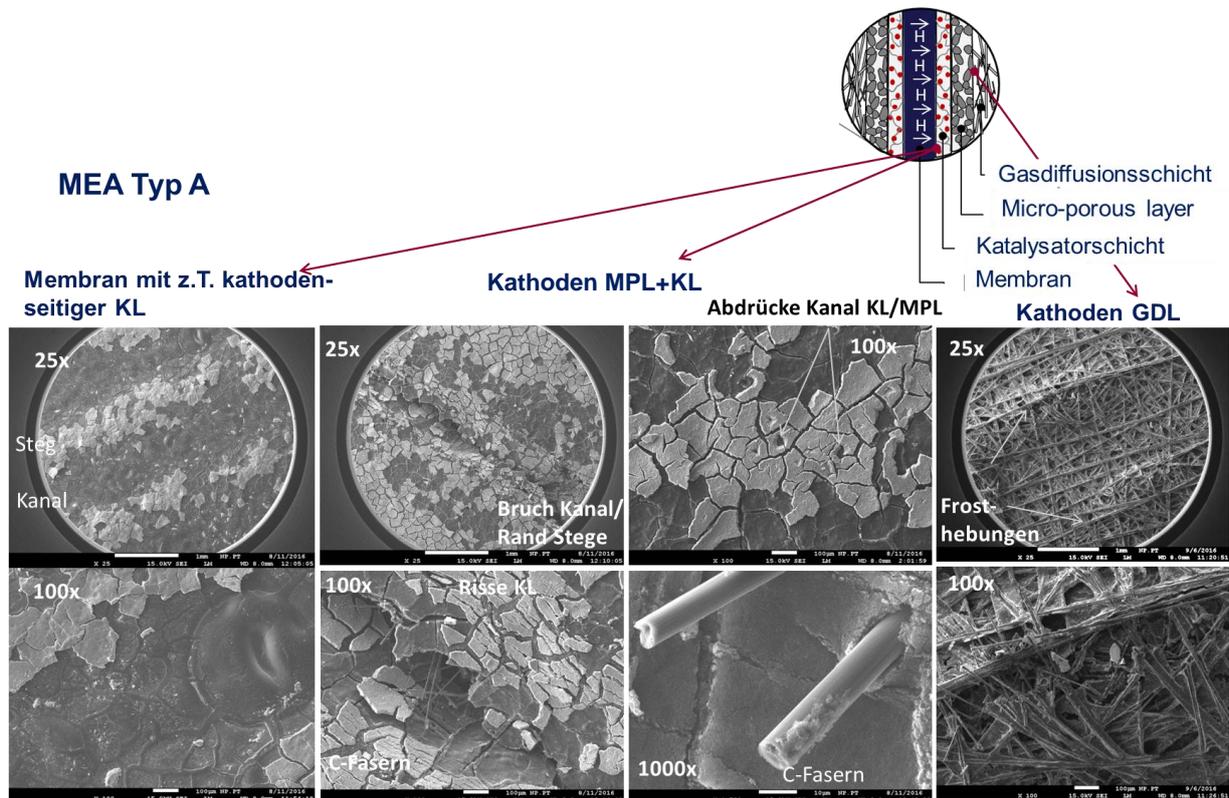


Abbildung 41: Übersicht Schädigungsformen innerhalb der verschiedenen Funktionsschichten des MEA Typs A (GDE) nach 11 FTW und 5 Inbetriebnahmen im unteren Drittel des Stacks (Kathodenseite).

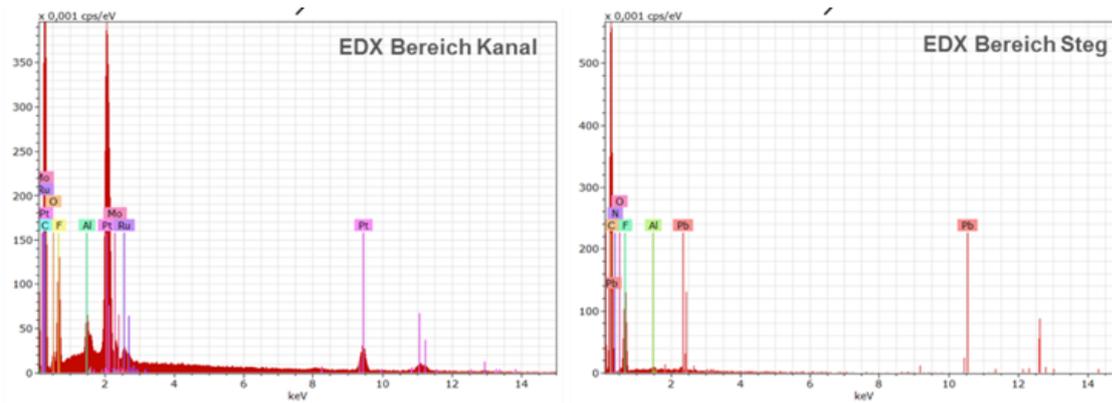


Abbildung 42: EDX Analyse der KL/ MPL im Bereich Kanal (links) und Steg (rechts)

Neben der bereits erwähnten Ablösung der Katalysatorschicht von der MPL sind in den Zonen, in denen es zu Brüchen am Übergang Steg/ Kanal gekommen ist, feine Rissstrukturen innerhalb der verbliebenen Katalysatorparzellen zu sehen. Kohlenstoffnadeln der GDL durchbohren die darunter liegende MPL bis in den Bereich der Membran, was zu einer zusätzlichen Schädigung der Membran führen kann (Abbildung 43). Die Fasern sind zum Teil in einigen µm Entfernung von der Bruchstelle noch detektierbar.

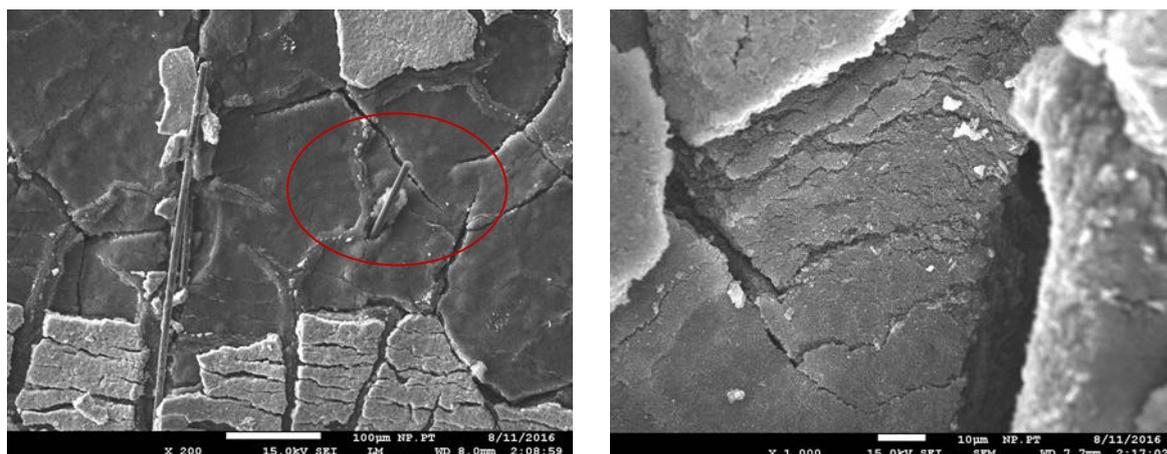


Abbildung 43: REM Aufnahmen bei 200 facher (links) und 1.000 facher Vergrößerung (rechts) der KL/ MPL im Bereich der Kanäle mit einzelnen sichtbaren GDL Kohlenstoffnadeln (unteres Drittel, Kathodenseite, MEA Typ A).

Vermeehrt können Abdrücke von Eislinsen auf der KL Schicht sowie auf der Membran im Bereich der Kanäle beobachtet werden, was belegt, dass das Porenwasser auch an den Übergangszonen zwischen den Funktionsschichten bis -40°C gefriert. Dies hängt unter anderem vom verwendeten MEA Design ab. Auch können sich sogenannte Frosthebungen im Kanalbereich durch Eisbildung innerhalb der Funktionsschichten MPL/KL durch REM Aufnahmen der GDL ableiten lassen. In diesem Abschnitt konnten dann vermehrt Faserbrüche festgestellt werden.

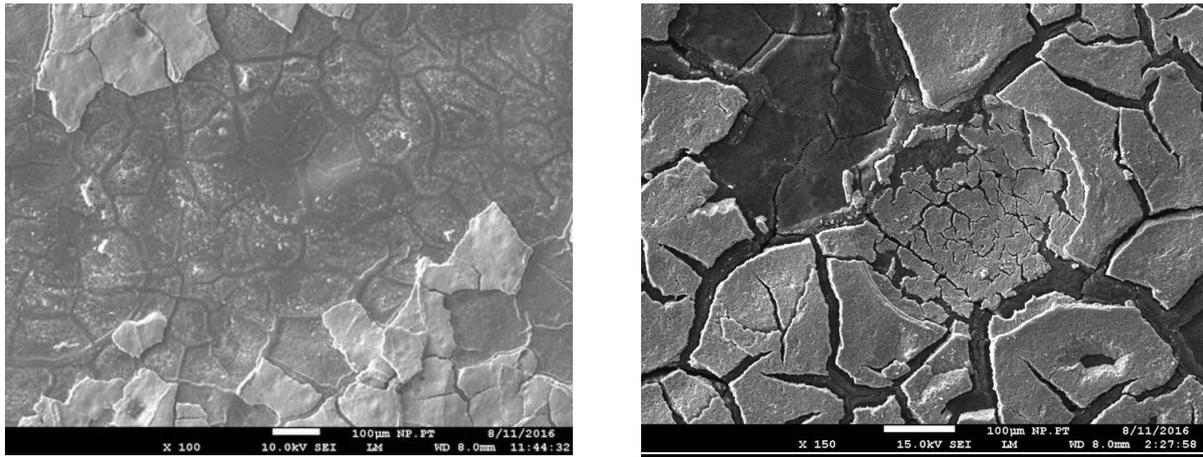


Abbildung 44: REM Aufnahmen bei 100 facher Vergrößerung der Membran (links) und der Katalysator-schicht/ MPL (rechts) im Bereich der Kanäle (unteres Drittel, Kathodenseite, MEA Typ A). Unterschiedliche Größen der ursprünglich vorhandenen Eislinnen.

Geringere Schadensausmaße aber ähnliche Schadensformen konnten auch bei der Untersuchung von MEAs des Typs B/C beobachtet werden, bei dem ein CCM System zum Einsatz kam (Abbildung 45). Es fanden sich Materialablösungen z.B. im Stegbereich auf der kathodenseitigen MPL sowie Risse und Abdrücke innerhalb des Materials in den restlichen Segmenten des *flowfields*. Delaminationen der einzelnen Layer zeigten ebenfalls, dass ein Schwinden und Quellen der Membran stattgefunden hat, allerdings in geringerem Maße. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der Gefüge- und Porenstruktur weniger Wassertransporte stattfinden und eine Schädigung später und weniger ausgeprägt auftritt, was auch die Ergebnisse der Leistungsermittlung belegen.

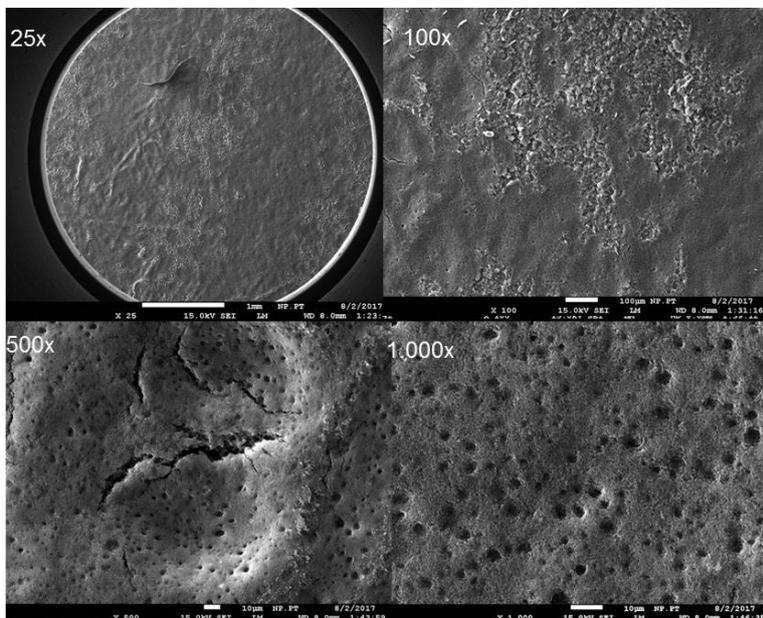


Abbildung 45: REM Aufnahmen bei unterschiedlicher Vergrößerung der kathodenseitigen MPL der Zelle 3 des MEA Typs B/C nach 75 FTW und 15 Inbetriebnahmen. Ablösungen des Materials im Bereich der Stege sowie Abdrücke und Rissbildungen im Kanalbereich.

Das Ausmaß der Schädigung hängt dabei von der Anzahl der Zyklen sowie der jeweiligen Zellenposition ab. Grundsätzlich bestätigt sich auch hier, dass sich vermehrt Restwasser im unteren Bereich der Zellen ansammelt, was zunehmend in diesem Bereich zu Defekten innerhalb der Materialien führt.

Auf der Anodenseite konnten bei der Untersuchung des MEA Typs A (GDE) im unteren Drittel auch Bereiche ohne Ablösung von Katalysatormaterial von der MPL, aber mit Brüchen an der Stegkante beobachtet werden. Dies spricht für eine Schädigung durch Eislinnenbildung an der Übergangszone Steg/ Kanal, die an der Oberfläche der GDL bzw. BPP stattfindet und nicht für Wassertransporte und einem Anwachsen von Eispartikeln innerhalb der Schichten.

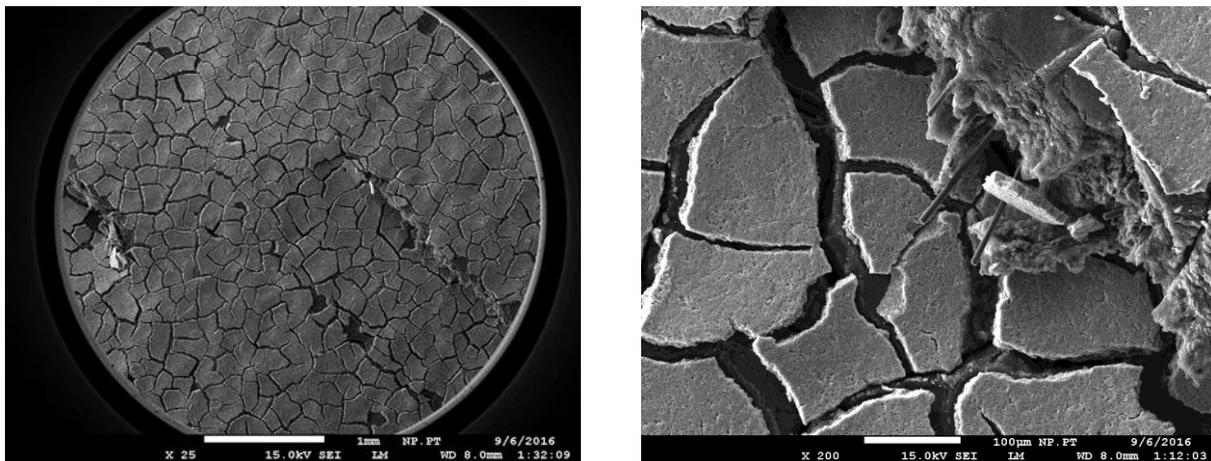
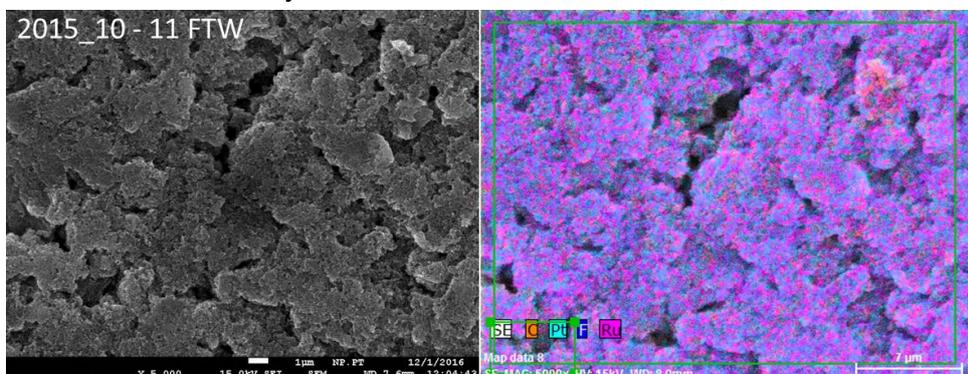


Abbildung 46: REM Aufnahmen bei 25 facher (links) und 200 facher Vergrößerung (rechts) der anodenseitigen MPL im unteren Drittel des Stacks (MEA Typ A).

Die Verteilung der Katalysatorpartikel auf der Oberfläche wurde ebenfalls mittels EDX Flächenscans durchgeführt und den Ergebnissen des Ausgangszustandes gegenübergestellt. Eine leichte Abnahme des Platin- und Rutheniumanteils innerhalb der Katalysatorschicht konnte nach 11 FTW und 5 Inbetriebnahmen im Vergleich zur unbelasteten Probe (Abbildung 47b) beobachtet werden. Allerdings sind zur weiteren Absicherung und genaueren Beurteilung mehrere Scans an unterschiedlichen Stellen der MEAs durchzuführen. Aus Zeitgründen wurde im Rahmen dieses Projektes darauf verzichtet.



a)

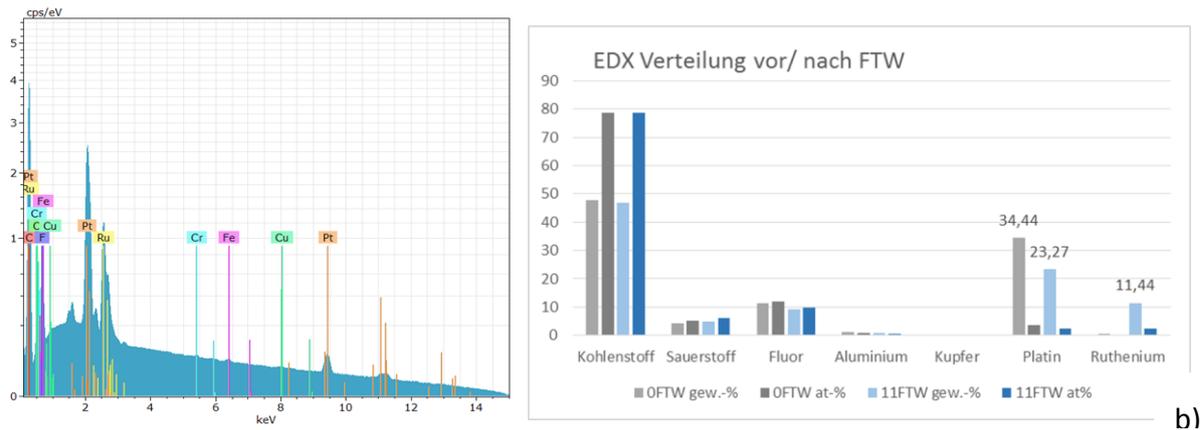


Abbildung 47: REM Aufnahme intakte Katalysatorschicht im Bereich des Kanals der MEA Typ A nach 11 FTW und 5 Inbetriebnahmen. EDX Spektrum und prozentuale Verteilung der Elemente.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie lässt sich eine Schädigung infolge Frostbelastung besser verstehen und zukünftig modellmäßig abbilden. Somit ist zusammen mit den Daten des Ausgangszustandes eine Dokumentation der Gefügeveränderungen möglich. Allerdings stellt diese Messmethodik kein Hilfsmittel für eine schnelle und einfache Überprüfung des Schädigungsgrades oder der Lokalisierung eines Defektes dar. Dementsprechend kann diese in eine Prüfvorschrift nur als ergänzendes Verfahren aufgenommen werden.

(7) Wasserstoffpermeation/ Infrarot Screening

Nach dem Ausbau der MEAs aus dem belasteten und betriebenen Stack erfolgte die Untersuchung der einzelnen MEAs auf hotspots mit dem in AP3 erläuterten Versuchsaufbau.

