

Untersuchung von Transportphänomenen in der HT-PEM-Brennstoffzelle

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Wirtsch.-Ing. Andreas Huth

geboren am 28.10.1978 in Perleberg

2007

Referent: Prof. Dr. Jürgen Caro
Korreferent: Prof. Dr. Bernd Hitzmann
Tag der Promotion: 26.03.2007

Zusammenfassung

Umweltschäden und Klimawandel haben größtenteils ihre Ursachen in den Abgasen der Kraftfahrzeuge. Eine Alternative, die Luftverschmutzung und den Klimawandel zu begrenzen, sind Brennstoffzellenfahrzeuge, denn diese Fahrzeuge geben keine schädlichen Abgase an die Umwelt ab, sofern Wasserstoff aus regenerativer Energie als Brennstoff zum Einsatz kommt. Nahezu alle namhaften Automobilhersteller der Welt arbeiten an der Entwicklung von Brennstoffzellenfahrzeugen, um ihren Kunden einen sauberen und effizienten Antrieb für die Zukunft anbieten zu können. Zum Antrieb dieser Fahrzeuge werden Brennstoffzellen auf Basis von Nafion[®]-Membranen genutzt. Die Forscher bei Volkswagen haben einen anderen Weg zur Realisierung der Brennstoffzelle im Fahrzeug eingeschlagen. Nach deren Auffassung ist die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEM-BZ), die einzige, die das Potential hat, die Kostenziele für eine Massenanwendung zu erreichen. Die HT-PEM-BZ basiert auf Phosphorsäure als Elektrolyt in einer Membran aus Polybenzimidazol bei einer Betriebstemperatur von 160 °C. In der Literatur sind über diesen Brennstoffzellentyp nur wenige Beiträge zu finden, denn der Großteil der Forschung wird an Nafion[®]-basierten Brennstoffzellen gemacht.

In der vorliegenden Arbeit wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zur Entwicklung von temperaturzyklenfesten HT-PEM-Brennstoffzellen genutzt. Anhand von EIS gelingt ein Blick ins Herz der Brennstoffzelle zur Erforschung der Membran- und Elektrodenprozesse. Die Protonenpumpe ist ein weiteres Analyseverfahren. Es dient zur Untersuchung der Anodenprozesse und zur Bestimmung der maximalen Protonentransportkapazität der phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran. Ausgehend von der Lokalisierung der Anodenprozesse im Impedanzspektrum, können die restlichen Beiträge zum Spektrum entschlüsselt werden. Dies geschieht mit Hilfe der systematischen Variation der Temperatur, der Kathodengaszusammensetzung und der Kathodengasgeschwindigkeit. Das Ergebnis ist die Zusammenstellung der sichtbaren frequenzabhängigen Prozesse der Anode, der Kathode, des Massetransportes und der Protonenleitung im Bode-Diagramm. Diese Informationen werden in Form eines Ersatzschaltbildes der HT-PEM-BZ zusammengestellt und zur Bestimmung der dominierenden Leistungslimitierungen im Temperaturzyklus genutzt. Aus der Anwendung des Ersatzschaltbildes ergibt sich, dass die geringe Leistungsdichte im Temperaturzyklus durch die Flutung der Mikrogaskanäle in der katalytischen Schicht verursacht wird. Der irreversible Leistungsverlust beruht auf dem Verlust von Elektrolyt aus der Membran sowie aus den Kontaktbereichen von Membran und Elektrode. Die Lösung ist eine Membran-Elektroden-Einheit (engl. MEA), die eine Kombination mehrerer Elektrolyte enthält und aus hydrophilen und hydrophoben Schichten aufgebaut ist. Der Test dieser MEAs im Temperaturzyklus zwischen 40 °C und 160 °C zeigt über 800 h einen Leistungsverlust von nur 6 %. Damit ist ein großer Erfolg gelungen, denn die Präsentation der weltweit ersten temperaturzyklenfesten HT-PEM-BZ ist für das Forscherteam der Volkswagen AG am Standort Isenbützel der Durchbruch in der Grundlagenforschung. Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

Schlagwörter: PEM-Brennstoffzelle, EIS, Polybenzimidazol

Summary

The environmental problems of our civilisation are mostly caused by the tailpipe emissions of internal combustion engines. A possibility to solve these problems of air pollution and greenhouse heating of our atmosphere are cars powered by fuel cells. When alternatively produced hydrogen is used as fuel for the fuel cell there are no hazardous emissions at all. Almost all car manufactures in the world are developing fuel cell cars to offer their customers a clean and efficient propulsion technology for the future. The low temperature fuel cell based on Nafion[®]-membranes is state-of-the-art for fuel cell car propulsion. The scientists at Volkswagen have decided to choose another way to realise the fuel cell for automotive applications. They believe that only high temperature polymer electrolyte fuel cells (HT-PEM-FC) have the potential to become an affordable fuel cell for a mass market. HT-PEM-fuel cells are based on phosphoric acid as the electrolyte and polybenzimidazole as the polymer for the fuel cell membrane. The operating temperature is 160 °C. There is little information about this kind of fuel cells in the literature, because the majority of research is done on Nafion[®] fuel cells.

The present work uses the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a tool for the development of HT-PEM-FCs that are resistant to performance losses during the temperature cycle. EIS is used to look inside the fuel cell for investigation of membrane and electrode processes. The proton pump approach is another investigation method. This approach helps to investigate the anode processes and the maximum proton transport capacity. Once the anode processes are allocated in the impedance spectra the other contributions can be found by systematic variation of temperature, cathode gas composition and cathode gas velocity during normal fuel cell operation. The result is an equivalent circuit of the HT-PEM-FC. The frequency-dependent detection of processes enables the user of the EIS-technique to recognise the reason for low power densities or power losses during operation in a temperature cycle. The decrease of the power density of HT-PEM-FCs can be addressed to flooding of the micro gas channels in the catalytic layer of the electrodes. The observed irreversible power loss during temperature cycling of HT-PEM-fuel cells is due to a loss of electrolyte. The solution is a combination of electrolytes as well as a combination of hygroscopic and hydrophobic layers. These MEAs have been tested in a temperature cycle test for more than 800 hours. The result is a performance loss of 6 %. This is a unique success, because this presentation of the world's first temperature cycle resistant HT-PEM-FC is the breakthrough for Volkswagen's research team in Isenbüttel.

