

Versuchsplanung und Standardmeßzelle zur umfassenden Charakterisierung von MT-PEM Brennstoffzellen

B. Lutter, M. Heinen, V. Peinecke

4. Workshop AIF-Brennstoffzellenallianz

ZBT, Duisburg, 3. Mai 2011

Übersicht

- **Versuchsplanung**
 - Anforderungen an den Teststand
 - Messmethoden, Versuchsvorschriften
 - Langzeitmessungen / beschleunigte Alterung
- **Standard MT-Meßzelle**
 - Grund für die Meßzelle
 - Ausführung der Meßzelle

Hintergrund der Versuchsplanung

Ziele

- Schaffung einheitlicher Versuchsvorschriften für Leistungsverhalten, Degradation von Katalysator/Membran und Langzeitverhalten

Ausgangsbedingungen

- Kaum einheitliche Messbedingungen in Veröffentlichungen
- Richtlinien für NT-PEM vom USFCC^[1] und European Joint Research Center^[2]
- Keine vergleichbaren Richtlinien für MT-BZ vorhanden

Aufgaben

- Erstellen von Messvorschriften für:
 - U-i-Kennlinien
 - elektrochemische Bestimmung der Katalysatoroberfläche
 - Diffusion des H₂
 - Langzeitmessungen
- Erweiterung der NT-PEM Vorschläge

[1] www.fchea.org

[2] <http://ec.europa.eu/dgs/jrc/>

Anforderungen an die Teststände

Messwerte

- Zellspannung
- Leistung der Zelle

Regelgrößen

- Stromstärke
- Mengenströme Anode und Kathode; Stöchiometriefaktoren Anode = 1,5; Kathode = 2,5;
Mindestfluss für 50 mA/cm² berechnen
- Druck für Anode und Kathode
- Relative Feuchten für Anode und Kathode
- H₂- und O₂-Anteil im Anoden- bzw. Kathodengas
- N₂ für Anode und Kathode

Erfassen der Messwerte

- Messwerte und Istwerte der eingestellten Parameter mindestens mit 1 Hz messen
- Richtwert für Genauigkeit: 1% der Messbereiche

Optionale Messgeräte

Durchzuführende Messungen

Bestimmung von:

1. AC-Widerstand der MEA,
2. Oberfläche der Katalysatoren,
3. Diffusionsrate des Wasserstoffs

Erforderliche Geräte

AC-Milliohmmeter (für 1.)

Potentiostat (für 2. und 3.)

Überprüfen der Messzelle auf Lecks

Gefahren durch Gaslecks

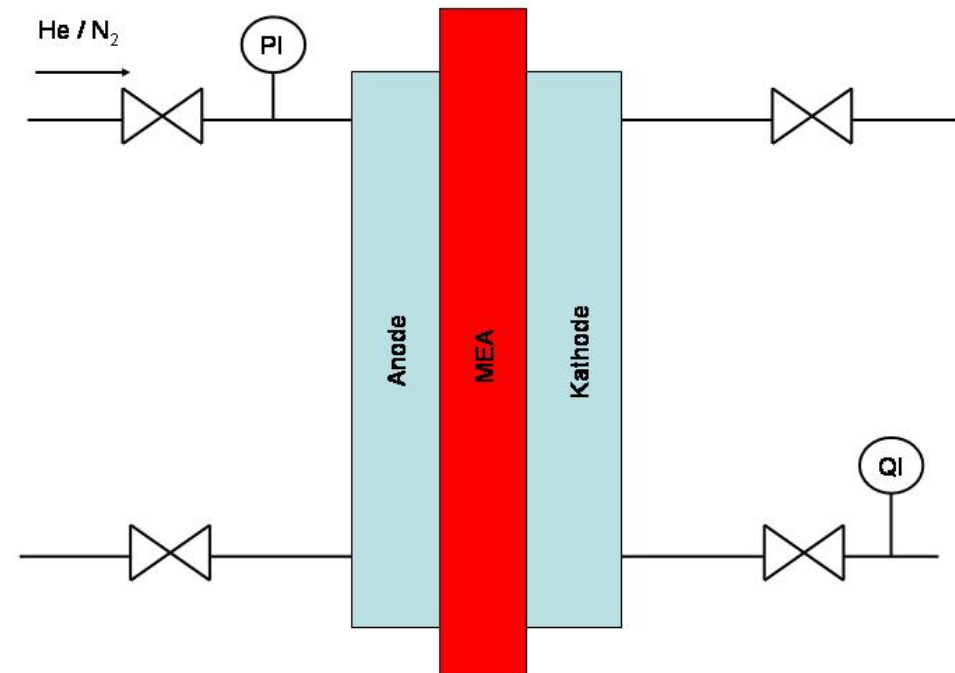
- Sicherheitsrisiko bei Lecks nach außen
- Verlust von Brennstoff
- Verringerung des Wirkungsgrades
- Bildung von Mischpotentialen
- Undefinierte Bedingungen in der Zelle