Eine Randverstärkung trägt zwar grundsätzlich zur Erhöhung der Steifigkeit von Membranen bei, verhindert aber bei einer Frost-Tau-Belastung nicht das Wellen des Materials. Dies erschwerte den Einbau der MEAs in die Messzelle und beeinträchtigte in einigen Fällen die Dichtigkeit (s. AP3). Insofern kam es in Abhängigkeit des MEA Designs immer wieder zu Messartefakten oder Detektion von Wasserstoffdurchtritten infolge undichter Stellen. Diese konnten aber größtenteils zugeordnet werden. Ein häufiges Schadensmuster bei den GDE-Systemen (Typ A) ist in der Abbildung 48 dargestellt. Hier ist eine deutlich geschädigte MEA nach 30 FTW abgebildet. Der Wasserstoffübertritt auf die gegenüberliegende Seite ist anhand der Hotspots sehr gut zu erkennen. Die Löcher befinden sich überwiegend in der unteren Hälfte der Membran. Da es gravitationsbedingt zu den meisten Wasseransammlungen im unteren Teil des Stacks kommt (s. AP5), ist auch zu erwarten, dass hier die meisten Membranschäden zu finden sind, welche höchstwahrscheinlich vorwiegend durch Kohlenstofffasern hervorgerufen werden, die durch Brüche an der Übergangsstelle Steg/Kanal aus der GDL herausragen. Am Beispiel der Zellen 2 und 5 desselben Stacks ist in Abbildung 48 der unterschiedliche Schädigungsgrad verdeutlicht. Wie auch die Leistungsermittlung zeigt, erfährt die Zelle 1 dabei die größte Schädigung. Dies wird allerdings von der Angriffsrichtung beeinflusst.

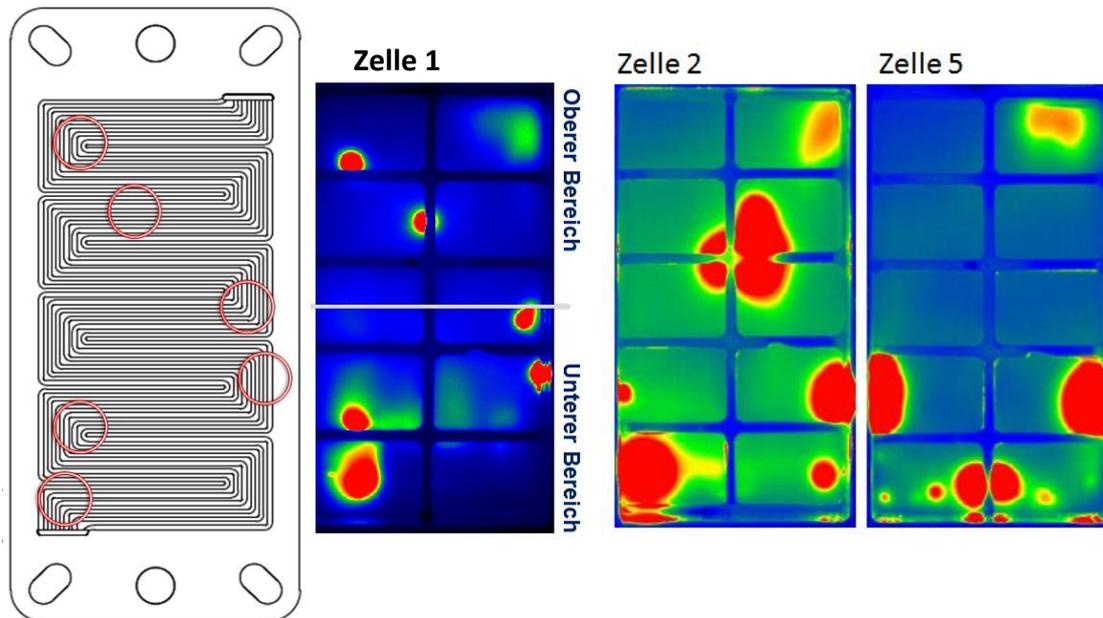


Abbildung 48: IR-Screening; Stack 2015011, Zelle 1,2 und 5 nach 30 FTW. Undichtigkeiten im unteren Randbereich.

Green-1

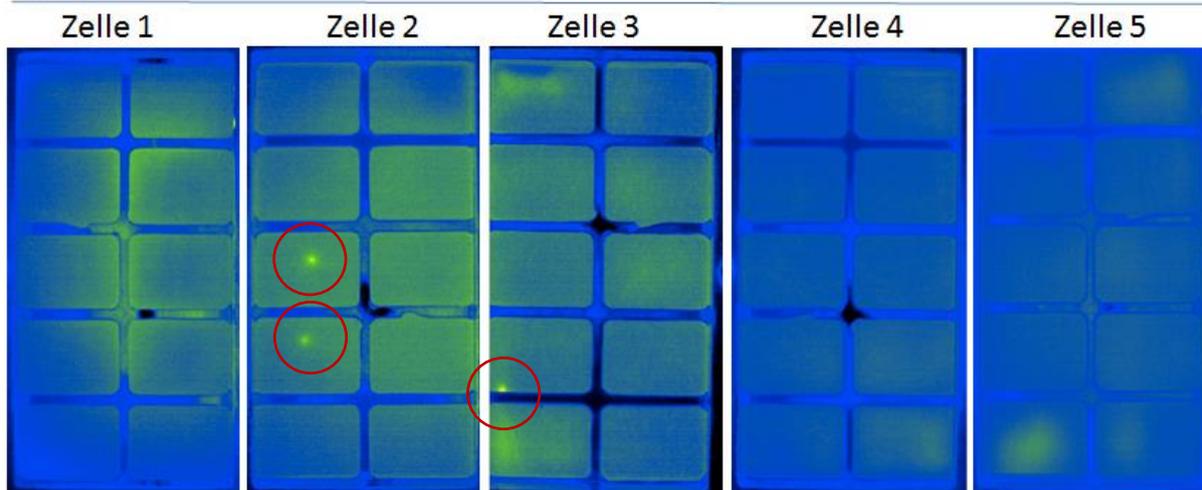


Abbildung 49: IR-Screening eines mit MEA Typ B/C nach 65FTW, Zelle 1-5 (anodenseitig); nach 65 FTW. Defekte innerhalb der aktiven Fläche der Zellen 2 und 3.

In den Abbildung 49 und Abbildung 50 sind IR-Screenings von weiteren Stacks, die mit neueren MEAs des Typs B/C bestückt wurden, zu sehen. Alle mit diesen MEAs aufgebauten Stacks zeigten eine verbesserte Dauerhaftigkeit unter Frostexposition. Sowohl am Beispiel des Green-1 Stacks mit 65 FTW, wie auch des Green-3 Stacks mit 30 FTW sind lediglich kleinere Schäden innerhalb der Membran zu erkennen. Der Grad der Schädigung (Größe der Hotspots) ist im Vergleich zum MEA Typ A deutlich geringer. Da es bei dieser MEA Variante mit CCM System zu weniger Eisbildungen und Wassertransporten gekommen ist, konnte kein so starkes Wellen des Materials beobachtet werden, wie es bei dem vorherigen Typ der Fall war. Insofern traten hier nahezu keine Undichtigkeitsprobleme während der Messungen auf. Über die Anzahl und Verteilung der Membrandefekte sowohl innerhalb der MEA-Oberfläche wie auch hinsichtlich

der Zellenanordnung (Randzellen etc.) konnte keine eindeutige Regelmäßigkeit beobachtet werden, allerdings ist die Anzahl an Defekten äußerst gering. Insofern kann das Auftreten der Membrandefekte nicht als Ursache für die Leitungseinbrüche betrachtet werden.

Green-3

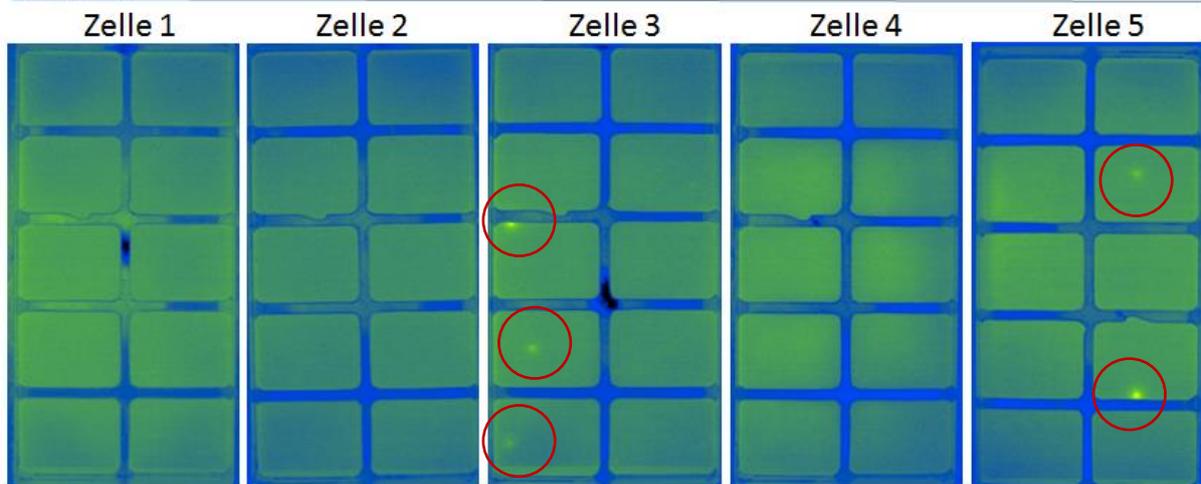


Abbildung 50: IR-Screening eines weiteren Stacks mit MEA Typ B/C nach 30 FTW, Zelle 1-5 (anodenseitig). Defekte innerhalb der aktiven Fläche der Zellen 3 und 5.

(8) Leistungsermittlung (UI Kennlinie)

Die Leistungsermittlung erfolgte wie eingangs erläutert in unterschiedlichen Stadien des Untersuchungszyklus, wobei neben der Variation der MEA Aufbauten die Randbedingungen der Frostsimulation, Anzahl an Zyklen je Intervall sowie die Ausrichtung der Temperaturbeaufschlagung verändert wurden. Abbildung 51 enthält die Polarisationskurven eines Stacks mit MEAs des Typs A während des 1. bis 5. FTW. Bemerkenswert ist der Leistungsabfall nach nur einem FTW bei dem hier untersuchten MEA Design. Aufgetragen ist außerdem der Spannungsabfall der einzelnen Zellen in den Lastpunkten 20A und 30A. Man erkennt, dass die Zelle 1 durchweg stärker geschädigt wird. Grundsätzlich liegen Unterschiede bezüglich des Spannungsabfalls zwischen den einzelnen Zellen vor, da die Zellen durch die Befrostung unterschiedlich stark geschädigt werden. Die Abweichungen der Performance zwischen den einzelnen Zellen nehmen mit steigendem Schädigungsgrad bzw. Anzahl an FTW zu.

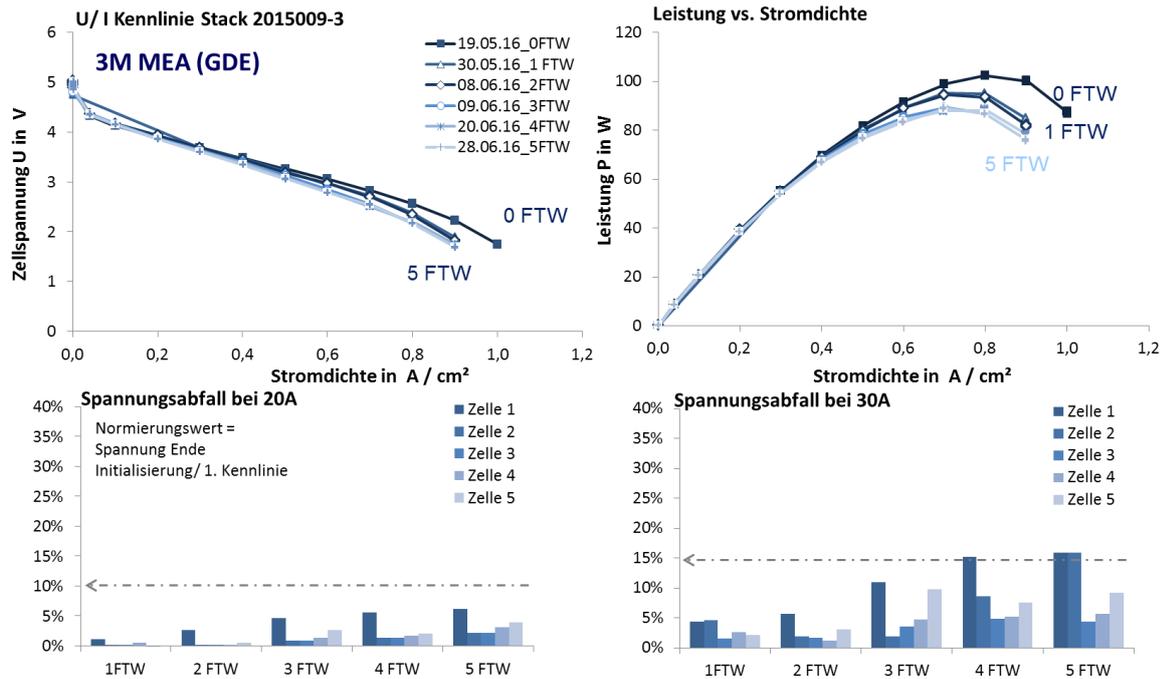


Abbildung 51: UI Kennlinie des MEA Typs A nach 0 bis 5 FTW mit jeweils einer Inbetriebnahme nach jedem FTW und *in-plane* Ausrichtung.

Die Ausrichtung des Temperaturgradienten hat wie erwartet ebenfalls einen gravierenden Einfluss auf den Schädigungsmechanismus und den Grad der Degradation. Eine Anordnung der Beanspruchungsfläche in *cross-plane* Richtung führt je nach MEA Design zu einer stärkeren Schädigung als es beim *in-plane* Angriff der Fall ist, wie der Vergleich in Abbildung 52 zeigt. Hier liegt mehr gefrierbares Wasser innerhalb der der Angriffsseite zugewandten Zelle vor, innerhalb der es zu vermehrter Eislinsenbildung kommt. Die maximale Stromdichte liegt bei *cross-plane* Ausrichtung nach nur 3 FTW nur noch bei 0,7 A/cm². Beim *in-plane* Angriff fallen nach 5 FTW trotz zwischenzeitlicher Inbetriebnahme die Differenz der maximalen Stromdichte zum Ausgangszustand sowie der Leistungsverlust wesentlich geringer aus.

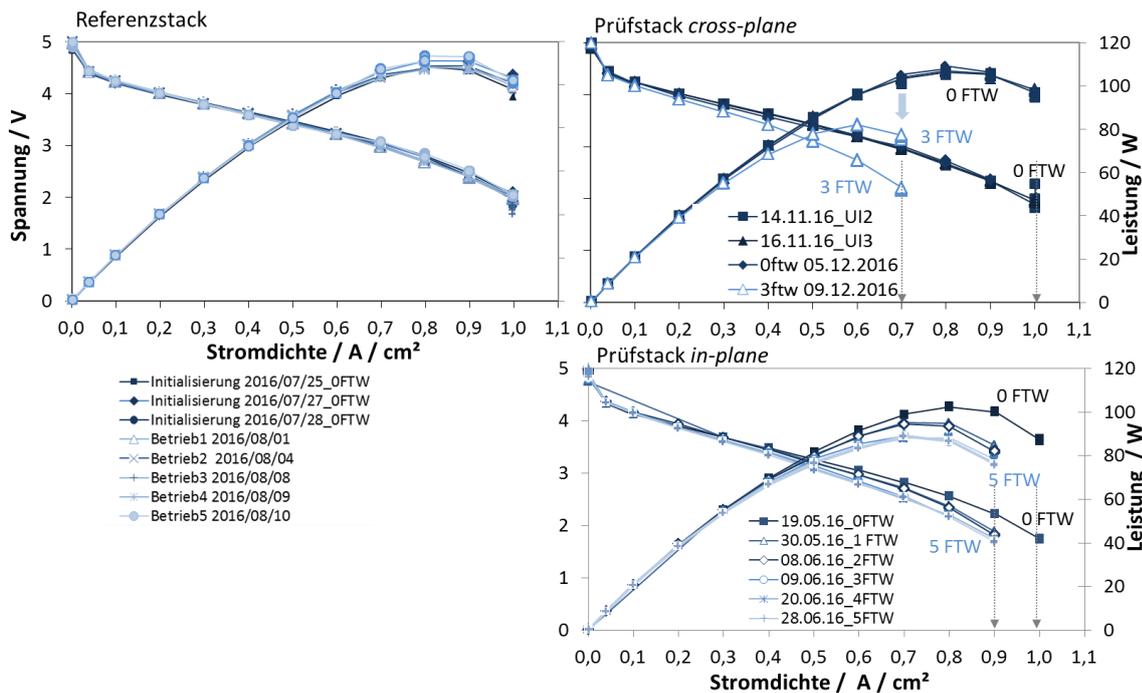


Abbildung 52: UI Kennlinie der Stacks mit MEAs des Typs A. Referenzstack im Vergleich zu den Prüfstacks mit *cross-plane* (0-3 FTW, keine zwischenzeitliche Inbetriebnahme) und *in-plane* Ausrichtung (0 bis 5 FTW, jeweils eine Inbetriebnahme nach jedem FTW).

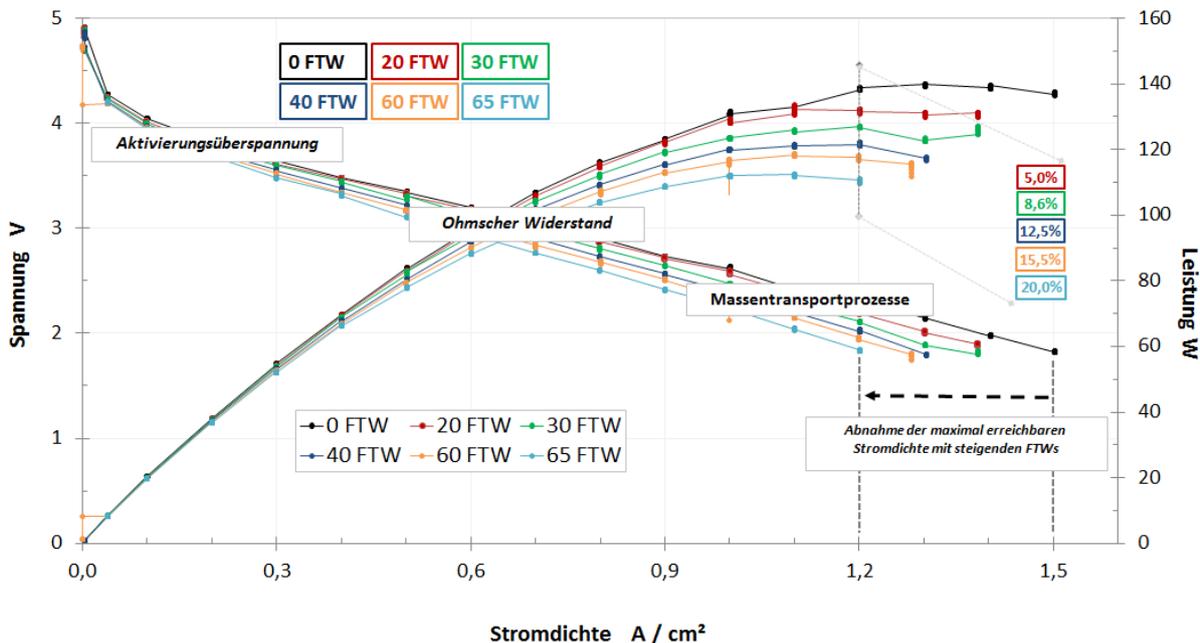


Abbildung 53: UI Kennlinie des MEA Typs B/C zu Beginn sowie nach 20, 30, 40, 60 und 65 FTW mit zwischenzeitlichen Inbetriebnahmen. Intervalle á 5 FTW Zyklen, ohne Spülung der Zellen nach Ende Betrieb.

Bei Variation des MEA Designs zeigt sich ein anderes Verhalten innerhalb der Darstellung der Polarisationskurven. Stacks mit MEAs des Typs B/C weisen nicht nur eine höhere Leistung auf, sondern können bis 65 FTW immer noch betrieben werden. Die Ausführung des MEA Aufbaus als CCM System erweist sich grundsätzlich als deutlich dauerhafter als das GDE System.