Keywords: PEM fuel cell, electrochemical impedance spectroscopy, polybenzimidazole

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als Doktorand der Volkswagen AG in der Abteilung K-GEFAB am Standort Isenbüttel entstanden.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro für das außerordentliche Engagement, die unkomplizierten Problemlösungen, die große Hilfsbereitschaft und die unerschöpfliche Diskussionsbereitschaft bei der Betreuung meiner Promotion. Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Bernd Hitzmann für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Huslage, Herrn Dr. Hübner und Herrn Dr. Oekermann möchte ich für die Betreuung meiner Arbeit und die vielen, teilweise auch kontrovers geführten Diskussionen danken. Viele Hinweise und Anregungen aus diesen Gesprächen haben zum guten Gelingen der Arbeit beigetragen.

Besonders möchte ich mich bei Frau Dr. Christiane Jacksch bedanken, ohne deren Geschick, Fleiß und Wissen die vorliegenden Ergebnisse nicht in der Qualität und Quantität zustande gekommen wären. Für die fleißige Herstellung der vielen Elektrodenmodifikationen und die Hilfsbereitschaft möchte ich auch Herrn Stefan Jacobs danken.

Der gesamten Abteilung K-GEFAB möchte ich meinen Dank für das angenehme Arbeitsklima aussprechen.

Mein Dank geht auch an meine eigene Familie, insbesondere an meine Frau Ramona, die mir gerade in der Fertigstellungszeit der Dissertation den Rücken freigehalten hat. Ich danke allen, die stets an das Gelingen der Arbeit geglaubt haben und mich mit allen Kräften im Endspurt unterstützt haben.

Andreas Huth

„Die Elektronen und Protonen werden umgesetzt auf verschiedenen Wegen, manchmal zusammen, manchmal getrennt, aber sie bleiben immer fähig, zu reagieren oder einen Energie erfordernden physikalischen Prozess anzutreiben, bis zu dem Endpunkt, an dem sie an ein Sauerstoffatom zurückgegeben werden und wieder Wasser bilden.“

RUTHERFORD NESS ROBERTSON, *Protonen Elektronen Phosphorylierung Aktiver Transport*

Inhaltsverzeichnis

<i>Zusammenfassung</i>	<i>III</i>
<i>Summary</i>	<i>V</i>
<i>Vorwort</i>	<i>VII</i>
<i>Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes</i>	<i>XIV</i>
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Stand der Technik der Temperaturzyklenfestigkeit	5
2.2 Grundlagen der Brennstoffzelle	7
2.3 HT-PEM-Brennstoffzelle	11
2.4 Impedanzspektroskopie	15
2.5 Protonenleitung in der HT-PEM-BZ	24
2.6 Theoretisches Funktionsprinzip der Protonenpumpe	29
2.7 Grundlagen der Gaspermeationsmessung	36
3 Experimentelles	37
3.1 Permeationsmessung - Aufbau und Durchführung	37
3.2 Herstellung, Aufbau und Betrieb der HT-MEA für die Protonenpumpe	37
3.3 Protonenpumpenbetrieb	38
3.4 Aufbau der MEA für impedanzspektroskopische Untersuchung der Temperaturzyklenfestigkeit	40
3.5 Mess- und Regelungstechnik	40
3.6 Einflussparameter der Untersuchung	42
4 Ergebnisse und Diskussion	47
4.1 Permeationsmessung	47
4.2 Protonenpumpe	59
4.3 Impedanzspektroskopische Untersuchung der Temperaturzyklenfestigkeit	75
5 Zusammenfassung und Ausblick	103
6 Literaturverzeichnis	105
<i>Publikationen</i>	<i>109</i>
<i>Lebenslauf</i>	<i>111</i>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Temperaturzyklentest einer Brennstoffzelle mit ELAT®- Gasdiffusionselektroden	5
Abbildung 2: Temperaturzyklentests einer Brennstoffzelle mit VW-Elektroden	6
Abbildung 3: Polarisationskurve einer Brennstoffzelle auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran bei 160 °C	8
Abbildung 4: Aufteilung der Widerstandsbeiträge in der Brennstoffzelle	10
Abbildung 5: Aufbau und Wirkungsweise einer PEM-BZ	11
Abbildung 6: Funktionsprinzip der Impedanzspektroskopie	15
Abbildung 7: Bode-Diagramm einer Brennstoffzelle auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran	20
Abbildung 8: Nyquist-Diagramm einer Brennstoffzelle auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran.	21
Abbildung 9: Ersatzschaltbild einer NT-PEM-Brennstoffzelle im Betrieb	23
Abbildung 10: Wasserfreier Protonentransport im PBI/H ₃ PO ₄ -System	25
Abbildung 11: Protonentransport im PBI/H ₃ PO ₄ -System zwischen Phosphorsäure, Imidazol und Wasser	27
Abbildung 12: Gequollenes Nafion mit typischem Kanalnetzwerk nach Kreuer	28
Abbildung 13: Leitfähigkeit von Phosphorsäure	29
Abbildung 14: Aufbau und Wirkungsweise einer HT-PEM-BZ im Betrieb als Protonenpumpe	30
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Polarisationskurve der Protonenpumpe	31
Abbildung 16: Protonenkonzentrationsprofil im Leerlauf	31
Abbildung 17: Polarisationskurven bei verschiedenen Wasserstoffpartialdrücken	33
Abbildung 18: Protonenkonzentrationsprofil bei positiver Potentialdifferenz	33
Abbildung 19: Protonenkonzentrationsprofil bei negativer Potentialdifferenz	34
Abbildung 20: Protonenkonzentrationsprofil im Grenzstrombereich	35
Abbildung 21: Anodenseitige Ausprägung einer HT-MEA	38
Abbildung 22: Polarisationskurven einer HT-PEM-Brennstoffzelle bei Variation des Sauerstoffanteils im Kathodengas	41
Abbildung 23: Permeationsvolumenstromdichte der BZ-Membran	47
Abbildung 24: Vergrößerte Darstellung des transmembranen Druckdifferenzbereichs	48
Abbildung 25: Permeationsvolumenstromdichte bei variierendem Säuregehalt	49
Abbildung 26: Zeitliche Schwankung der Permeationsvolumenstromdichte	50
Abbildung 27: Maßstäbliche Veränderung der Dimensionen der imprägnierten Membran im Querschnitt.	51
Abbildung 28: Verlauf der Wasserstoffkonzentration c_{H_2}	52