Messmethoden außerhalb des Teststandes

- Bestimmen des Druckabfalls in einzelnen Kompartments
- Bestimmung des Gasflusses aus benachbarten Kompartments

Messmethoden im Teststand

- Bestimmung des Druckverlustes der angeschlossenen Zelle



Schematischer Versuchsaufbau zur Lecksuche in den Messzellen

Einfahren der Zelle

Grund für das Einfahren

- Herstellen von einheitlichen, reproduzierbaren Ausgangsbedingungen der MEA für alle Versuche

Durchführen des Einfahrens

- Neue und gebrauchte Zellen vor jedem Versuch neu einfahren
- Zellspannungen < 300 mV und > 900 mV vermeiden; Bildung von Peroxiden und Oxidation des Katalysatorträgers
- Aufheizen der Zelle und des Teststandes bei 0,6V (potentiostatischer Betrieb)
- Einfahren bei 0,5V über 2h – 24h (galvanostatischer Betrieb)
- Stöchiometrien: Anode 1,5, Kathode 2,5
- Zelle eingefahren, wenn $dU < 10$ mV über 1h

Optionale Messungen

- Bestimmung des AC-Widerstandes
(ZBT-Einzeller (50 cm^2): ca. $150\text{-}200 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, Compound-Bipolarplatten)
(Baltic-Zelle (25 cm^2): ca: $100\text{-}125 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, graphitische Bipolarplatten)

U-i-Kennlinie

Verwendung der U-i-Kennlinie

- Bestimmung der elektrischen Leistungsfähigkeit und Limitierungen durch elektrochemische sowie Stofftransport-Hemmungen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen

Durchführung der U-i-Kennlinien

- Galvanostatischer Betrieb
- I_{\max} ist Strom bei $U_{\text{zelle}} = 0,3\text{V}$; Vorversuch
- 11 Stromstufen von I_{\max} : 0%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 90%, 100%
- Gasflüsse entsprechend Stöchiometriewerten nachregeln
- Gasflüsse 30s vor Stromstärke erhöhen
- Stromstufe halten, bis $dU < 5\text{mV}$ über 5 min
- Zellspannung über 5 min mitteln; Leerlaufspannung über 30s

Elektrochemische Quantifizierung der H₂-Permeation

Ursachen und Ziele

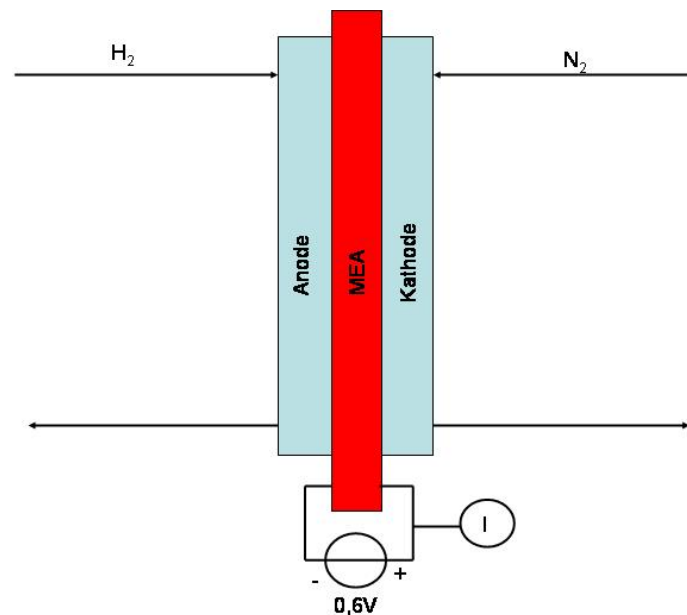
- Alternde, versprödende Membranen lassen mehr H₂ zur Kathode permeieren
- Versuchsnahe Erfassung der Permeation