Dennoch können auch hier signifikante Verluste beobachtet werden. Nach 20 FTW liegt ein Abfall der Leistung im Lastpunkt 65A von 5% vor.

In Abbildung 54 sind die UI-Kennlinien der Stacks mit MEA Typ A und B/C gemeinsam aufgetragen. Es ist deutlich sichtbar wie unterschiedlich das Leistungsverhalten der beiden Stacks ist. Der MEA Typ A, der eine deutlich schwächere Performance aufweist, scheint sehr anfällig in Bezug auf die FTW-Belastung zu sein. Die Auftragung des Katalysators auf die mikroporöse Schicht (MPL), welche dieses Mehrschichtsystem kennzeichnet, unterstützt die Degradation der MPL im Laufe der zyklischen Frost-Taubelastung. Durch Wasserumverteilungen und gleichzeitige partielle Austrocknungen entsprechender MEA-Bereiche löste sich teilweise die Katalysatorschicht von der mikroporösen Schicht insbesondere in den Stegbereichen der BPP ab (s. REM-Auswertung) und trug somit zur deutlichen Leistungsminderung bei. Offensichtlich führt eine verminderte Haftung der MPLs zur Erhöhung des Kontaktwiderstandes innerhalb des Gasdiffusionssubstrates. Folglich lässt sich ebenso vermuten, dass die Austrocknung der MPL und hiermit verbundene Rissbildung über der gesamten Schichtoberfläche zur Ablösung von Materialpartikel dieser Schicht inklusive des Katalysators führen. Ein solcher Degradationsprozess würde zum einen zu einer Reduzierung der aktiven Fläche (Risse, Katalysatorverlust) und zum anderen zur Änderung des Strömungsverhaltens sowohl entlang wie auch innerhalb des Materialsubstrates führen.

Obwohl die aktuellere Generation der MEA-Technologie (Typ B/C, CCM) eine deutlich höhere Dauerhaftigkeit gegenüber FTW Belastung zeigt, lässt sich auch bei diesen MEAs ein allmählicher Leistungsverlust mit steigenden FTWs verzeichnen. Dennoch ist die Anzahl an FTWs bis es zu einer signifikanten Degradation kommt, deutlich höher.

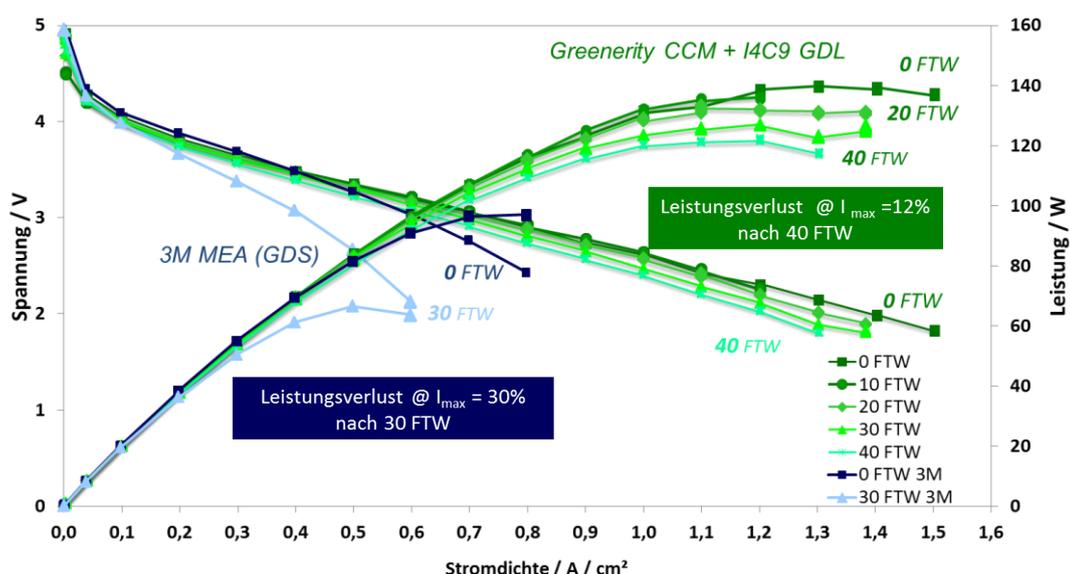


Abbildung 54: Vergleich zweier Stacks mit MEA-Typ A und B/C in Bezug auf das Leistungsverhalten nach unterschiedlicher Anzahl an FTW und Inbetriebnahmen ohne Spülung der Zellen.

(9) Impedanzmessungen

Impedanzmessungen wurden ebenfalls zu verschiedenen Zeitpunkten während der Intervallbelastung aus FTW Simulation und Inbetriebnahmen durchgeführt. Bei den Ergebnissen variiert ebenfalls neben des MEA Designs, die Anzahl an FTW pro Intervall, die Temperaturbeaufschlagung sowie die Gesamtzyklenzahl.

Da die Größen der Bögen bei den jeweiligen Lastpunkten entsprechend unterschiedlich ausfallen, wurden die Spektren zur besseren Übersichtlichkeit der Vergleiche bewusst separat betrachtet und ausgewertet. Die Trennung erfolgte am 30A Punkt, wo die Spektren zum einen oberhalb und zum anderen unterhalb dieses Punktes zusammen aufgetragen wurden.

Es wurden die beiden Randzellen – anoden- (Zelle 1)- und kathodenseitig (Zelle 5), wie auch mittlere Zelle (3) betrachten und für die Spektrenvergleiche herangezogen. Abbildung 55 und Abbildung 56 zeigen Nyquist-Plots im Ausgangszustand und nach jeweils 65 FTW in unterschiedlichen Stromdichtebereichen.

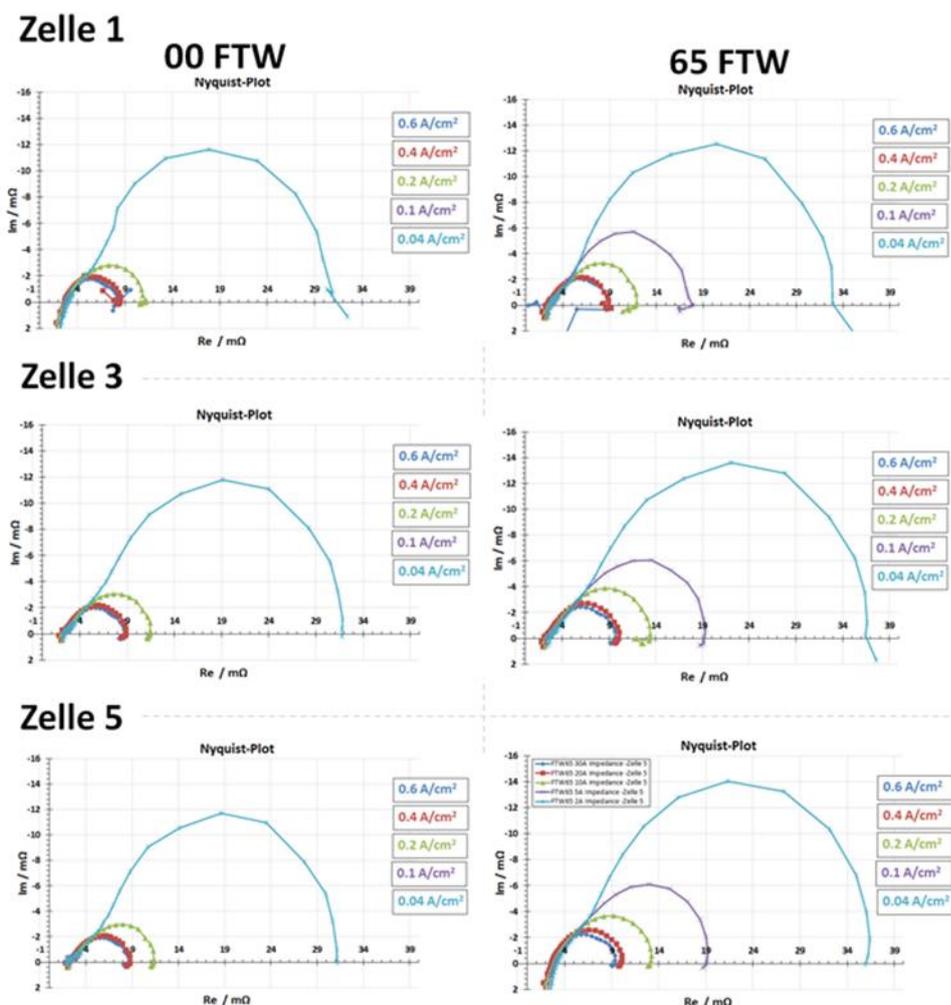


Abbildung 55: Nyquist-Plots der Zellen 1 (anodenseitig) ,3 (mittig) und 5 (anodenseitig) im Ausgangszustand und nach Belastung im Stromdichtenbereich zwischen 0.04 bis 0.6 A/cm². Stacks mit MEA Typ B/C

Im Bereich zwischen 0.04 bis 0.6 A/cm^2 sind geringfügige Unterschiede beim Betrachten der dritten und der fünften Zellen zu erkennen. Insbesondere bei den mittleren und niedrigen Frequenzen sind etwas größere Bögen zu sehen. Diese deuten auf eine negative Auswirkung der zyklischen Frost-Tau-Belastung im Bereich der O_2 -Reduktionsreaktion wie auch der Sauerstoffdiffusion im porösen Gasdiffusionssubstrat (GDS). Viel deutlicher ist dieser Unterschied am Beispiel der Nyquist-Plots bei höheren Stromdichten (0.6 bis 1.3 A/cm^2), welche die entsprechenden Zellen in der Abbildung 56 zusammengefasst sind, zu erkennen.

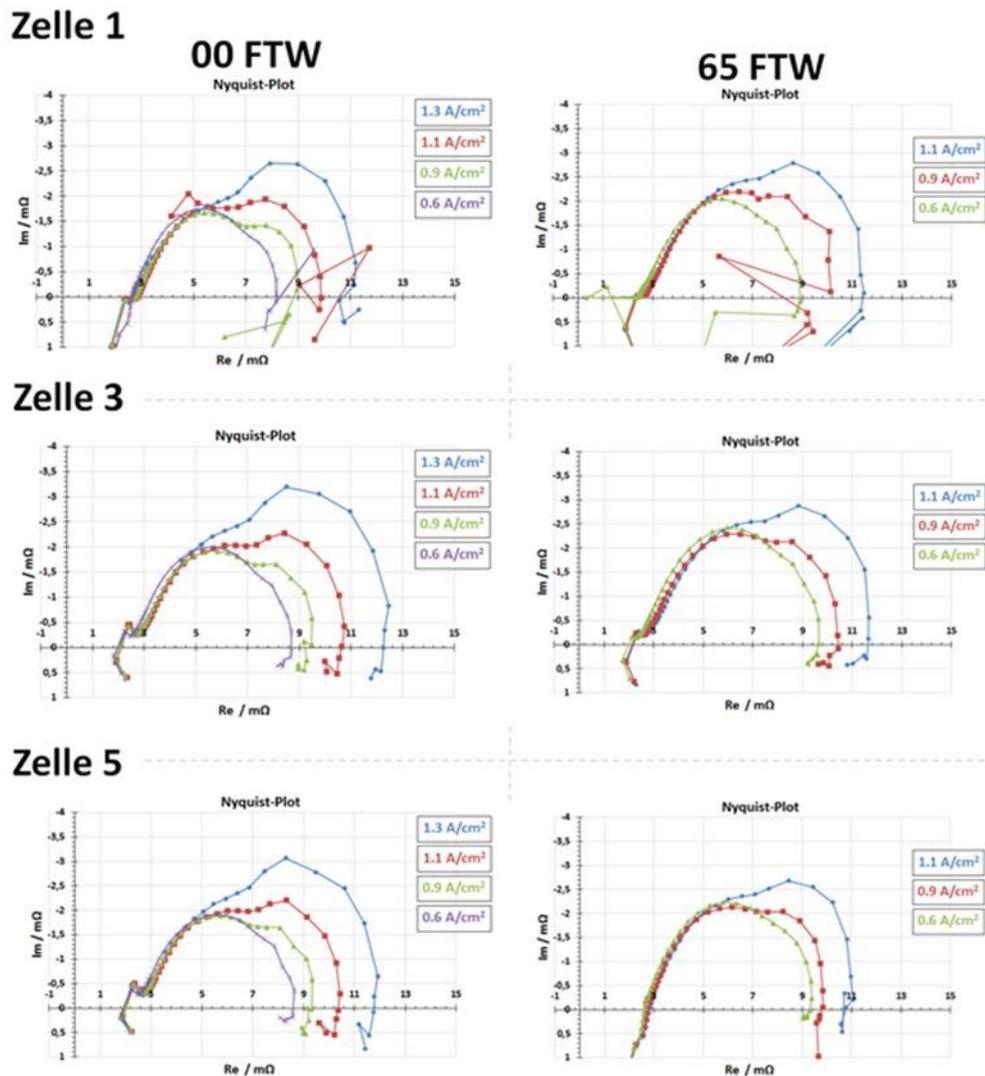


Abbildung 56: Nyquist-Plots der Zellen 1 (anodenseitig), 3 (mittig) und 5 (anodenseitig) im Ausgangszustand nach Belastung im Stromdichtebereich zwischen 0.6 bis 1.3 A/cm^2 . Stacks mit MEA Typ B/C.

Im niederfrequenten Teil des Spektrums ist nun ein ausgeprägter Diffusionsbogen zu sehen. Es lässt sich gut erkennen, dass mit einer steigenden FTW-Belastung die entsprechend zunehmende Diffusionshemmung deutlicher wird. Diese Hemmung kann unter anderem durch eine physikalische Strukturänderung des porösen Gasdiffusionssubstrats hervorgerufen werden. Solche Änderung des GDS-Materials wurde im Rahmen des Projektes mittels optischer

Messmethoden, wie REM und IR-Screening als ein Teil der ex-situ-Analyse registriert. Insbesondere im Bereich der grobporösen Gasverteilerstruktur – der Gasdiffusionsschicht (GDL), wurden zahlreiche, von der ursprünglichen Materialstruktur abweichende, Formänderungen gefunden. Diese Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den aufgezeichneten EIS-Spektren.

In dem vorliegenden Fall wird durch die frostinduzierte Belastung des Stacks aufgrund der Eisbildung innerhalb der grobporösen Strukturen des GDS-Materials eine irreversible Formänderung hervorgerufen, welche mit fortschreitender Untersuchung zu einer O₂-Transporthemmung führt. Hierbei ändern sich ebenso die Strömungsverhältnisse der Medien innerhalb der Gasdiffusionsstrukturen. Dies wiederum kann eine Änderung der Medienversorgung hervorrufen und demnach das Leistungsverhalten der Brennstoffzelle verändern.

Exemplarisch ist in der folgenden Abbildung der Hochfrequenzwiderstand zu Beginn einer jeden Inbetriebnahme und nach Beendigung dieser dargestellt. Es ist der Referenzstack im Vergleich zum befestigten Stack aufgetragen, um den Einfluss der Frostbelastung auf den Feuchtegehalt der Membran aufzuzeigen. Während der Referenzstack einen gleichbleibenden Widerstand vor und nach Betrieb zeigt, variiert dieser bei dem frostbelasteten Stack und weist nach der FTW Simulationen geringfügig höhere Werte auf. Dies deutet auf das Austrocknen der Membran infolge von Wasserumverteilungen während des Gefrierens und Tauens hin, so dass der ursprüngliche Feuchtegehalt der Membran nicht wieder vollständig erreicht wird. Hier sind weitere Messungen sinnvoll, die zur Klärung des Schadensmechanismus beitragen können.

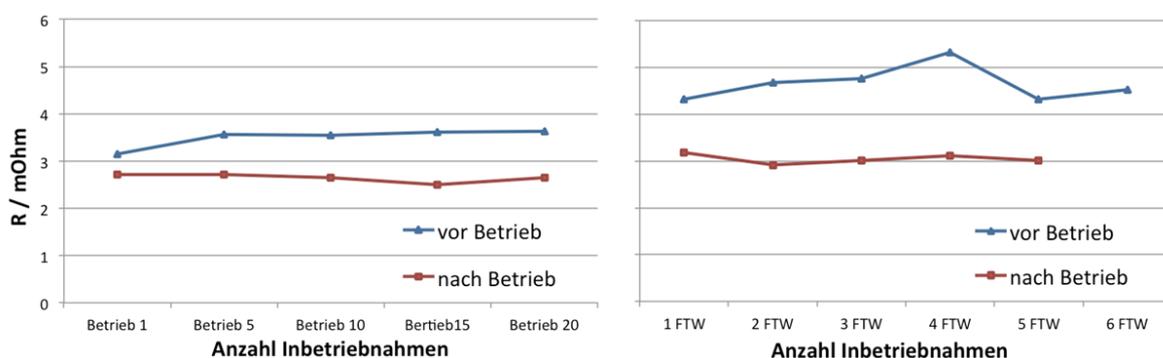


Abbildung 57: Hochfrequenzwiderstand (HFR) des Referenzstacks mit MEA Typ A (links) sowie des gleichzeitig getesteten Prüfstacks (rechts) nach der Befrostung. Messwerte vor und nach Betrieb.

2.2.7.2 Beurteilungskriterien

Zur Beurteilung des Schadensausmaßes und als mögliches Beurteilungskriterium wurde nach eingehender Analyse der gewonnenen Daten der Spannungsabfall herangezogen. Insofern wurde dieser aus den Polarisationskurven in den einzelnen Lastpunkten als Mittelwert der Zellen 2-4¹⁰

¹⁰ Zelle 1 und 5 sind stärkeren Streuungen unterworfen.

prozentual für die Prüf- als auch Referenzstacks dargestellt. Aus der Differenz ergibt sich der Einfluss der Frost-Tau Zyklen.

$$\Delta U_{nFTW} = \frac{U_{nFTW}}{U_{0FTW}} * 100 [\%]$$

bzw. für den Referenzstack: $\Delta U_{nIB} = \frac{U_{nIB}}{U_{0IB}} * 100[\%]$

$$\Delta U_{nFTW} - \Delta U_{nIB} [\%]$$

Die Standardabweichung des Mittelwertes der Zellen 2-4 ist zu bestimmen. Eine maximale Abweichung von 10% ist zulässig. Andernfalls muss die Prüfung wiederholt oder bei Prüfung mehrerer Stacks der Mittelwert aus diesen herangezogen werden.