Abbildung 29: Permeation eines blasenförmigen Volumenstromes durch ein flüssigkeitsgefülltes poröses Medium.	55
Abbildung 30: Darstellung des Benetzungswinkels zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer a) gut und b) schlecht benetzbaren Oberfläche.	56
Abbildung 31: Polarisationskurven für unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen im Kathodengas.	60
Abbildung 32: Logarithmischer Zusammenhang zwischen dem Protonenstrom I und dem Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} an der Anode.	61
Abbildung 33: Polarisationskurven einer HT-PEM-BZ aus Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran	62
Abbildung 34: Vergleich der gemessenen Leitfähigkeit einer imprägnierten H_3PO_4 /PBI-Membran.....	63
Abbildung 35: Zeitliche Veränderung der gemessenen Widerstände in der Protonenpumpe..	64
Abbildung 36: Repräsentatives Nyquist-Diagramm einer HT-PEM-BZ	65
Abbildung 37: Bode-Diagramm einer HT-PEM-BZ.....	66
Abbildung 38: Bode-Diagramm einer HT-PEM-BZ bei Variation des Wasserstoffpartialdruckes	67
Abbildung 39: Polarisationskurven einer HT-PEM-BZ bei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen im Anodengas	68
Abbildung 40: Abhängigkeit des Grenzstromes I_{limit} vom Wasserstoffpartialdruck.....	69
Abbildung 41: Doppellogarithmischer Zusammenhang zwischen Grenzstrom I_{limit} und Membranwiderstand R_{mem}	70
Abbildung 42: Darstellung des Temperatureinflusses auf den Membranwiderstand R_{mem}	71
Abbildung 43: Bode-Diagramm der Phasenverschiebungen bei unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration im Anodengas.....	72
Abbildung 44: Temperaturabhängigkeit der Widerstände von trockenen und säureimprägnierten Elektroden.....	76
Abbildung 45: Temperaturabhängige Veränderungen im Bode-Diagramm	77
Abbildung 46: Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes im Bode-Diagramm.....	79
Abbildung 47: Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes im Bode-Diagramm	80
Abbildung 48: Einfluss des kathodenseitigen Volumenstromes im Bode-Diagramm.....	81
Abbildung 49: Aufbau eines Ersatzschaltbildes für eine HT-PEM-BZ	82
Abbildung 50: Maximum der Leistungsdichte einer phosphorsäureimprägnierten MEA.	84
Abbildung 51: Einfluss der Phosphorsäuremenge im Bode-Diagramm	85
Abbildung 52: Leistungsdichte aller getesteten Brennstoffzellen.....	86
Abbildung 53: Aufbau eines vereinfachten Ersatzschaltbildes	88
Abbildung 54: Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Membranwiderstand	89
Abbildung 55: Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Restwiderstand.....	90
Abbildung 56: Temperaturabhängigkeit der Protonenleitfähigkeit.....	91

Abbildung 57: Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Membranwiderstand bei 40 °C.....	92
Abbildung 58: Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Restwiderstand bei 40 °C.	93
Abbildung 59: Darstellung einer Serie von Impedanzmessungen.....	95
Abbildung 60: Darstellung des Zusammenhanges von PTFE-Gehalt und Leistungsdichte	96
Abbildung 61: Temperaturzyklentests einer Brennstoffzelle mit einer hydrophoben Schicht.	97
Abbildung 62: Einfluss der Stoffmengendichte auf die Leistungsdichte	98
Abbildung 63: Leistungsdichte der HT-PEM-BZ.....	99
Abbildung 64: Temperaturzyklentests einer Brennstoffzelle mit einer hydrophilen Schicht mit einem Phosphonsäurederivat.....	100
Abbildung 65: Temperaturzyklentests einer Brennstoffzelle mit einer hydrophoben und einer hydrophilen Schicht	101

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenstellung der thermodynamischen Kenngrößen und der Wirkungsgrade einer HT-PEM- und einer NT-PEM-Brennstoffzelle.....	9
Tabelle 2: Zusammenstellung der Elektrodenmodifikation durch Zugabe von Elektrolyten und PTFE.	46
Tabelle 3: Zusammenstellung tabellierter Stoffwerte der Wasserstofflöslichkeit und Diffusion.	53
Tabelle 4: Zusammenstellung von Stoffdaten des Wasserstoffs zur Permeation.....	58
Tabelle 5: Stoffdaten zur Sauerstofftransportfähigkeit von TFMSA und Phosphorsäure	91

Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes

Abkürzungen	Bedeutungen
BZ	Brennstoffzelle
CELTEC [®]	Produktgruppe von MEAs des Unternehmens PEMEAS
ELAT [®]	Produktgruppe von Gasdiffusionselektroden des Unternehmens PEMEAS
ETEK [®]	Sparte des Unternehmens PEMEAS zur Herstellung von Katalysatormaterial und Gasdiffusionselektroden
GDL	engl.: Gas-Diffusion-Layer, poröses Kohlenstoffmaterial zur Verteilung der Reaktionsgase in der Elektrode
HT-PEM	Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran
HT-PEM-BZ	Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle für einen Betriebstemperaturbereich zwischen 100 °C und 200 °C
Kfz	Kraftfahrzeug
MEA	engl.: Membrane-Electrode-Assembly, kleinste Funktionseinheit der Brennstoffzelle, funktionsfähiger Verbund aus Membran und Elektroden
NT-PEM-BZ	Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle für einen Betriebstemperaturbereich bis 80°C
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon [®]
PBI	Polybenzimidazol, basisches Polymer als Grundgerüst der phosphorsäureimprägnierten Membran
TFMSA	engl.: Trifluoromethanesulfonic acid, Trifluormethylsulfonsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VW	Volkswagen AG