Durchführung der Messung

- Anode mit feuchtem H₂, Kathode mit feuchtem N₂ spülen
- Kathode auf 0,6V vs. Anode polarisieren
- permeierender Wasserstoff wird elektrochemisch oxidiert

Auswertung

- Gemessener Strom entspricht Permeation des H₂
- H₂ diffundiert auch durch unbeschädigte MEAs
- 2,5 mA/cm² akzeptabel bei 50 Mikrometer dicken Membranen [3]



Schematischer Versuchsaufbau zur elektrochemischen Quantifizierung der Wasserstoff-Permeation durch die Membran

Messung der Oberfläche des Katalysators

Ursache und Ziele

- Degradation des Katalysators verringert Oberfläche
- Messen der Katalysatoroberfläche im Betrieb

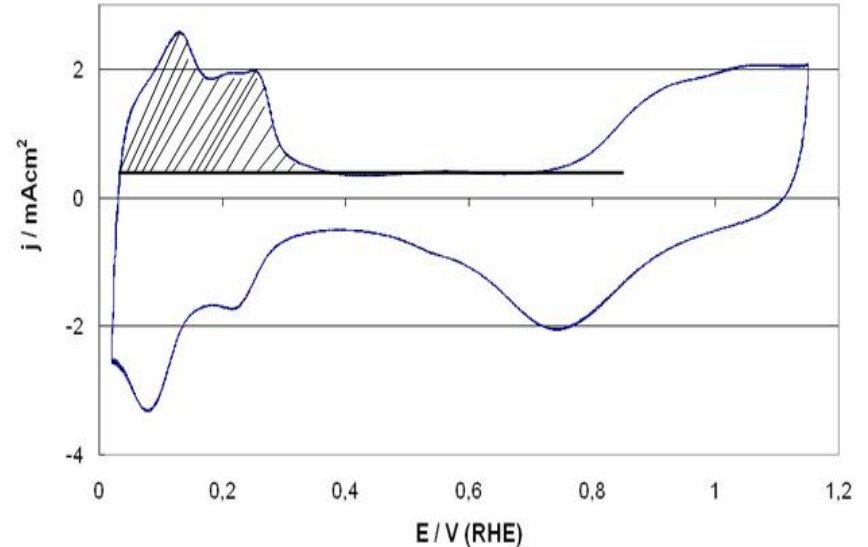
Durchführung der Messung

- Anode mit feuchtem H_2 , Kathode mit feuchtem N_2 versorgen
- CV-Messungen (Zyklovoltammetrie); 0,05V – 0,9V vs. Anode, 20 mV/s

Auswertung

- Bestimmung der Ladung des H-Desorptionspeaks
- Fläche = $Q / (0,211(mQ/cm^2) * 0,77)$

Zyklisches Voltamogramm einer Pt/C Elektrode



CV-Messung zur Ermittlung der aktiven Oberfläche des Pt-Katalysators; schraffiert: Desorption des Wasserstoffs von der Oberfläche