Alternativ wurde eine Normierung der Spannung in Form eines sogenannten Degradationsfaktors DF eingeführt, der ebenfalls den Abfall der Spannung in den einzelnen Lastpunkten wiedergibt (s. auch [12.]).

$$DF(FTW) = \frac{U_{Bezug(j)} \pm U_{Zelle\ x(j)}}{U_0 - U_{Bezug(j)}} [-]$$

bzw. für den Referenzstack: $DF(IB) = \frac{U_{Bezug(j)} \pm U_{Zelle\ x(j)}}{U_0 - U_{Bezug(j)}} [-]$

$$DF(FTW) - DF(IB) [-]$$

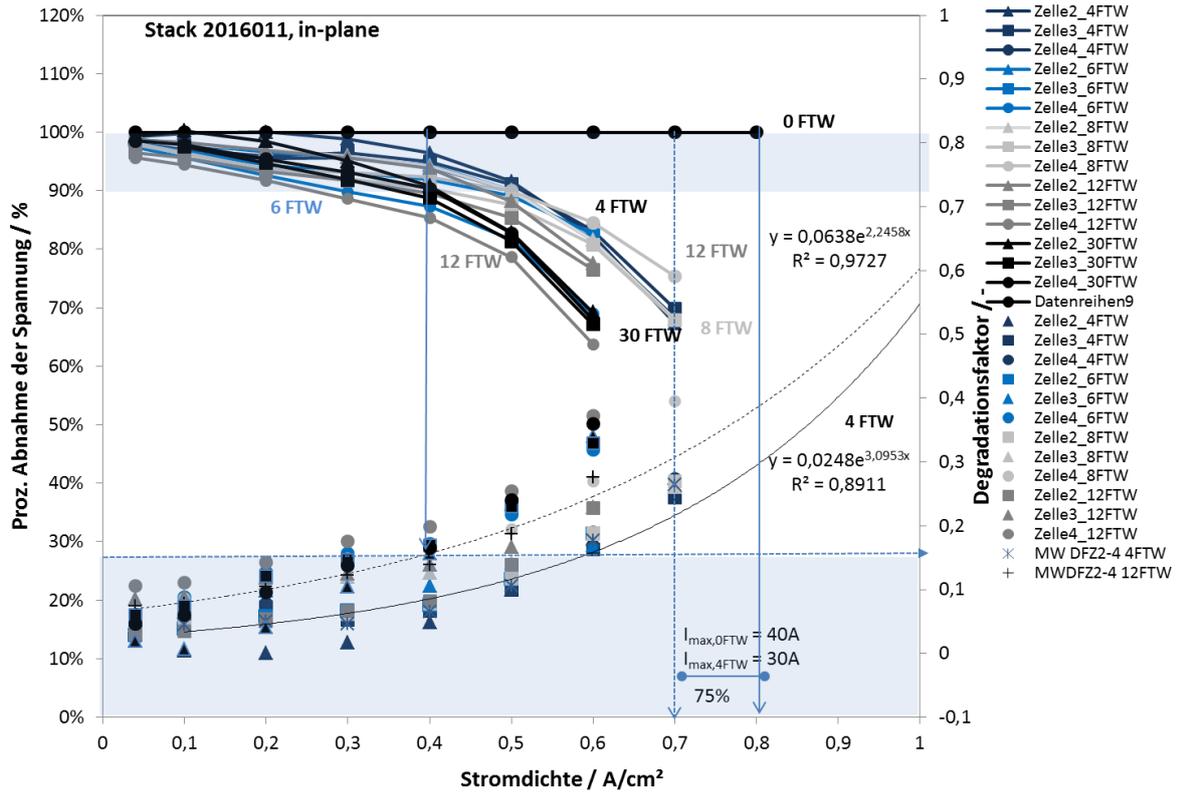
Mit: $U_{Bezug(j)}$ = Spannung der nicht gealterten Zelle bei Stromdichte j

U_0 = Ruhepotenzial 1,229V

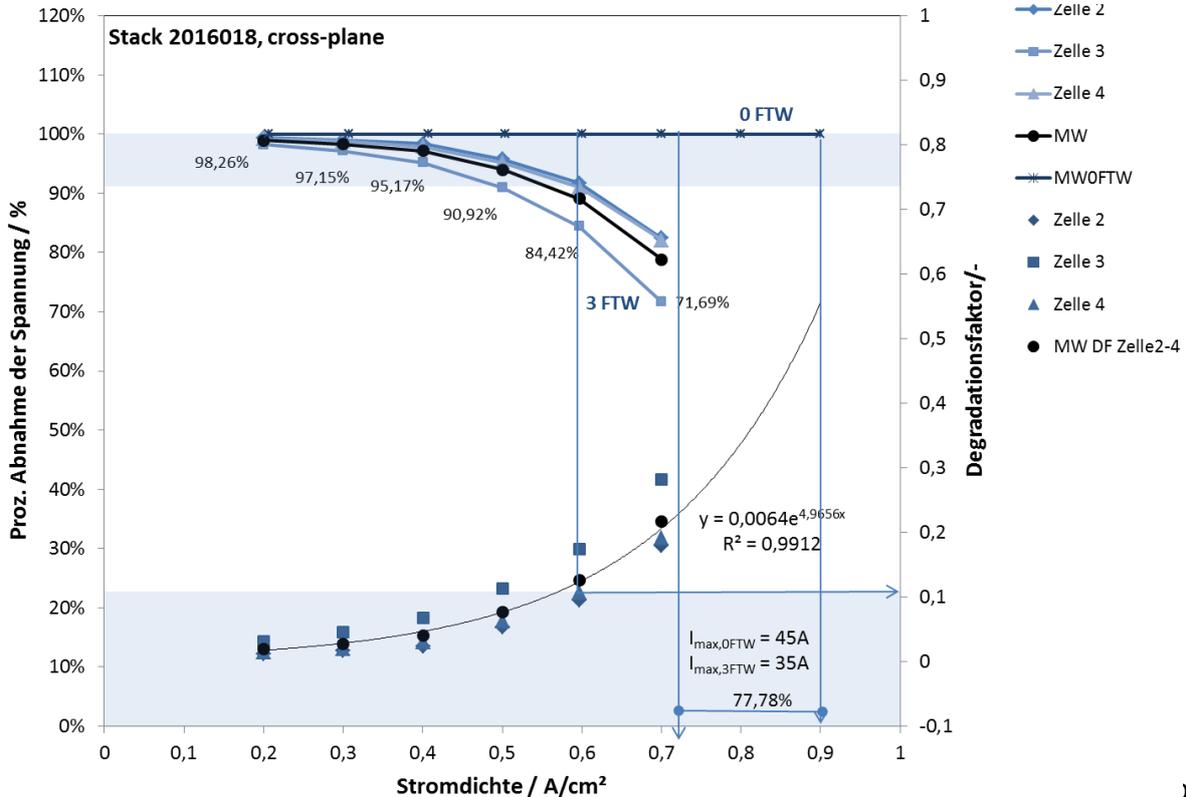
$U_{Zelle\ x}$ = Spannung zum Zeitpunkt t

j = Stromdichte zum Zeitpunkt t

Beispielhaft sind der Spannungsabfall sowie der Degradationsfaktor für vier Stacks mit *in-plane* und *cross-plane* Ausrichtung nachfolgend dargestellt. Es wurde versucht eine Beurteilung der Stack Performance in Abhängigkeit des verwendeten MEA Designs abzuleiten.



a)



b)

Abbildung 58: Prozentuale Abnahme der Spannung sowie Normierung der Spannung (Degradationsfaktor) der Zellen 2-4 des Standardstacks mit MEA Typ A (GDE) nach a) 4,6,8,12,30 FTW mit *in-plane* Ausrichtung sowie nach b) 3 FTW mit *cross-plane* Ausrichtung. Unterschiedliche Intervallbelastung und ohne Spülung der Zellen. X-Achsenkalibrierung bis 1,0 A/cm².

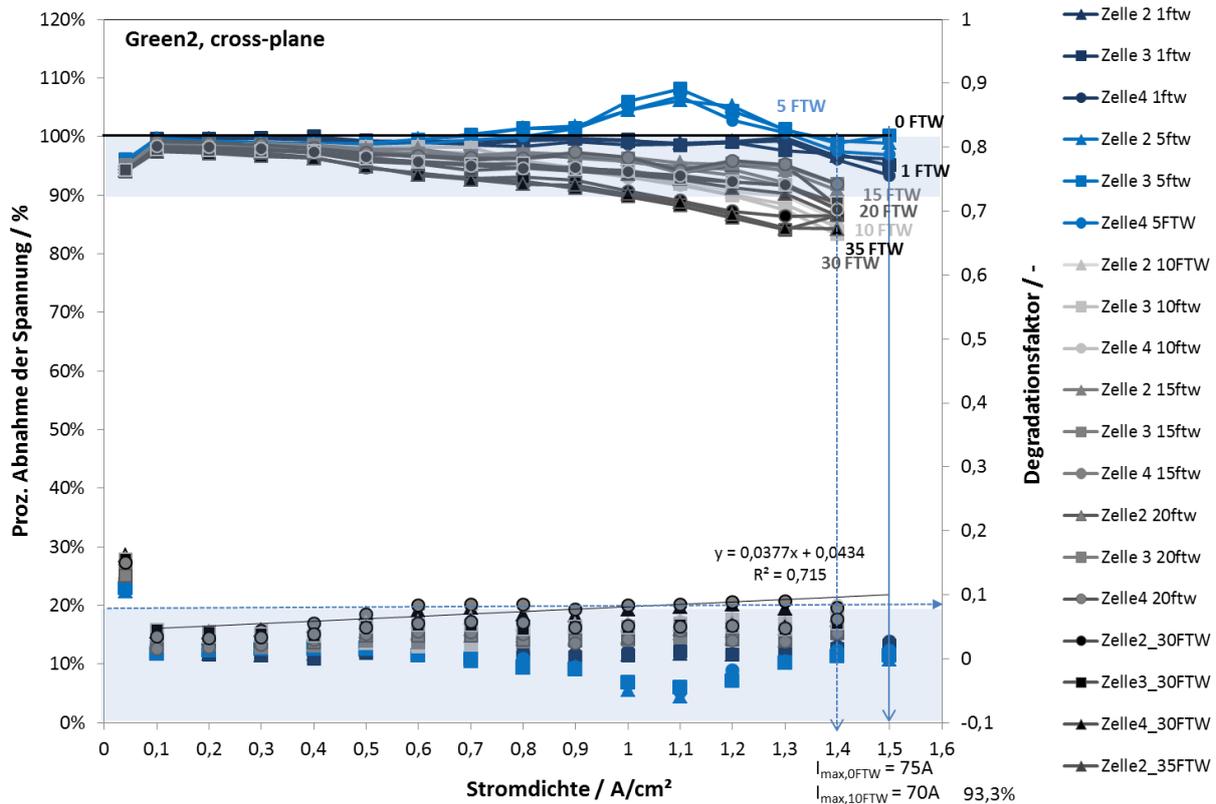
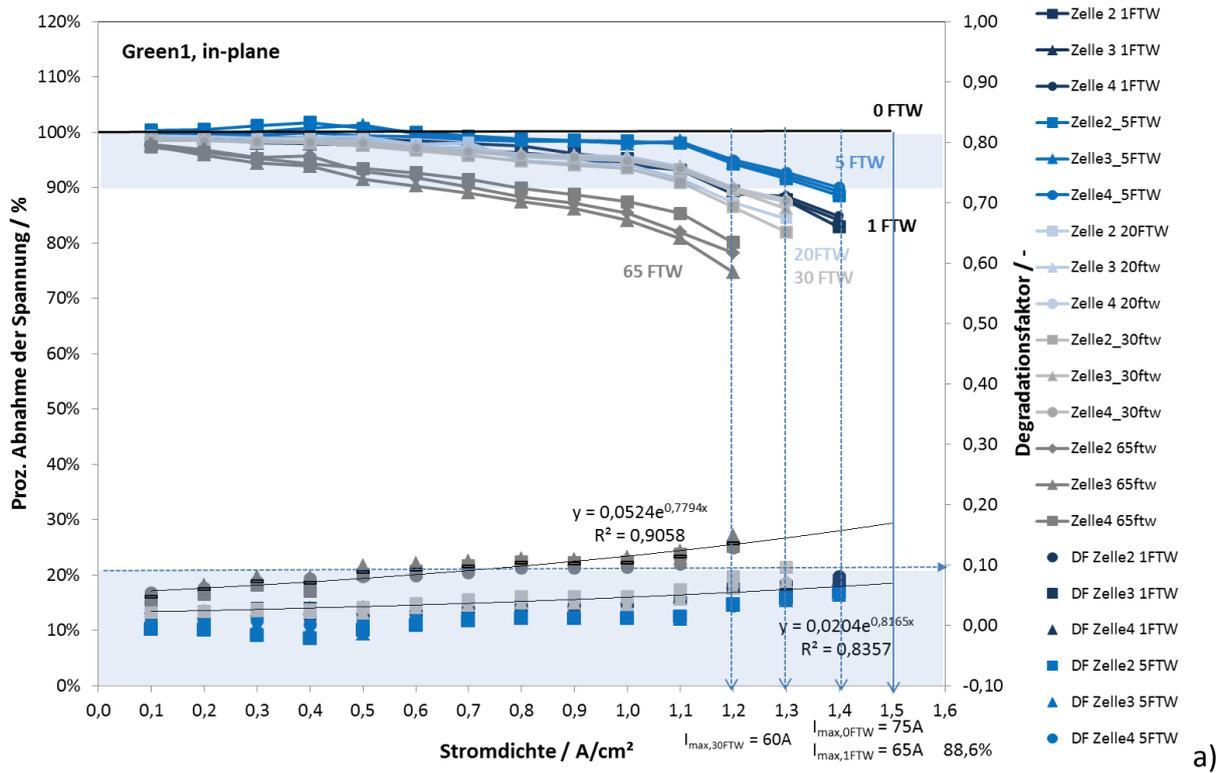


Abbildung 59:Prozentuale Abnahme der Spannung sowie Normierung der Spannung (Degradationsfaktor) der Zellen 2-4 des Standardstacks mit MEA Typ B/C (CCM) nach a) 1, 5, 20, 30,65 FTW 1 mit *in-plane* Ausrichtung sowie nach b) ,10,15,25 FTW mit *cross-plane* Ausrichtung. Gleiche Intervallbelastung und ohne Spülung der Zellen. X- Achsenskalierung bis 1,6 A/cm².

Anhand der Ergebnisse erkennt man die stärkere Degradation des MEA Typs A im Vergleich zu dem bei TYP B/C verwendeten CCM System. Der Einfluss der Ausrichtung der Temperaturbeaufschlagung ist bei dem dauerhafteren System (Typ B/C) weniger deutlich. Dieser scheint sich in diesem Fall ähnlich auf den Schädigungsgrad auszuwirken. Unterschiede bei der Anzahl an FTW bis zum Erreichen eines maximalen Spannungsabfalls von 10% sind bei diesem MEA Typ kaum zu erkennen.

Es kann anhand der Diagramme eine Anzahl an FTW bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums abgelesen werden, die je nach Anwendungsfall festzulegen ist. Wird nach Tabelle 3 z.B. eine mittlere bis hohe Belastung (FT3) vorausgesetzt, könnten bei dem MEA Typ B/C für die Einstufung als dauerhaftes System eine Anzahl von 10 bis 15 FTW ausreichend sein. Die gleiche Anzahl an FTW zeigt bei System A signifikante Spannungsverluste und verdeutlicht die geringere Eignung.

Damit lässt sich die Eignung oder Robustheit eines MEA Systems bei konstanten Randbedingungen bewerten, unabhängig von der tatsächlich vorherrschenden Minimaltemperatur oder den auftretenden Frostzyklen mit entsprechend variierender Intervallbelastung. Eine Prüfmethode, die im Zeitraffer die Umgebungsbedingungen simulieren und die Eignung eines Materials testen soll, stellt in jedem Falle immer einen Kompromiss dar. Die in diesem Vorhaben gewählte Vorgehensweise hinsichtlich der Beurteilung eines MEA Systems, stellt sicher, dass verschiedene MEA Aufbauten in unterschiedlichen Prüfeinrichtungen getestet und miteinander verglichen werden können, vorausgesetzt die in der Prüfempfehlung festgelegten Schritte werden eingehalten. Wird davon abgewichen, können die in einem Labor erzielten Ergebnisse dennoch bewertet werden. Grenzwerte können allerdings zu diesem Zeitpunkt nicht sicher angegeben werden¹¹. Zu diesem Zweck muss die Anzahl an Materialvariationen deutlich erhöht werden, so dass eine ausreichende Datenmenge vorliegt.

2.2.8. AP 8: Einführung von Schadensklassen

Die im Rahmen dieses Projektes generierten Schädigungen an MEA Aufbauten decken sich zum größten Teil mit Beobachtungen, die in der Literatur beschrieben werden. Da die Ergebnisse unter gleichbleibenden Randbedingungen und unter Berücksichtigung realer Faktoren erzielt wurden, spiegeln sie die tatsächlich auftretenden Schadensbilder in geeigneter Weise wieder.

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen und unter Zugrundelegung bekannter Frosttheorien zu porösen Medien wird abgeleitet, dass während eines Frost-Tau-Zyklus die in Abbildung 60 dargestellten Prozesse innerhalb eines MEA Aufbaus stattfinden [13.],[14.], wie sie in Ansätzen auch in [15.],[16.] beschrieben werden.

¹¹ Antrag Nachfolgeprojekt

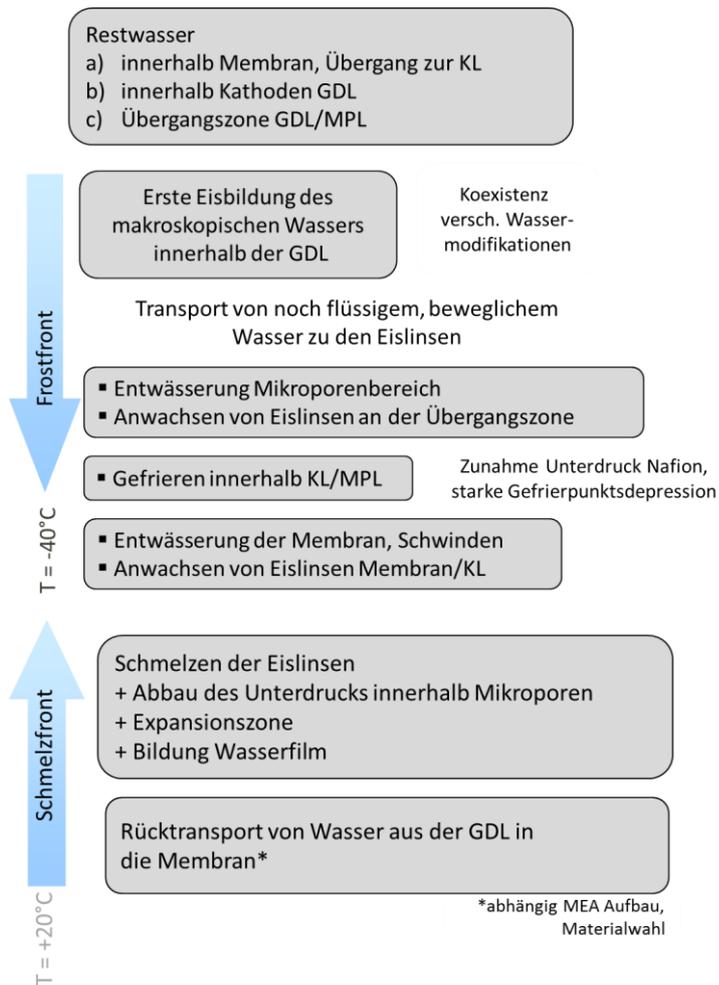


Abbildung 60: Ablaufende Prozesse während eines Frost-Tau-Zyklus.

Dadurch entstehen verschiedene Schadensbilder, die in AP 7 mit Hilfe verschiedener Messmethoden abgebildet wurden und sich je nach MEA Design anders darstellen. Tabelle 12 fasst diese für die einzelnen Funktionsschichten einer MEA zusammen.

Tabelle 12: Zusammenstellung der beobachteten Schadensbilder bei zyklischer FTW-Belastung und deren Auswirkungen

Schicht	Physikalische Schädigung	Auswirkungen/ Verluste
GDL ± MPL	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Degradation, Fehlstellen ▪ Delamination MPL/ KL ▪ Brüche Bereich Kanal/ Steg ▪ Porengrößenveränderung ▪ Veränderung Teflonbeschichtung ▪ Faserbrüche 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Veränderung Wasserhaushalt MEA, Feuchtegehalt Membran + GDL ▪ Leistungsverluste, keine Inbetriebnahme
Katalysator	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Risse, Zersetzung ▪ Delamination KL/Membran ▪ Verteilung Pt, Ru 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Änderung der chem. Eigenschaften, Zerstörung der molekularen Struktur
Membran	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Risse, Fehlstellen (Löcher) ▪ Delamination Membran/ KL ▪ Schwinden/ Quellen → Wellen, irreversible Dehnungen 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Abnahme der elektrochemisch aktiven Fläche, Abnahme der Protonenleitfähigkeit, Zunahme Widerstand
MEA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Auflösung Verbund 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Leistungsverluste ▪ Erhöhung Widerstand

Für größere lokale Schäden an der GDL ist vor allem der Übergangsbereich Steg/ Kanal im unteren Drittel der Stacks kritisch (s. AP6). Aufgrund dessen ist zukünftig die Entfernung größerer Restwasseransammlung in diesem Bereich anzustreben, um derartige Schadensbilder wie sie z.B. beim MEA Typ A beobachtet wurden, zu vermeiden. Die Entfernung des Restwassers ist nicht mit der Spülung der Zellen zu verwechseln. Die Vorgehensweise ist in AP6 bzw. in der Prüfvorschrift aufgeführt.