Lateinische Formelzeichen	Einheiten	Bedeutungen
A	[cm ²]	Elektrodenoberfläche
c	[mol/cm ³]	Konzentration
C	[As/V]	Kapazität
d	[m]	Dicke, Durchmesser
D	[cm ² /s]	Diffusionskoeffizient
E	[J]	Energie
f	[Hz]	Frequenz
F	[As/mol]	Faraday-Konstante
G	[kJ/mol]	Freie Enthalpie
H	[kJ/mol]	Enthalpie
i	[A]	Wechselstrom
I	[A]	Strom
$Im(Z)$	[Ohm]	Imaginärteil von Z
j	[A/cm ²]	Stromdichte
J	[mol/cm ² s]	Molenstromdichte
l	[m]	Diffusionsweg
M	[g/mol]	molare Masse
p	[%]	Säureanteil
p	[/]	Reaktionsordnung
p	[bar]	Druck, Partialdruck
q	[/]	Reaktionsordnung
Q	[J]	Wärmemenge
r	[m]	Radius
R	[Ohm]	Widerstand
R	[J/mol K]	universelle Gaskonstante

$Re(Z)$	[Ohm]	Realteil von Z
S	[kJ/mol]	Entropie
t	[s]	Zeit
T	[s]	Periodendauer
T	[K]	absolute Temperatur
u	[V]	Wechselspannung
U	[V]	Spannung
W	[Ohm s ^{-1/2}]	Warburgparameter
W	[J]	Arbeit
$\dot{V}$	[ml/cm ² s]	Volumenstromdichte
x	[m]	Weg in x-Richtung
X	[Ohm]	Impedanz
Z'	[Ohm]	Realteil der Impedanz
Z''	[Ohm]	Imaginärteil der Impedanz
z	[/]	Anzahl der Ladungsträger
Z	[Ohm]	Impedanz

Griechische Formelzeichen	Einheiten	Bedeutungen
α	[Ncm ³ /cm ³ atm]	Henry-Konstante
α	[/]	Durchtrittsfaktor
β	[/]	Symmetriefaktor
γ	[/]	Konzentrationsexponent
γ	[N/cm ²]	Oberflächenspannung
Δ	[/]	Differenz
ε	[/]	Porosität
η	[%]	Wirkungsgrad

η	[V]	Überspannung
η	[Pa s]	dynamische Viskosität
λ	[/]	Stöchiometriezahl
λ	[m]	freie Weglänge
ν	[/]	Stöchiometriezahl
τ	[/]	Tortuosität
φ	[°]	Phasenverschiebung
φ	[V]	elektrisches Potential
φ	[°]	Randwinkel
ω	[Hz]	Kreisfrequenz

Indizes mit Großbuchstaben und Zahlen

00	Referenzzustand
0	Austausch
0	Leerlauf
0	Standardbedingungen
A	Anode
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H_3PO_4	Phosphorsäure
K	Kathode
K	Knudsen
L	Lösung
P	praktisch
R	Reaktion
U	Spannung

Indizes mit Kleinbuchstaben

Indizes	Bedeutungen
<i>a</i>	absolut
<i>ab</i>	abgeführt
<i>d</i>	Durchtritt
<i>diff</i>	Diffusion
<i>ges</i>	gesamt
<i>i</i>	Spezies i
<i>limit</i>	begrenzt
<i>mem</i>	Membran
<i>mess</i>	gemessen
<i>reak</i>	Reaktion
<i>rev</i>	reversibel
<i>t</i>	technisch
<i>th</i>	thermisch, thermodynamisch
<i>ü</i>	Überdruck
<i>zu</i>	zugeführt

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Brennstoffzellenfahrzeuge haben aus ökologischer Sicht entscheidende Vorteile gegenüber Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor. An erster Stelle steht für den Fall, dass regenerativer Wasserstoff als Brenngas zum Einsatz kommt, die absolute Emissionsfreiheit im Bezug auf Treibhausgase, Schwefelverbindungen, Kohlenwasserstoffe und Feinstaub sowie Stickoxide und deren Mitwirkung an der Entstehung von bodennahem Ozon im Sommer. Ein weiterer grundsätzlicher Vorteil ist der hohe Wirkungsgrad von Brennstoffzellen von bis zu 95 %, der nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt wird, da die chemische Energie des Brennstoffs direkt in elektrische Arbeit umgewandelt wird. Der Carnot-Wirkungsgrad beschreibt das Verhältnis aus der maximal gewinnbaren technischen Arbeit W_t und den ausgetauschten Wärmemengen Q_{zu} und Q_{ab} zwischen einer Wärmequelle mit der Temperatur T_1 und einer Wärmesenke der Temperatur T_2 :

$$\eta_{th} = \frac{W_t}{Q_{zu}} = \frac{Q_{zu} - Q_{ab}}{Q_{zu}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1)$$

Es gibt keinen wärmetechnischen Prozess, der einen höheren theoretischen Wirkungsgrad erreichen kann als der Carnot-Prozess. Der maximale Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen wird demnach durch die beiden Temperaturniveaus T_1 und T_2 festgelegt. Die Temperatur T_1 ist durch die Temperaturbeständigkeit der Werkstoffe nach oben limitiert und die Temperatur T_2 ergibt sich nach unten durch die Art der Wärmesenke. Hier ist der Ansatzpunkt für die Brennstoffzelle, denn die Wärmekraftmaschinen zum Antrieb von Kraftfahrzeugen haben nach über 100-jähriger Entwicklungszeit ihre Grenzen im Bezug auf weitere wesentliche Wirkungsgradverbesserungen erreicht. Bei der Brennstoffzelle hingegen steht die Entwicklung ihres Potentials noch am Anfang.