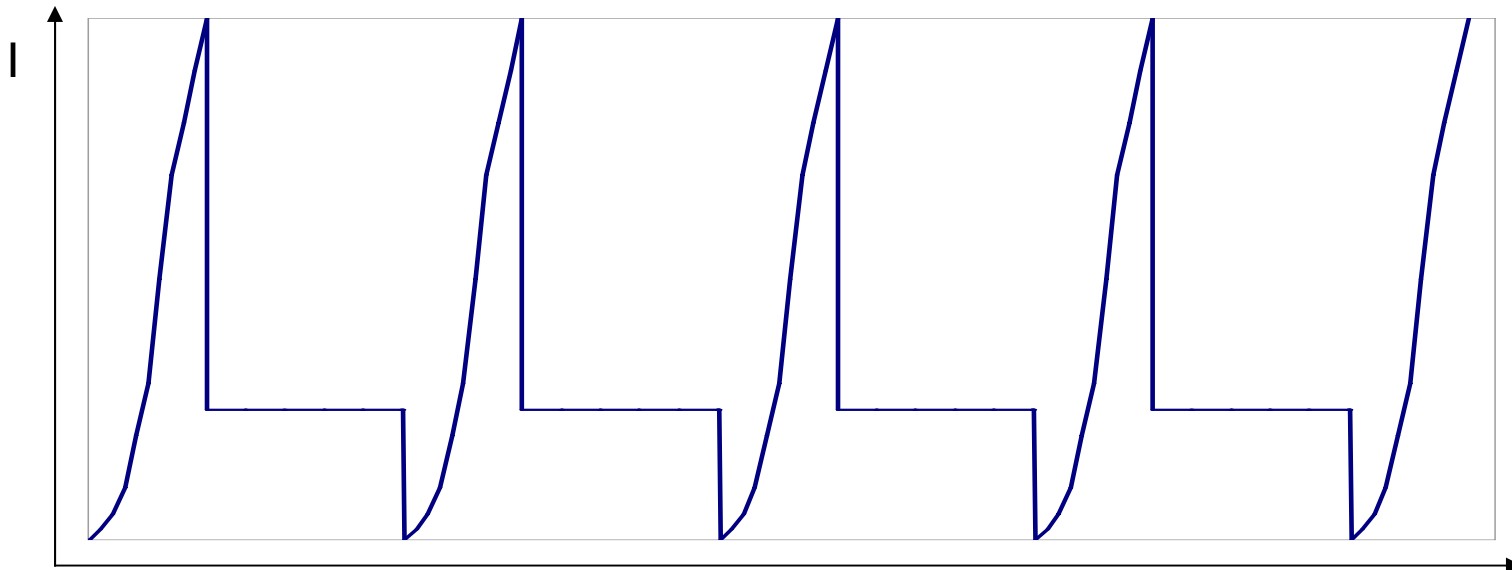
Langzeitmessungen

Ziele

- Überprüfen der Zelle bei langen Betriebszeiten

Durchführung der Langzeitmessungen

- Galvanostatischer Betrieb bei festgelegter Stromstärke und Betriebsbedingungen über 500h – 10000h
- U-i-Kennlinien zu Anfang, dann alle 10% der Messzeit
- Optional; AC Widerstand, Diffusion des H_2 , Oberfläche des Katalysators zu Beginn und Ende der Messung



Variation des Stromes mit der Zeit bei Langzeitmessungen; nur die ersten 4 Zyklen dargestellt

Beschleunigte Alterung

Ziele

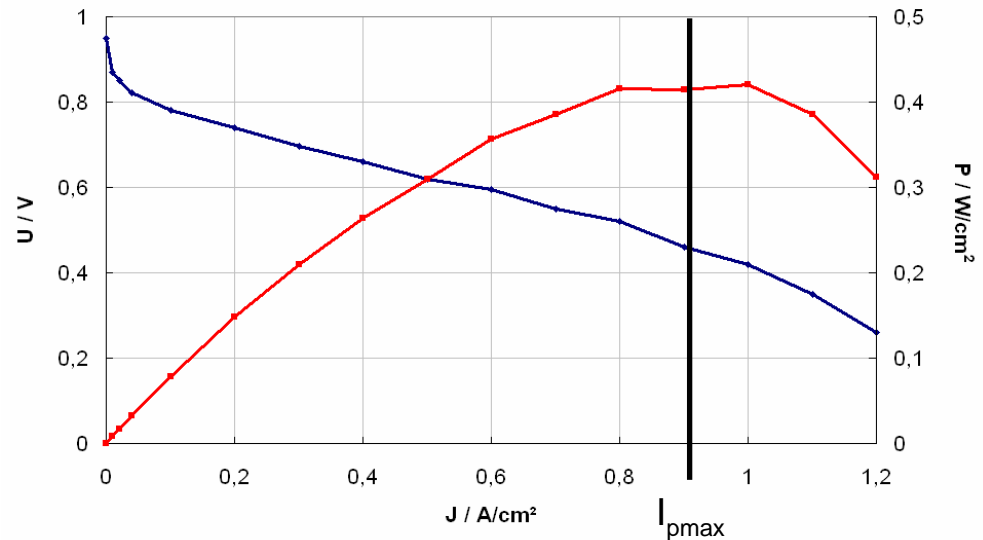
- Verkürzen der Messzeit; Erhöhen der Produktivität