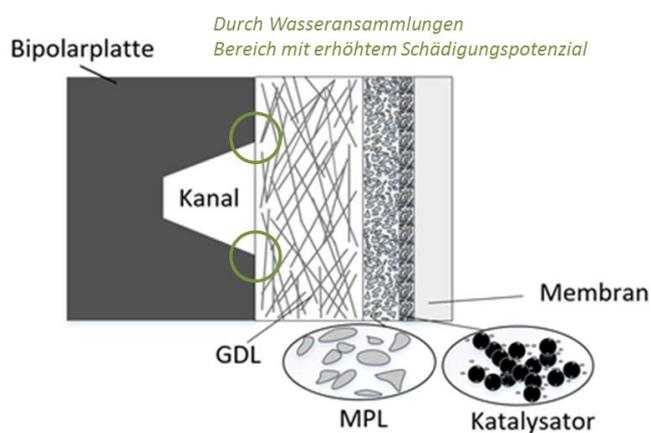


Abbildung 61: Bereiche mit erhöhtem Schadenspotenzial.

Um den Schadensgrad und das Schadensausmaß verschiedener MEA Komponenten besser beurteilen zu können, wurde eine Einteilung in Schadensklassen vorgeschlagen, wie sie Tabelle 13 beispielhaft zeigt. Die dafür gewählten und notwendigen Prüfmethode sind allerdings für die Prüfvorschrift optionale Verfahren. Somit ist eine Einteilung in Schadensklassen nur als zusätzliche Hilfsmaßnahme zur besseren Vergleichbarkeit der geprüften Systeme zu verstehen. Darüber hinaus ist es zum jetzigen Zeitpunkt schwierig anhand der wenigen direkt miteinander vergleichbaren MEA Systeme Werte für die einzelnen Schadensklassen hinsichtlich Anzahl und Menge an Defekten festzulegen. Für eine derartige Einteilung sind verschiedene Materialqualitäten mit unterschiedlicher Dauerhaftigkeit nötig, die eine gewisse Bandbreite abdecken. Aufgrund dessen kann die nachfolgend dargestellte Aufteilung nur als ein erster Entwurf betrachtet werden. Die quantitative Festlegung der auftretenden Defekte ist Aufgabe eines Nachfolgeprojektes.

Tabelle 13: Aufstellung von Schadensklassen

	Art	Klasse	Erscheinungsbild	Anzahl/ Menge
(1)	Risse/ Brüche	1-3	Rissbreite in μm	Anzahl und Länge
(1.1)	Risse	1 (sehr wenige)		
(1.2)	Faserbrüche	2 (mäßig) 3 (schwerwiegend)		
(2)	Verbund	1-3	Aufweitung in mm	% der Fläche
(2.1)	Ablösung	1 (sehr wenige)		
(2.2)	Aufwölbung, Frosthebung	2 (mäßig) 3 (schwerwiegend)		
(3)	Oberflächenschädigung	1-3	Abtragtiefe in nm	% der Oberfläche
(3.1)	Materialabtrag	1 (sehr wenig)		
(3.2)	Ablösung/ Delamination	2 (mäßig) 3 (schwerwiegend)		
(4)	Fehlstellen	1-3	Durchmesser	Anzahl
(4.1)	Hot Spots	1 (sehr wenige) 2 (mäßig) 3 (schwerwiegend)		1-2 3 >4

2.2.9 AP 9: Erstellung einer Prüfvorschrift

Auf Basis der Ergebnisse aus AP6 und AP7 wurde eine Prüfempfehlung entworfen. In dieser wurden die notwendigen Geräte sowie die einzelnen Schritte der Prüfmethodik spezifiziert. Es wurden Angaben zu zulässigen Abweichungen und Toleranzen z.B. der Temperatursteuerung gemacht. Als Beurteilungskriterium wurde der Spannungsabfall, wie in Kapitel 2.2.7.2 erläutert, aufgenommen. Je nach Anwendungsfall ist die Anzahl an FTW bis zum Erreichen dieses Beurteilungskriteriums festzulegen. Grenzwerte können zum jetzigen Zeitpunkt nicht angegeben werden.

3. Verwendung der Zuwendung

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

Gemäß Antrag wurde die Aufteilung des Personals wie folgt vorgenommen:

Tabelle 14: Personaleinsatz pro Jahr

Haushalts- jahr	Mitarbeiter				
	HPA-A	HPA-A	HPA-A	HPA-A	HPA-F
2014	2,00	0	0	0	0
2015	5,75	5,0	4,5	2,0	5,0
2016	0	12,0	0,5	0	10,50
2017	0	0	0	0	0
	7,75	17,0	5,0	2,0	
Summe				31,75	15,50

Die wissenschaftlichen Mitarbeiter wurden mit jeweils 50% bzw. 100% der regulären Arbeitszeit eingesetzt. Die Angaben zu den studentischen Hilfskräften beziehen sich auf

Vollzeitäquivalente. Die Zahl entspricht somit insgesamt 4,50 MM Vollzeitäquivalenten. Die Personalmittel decken sich mit geringen Abweichungen dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle vom 25.08.2014. **Aufgrund des zusätzlichen Arbeitspaketes (AP4 Teststandaufbau) sowie umfangreicheren Untersuchungen in AP5 erfolgte eine andere Aufteilung des Personaleinsatzes, so dass sich insgesamt die PM des wissenschaftlichen Personals (HPA-A) um 1,75 PM erhöhten.** Die Notwendigkeit der kostenneutralen Verlängerung der Projektlaufzeit wird in Kapitel 4 begründet. Auf die Arbeitspakete verteilte sich der Einsatz des Personals gemäß der nachfolgenden Tabelle.

Tabelle 15: Personaleinsatz je Arbeitspaket

<i>AP</i>	<i>Beschreibung</i>	<i>HPA-A (1)</i>	<i>HPA-A (2)</i>	<i>HPA-A (3)</i>	<i>HPA-A (4)</i>	<i>HPA-F</i>
1	Literatursichtung, Messungen realer Stack	0,5	0,5			0,5
2	Aufstellung Angriffsklassenkatalog, Lastfälle	0,5				
3	Auswahl Materialien	0,5				
	Materialanalysen Ausgangszustand (Hg, REM, Mikroskopie, DSC, ect.)	1	2			0,5
	Datenbankerstellung, Pflege	0,5				0,5
4	Teststandaufbau				1,5 ¹²	3
	Betrieb, Automatisierung		1,5	1	0,5	1
	Stackaufbau		0,25			1
	Leistungsermittlung		2,5			2
5	FTW Simulation	1	3			2
	Variation Randbedingungen, FTW Versuche	0,5				1
	Kalibrierung TE Elemente, Aufzeichnung Temperaturverläufe			0,5		1
6	Testen von Ablaufszenarien FTW-Betrieb		1	1		1,5
	Beschreibung der Vorgehensweise		0,5			
7	Schadens-, Materialanalysen (Hg, REM, Mikroskopie, DSC, Leistungsermittlung, ect.)	0,5	1	2,5		0,5
	Auswertung Daten, Beurteilungskriterien		2			1
8	Aufstellung Schadensklassen		0,5			
9	Erstellung Prüfempfehlung	0,25	0,25			
	Berichterstattung, Dokumentation	1	1			
	Koordination der Arbeiten	1,5	1			
	Summe	7,75	17	5	2	
	HPA-A gesamt				31,75	
	HPA-F					15,5

¹² Zusätzliche PM

Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Anschaffung Porosimeter (Pascal 140/440) Firma Thermo Scientific 34.780 €

Es wurde ein Antrag auf Umwidmung der Geräteausgaben gestellt, da die ursprünglich beantragte Frosttruhe nicht zu den gewünschten Ergebnissen führte und eine Anschaffung dieser sich nach den Grundlagenuntersuchungen zur Frostsimulation nicht als erforderlich herausstellte. Das Quecksilberdruckporosimeter diente der Messung der Veränderungen der Porenstruktur sowie der Porosität infolge Frostbelastung und lieferte einen wertvollen Beitrag zur Schadensanalyse. Das Gerät gehört nicht zur Grundausstattung des Instituts. Die Notwendigkeit der Beschaffung ist in Kapitel 4 ausführlicher beschrieben.

4. Notwendigkeit und Abgemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Projekt gliederte sich in die Aufgabenbereiche Materialanalyse, Frost-Tau-Simulation, Performance- Prüfung und Schadensanalyse. Aufgrund der unterschiedlichen Themenpunkte war der Umfang der Untersuchungen sowie die Anzahl an Variationsparameter in dem Projekt sehr hoch. Die geleisteten Arbeiten entsprachen den in dem Antrag angegebenen Arbeitspaketen und ermöglichten die Beantwortung der zu Beginn des Projektes offenen Fragen. Darüber hinaus wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt, die sich während der Projektlaufzeit ergaben oder von den PA Mitgliedern angeregt wurden. Die insgesamt durch die erzielten Ergebnisse erreichten Meilensteine können wie folgt zusammengefasst werden:

- Aufstellung von Daten tatsächlich auftretender Belastungen während der Wintermonate
- Erstellung eines Angriffsklassenkatalogs
- Gefügeuntersuchungen an insgesamt 15 MEA Materialien und MEA Systemen mit unterschiedlichen Messmethoden und Evaluierung der Testmethodik für das geplante Forschungsziel
- Aufbau eines Teststandes mit der notwendigen Ausstattung und Automatisierung des Teststandbetriebes
- Untersuchungen zum Einfluss der Randbedingungen aus der Frost-Tau Simulation auf das Gefrierverhalten und den Schadensprozess eines MEA Referenzsystems
- Festlegung der Randbedingungen der Frostsimulation
- Untersuchung des Einflusses aus Inbetriebnahme und Intervallbelastung auf die Schädigung zweier MEA Systeme und Festlegung der betrieblichen Randbedingungen
- Auswertung der Daten und Einführung eines Bewertungskriteriums
- Gefügeuntersuchungen an 3 geschädigten MEA Systemen mit unterschiedlichen Messmethoden und Evaluierung der Testmethodik für das geplante Forschungsziel
- Aufstellung eines ersten Entwurfs für einen Schadenskatalog
- Beschreibung eines vorläufigen Schadensmodells auf Basis der verwendeten MEA Systeme
- Erstellung eines ersten Entwurfs einer Prüfempfehlung/ Prüfvorschrift

Aufgrund des zeitlichen Verzugs zwischen Zuwendungsbescheid (01.07.2014) und Projektstart (01.01.2015), welcher personelle Gründe hatte, wurde anfänglich mit reduziertem Personaleinsatz an dem Projekt gearbeitet und Arbeiten aus AP1 und 2 auf das Haushaltsjahr 2015 verschoben. Ab dem 01.01.2015 wurde die Koordination des Projektes übernommen und intensiv an den Arbeitspaketen gearbeitet. Insofern war eine Ratenverlagerung von 2014 nach 2015 notwendig. Diesem Antrag wurde stattgegeben. Zudem wurde eine kostenneutrale Verlängerung um 6 Monate bis zum 30.06.2017 beantragt. Diesem Antrag wurde ebenfalls stattgegeben. Es wurde ein Antrag auf Umwidmung der Geräteausgaben gestellt, da die ursprünglich beantragte Frosttruhe nicht zu den gewünschten Ergebnissen führte und eine Anschaffung dieser sich nach den Grundlagenuntersuchungen zur Frostsimulation nicht als erforderlich herausstellte. Grundsätzlich stellt der Einsatz flüssiggekühlter Varianten elementare Vorteile dar, da eine präzisere und schnellere Wärmeübertragung sichergestellt wird. Dadurch dass der Brennstoffzellenstack aber einseitig in ein Flüssigkeitsbad eintaucht, muss die Isolierung einwandfrei ausgeführt werden, um einen Zutritt von Wasser bzw. Taumittellösung zu verhindern. Dies konnte nicht ohne erheblichen Aufwand realisiert werden, was im Vorfeld des Projektes nicht eingeschätzt werden konnte. Im Hinblick auf eine zukünftige Standardisierung der Prüfmethodik wurde deshalb nach Anpassung des Temperaturzyklus und Rücksprache mit dem PA die Prüfung mittels Klimaschrank befürwortet. Neben der Simulation des Frostangriffs stand die Analyse des Schädigungsgrades im Vordergrund des Projektes, was genaue Untersuchungen zum Schadensmechanismus erforderlich machte. Mit der Quecksilberdruckporosmetrie ist es möglich Veränderungen der Porenstruktur sowie der Porosität aufzuzeigen. Mit Hilfe dieser konnten Veränderungen innerhalb der GDL aufgezeigt werden, allerdings bietet es sich als Referenzverfahren für eine schnelle Beurteilung eines eingetretenen Schadens nicht an. Die Umwidmung wurde bewilligt. Da das Porosimeter erst Ende 2016 geliefert werden konnte, wurden zahlreiche Zusatzmessungen in dem Zeitraum 01/2017 – 06/2017 gemacht, um eine Bewertung der Eignung der Messmethode sowie eine genauere Schadensanalyse vornehmen zu können. Aufgrund dieser zeitlichen Verschiebung der Arbeiten wurde eine weitere kostenneutrale Verlängerung um 2 Monate beantragt, um die Ergebnisse auf der Abschlussitzung des PA Ausschusses präsentieren und im Abschlussbericht aufführen zu können. Diesem Antrag wurde ebenfalls stattgegeben. Eine PA Sitzung Anfang 2017 kam aufgrund von terminlichen Schwierigkeiten der PA Mitglieder nicht zustande. Es konnte in diesem Zeitraum kein Termin mit mehr als 4 Teilnehmern gefunden werden. Deshalb wurde ein späterer Zeitpunkt für das dann letzte Treffen gewählt.

5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens

Grundsätzlich existiert derzeit kein einheitliches Testverfahren zur Überprüfung der Frostbeständigkeit von Membran-Elektroden-Einheiten für NT-PEM Brennstoffzellen. Zum jetzigen Zeitpunkt werden lediglich Maßnahmen zur Entfernung des Restwassers oder zur Reduzierung des Restwasseranfalls innerhalb der BZ vorgeschlagen werden. Diese bergen aber gewisse Nachteile (Tabelle 16) und beinhalten keine Lösungsansätze zur Verhinderung eines

Frostschadens. Letzteres kann mit Hilfe einer zuverlässigen Prüfmethodik erreicht werden, bei der Unterschiede innerhalb des Stack Designs aufgezeigt und Optimierungsmaßnahmen bezüglich der Materialeigenschaften getroffen werden können. Insofern tragen die erzielten Forschungsergebnisse zur Entwicklung robusterer BZ Systeme bei, die in verschiedenen Bereichen Anwendung finden. Dies schließt sowohl BZ Systeme für mobile Anwendungen, insbesondere im Bereich der Elektromobilität, sowie portable Anwendungen (Logistik-, Backup-Power, Netzferne Anwendungen, Monitoring- und Freizeitbereich) ein. Dementsprechend sind die Ergebnisse für eine Vielzahl an industriellen Partnern relevant. Darüber hinaus wird angestrebt, das entwickelte Prüfverfahren in eine Norm zu überführen und damit einen einheitlichen Prüfstandard in der Industrie zu etablieren.

Tabelle 16: Bisherige Maßnahmen zur Vermeidung von Frostschäden gemäß Literatur [17.]

Maßnahmen	Vorteile	Nachteile
Spülung mit Luft	Entfernung des Restwassers	Geringe Restwassermenge vorhanden, vor allem bei unzureichender oder ungleichmäßiger Spülung kritisch
Trocknung unter Vakuum	Deutliche Reduzierung der Eisbildung	Befeuchtung der MEA bei Inbetriebnahme
	Reduzierung der Energiemenge beim Aufheizen	Schwinden der MEA, Alterung
		Zeitliche Verzögerung
		Bildung von unterkühltem Wasser an der Oberfläche der GDL, Eisbildung zw. GDL/KL/Membran*
Isolierung	Reduzierung der Minimaltemperatur, geringeres Temperaturgefälle	Bei längeren Standzeiten keine Verhinderung Eisbildung
	Je nach Umgebungstemperatur und Standzeiten → Verhinderung Eisbildung	Zunahme Volumen + Gewicht Stack, Höhere Kosten

In dem Projekt wurde erstmalig der Einfluss der Prüfrandbedingungen auf die Art der Schädigung und den Schädigungsgrad untersucht wurde, so dass nachfolgend eine einheitliche Vorgehensweise festgelegt werden konnte. Darauf aufbauend kann in einem nächsten Schritt ein Standard für eine Normierung der Testmethode abgeleitet werden. Brennstoffzellensysteme können damit unter definierten Randbedingungen hinsichtlich ihrer Frostbeständigkeit geprüft und bewertet werden.

Zukünftig kann bei der Entwicklung und Qualifizierung von Membran-Elektroden-Einheiten bzw. BZ-Systemen durch die entsprechenden Komponenten-Hersteller und Entwickler das erzielte know-how genutzt werden. Damit können Schäden, d.h. Leistungseinbrüche oder Destruktionen innerhalb der BZ-Stacks grundsätzlich verhindert werden.

Durch das Projekt werden insbesondere KMU in die Lage versetzt, unabhängige und fundierte Aussagen zur Eignung unterschiedlicher MEAs zu erhalten, die selbst nicht oder nur mit erheblichem finanziellen und personellen Aufwand generiert werden könnten. Eine verlässliche Qualifizierung von MEAs hinsichtlich ihrer Frost-Tau Beständigkeit vereinfacht insbesondere für KMU die Auswahl geeigneter Zulieferer, erleichtert den Einsatz von MEAs alternativer und

potenziell kostengünstigerer Hersteller und beschleunigt die Markteinführung von Brennstoffzellensystemen. Ein einheitliches Prüfverfahren sorgt dabei insbesondere für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse unterschiedlicher Hersteller und Forschungsinstitute.

6. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Für die wirtschaftliche Nutzung der Ergebnisse und die Weiterentwicklung von Materialien und Systemen im Bereich der Brennstoffzellentechnologie, wurden die im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse und Informationen auf verschiedene Weise transferiert. Eine Übersicht der geleisteten Tätigkeiten der Forschungsvereinigungen sowie von der Forschungsstelle ist Tabelle 17 zu entnehmen. Über die gesamte Laufzeit des Projektes wurden in regelmäßigen Abständen Sitzungen für den Projektbegleitenden Ausschuss durchgeführt. Das Ziel dieser Sitzungen ist eine Möglichkeit für die im Ausschuss vertretenen Unternehmen und Organisationen eine aktive Position bei der Durchführung geplanter Arbeiten einzunehmen, darauf einen Einfluss zu haben und einen Feedback in Bezug auf die erzielten Ergebnisse zu geben.