Brennstoffzellenfahrzeuge zeichnen sich weiterhin durch ein besonders dynamisches Fahrverhalten aus, welches sich aus dem maximalen Drehmoment des elektromotorischen Antriebes im unteren Drehzahlbereich ergibt. Die umfangreiche Nutzung von technischen Geräten mit hohem elektrischen Energiebedarf, wie Informations- und Entertainmentgeräten, runden den Komfort von Brennstoffzellenfahrzeugen ab, denn elektrische Energie steht allen Geräten an Bord zur Verfügung, solange die Brennstoffzelle mit Reaktionsgasen versorgt wird.

Aus verfahrenstechnischer Sicht weisen Brennstoffzellen gegenüber Verbrennungsmotoren deutliche Unterschiede hinsichtlich der Energieumwandlung und der damit verbundenen Kühlung auf. Wird beim Verbrennungsmotor jeweils ein Drittel der chemischen Energie des Treibstoffes in Antriebsarbeit umgesetzt, ein Drittel in Form von Enthalpie der entspannten Verbrennungsgase ausgestoßen und ein Drittel als Wärme über den Kühler an die Umwelt abgegeben, so sieht die Energiebilanz bei der Brennstoffzelle anders aus. Ein Brennstoffzellenfahrzeug setzt die Hälfte der chemischen Energie in Antriebsarbeit um und die anderen 50% müssen als Wärme über den Kühler abgegeben werden.¹ Für eine dem Verbrennungsmotor äquivalente Antriebsleistung, benötigt die Brennstoffzelle eine höhere Kühlerleistung, da

¹ Fell, S. et al. (2004), S. 1018 f.

nicht ein Drittel, sondern die Hälfte der eingesetzten chemischen Energie des Kraftstoffes als Wärme abgeführt werden muss. Der abzuführende Wärmestrom ist somit höher als beim Verbrennungsmotor. Liegt dazu noch die Betriebstemperatur, wie bei Nafion[®]-basierten Brennstoffzellen, nur bei 80 °C, so gibt es eine deutliche Leistungsbegrenzung durch den begrenzten Wärmeabtransport. Die geringe Kühlleistung führt dazu, dass im Bezug auf Maximalgeschwindigkeit und Fahrten im Gebirge nicht die nötigen Geschwindigkeiten erreicht werden, die heutige Verbrennungsmotoren für automobiler Anwendungen bieten. Eine Erhöhung der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle schafft hier Abhilfe.

Die PEM-Brennstoffzelle mit wasserfreier Protonenleitung auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten Polybenzimidazolmembran (PBI-Membran) mit einer Betriebstemperatur um 160 °C, im Folgenden als HT-PEM bezeichnet, ist eine Möglichkeit, eine Brennstoffzelle mit erhöhter Betriebstemperatur für den Fahrzeugantrieb zu realisieren und damit die Kühlprobleme zu lösen.

Für die Durchsetzung der HT-PEM-Brennstoffzelle als Antriebsaggregat im automobilen Bereich müssen nicht nur die Maximalgeschwindigkeit und die Steigungsfähigkeit eines Brennstoffzellenfahrzeuges nachgewiesen werden. Viel grundlegender sind der Nachweis der Startfähigkeit des Antriebes bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes sowie die thermische Zyklisierbarkeit zwischen Starttemperatur und Betriebstemperatur. Diese beiden Anforderungen sind ernstzunehmende KO-Kriterien der HT-PEM-Technologie im Kraftfahrzeug.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung einer temperaturzyklenfesten MEA mit höherer Leistungsdichte im Raumtemperaturbereich als die bestehenden volkswageneigenen MEAs. Zur Bewältigung dieser Aufgabe werden folgende Aufgaben bearbeitet:

- Klärung der dominierenden Widerstände in der HT-PEM-Brennstoffzelle bei betriebsrelevanten Temperaturen im Kfz.
- Identifizierung der Ursachen des temperaturabhängigen Leistungseinbruchs und der irreversiblen Schädigung im Temperaturzyklus.
- Ableitung von Maßnahmen zur Senkung der temperaturabhängigen Leistungsminde- rung und zur Darstellung von thermischer Zyklenfestigkeit.
- Umsetzung und Nachweis der Wirksamkeit der Maßnahmen.

Die derzeit am weitesten entwickelte PEM-Brennstoffzellentechnologie, die auch schon seit einigen Jahren im Fahrzeugflottenbetrieb getestet wird, basiert auf Nafion[®]-Membranen als Elektrolyt. Für ein Brennstoffzellensystem erfordert dies, dass die Betriebsgase künstlich befeuchtet werden müssen, was ein aufwändiges Brennstoffzellensystem im Fahrzeug durch vorgeschaltete Befeuchtungssysteme und Wasserrückgewinnung bedingt. Bei Ausfall des Befeuchtungssystems kommt es zu Leistungsverlusten und einer irreversiblen Schädigung der Membran-Elektroden-Einheit. Auf Grund des Befeuchtungsbedarfs ist die maximale Betriebs-

temperatur derartiger Brennstoffzellenmembranen bei Normaldruck auf unter 100 °C beschränkt. Für eine Betriebstemperatur größer 100 °C sprechen folgende Vorteile:²

- Der Wärmeübergang erhöht sich mit steigender Temperaturdifferenz zur Umgebung erheblich und ermöglicht eine höhere Kühlleistung der Brennstoffzellenstapel (wichtig insbesondere im Fahrzeugeinsatz bei hohen Leistungsanforderungen).
- Systemvereinfachungen durch geringere Kühlerflächen und weniger Aggregate durch Wegfall der Befeuchtungsapparaturen.
- Die katalytische Aktivität der Anode und der Kathode wird mit zunehmender Temperatur gesteigert.
- Die Toleranz gegenüber Verunreinigungen der eingesetzten Betriebsgase (z.B. gegen Katalysatorgifte wie Kohlenmonoxid) erhöht sich deutlich.
- Die Kopplung der endothermen Methanolreformierung mit der exothermen Brennstoffzellenreaktion bei hoher Temperatur ermöglicht eine interne Reformierung.
- Die Viskosität elektrolytischer Substanzen sinkt und verbessert den Stoff- und Ladungstransport zu den reaktiven Zentren der Elektroden.
- Kathodenseitig entstehendes Produktwasser fällt gasförmig an und kann besser aus der Reaktionszone entfernt werden, ohne die Gastransportpfade (Poren und Maschen der GDL) zu fluten oder den Elektrolyten auszuwaschen.