Möglichkeiten und Probleme

- 30s Leerlaufspannung + 1h konst. $I_{0,65V}$ entspricht 19h konst. $I_{0,65V}$ [4]
- Unterschiedliche Mechanismen bei Langzeit- und beschleunigter Alterung möglich
- Vorversuche: Faktor der Alterung ermitteln

Durchführung der Versuche

- $I_{p_{max}}$ in Vorversuchen ermitteln



U/I Diagramm einer Brennstoffzelle zur Ermittlung von $I_{p_{max}}$

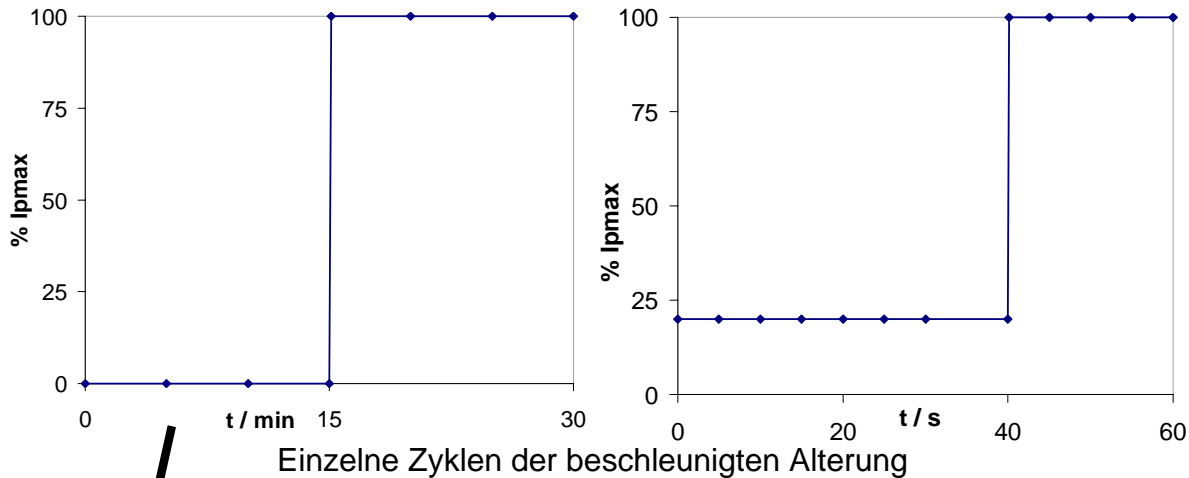
Beschleunigte Alterung

Durchführung der Messungen

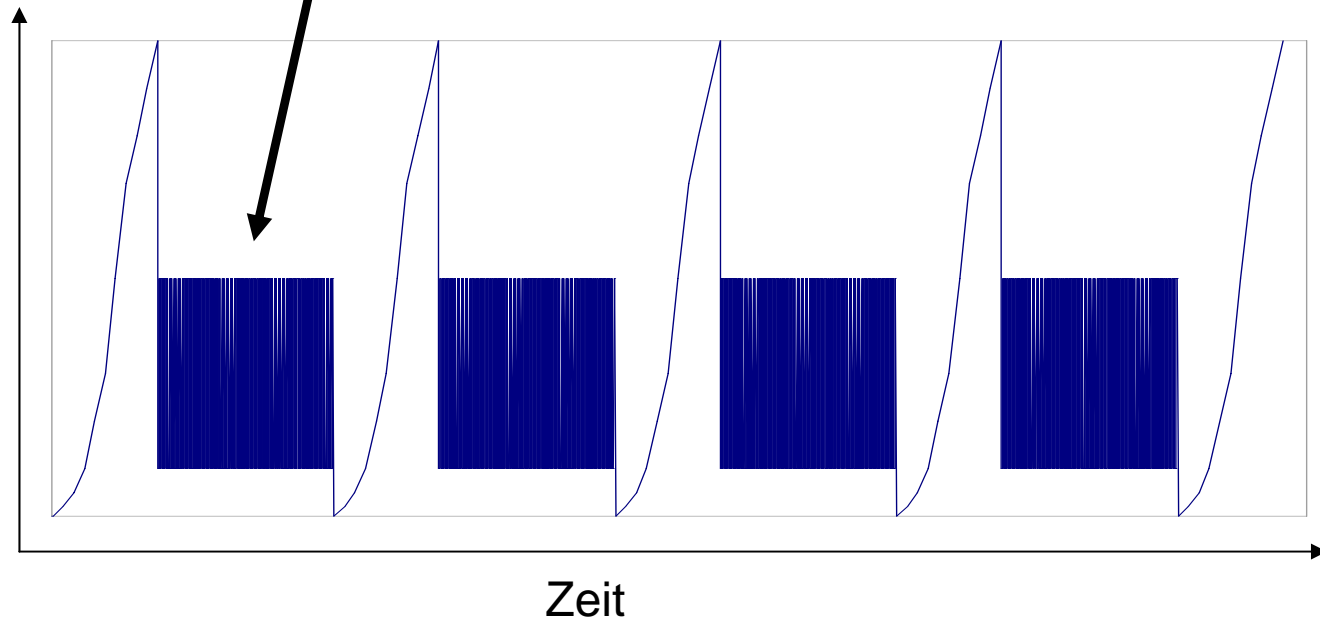
- Ablauf ähnlich
Langzeitmessung
- An/Aus oder Lastzyklen

Auswerten

- Auswertung wie bei
„normalen“
Langzeitmessungen



Variation des
Stromes mit der
Zeit bei
beschleunigter
Alterung; nur
die ersten 4
Zyklen
dargestellt



Meßzellen für MT-PEM-Untersuchungen

Anforderungen an die MT-Meßzelle

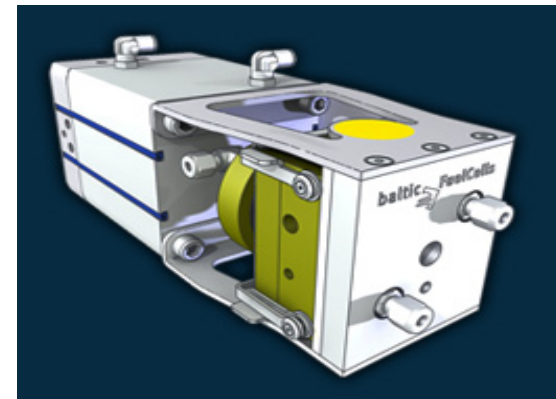
- Messzelle: temperaturbeständig, gute Gasversorgung der MEAs, einfache Handhabung

Verwendete Meßzelle

- Basis: quickCONNECTfixture; 25cm²-HT-Flowfields; Hersteller: balticFuelCells GmbH [5]
- Modifizierte Flowfields: bessere Versorgung der Elektroden/Katalys., besserer Austrag von Wasser => höherer Druckabfall im Flowfield erforderlich
- Messzelle mit ZBT-eigenen Flowfield-Designs, 2- und 3-Kanal-Mäander z.Zt. in Erprobung
- Neue Flowfield-Designs ermöglichen sehr hohe Leistungsdichten; im H₂-Luft-Betrieb bei 80°C sind 2,4 A/cm² bei 0,3V möglich



Standard Flowfield der quickConnectfixture



QuickConnectFixture_[5]

Zusammenfassung

- Standard-Messvorgänge ermöglichen Vergleichbarkeit und Charakterisierung von MT-PEM-Zellen hinsichtlich:
 - Leistungsfähigkeit
 - Degradation von Membran und Katalysator
 - Langzeitverhalten
- Modifizierte quickCONNECT fixture von balticFuelCells GmbH ist eine geeignete MT-PEM-Messzelle