Tabelle 17: Übersicht Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	umgesetzte Maßnahmen	Datum	Erläuterung
A	Projektbegleitender Ausschuss (PA)		
1	1. Sitzung des PA	26.03.2015	Präsentation des Projektes und Besprechung geplanter Arbeiten
2	2. Sitzung des PA	19.01.2016	Vorstellung erster Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens
3	3. Sitzung des PA	13.12.2016	Vorstellung aktueller Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens
4	4. Sitzung des PA	29.08.2017	Vorstellung aktueller Ergebnisse, abschließende Diskussion und Ausblick
5	Telefonkonferenz VW	12.12.2016	Umfangreiche Diskussion der Ergebnisse, Beratung Vorgehensweise
B	Messen		
1	Hannover-Messe	April 2015	Handzettel zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Diskussionen
2	Energy Storage Europe, Düsseldorf	15–17. März 2016	Poster/ Handzettel zum Projekt auf dem Messestand des ZBT
3	Innovationstag Mittelstand (BMW, AiF)	02. Juni. 2016	Poster zu den laufenden Projektarbeiten
C	akademische Lehre		
1	Hilfswissenschaftler (HiWi)	laufend	
2	Bachelorarbeit	Januar 2017	Lehrstuhl Energietechnik
3	Promotion	laufend	Lehrstuhl Energietechnik

D	Konferenzen und Workshops		
1	9. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz	21.06.2016	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag
2	XVIII. POROTEC Workshop Beitrag „Characterization of frost induced damages of membrane-electrode assemblies within fuel cells“	09.11.2016	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag & Poster, Veröffentlichung Tagungsband
3	10. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz	01.06.2017	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag
4	6th European PEFC & Electrolyser Forum	04.07.2017-07.07.2017	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Poster, Veröffentlichung Tagungsband
4	Internes Kolloquium	11.07.2017	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag
5	10. Workshop AiFBrennstoffzellenallianz	01.06.2017	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag
6	Internes Kolloquium bei Proton Motor Fuel Cell	20.07.2017	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag
E	Berichte/ Artikel		
1	Journal of Power Sources Beitrag „Frost induced damages within fuel cells – from concrete technology to fuel cells technique“	Oktober 2017	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse , online & Zeitschrift
2	Proceedings of 6th European PEFC & Electrolyser Forum 2017 Beitrag “Investigation of PEMFC damage mechanisms due to cyclic freeze-thaw attack”	November 2017	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse
F	Entwicklung eines IGF-Vorhabens		
1	Entwicklung eines dauerhaften PEMFC Stacks bei zyklischer Frost-Tau-Wechsel Belastung		
G	Berichte		
1	Zwischenbericht	12.03.2015	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2014
2	Zwischenbericht	01.03.2016	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2015
3	Zwischenbericht	16.02.2017	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2016

H	Geplante Maßnahmen		
1	Veröffentlichung des Projektberichtes auf der Plattform der FV	fortlaufend	Verbreitung der Ergebnisse
2	Nachfolgenantrag	1. Halbjahr 2018	Fortsetzungsantrag zur Verifizierung der Ergebnisse und Grenzwertfindung, Verfassung Prüfvorschrift
3	Start IGF Projekt „Dauerhafter Stack“	Voraussichtlich 1. Halbjahr 2018	Entwicklung eines dauerhaften Stacks, Projekt zur genaueren Schadensanalyse
4	Journal of Power Sources	2. Halbjahr 2018	2. Fachveröffentlichung, Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse
5	Information und Beratung interessierter Unternehmen, Verbreitung des Prüfeempfehlungs-entwurfs (VW, Greenerity, Proton Motors, MS Engineering, u.a.)	fortlaufend	Direkter Know How-Transfer, Information zu Zielen und Ergebnissen des Projektes
6	AiF Brennstoffzellenallianz	Frühjahr 2018	Präsentation der Ergebnisse und Vorstellung der vorläufigen Prüfeempfehlung

7. Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die in der obigen Tabelle aufgeführten Maßnahmen dienen der Verbreitung der Ergebnisse sowohl in wissenschaftlichen Bereichen als auch innerhalb der Wirtschaft. Dies geschah während der Projektlaufzeit vor allem über die Veröffentlichung der Ergebnisse auf verschiedenen Workshops und Tagungen, bei denen das Vorhaben auf großes Interesse gestoßen ist und die Notwendigkeit der Einführung von standardisierten Prüfverfahren von verschiedenen Vertretern bei der anschließenden Diskussion betont wurde. Die Einbindung der Ergebnisse in den Tagungsbänden der besuchten Veranstaltungen sowie die Publikation in einer renommierten Zeitschrift wie der „Journal of Power Sources“ trägt dazu bei, die erzielten Erkenntnisse einem breiten Fachpublikum zugänglich zu machen. Es sind ebenso weitere Publikationen und Präsentationen der aktuellen Ergebnisse im Jahr 2018 geplant (s. Tabelle 17H). Der Schlussbericht des Projektes wird auf der Plattform der Forschungsvereinigung IUTA öffentlich zugänglich gemacht.

Auf den Sitzungen des begleitenden Ausschusses wurden die erzielten Ergebnisse ausführlich vorgestellt und die Präsentationen nachfolgend den Teilnehmern zugesendet. In diesem Zusammenhang hat sich eine besonders intensive Zusammenarbeit mit der Firma Proton Motors ergeben, über die der Antrag zu einem IGF-Forschungsvorhaben „Dauerhafter Stack“ angeregt wurde. An diesem Projekt sind auch weitere PA Mitglieder aus dem jetzigen Konsortium beteiligt. Es wurden mit der Firma VW die Ergebnisse sowie die weitere Vorgehensweise bzw. Festlegungen wie z.B. die Entfernung von Restwasser im Hinblick auf ihre

Umsetzbarkeit in der Praxis diskutiert. Insofern soll der Entwurf der Prüfvorschrift zusammen mit den genannten Firmen und weiteren PA Mitgliedern weiter ausgearbeitet und mit deren Hilfe verbreitet werden. Die Beantragung eines Nachfolgeantrags wird von allen PA Mitgliedern befürwortet, um den Entwurf in eine endgültige Prüfvorschrift überführen zu können.

8. Förderungshinweis

Das Forschungsvorhaben IGF 18224 N „[Entwicklung eines standardisierten Prüfverfahrens zur Beurteilung des Schadensverhaltens von Membran-Elektroden-Einheiten von PEM-Brennstoffzellen unter zyklischer Frost-Tau-Wechselbelastung]“ (Laufzeit 01.07.2014 - 31.08.2017) wurde im Programm zur Förderung der "Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)" vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie über die AiF finanziert.

9. Literaturverzeichnis

- [1.] <https://kachelmannwetter.com/de/messwerte/> [abgerufen 10.11.2014]
- [2.] A. A. Pesaran, G.-H. Kim, J. D. Gonder: Milestone Report NREL/MP-540-38760, 2005 unter <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy05/38760.pdf> [abgerufen 17.09.2014]
- [3.] <http://www.tropenland.at/trp/cont/exotenKlima/usda-zone/usda-zonen-karte-europa.asp> (abgerufen 10/2014)
- [4.] DIN EN 1045: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1, Beuth Verlag 2008
- [5.] <https://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications>, [abgerufen 12.04.2016]
- [6.] P. Kurzweil: Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen. Springer-Verlag, 2012.
- [7.] R. Alink, D. Gerteisen, M. Oszipok, Journal of Power Sources 182 (1) (2008) 175–187.
- [8.] J. Hou, H. Yu, S. Zhang, S. Sun, H. Wang, B. Yi, P. Ming, J. Power Sources 162, (2006) 513–520.
- [9.] G. Xie, T. Okada, Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku 64 (6) (1996) 718-726.
- [10.] S. He, S. H. Kim, M. M. Mench, Journal of The Electrochemical Society 154 (10) (2007) B1024-B1033.
- [11.] Ous, T. & Arcoumanis, C. (2013). Journal of Power Sources, 240, pp. 558-582
- [12.] ZBT-Abschlussbericht Nr. 03ET2007A
- [13.] M.J. Setzer, Journal of Colloid and Interface Science 243 (1), (2001) 193–201.
- [14.] S. Palecki, phd thesis, Cuvillier, Göttingen, 2005.
- [15.] S. Kim, B.K. Ahn, M.M. Mench, Journal of Power Sources 179 (1) (2008) 140–146.
- [16.] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-i. Kimijima, N. Iwashita, Chem. Rev. 107 (10) (2007) 3904–3951
- [17.] Ishikawa, Y., Hamada, H., Uehara, M., Shiozawa, M.; Journal of Power Sources 179, 547–552, (2008)

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufgabenfelder innerhalb des Projektes.....	3
Abbildung 2: Tiefsttemperaturen am Beispiel Berlin Tegel.....	7
Abbildung 3: Gemessene Umgebungstemperatur (grün) sowie Temperaturmessungen an einem nicht isolierten Brennstoffzellenstack	7
Abbildung 4: Temperaturprofile innerhalb eines 5 Zeller Stacks mit 200 cm ² aktiver Fläche	8
Abbildung 5: Temperaturmessungen mittels Thermoelemente innerhalb eines PM200 Stacks der Firma Proton Motor mit und ohne Isolierung.	9
Abbildung 6: Beispiel Winterhärtezonen in Europa mit Einteilung der Regionen nach Minimaltemperaturen während der Wintermonate [3.]	10
Abbildung 7: Aufbau einer MEA mit Bezeichnung der verschiedenen Systeme und Schichtdicken der einzelnen Layer [6.]	13
Abbildung 8: Einflussfaktoren Frost-Tau Beständigkeit und Schadensverhalten	14
Abbildung 9: a) Porengrößenverteilung verschiedener MEA Materialien und MEA Aufbauten ohne FTW. b) Spezifisches Porenvolumen vs Druck.	17
Abbildung 10: Wärmestrommessungen an einer MEA (Stack 010/014 (3M MEA (Typ A)) ohne FTW 1h nach Inbetriebnahme. Abkühlrate 0,5K/min, Messung mit Überschusswasser.....	18
Abbildung 11: Konfokalmikroskop der Firma Nanofocus (links) und mittels Plexiglasrahmen gespannte MEA.....	19
Abbildung 12: Fotoaufnahmen zweier ausgebauter MEAs Typ A nach mehreren Inbetriebnahmen	19
Abbildung 13: Ausschnitt Oberfläche a) der GDL der MEA Typ A mit 20 facher Vergrößerung und b) Aufnahme der MPL.....	20
Abbildung 14: REM Aufnahmen einiger Ausgangsmaterialien.	21
Abbildung 15: Beispiel Querschnitt einer MEA Typ A im Ausgangszustand (links) und nach 17 FTW (rechts).....	22
Abbildung 16: EDX Flächenscan und Spektrum der KL der MEA Typ A ohne FTW Belastung.	22
Abbildung 17: Testaufbau Infrarotkamera Screening und Einteilung in Testfelder zur späteren Lokalisierung von Fehlstellen.....	23
Abbildung 18: Beispiel Aufnahmen des Infrarotkamera Screenings der MEAs Typ A für die Zellen 1 bis 5 vor dem Einbau in den Standardstack.....	24
Abbildung 19: UI-Kennlinien aufgezeichnet während der Initialisierungsphase des Stacks mit MEAs des Typs B/C (Green-2).	25
Abbildung 20: UI Kennlinien bzw. Leistungsermittlung eines Referenzstacks mit MEAs Typ A (GDE) während der Initialisierungsphase	26
Abbildung 21: EIS-Messung bei unterschiedlichen Stromdichten; Nyquist-Plot, Ausgangszustand (0 FTW), Stack mit MEA Typ B/C (Green-1), Zelle 1.....	27
Abbildung 22:a) Aufbau Standardstack und b) Zellenposition.....	29
Abbildung 23:Schematische Darstellung der Testumgebung.....	30
Abbildung 24:Vergleich Praxisbedingungen und Laborsimulation. Ausschnitt Mehrzeller. Beanspruchung <i>in-plane</i> bzw. <i>cross-plane</i> Richtung.	33
Abbildung 25:Temperaturmessungen an einem Standardstack mit einer MEA Typ A während des a) 3. bis 5. und b) 12.bis 5. Frost-Tau-Wechsels.....	34

Abbildung 26:Temperaturmessungen an einem Standardstack (MEA Typ A) während des 1. bis 8. FTWs und 7 Inbetriebnahmen..	35
Abbildung 27:Fotoaufnahmen der anodenseitigen BPP, wenige Minuten nach dem Abschalten der BSZ Stacks mit MEA Typ B/C.....	36
Abbildung 28:Detailaufnahme unteres Drittel der Zellen 1 und 3.....	36
Abbildung 29:Temperaturmessungen an einem Standardstack (MEA Typ A) während des a) 1. bis 3. FTWs und b) 1. FTWs .	37
Abbildung 30:Temperaturmessungen an einem Standardstack (MEA Typ B/C) während des 11. bis 15. FTWs ohne zwischenzeitliche Inbetriebnahme.....	38
Abbildung 31: Temperaturmessungen an einem Standardstack (MEA Typ B/C) während des 61. bis 65. FTWs	39
Abbildung 32: Temperaturzyklus FTW Simulation	39
Abbildung 33:Ablaufschema Vorgehensweise Prüfung	44
Abbildung 34: Hg-Druck Ergebnisse der MEA Typ A (GDE) nach 0, 17 und 30 FTW.	46
Abbildung 35: Hg-Druck Messungen der einzelnen Funktionsschichten an einer MEA des Typs A (Zelle 1) nach 15 FTW.	47
Abbildung 36: Hg-Druck Messungen von MEAs des Typs A aus verschiedenen Zellen (Zelle 3, Zelle5) nach 15 FTW.	47
Abbildung 37: Hg-Druck Messungen von MEAs des Typs B/C aus der gleichen Zelle (Zelle 3) nach 0 und 75 FTW.	48
Abbildung 38: Eislinnenbildung innerhalb der GDL wenige Minuten nach Entnahme einer MEA Typ A aus einem bei -40°C eingefrorenen Stacks.	49
Abbildung 39: Aufnahme der MPL des MEA Typs A nach 6 Inbetriebnahmen (links) und Intervallen aus Inbetriebnahme und 30 FTWs.	49
Abbildung 40: Aufnahme der GDL des MEA Typs A nach 6 Inbetriebnahmen und 30 FTW	50
Abbildung 41: Übersicht Schädigungsformen innerhalb der verschiedenen Funktionsschichten des MEA Typs A (GDE) nach 11 FTW und 5 Inbetriebnahmen	51
Abbildung 42: EDX Analyse der KL/ MPL im Bereich Kanal (links) und Steg (rechts).....	52
Abbildung 43: REM Aufnahmen bei 200 facher (links) und 1.000 facher Vergrößerung (rechts) der KL/ MPL.	52
Abbildung 44: REM Aufnahmen bei 100 facher Vergrößerung der Membran (links) und der Katalysatorschicht/ MPL (rechts).	53
Abbildung 45: REM Aufnahmen bei unterschiedlicher Vergrößerung der kathodenseitigen MPL der Zelle 3 des MEA Typs B/C nach 75 FTW und 15 Inbetriebnahmen.....	53
Abbildung 46: REM Aufnahmen bei 25 facher (links) und 200 facher Vergrößerung (rechts) der anodenseitigen MPL	54
Abbildung 47: REM Aufnahme intakte Katalysatorschicht im Bereich des Kanals der MEA Typ A nach 11 FTW und 5 Inbetriebnahmen.	55
Abbildung 48: IR-Screening; Stack 2015011, Zelle 1,2 und 5 nach 30 FTW.	56
Abbildung 49: IR-Screening eines mit MEA Typ B/C nach 65FTW, Zelle 1-5 (anodenseitig); nach 65 FTW. Defekte innerhalb der aktiven Fläche der Zellen 2 und 3.....	56
Abbildung 50: IR-Screening eines weiteren Stacks mit MEA Typ B/C nach 30 FTW, Zelle 1-5 (anodenseitig). Defekte innerhalb der aktiven Fläche der Zellen 3 und 5.	57
Abbildung 51: UI Kennlinie des MEA Typs A nach 0 bis 5 FTW mit jeweils einer Inbetriebnahme nach jedem FTW und <i>in-plane</i> Ausrichtung.	58

Abbildung 52: UI Kennlinie der Stacks mit MEAs des Typs A. Referenzstack im Vergleich zu den Prüfstacks mit <i>cross-plane</i> Isolierung	59
Abbildung 53: UI Kennlinie des MEA Typs B/C zu Beginn sowie nach 20, 30, 40, 60 und 65 FTW mit zwischenzeitlichen Inbetriebnahmen.	59
Abbildung 54: Vergleich zweier Stacks mit MEA-Typ A und B/C in Bezug auf das Leistungsverhalten nach unterschiedlicher Anzahl an FTW.	60
Abbildung 55: Nyquist-Plots der Zellen 1 (anodenseitig) ,3 (mittig) und 5 (anodenseitig)	61
Abbildung 56: Nyquist-Plots der Zellen 1 (anodenseitig) ,3 (mittig) und 5(anodenseitig)	62
Abbildung 57: Hochfrequenzwiderstand (HFR) des Referenzstacks mit MEA Typ A (links) sowie des gleichzeitig getesteten Prüfstacks (rechts) nach der Befrostung.	63
Abbildung 58: Prozentuale Abnahme der Spannung sowie Normierung der Spannung (Degradationsfaktor) der Zellen 2-4 des Standardstacks mit MEA Typ A (GDE)....	65
Abbildung 59: Prozentuale Abnahme der Spannung sowie Normierung der Spannung (Degradationsfaktor) der Zellen 2-4.	66
Abbildung 60: Ablaufende Prozesse während eines Frost-Tau-Zyklus.....	68
Abbildung 61: Bereiche mit erhöhtem Schadenspotenzial.....	69

11. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Projektziele	5
Tabelle 2: Lastfälle A-C	11
Tabelle 3: Expositionsclassen und Zuordnung Grenzwerte (Nachfolgeprojekt).....	12
Tabelle 4: Auszug der technischen Anforderungen an ein 80-kWe (net) integriertes Transport-Brennstoffzellensystem ^a [19].....	12
Tabelle 5: Zusammenfassung der Einflussparameter aus Materialeigenschaften und Stackaufbau	14
Tabelle 6: Verwendete MEA Materialien und Systeme	15
Tabelle 7: Untersuchungsmethoden zur Materialcharakterisierung bzw. Schadensanalyse	15
Tabelle 8: Parameter Standardstack.	28
Tabelle 9: Parameter Teststandbetrieb.....	30
Tabelle 10: Parameter Temperaturzyklus FTW Simulation	39
Tabelle 11: Einflussfaktoren der Prüfmethode und Auswirkungen auf den Schadensprozess	40
Tabelle 12: Zusammenstellung der beobachteten Schadensbilder bei zyklischer FTW-Belastung und deren Auswirkungen	69
Tabelle 13: Aufstellung von Schadensklassen.....	70
Tabelle 14: Personaleinsatz pro Jahr.....	70
Tabelle 15: Personaleinsatz je Arbeitspaket	71
Tabelle 16: Bisherige Maßnahmen zur Vermeidung von Frostschäden gemäß Literatur [17.]....	74
Tabelle 17: Übersicht Ergebnistransfer in die Wirtschaft	75

12. Anhang: Prüfvorschrift (Entwurf)



Prüfung eines MEA Aufbaus für NT-PEM Brennstoffzellen zur Beurteilung des Frost-Tau- Verhaltens

Vorentwurf Prüfmethodik

| 10.12.2017

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung2

2. Definitionen.....2

3. Abkürzungen.....2

4. Prüfablauf.....2

 5.1 Kurzbeschreibung2

 5.2 Geräte.....3

 5.3 Probenvorbereitung und Ausgangszustand4

 5.3.1 Infrarot Screening4

 5.3.2 Gewichtsbestimmung5

 5.3.3 Porengrößenbestimmung5

 5.3.4 Gefügeuntersuchungen6

 5.3.5 Konfokalmikroskopie6

 5.4 Stackaufbau6

 5.5 Initialisierung7

 5.6 Inbetriebnahme.....8

 5.7 Entfernung von Restwasser/ Spülprozedur.....8

 5.7.1 Spülung der Kühlkanäle.....8

 5.7.2 Entfernung von Restwasser8

 5.8 Isolierung9

 5.9 FTW Simulation.....10

 5.8 Schadensanalyse10

 5.8.4.1 Konfokalmikroskopie11

 5.8 Auswertung12

 5.8.1 Spannungs- und Leistungsabfall.....12

 5.8.2 Impedanzmessungen.....13

 5.9 Bewertung15

 5.9.1 Spannungs- und Leistungsabfall.....15

5. Prüfbericht.....15

1. EINLEITUNG

Mit dem Verfahren soll unter praxisnahen Bedingungen eine reproduzierbare und eindeutige Beurteilung der Funktionalität von Membran-Elektroden Einheiten innerhalb von PEM - BZ bei wiederholtem Absenken der Temperatur unter 0°C ermöglicht werden. Dabei werden die in der Praxis auftretenden Schädigungsformen im Zeitraffer simuliert, so dass die Eignung der Materialien vor deren Einsatz in der Praxis überprüft werden können. Um die dort vorherrschenden Bedingungen im Labor abbilden zu können, muss ein Prüfverfahren so gewählt sein, dass einerseits alle relevanten Angriffsarten abgedeckt und zum anderen keine unrealistischen Anforderungen an das Material gestellt werden. Darüber hinaus muss eine ausreichende Genauigkeit, d.h. Wiederhol- und Vergleichspräzision gewährleistet werden sowie eine entsprechende Trennschärfe gegeben sein. Dabei ist eine hundertprozentige Abbildung der Praxisbedingungen im Labor nicht möglich, da die Vielzahl an Einflussparametern, die unter realen Bedingungen vorherrschen, nicht mit einer Prüfmethode im Labor simuliert werden kann.

Die Angaben in dieser Prüfvorschrift beziehen sich auf den definierten Standardstack. Davon abweichende Stackgrößen müssen besonders beurteilt werden. Ein Grenzwert zur Beurteilung des Frostwiderstandes eines MEA Aufbaus muss je nach Anwendungsbereich und Expositionsklasse gewählt werden. Werte bzw. eine Anzahl an Frost-Tau Zyklen bis zum Erreichen des Beurteilungskriteriums können zum jetzigen Zeitpunkt nicht angegeben werden.