Auf Nafion[®]-Membranen basierende Brennstoffzellen können im Temperaturbereich größer 100 °C nicht dauerhaft betrieben werden, da die mechanische und thermische Dauerstabilität für dieses Material nicht gegeben ist. Probleme bei Langzeitstabilitäten sind der Literatur zu Folge auf radikalische Angriffe auf das Polymergerüst zurückzuführen.³ Außerdem bedingen Betriebsschwankungen der Befeuchter irreversible Schädigungen der Ionentauschermembran. Dies sind wichtige Gründe, warum sich die Nafion[®]-basierten Brennstoffzellensysteme trotz Einsatz im Fahrzeugflottenbetrieb noch nicht als alltagstauglich herausgestellt haben.

Ein Brennstoffzellenbetrieb bei Temperaturen im Hochtemperaturbereich (120 – 180 °C) kann deshalb nur mit einer Membran realisiert werden, deren Protonenleitungsmechanismus nicht an das Vorhandensein von befeuchteten Betriebsgasen gekoppelt ist. Weiterhin muss die Membran eine höhere mechanische und chemische Stabilität besitzen, die sie widerstandsfähiger gegen radikalische Angriffe sowie gegen Scher- und Schubspannung im eingebauten Zustand macht. Dauerversuche und Temperaturzyklentests haben gezeigt, dass das PBI-System diese Anforderungen an Robustheit und Stabilität erfüllen kann. Da dieser Typ PEM-Brennstoffzelle in der Literatur erst in jüngster Zeit mit wachsendem Interesse behandelt wird, gibt es noch keine breite Datenbasis.

² Wainright, J. S. et al. (2003), S. 433 f.

³ LaConti, A. B. et al. (2003), S. 647 ff.

Die Impedanzspektroskopie ist hier ein geeignetes Messverfahren, um die ablaufenden Prozesse in der Zelle zu untersuchen. Für Niedertemperaturbrennstoffzellen mit wasserbasierter Protonenleitung in befeuchteten Nafion[®]-Membranen bestehen anwendbare Methoden bezüglich der Auswertung und Deutung der Impedanzspektren. Damit gibt es eine gute Ausgangsbasis für die Auswertung der Impedanzspektren der HT-PEM-Brennstoffzelle mit folgenden Zielstellungen:

1. Generierung einer Datenbasis aus elektrochemischen Impedanzmessungen zur qualitativen und quantitativen Zuordnung der Verlustbeiträge der Teilreaktionen an der Anode und der Kathode sowie aller Masse- und Ladungstransportschritte. Beginn der Entschlüsselung durch Identifizierung der anodischen Einzelbeiträge im Impedanzspektrum der HT-PEM-Brennstoffzelle.
2. Generierung einer Datenbasis für Kinetik der Wasserstoffoxidaionsreaktion an der Anode.
3. Bestimmung des Einflusses von Produktwasser auf die Brennstoffzellenleistung und auf den Protonentransportmechanismus.
4. Untersuchung des Protonentransportes in realistischer Betriebsweise.

Eine Schlüsselkomponente der HT-PEM-BZ ist die Membran, die mit Hilfe der Wasserstoffgaspermeationsmessung auf Dichtigkeit untersucht wird. Neben der Quantifizierung der Gasdichtigkeit ermöglicht diese Methode die Klärung der Polymerstruktur und deren Einfluss auf den Protonentransport. Über den Stand der Technik bei der HT-PEM-BZ gibt das folgende Kapitel Auskunft.

2 Grundlagen

2.1 Stand der Technik der Temperaturzyklenfestigkeit

Die Anwendung der PBI-basierten HT-PEM-Brennstoffzelle für den Kfz-Antrieb ist bisher undenkbar, da es keine Brennstoffzellen dieser Kategorie gibt, die sich durch Temperaturzyklenfestigkeit auszeichnen. Der Stand der Technik ist eine kommerziell erhältliche Membran-Elektroden-Einheit (engl. Membrane-Electrode-Assembly = MEA) des Herstellers PEMEAS (Frankfurt/Main, Deutschland), der mit seiner MEA-Produktlinie CELTEC® die Kommerzialisierung der PBI-basierten Brennstoffzelle anstrebt.