2. DEFINITIONEN

- (1) *Frostwiderstand*: Widerstand eines MEA Aufbaus bei wiederholtem Absenken und Erhöhen der Stacktemperatur unterhalb bzw. oberhalb von 0°C
- (2) *Referenzpunkt*: Punkt an dem der Temperaturzyklus geregelt wird
- (3) *Referenztemperatur*: Am Referenzpunkt gemessene Temperatur
- (4) *Prüffläche*: Fläche über die der Temperaturangriff erfolgt
- (5) *In-plane*: Ausrichtung des Stacks senkrecht zur Zellenanordnung
- (6) *Cross-plane*: Ausrichtung des Stacks parallel zur Zellenanordnung

3. ABKÜRZUNGEN

MEA: Membran Elektroden Aufbau
 BPP: Bipolarplatten
 GDS: Gas Diffusion System
 GDL: Gas Diffusion Layer
 GDE: Gas Diffusion Electrode
 CCM: Catalyst Coated Membrane
 HFR: Hochfrequenzwiderstand
 EIS: Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
 FTW: Frost-Tau-Wechsel
 IB: Inbetriebnahmen

4. PRÜFABLAUF

5.1 KURZBESCHREIBUNG

Die Prüfung gliedert sich in die Abschnitte Initialisierung – Inbetriebnahme – FTW Simulation – Schadensanalyse. Dabei ist ein Standardstack mit festgelegten Parametern mit dem zu

prüfenden MEA System auszustatten und zunächst so zu betreiben, dass ein konstanter Betrieb sichergestellt ist. Nach der Beaufschlagung mehrerer Intervalle aus Frost-Tau Zyklen und weiteren Inbetriebnahmen wird anhand des Leistungs- bzw. Spannungsverlustes die Schädigung beurteilt und anschließend mittels optionaler Untersuchungsmethoden näher spezifiziert. Ab einem Spannungsabfall von 10% oder im Falle einer Leckage wird die Prüfung beendet und die Anzahl an FTW zur Beurteilung herangezogen.

5.2 GERÄTE

Teststand: Es wird ein Teststand mit folgenden Eigenschaften benötigt:

- Elektrischen Heizelementen zur Befeuchtung des Anoden- und Kathodengas
- Frei regelbare MFC (Mass Flow Controller) für die Gasvolumenströme (H_2 , N_2 , Luft)
- Gegengekühltes Heizbad zur präzisen Temperierung des Stacks ($T_{\text{Betrieb}} = 70^\circ\text{C}$)
- Elektronische Last zur Einstellung der Betriebszustände. Die elektronische Last ist entsprechend des relevanten Arbeitsbereichs zu wählen. Bei kleineren Systemen (bzw. Einzelzellen) wie auch bei Untersuchungen bis zum Kurzschlussfall ist darauf zu achten, dass die Stromsenke eine so genannte Null-Volt-Option hat.

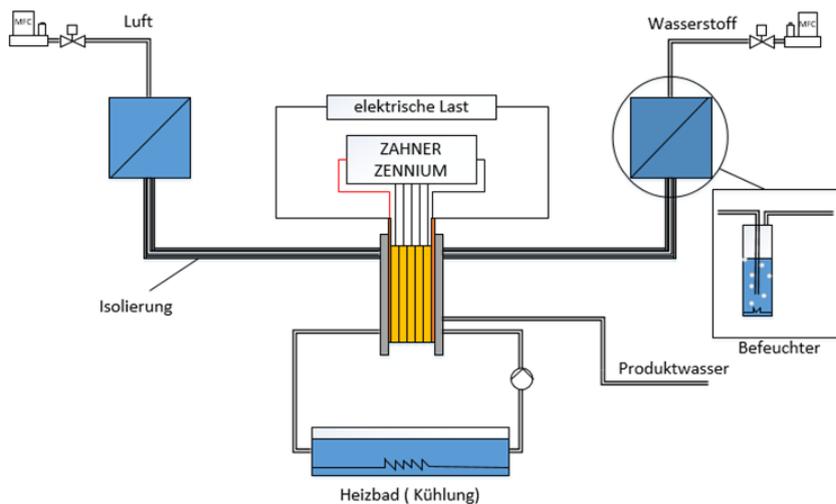


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Testumgebung

Abbildung 2: Beispiel Aufbau Teststand für die Prüfung eines 5 Zeller Standardstacks

Tabelle 1: Beispiel Parameter Stackbetrieb

Parameter	Einheit	Standardbetrieb	U/I Kennlinie	Variabel
Elektrische Last	A	20	$I_{\text{max}} \rightarrow \text{OCV}$	
Volumenstrom Anode	l/min	1,39	3,33	
Volumenstrom Kathode	l/min	3,5	8,33	
Stöchiometrie λ (A/K)	-	2/2	2/2	
Stack Temperatur	$^\circ\text{C}$	70	70	ja
Rel. Feuchte (Gase)	%	~ 100	~ 100	nein

Impedanzmessgerät: Es wird ein Potentiostat benötigt, welcher in der Lage ist das zu charakterisierende elektrochemische System so mit einem elektrischen Wechselstrom- bzw. Wechselspannungssignal anzuregen, dass dieses in jedem relevanten Lastzustand eine angemessene Messung erlaubt. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass das als linear

angenommenes System (Brennstoffzelle) in jedem Lastpunkt von der gewählten Amplitude (Stärke) des entsprechenden Anregungssignals ungestört bleibt.

Als Anhaltspunkt kann zu beiden Messoptionen – galvanostatisch und potentiostatisch – folgendes ergänzt werden. Bei der galvanostatisch durchgeführten Messung soll die Amplitude des Wechselstromsignals im Bereich von ca. 5 bis 10 % des aktuellen Betriebsstroms betragen. Im Falle einer potentiostatisch durchgeführten Messung wird oft die Amplitude des Wechselspannungssignals auf ± 10 mV gesetzt.

Unter Berücksichtigung genannter Voraussetzungen sind die relevanten Messeinstellungen für das jeweilige System empirisch zu bestimmen und für die gesamte Messreihe beizubehalten.

Klimakammer: Zur Simulation des Frost-Tau Zyklusses wird ein Klimaschrank verwendet, der mit einem Kühl-/ Heizsystem mit Temperatur- und Zeitregelung ausgestattet ist, dessen Leistung ausreicht, um unabhängig von der Anordnung der Proben die geforderte Temperatur-Zeit-Kurve (Abbildung 2) mit einer Genauigkeit von $\pm 1,0$ K nachzufahren. Es muss darüber hinaus eine gute Luftzirkulation vorhanden sein. Zusätzlich wird die Messung der Stacktemperatur an der Oberfläche mittels Thermo- (Typ T) oder Pt100 Elementen empfohlen. Diese können mit Hilfe von Kabelbindern, frostbeständigem Kleber o.ä. am Stack befestigt werden. Alternativ bieten sich eingebettete Thermoelemente z.B. mittels Bohrung innerhalb der BPP an, um die Kerntemperatur des Stacks aufzeichnen zu können. Die Abweichung der Thermoelemente darf $\pm 1,0$ K betragen.

Waage: Es ist eine Waage mit einer Genauigkeit von 0,001g für die Bestimmung der MEA Gewichte notwendig.

Infrarotkamera: Für die Bestimmung von hotspots ist eine Thermokamera mit einer Auflösung von min 640x512 Pixel zu verwenden.

5.3 PROBENVORBEREITUNG UND AUSGANGSZUSTAND

Vor dem Aufbau des Stacks werden die Einzelschichten (Membran, CCM, GDS, GDE, usw.) gemäß Herstellerangaben zu einer MEA zusammengesetzt, die die Abmessung wie in Abbildung 5 dargestellt aufweist. Herstellung und Verbund der Einzelschichten können einen Einfluss auf die Dauerhaftigkeit der MEAs bei Frostexposition haben. Insofern wird bei der Prüfung auch der Aufbau der MEA mitbeurteilt. Es werden für einen Standardstack 5 MEAs benötigt.

5.3.1 INFRAROT SCREENING

Es wird ein Infrarotkamera Screening sämtlicher zu prüfender MEAs durchgeführt, um diese auf einen einwandfreien Ausgangszustand hin zu überprüfen. Das Screening startet mit dem Einbau einer Original-MEA in den in Abbildung 3 dargestellten nach oben offenen Versuchsaufbau. Danach wird diese so verspannt (Anpressdruck 2 Nm), dass keine Undichtigkeiten auftreten. Es wird ein Stützblech (z.B. aus Aluminium) mit einem Raster aus mindestens 2 x 4 Segmenten benötigt¹.

¹ Die Rastereinteilung dient der besseren Lokalisierung aber auch der gleichmäßigen Pressung der geschädigten und sich wellenden MEAs während des Screenings.

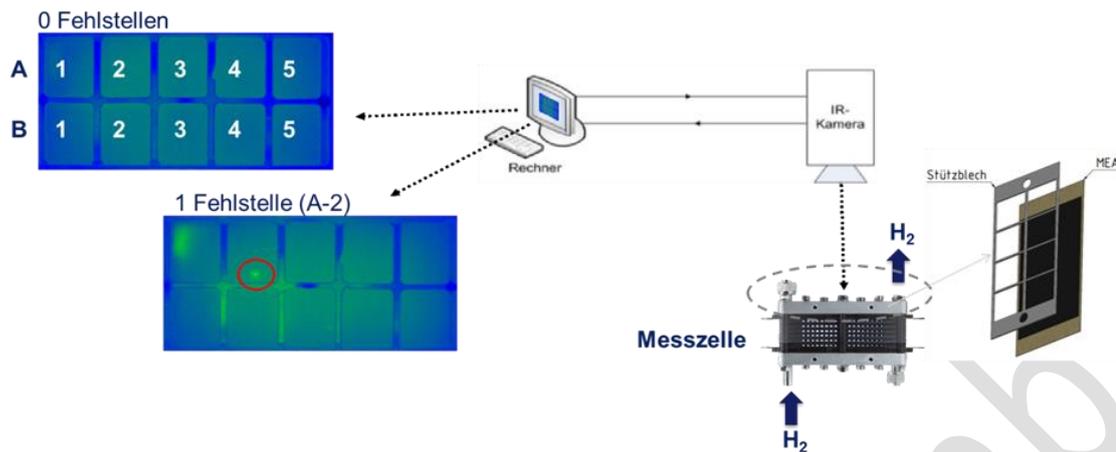


Abbildung 3: Aufbau IR Screening. Testanordnung und Einteilung der Prüffläche der MEA in Teilbereiche

Es folgen die Schritte 1-4:

- 1.) Evakuierung der noch vorhandenen Luft aus dem Porenraum der MEA mittels Stickstoffspülung (0,2 l/min)
- 2.) Zufuhr von Wasserstoff über 1 min
- 3.) Aufzeichnung der exothermen Reaktion mittels Infrarotkamera über 2 Durchflusszyklen
- 4.) Bestimmung der Anzahl an *Hotspots* nach Ende des 2. Durchlaufs

Hotspots, also Stellen mit erhöhter Wärmeintensität innerhalb der aktiven Fläche der MEA sind auf eine erhöhte Wasserstoffpermeation zurückzuführen und liefern Hinweise auf Fehlstelle innerhalb der katalysatorbeladenen Fläche der MEA. MEAs, die eine Fehlstelle aufweisen, sind vorsorglich auszusortieren. MEAs mit Bereichen größerer Wasserstoffdurchtritte sind messtechnisch auf Richtigkeit zu überprüfen. Hier könnte ein fehlerhafter Einbau der MEA oder Aufbringung des Stützblechs verantwortlich für mögliche Undichtigkeiten sein.

5.3.2 GEWICHTSBESTIMMUNG

Die MEA Aufbauten sind vor ihrem Einbau in den Stack einzeln mit einer Genauigkeit von 0,001 g zu wiegen². Auf ein mittiges Auflegen der MEA auf der Wägeplatte ist zu achten.

5.3.3 PORENGRÖßENBESTIMMUNG

Optional kann die Porengrößenverteilung der Funktionsschichten der MEA mittels Hg-Druck Porosimetrie bestimmt werden. Dabei können diese einzeln oder als gesamtes MEA System vermessen werden. Das Material ist in Streifen zu schneiden mit einer Materialeinwaage von mindestens $\geq 0,3\text{g}$ in das Dilatomter einzufüllen. Die Messung und Auswertung der Porenverteilung erfolgt gemäß den Angaben des Herstellers. Die Ergebnisse können später denen nach erfolgter Belastung gegenübergestellt werden und Veränderungen innerhalb des Porensystems aufzeigen.

² Zur Bestimmung der späteren betriebsbedingten Wasseraufnahme und Speicherung ist das Gewicht im trockenen Zustand notwendig.

5.3.4 GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN

Optional können Gefügeuntersuchungen mittels Konfokal- oder Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt werden, um Aufschlüsse über die Gefügestruktur und die Verbundeigenschaften der MEAs zu erhalten. Hierüber lässt sich die GDL Beschaffenheit, der Schichtaufbau/Verbund sowie mittels EDX Analyse die Katalysatorzusammensetzung bestimmen.

5.3.5 KONFOKALMIKROSKOPIE

Der einwandfreie Zustand der MEA Schichten kann mittels Konfokalmikroskopie erfolgen. Die Funktionsschichten können dazu einzeln eingebracht und abgerastert werden. Eine 20 fache Vergrößerung ist für derartige Übersichtsaufnahmen ausreichend, um Fehlstellen aufzuzeigen. Die Aufnahmen können später denen nach erfolgter Belastung gegenübergestellt werden.



Abbildung 4: MEA mit Acrylglasumrandung und Raster zur Ausgangsanalyse und späteren Gegenüberstellung geschädigter MEAs

5.4 STACKAUFBAU

Es wird ein Standardstack mit 5 Zellen und einer aktiven Fläche von 50 cm² sowie einem gleichbleibenden Bipolarplattendesign und definierten Endplatten verwendet. Die Vorgaben in Tabelle 2 sind soweit nicht variabel einzuhalten. Dies soll sicherstellen, dass nur die MEA Komponenten variiert und beurteilt werden. Andernfalls müssen die Randbedingungen unter 5.5 angepasst werden.

Die zu prüfenden MEA Komponenten sind nach den Herstellerangaben, wie in Kapitel 5.3 erwähnt, zu verpressen oder lose aufliegend zwischen die Bipolarplatten innerhalb der einzelnen Zellen einzubringen. Herstellung und Verbund der Einzelschichten können einen Einfluss auf die Dauerhaftigkeit der MEAs bei Frostexposition haben. Insofern wird bei der Prüfung auch der Aufbau der MEA mitbeurteilt. Als Dichtungsmaterial ist ein Elastomer einzusetzen. Die Höhe richtet sich nach der Dicke der MEA/ GDL. Für die Prüfung eines MEA Aufbaus sind ein Prüfstack (A) sowie ein Referenzstack (B) aufzubauen. Zur besseren Beurteilung wird die Prüfung von min. 2 Prüfstacks empfohlen.

Tabelle 2: Anforderungen Standardstack

Parameter	Vorgaben	Variabel
Zellenanzahl	5	nein
Verspannung	2 Nm/Schraube*	je nach Dicke der MEA
Aktive Fläche	50 cm ²	nein
Material Endplatten	Aluminium	nein
BPP-Material	Graphit	nein
Flow field	Parallel, mäanderförmig	ja, aber gleichbleibendes Design*
Kanalbreite/ Kanaltiefe	1 mm/ 1 mm	
Dichtung	Elastomer	je nach Dicke der MEA

*Einfluss Entfernung Restwasser (Kapitel xxx)

MEA	keine	ja
-----	-------	----

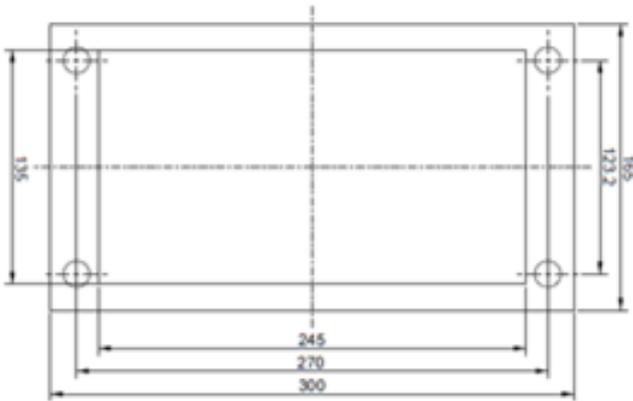


Abbildung 5. Abmessungen MEA für Standardstack

Im Anschluss an den Zusammenbau und dem Verspannen der Stacks sind diese auf ihre Dichtigkeit zu überprüfen. Diese kann mittels eines Monometers mit einem max. Druck von 300 mbar über einen Zeitraum von 2 min durchgeführt werden.

5.5 INITIALISIERUNG

Nach dem Einbau der Prüf- und Referenzstacks in den Teststand (s. Kapitel 5.2) startet die Initialisierung der Stacks wie folgt:

Einbau Teststand	1. Prüfstack (A) (und A.2*)	2. Referenzstack (B)
Feuchtegehalt Membran	a. Bestimmung des HFR im trockenen Zustand	
Einfahrprozedur	b. Betrieb über 1h bis 20A	
Impedanz	c. EIS Messung aller 5 Zellen bei 20A	
U/I Kennlinie	d. Aufnahme Polarisationskurve ($I_{max} \rightarrow OCV$; 5A Schritte) d. EIS in jedem Betriebspunkt	c. Aufnahme Polarisationskurve ($I_{max} \rightarrow OCV$; 5A Schritte)
Feuchtegehalt Membran	e. Bestimmung des HFR im feuchten Zustand	d. Bestimmung des HFR im feuchten Zustand
Auswertung	f. UI-Kennlinie/EIS	e. UI-Kennlinie

Die Regelung des Kühlkreislaufs soll im Vorfeld so ausgelegt bzw. an das zu temperierende System angepasst sein, dass die gewünschte Stacktemperatur innerhalb weniger Sekunden (30-60 Sekunden) erreicht werden kann.

Die Beendigung der Einfahrprozedur erfolgt bei Auswertung von 3 aufeinander folgenden gleichen UI-Kennlinien an unterschiedlichen Tagen.

5.6 INBETRIEBNAHME

Die Inbetriebnahme wird an den nach Abschnitt 5.4 festgelegten Standardstacks wie folgt durchgeführt:

Einbau Teststand	1. Prüfstack (A) (und A.2*)	2. Referenzstack (B)
Feuchtegehalt Membran	a. Bestimmung des HFR im trockenen Zustand	
Leckagemessung	b. Cross-over Messung	
Betrieb	c. Betrieb über 1h bis 20A	b. Betrieb über 1h bis 20A
Impedanz	d. Impedanzmessung (EIS) aller 5 Zellen bei 20A	
U/I Kennlinie	e. Aufnahme Polarisationskurve ($I_{max} \rightarrow OCV$; 5A Schritte) d. EIS in jedem Betriebspunkt	c. Aufnahme Polarisationskurve ($I_{max} \rightarrow OCV$; 5A Schritte)
Feuchtegehalt Membran	e. Bestimmung des HFR im feuchten Zustand	d. Bestimmung des HFR im feuchten Zustand
Auswertung	f. UI-Kennlinie/EIS/ HFR	e. UI-Kennlinie/HFR

5.7 ENTFERNUNG VON RESTWASSER/ SPÜLPROZEDUR

5.7.1 SPÜLUNG DER KÜHLKANÄLE

Die Kühlkanäle der Bipolarplatten werden mit 5 l/min Stickstoff über einen Zeitraum von 5 - 10 min gespült, um mögliche Schäden durch Eisbildung verbliebener Kühlwasserrestmengen in diesem Bereich zu verhindern. Es handelt sich hierbei nicht um eine Spülung der Zellen.