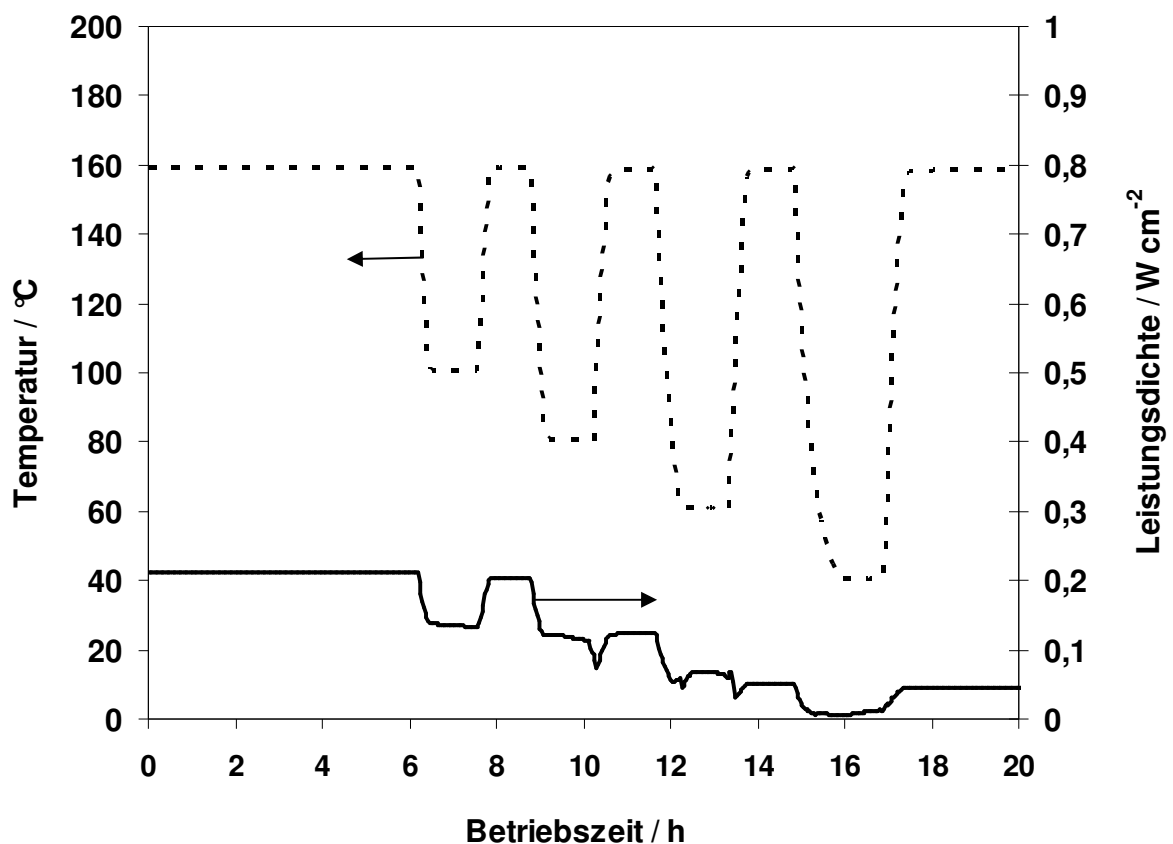


Abbildung 1: Temperaturzyklentest einer Brennstoffzelle auf Basis von ELAT®-Gasdiffusionselektroden und einer imprägnierten PBI/H₃PO₄-Membran. Die Betriebstemperatur variiert zwischen 160 °C, 100 °C, 60 °C und 40 °C (---). Die Leistungsdichte (—) zeigt ab einer Betriebstemperatur von 80 °C einen irreversiblen Leistungsverlust. Die Leistungsdichte bei 160 °C sinkt von 0,21 W/cm² irreversibel auf 0,05 W/cm² ab.

Die CELTEC®-MEAs sind nur für den stationären Betrieb deutlich oberhalb von 100 °C bestimmt und scheiden somit für automobiler Anwendungen aus. Ein ähnliches Verhalten, wie die CELTEC®-MEAs, zeigen MEAs, die aus ELAT®-Gasdiffusionselektroden (PEMEAS, ETEK-Sparte) und einer imprägnierten PBI/H₃PO₄-Membran hergestellt werden. Im Temperaturzyklusbetrieb zeichnen sich diese durch einen irreversiblen Leistungsverlust aus, der auftritt, wenn die Brennstoffzelle unterhalb von 100 °C und danach erneut bei der Betriebstemperatur von 160 °C betrieben wird. Die vor der Abkühlung erzielbare Leistungsdichte wird

nicht wieder erreicht, wie in Abbildung 1 dargestellt. Die Schädigung schreitet mit zunehmender Temperaturzyklenanzahl voran, denn mit jedem weiteren Abkühl-Aufheiz-Zyklus sinkt das erreichbare Leistungsniveau weiter ab. Nach ein bis zwei derartigen Temperaturzyklen ist die Zelle so stark degradiert, dass sie für die weitere Verwendung ausscheidet.