5.7.2 ENTFERNUNG VON RESTWASSER

Das nach dem Abschalten verbleibende Restwasser innerhalb des flowfields der Bipolarplatten ist mit Hilfe einer Spül- bzw. Shutdown Prozedur hydraulisch auszutragen. Dies ist notwendig, um lokale Schäden an der MEA zu vermeiden, die durch Eislinsenbildung in den Kanälen entstehen, was die Untersuchung der Eignung einer MEA verfälschen würde. Diese Prozedur ist so zu definieren, dass ein ausreichend hoher Druckverlust zwischen Ein- und Austritt vorliegt, um Flüssigkeitsansammlungen auszutreiben und Kondensation in den Kanälen zu verhindern. Der dafür notwendige Druckverlust ist empirisch für das vorliegende flowfield zu ermitteln. Für den in Kapitel 5.4 definierten Standardstack ist eine relative Feuchte am Ein- und Austritt von 90-95% anzusetzen³. Dadurch ist auch sichergestellt, dass keine Austrocknung der Funktionsschichten stattfindet, was zur Alterung der MEA sowie Beeinträchtigung der späteren Inbetriebnahme beitragen würde. Abgesehen davon könnte eine Spülung der Zellen nicht ausreichend genau definiert und eingestellt werden, so dass Einflüsse aus der Variation des

³ Nachfolgeprojekt bzw. IGF Projekt „Dauerhafter Stack“

Feuchtegehalts der Gase die Materialeigenschaften der Funktionsschichten überdecken würden.

5.8 ISOLIERUNG

Nachfolgend ist der Prüfstack (A) sowie mögliche weitere Prüfstacks mit Polystyrol- oder Polyurethan Dämmstoff wie z.B. Styrodur mit einer Dicke von min. 20 mm, einer Dichte von 18 kg/m^3 und einer max. Wärmeleitfähigkeit λ von $0,033 \text{ W/(mK)}$ an drei Seiten abzudichten. Es muss zwischen der Isolierung in *cross-plane* und *in-plane* Ausrichtung unterschieden werden. Es ist auf eine lückenlose Verzahnung der Seitenteile zu achten. Andernfalls ist zusätzlich Gewebeklebeband aufzubringen.

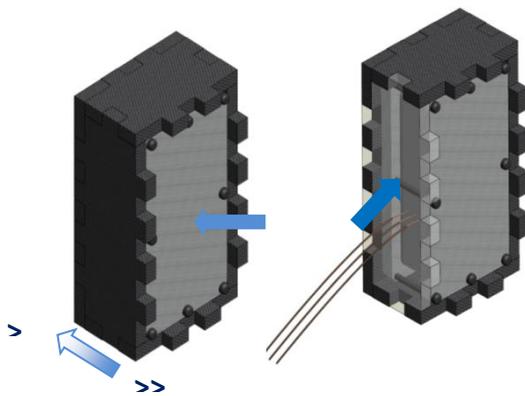


Abbildung 6. Isolierung mit Styrodur links: cross-plane, rechts: in-plane Ausrichtung

5.9 FTW SIMULATION

In einem Zeitfenster von max. 15 ± 5 min erfolgt der Einbau des nach Abschnitt 5.8 isolierten Stacks in die Klimakammer. Bei der Positionierung des Stacks ist darauf zu achten, dass die Stackausrichtung (stehend) genauso gewählt wird, wie es während des Einbaus im Teststand der Fall war. Isolierung und Angriffsseite sind je nach Wahl der Wärmestrombeaufschlagung auszuführen. Danach erfolgt die Temperaturbelastung. Der beaufschlagte Temperaturzyklus dauert 20,15 h. Die Lufttemperatur wird beginnend bei 20°C in 6,25 h auf $-42,5^\circ\text{C}$ runtergefahren⁴. Nach einer Haltezeit von 4 h wird der Zyklus ebenfalls mit einer Heizrate von 10 K/h auf $22,5^\circ\text{C}$ hochgefahren, wo er 4 h verbleibt bis er erneut startet. Es werden pro Intervall 5 Zyklen gefahren⁵. Die Abweichung der Temperatur darf nicht mehr als $\pm 1,0$ K betragen.

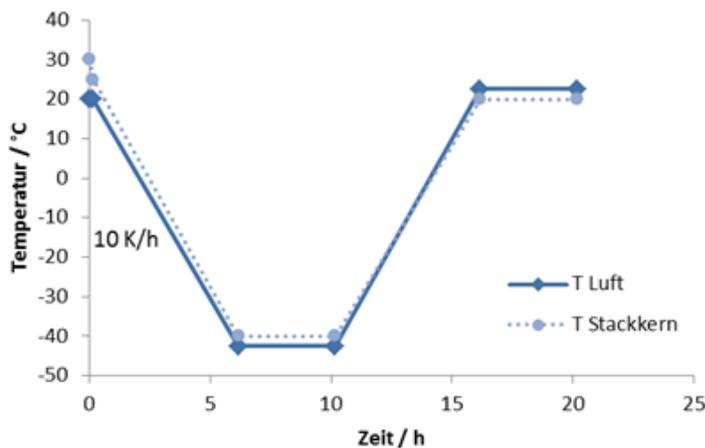


Abbildung 7: Temperaturzyklus Klimaschrank

Parameter	Luft KK	Stackmitte
T_{\max}	$+22,5^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C} \pm 1\text{K}$
T_{\min}	$-42,5^\circ\text{C}$	$-40^\circ\text{C} \pm 1\text{K}$
Haltezeit T_{\max}/T_{\min}	4h	
Abkühl-/ Heizrate	10K/h	

Nach Beendigung der FTW Belastung und Erreichen einer Stacktemperatur von $+20^\circ\text{C}$ ist die seitliche Isolierung der Stacks zu entfernen. Es erfolgt die erneute Inbetriebnahme nach Abschnitt 5.6.

5.8 SCHADENSANALYSE

5.8.1 GEWICHTSBESTIMMUNG

Die MEA Aufbauten sind nach ihrem Ausbau aus dem Stack sofort in diffusionsdichte Kunststoffbeutel zu verpacken, deren Gewicht zuvor einzeln bestimmt wurde. Danach werden die MEAs der Zellen 1-5 mit einer Genauigkeit von 0,001g gewogen.

⁴ Eine Lufttemperatur von $-42,5^\circ\text{C}$ garantiert bei einem 5 Zeller eine Stacktemperatur von $-40 \pm 1\text{K}$.

⁵ Zum jetzigen Zeitpunkt werden Intervalle mit 3-5 Zyklen als geeignet angesehen. Zur Verifizierung und genauen Festlegung sind weitere Untersuchungen notwendig. Intervalle mit nur einem FTW führen zu einer schnelleren Schädigung und einer Prüfung mit wenigen FTW und Inbetriebnahmen. Sie simulieren allerdings weniger Wasserumverteilungen, könnten aber die Prüfdauer deutlich reduzieren.

5.8.2 INFRAROT SCREENING

Es wird ein Infrarotkamera Screening der ausgebauten MEAs durchgeführt. Einbau und Durchführung sind Kapitel 5.3.2 zu entnehmen. Die Anzahl an hotspots pro Zelle wird nach dem 2. Durchlauf quantitativ bestimmt. MEAs mit Bereichen größerer Wasserstoffdurchtritte sind messtechnisch auf Richtigkeit zu überprüfen. Hier könnte ein fehlerhafter Einbau der MEA oder Aufbringung des Stützblechs verantwortlich für mögliche Undichtigkeiten sein.

5.8.3 PORENGRÖßENBESTIMMUNG

Optional kann die Porengrößenverteilung der Funktionsschichten der MEA mittels Hg-Druck Porosimetrie bestimmt werden. Dabei werden diese als gesamtes MEA System vermessen. Das Material ist in Streifen zu schneiden mit einer Materialeinwaage von mindestens $\geq 0,3\text{g}$ in das Dilatomter einzufüllen. Die Messung und Auswertung der Porenverteilung erfolgt gemäß den Angaben des Herstellers. Die Ergebnisse können denen des Ausgangszustandes sowie des Referenzstacks gegenübergestellt werden, um Veränderungen innerhalb des Porensystems durch Frost-Tau Zyklen sowie reiner Inbetriebnahme und Verpressen der MEA aufzeigen.

5.8.4 GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN

Optional können Gefügeuntersuchungen mittels Konfokal- oder Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt werden, um Aufschlüsse über frostinduzierte Veränderungen der Gefügestruktur sowie der Verbundeigenschaften der MEAs zu erhalten.

5.8.4.1 KONFOKALMIKROSKOPIE

Ablösungen innerhalb der MEA Schichten können mittels Konfokalmikroskopie bei 20 facher Vergrößerung bestimmt werden. Die Aufnahmen sind dann denen des Referenzstacks sowie des Ausgangszustandes gegenüber zu stellen. Es ist ein Raster zur Lokalisierung der Schäden zu verwenden (s. Abbildung 4).

Die ermittelten Schadensformen sind nach Tabelle 3 in verschiedene Klassen einzuteilen, um eine bessere Beurteilung des Schadensausmaßes zu ermöglichen. Die Werte dienen nur der Orientierung für den Vergleich verschiedener MEA Typen. Als Beurteilungskriterium werden sie nicht herangezogen (s. Kapitel 5.9).

Tabelle 3: Schadensklassen⁶

Art	Klasse	Erscheinungsbild	Anzahl/ Menge
(1) Risse/ Brüche	1-3	Rissbreite in mm	Anzahl und Länge
(1.1) Risse	1 (sehr wenige)		
(1.2) Brüche innerhalb GDS	2 (mäßig)		
	3 (schwerwiegend)		
(2) Verbund	1-3	Aufweitung in mm	% der Fläche
(2.1) Ablösung	1 (sehr wenige)		

⁶ Für eine quantitative Einteilung ist die Datenmenge zu erhöhen und verschiedene Materialqualitäten mit unterschiedlicher Dauerhaftigkeit zu prüfen. Aufgrund dessen kann eine Festlegung der auftretenden Defekte derzeit nicht sicher vorgenommen werden (Nachfolgeprojekt).

(2.2) Aufwölbung, Frosthebung	2 (mäßig) 3 (schwerwiegend)		
(3) Oberflächen-schädigung	1-3	Abtragstiefe in nm	% der Oberfläche
(3.1) Materialabtrag	1 (sehr wenig) 2 (mäßig)		
(3.2) Ablösung/ Delamination	3 (schwerwiegend)		
(4) Fehlstellen	1-3	Durchmesser	Anzahl
(4.1) Hot Spots	1 (sehr wenige) 2 (mäßig) 3 (schwerwiegend)		1-2 3 >4

5.8 AUSWERTUNG

Es werden die Schritte in Kapitel 5.5 und 5.6 so lange wiederholt bis das Beurteilungskriterium erreicht ist oder bei der Leckagemessung ein Wasserstoffdurchtritt verzeichnet wird. Es kann eine maximale Anzahl an FTW von 30 Zyklen festgelegt werden. Dieser Wert beruht auf bisherigen Erfahrungen, die bei diesem Wert eine Differenzierung zwischen beständigen und nicht beständigen MEAs zuließen. Als Beurteilungskriterium wird ein Spannungsabfall in einem Lastpunkt von $\geq 10\%$ ⁷ vorgeschlagen, wobei die Randzellen aufgrund erhöhter Streuung nicht betrachtet werden.

5.8.1 SPANNUNGS- UND LEISTUNGSABFALL

Es ist die Polarisationskurve sowohl als Mittelwert über die 5 Zellen als auch separat für jede Zelle nach auszuwerten. Die Spannung in den einzelnen Lastpunkten ist als Mittelwert der Zellen 2-4⁸ zu berechnen und als Spannungsabfall wie folgt darzustellen:

$$\Delta U_{nFTW} = \frac{U_{nFTW}}{U_{0FTW}} * 100[\%]$$

bzw. für den Referenzstack: $\Delta U_{nIB} = \frac{U_{nIB}}{U_{0IB}} * 100[\%]$

$$\Delta U_{nFTW} - \Delta U_{nIB} [\%]$$

Dies gilt sowohl für den frostbelasteten Stack als auch für den Referenzstack. Aus der Differenz ergibt sich der Einfluss der Frost-Tau Zyklen. Die Standardabweichung des Mittelwertes der Zellen 2-4 ist zu bestimmen. Eine maximale Abweichung von 10 % ist zulässig. Andernfalls muss die Prüfung wiederholt oder bei Prüfung mehrerer Stacks der Mittelwert aus diesen herangezogen werden.

Alternativ kann eine Normierung der Spannung in Form eines sogenannten Degradationsfaktors DF eingeführt werden, der ebenfalls den Abfall der Spannung in den einzelnen Lastpunkten wiedergibt.

$$DF(FTW) = \frac{U_{Bezug(j)} \pm U_{Zelle x(j)}}{U_0 - U_{Bezug(j)}} [-]$$

bzw. für den Referenzstack: $DF(IB) = \frac{U_{Bezug(j)} \pm U_{Zelle x(j)}}{U_0 - U_{Bezug(j)}} [-]$

⁷ Beurteilungskriterium wird aufgrund von Praxiserfahrungen der industriellen Projektpartner vorgeschlagen. Der Wert ist je nach Intervalllänge ggf. später anzupassen.

⁸ Zelle 1 und 5 ist häufig stärkeren Streuungen unterworfen und übt einen größeren Einfluss auf den Mittelwert aus.

$$DF(FTW) - DF(IB) \quad [-]$$

Mit: U_{Bezug} = Spannung der nicht gealterten Zelle bei Stromdichte j
 U_0 = Ruhepotenzial 1,229V
 U_{ZellEx} = Spannung zum Zeitpunkt t
 j = Stromdichte zum Zeitpunkt t

5.8.2 IMPEDANZMESSUNGEN

Die gemessenen Impedanzen können als Nyquist-Plot dargestellt werden und ermöglichen eine bessere Zuordnung der Schädigung zum Aufttrittsort. Werte können dabei nicht als Beurteilungskriterium herangezogen werden.

Der Prüfablauf ist in Abbildung 7 zusammengefasst.

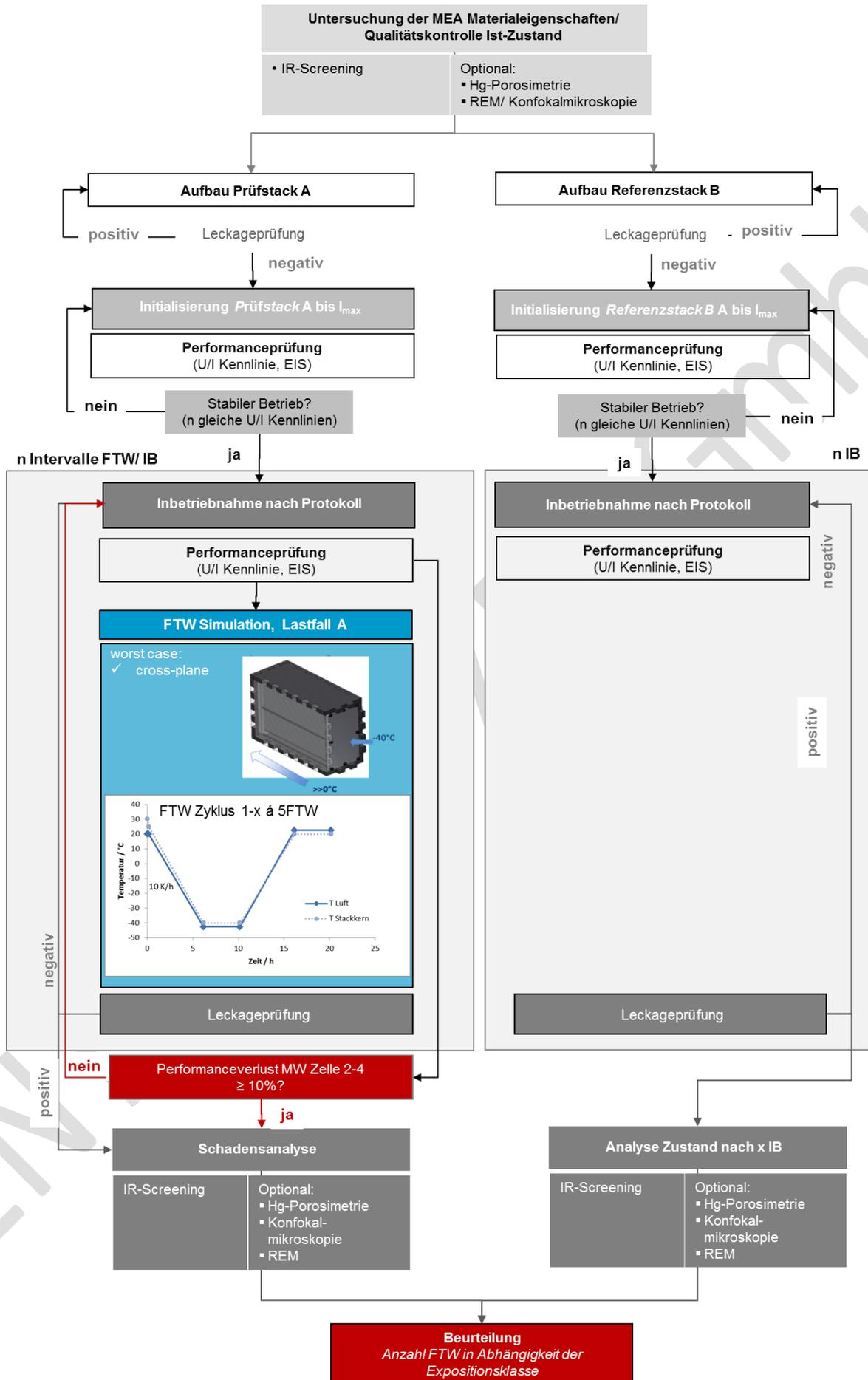


Abbildung 8: Ablaufschema Vorgehensweise Prüfung

5.9 BEWERTUNG

5.9.1 SPANNUNGS- UND LEISTUNGSABFALL

Bei einem Spannungsabfall in einem Lastpunkt von $\geq 10\%$ der Ausgangsspannung oder ab einem Degradationsfaktor von 0,13 ist ein signifikanter Leistungsverlust eingetreten und die Zellen gelten als geschädigt. Die bis zu diesem Zeitpunkt beaufschlagte Anzahl an FTW wird zur Beurteilung herangezogen. Nach Tabelle 3 kann je nach Anwendungsfall das zu prüfende MEA System als dauerhaft oder nicht dauerhaft eingeordnet werden. Ist nach der festgelegten Anzahl an FTW von 30 Zyklen kein Abfall der Spannung von $\geq 10\%$ eingetreten, liegt eine hohe Dauerhaftigkeit vor und das System kann als frostbeständig beurteilt werden.

Tabelle 4: Expositionsklassen und Zuordnung Grenzwerte (Nachfolgeprojekt)

Klasse	Beschreibung der Umgebung	Belastung	Einsatzgebiete	Beurteilungskriterium ^a	Grenzwert ^b
FT1	Kurze Frost-Tau Zyklen mit häufigem Intervallbetrieb	mäßig	Portable Systeme (Laptops, Mobiltelefone, MP3, Fotoapparate, Camcorder, Elektrowerkzeuge)	Abfall Spannung $\geq 10\%$	Anzahl FTW*
FT2	Frost-Tau Zyklen mit geringem Intervallbetrieb	mittel	Stationäre Systeme (Verkehrsleitsysteme, Messstationen, Telekommunikations-einrichtungen)	Abfall Spannung $\geq 10\%$	Anzahl FTW*
FT3	Längere Frost-Tau Zyklen mit häufigem Intervallbetrieb und Minimaltemperaturen bis -20°C (Zonen 6-10)	hoch	Zweiräder, Pkw, Transporter und Busse, Schienenfahrzeuge, Schiffe	Abfall Spannung $\geq 10\%$	Anzahl FTW*
FT4	Längere Frost-Tau Zyklen mit häufigem Intervall-betrieb und Minimaltemperaturen bis -40°C (Zonen 1-5)	sehr hoch	Pkw, Transporter und Busse, Schienenfahrzeuge, Schiffe	Abfall Spannung $\geq 10\%$	Anzahl FTW*

5. PRÜFBERICHT

Im Falle einer Prüfung, die die Frost-Tau Beständigkeit nachweisen soll, ist für eine Beurteilung der Ergebnisse ein Prüfbericht mit folgenden Angaben anzufertigen:

- (1) Definition und Leistungsbeschreibung der zu verwendenden Geräte und Apparaturen
- (2) Prüfung nach Angriffsklassen
- (3) Vorgehensweise, Prüfablauf
- (4) Temperaturzyklus mit Minimaltemperatur, Haltedauer
- (5) Anzahl der Zyklen, Intervallbehandlung, -betrieb
- (6) Vorbehandlung, Feuchtegehalt, Betriebsdauer
- (7) Bestimmung des Schädigungsgrades, Art der Schädigung
- (8) Beurteilungskriterien
- (9) Abweichungen