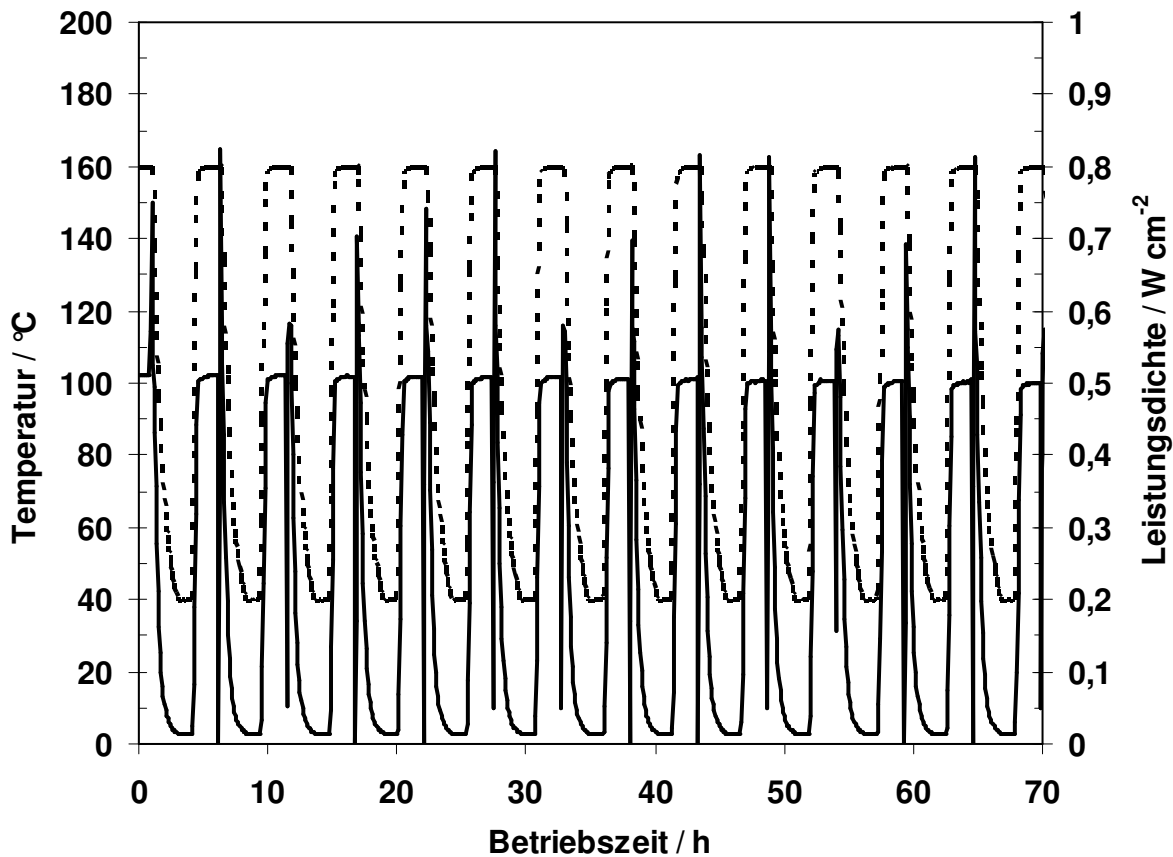


Abbildung 2: Ausschnitt des Temperaturzyklentests einer Brennstoffzelle auf Basis von VW-Elektroden und einer imprägnierten PBI/H₃PO₄-Membran. Die Betriebstemperatur variiert zwischen 160 °C und 40 °C (---). Die Leistungsdichte (—) erreicht reversibel 0,5 W/cm² bei 160 °C. Bei einer Betriebstemperatur von 40 °C sinkt die Leistungsdichte (—) reversibel auf minimale 0,014 W/cm². Die vertikalen Ausreißer sind durch die Aufnahme von Polarisationskurven im Temperaturzyklus entstanden.

Da eine temperaturzyklenfeste MEA mit angemessener Leistungsdichte auf Basis imprägnierter PBI/H₃PO₄-Membranen weder kommerziell erhältlich noch aus kommerziellen Elektroden herstellbar ist, verfolgt die Volkswagen AG am Standort Isenbüttel eine eigene Elektrodenentwicklung für die Spezifikationen des Einsatzes im Automobil. Brennstoffzellen, die aus volkswageneigenen Elektroden hergestellt werden, zeigen eine ausgeprägte Langlebigkeit im Temperaturzyklentest. Es kann nachgewiesen werden, dass eine Brennstoffzelle im Zyklentest ihr vorheriges Leistungsniveau nach einer großen Anzahl von Abkühlungs- und Aufheiz-Zyklen wieder erreicht. Das Programm zum Test der Temperaturzyklenfestigkeit sieht einen wechselnden zweistündigen potentiostatischen Betrieb bei jeweils 160 °C und 40 °C vor. Die Zielgrößen sind hierbei eine vollständige Reversibilität der Leistungsdichte bei 160 °C und 40 °C sowie eine hohe Leistungsdichte bei 40 °C. Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus einem mehr als 1000-stündigen Temperaturzyklentest. Die Brennstoffzelle erfährt über die 1000 h Betriebszeit im Temperaturzyklus eine Gesamtleistungsdegradation von 6 %. Damit

zeigt diese Zelle eine ausgezeichnete Zyklenfestigkeit. Doch die geringe Leistungsdichte von nur $0,014 \text{ W/cm}^2$ im Raumtemperaturbereich macht sie für die Nutzung im Kfz unbrauchbar, denn die Leistungsdichte im unteren Temperaturbereich ist für den Start eines Brennstoffzellenfahrzeuges äußerst wichtig.

Zielbereich ist nach derzeitigem Kenntnisstand eine Leistungsdichte um $0,1 \text{ W/cm}^2$ bei Raumtemperatur. Beim Betrieb der Brennstoffzelle auf diesem Leistungsniveau ergibt sich aus inneren Verlusten eine Wärmequelle, die einen Brennstoffzellenstapel in wenigen Minuten adiabat auf die gewünschte Betriebstemperatur von 160°C erwärmen kann.⁴ Zur Entwicklung einer temperaturzyklenfesten Brennstoffzelle mit gesteigerter Leistungsdichte im Raumtemperaturbereich bleibt zur Klärung weiterhin offen, was die Brennstoffzelle aus kommerziellen ELAT[®]-Elektroden im Temperaturzyklus schädigt und wie man dem überproportionalen Leistungseinbruch der volkswageneigenen Elektroden bei Temperaturen unter 100°C begegnen kann. Dazu muss zunächst auf die Grundlagen der Brennstoffzelle eingegangen werden.

2.2 Grundlagen der Brennstoffzelle

Zwei Wirkungsgrade kennzeichnen die Effizienz der Energieumwandlung in Brennstoffzellen, der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} und der Spannungswirkungsgrad η_U . Der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} setzt die reversible Nutzarbeit, die in Form von elektrischer Energie der Brennstoffzelle entnommen wird, ins Verhältnis zur Reaktionsenthalpie der Zellreaktion $2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O$. Die Reaktionsenthalpie entspricht je nach Aggregatzustand des Produktwassers dem oberen oder unteren Heizwert.⁵

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (2)$$

Da die Brennstoffzelle auf direktem Weg die chemische Energie des Brennstoffes in nutzbare elektrische Energie umwandelt, sind thermodynamische Wirkungsgrade je nach Betriebstemperatur von 84 % bis 95 % möglich, wie aus Tabelle 1 ersichtlich. Aus der Bildungsenthalpie des Wassers unter Standardbedingungen ΔH^0 lässt sich die reversible Zellspannung U_{rev}^0 anhand thermodynamischer Betrachtungen nach folgender Formel berechnen:⁶

$$U_{rev}^0 = -\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{z \cdot F} = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \quad (3)$$

Unter Standardbedingungen ergibt sich mit der Freien Reaktionsenthalpie für die Bildung von flüssigem Wasser $\Delta G^0 = -237 \text{ kJ/mol}$ die reversible Zellspannung für NT-PEM-BZ zu $U_{rev}^0 = 1,23 \text{ V}$. Für gasförmiges Produktwasser in der HT-PEM-BZ errechnet man eine reversible Zellspannung von $U_{rev}^0 = 1,18 \text{ V}$, da die Freie Reaktionsenthalpie auf $\Delta G^0 = -228 \text{ kJ/mol}$ sinkt. Bei beiden Reaktionen gilt für die Anzahl der Ladungsträger $z = 2$ und die Faraday-Konstante $F = 96487 \text{ A} \cdot \text{s/mol}$.

⁴ Schaar, B. (2006), Bericht Nr. 364.

⁵ Kurzweil, P. (2003), S.18.

⁶ Ledjeff, K. (1995), S. 26.

Der Spannungswirkungsgrad η_U berücksichtigt den Lastpunkt auf der Polarisationskurve. Er ist das Verhältnis aus lastpunktabhängiger nutzbarer elektrischer Energie und reversibler Nutzarbeit.⁷

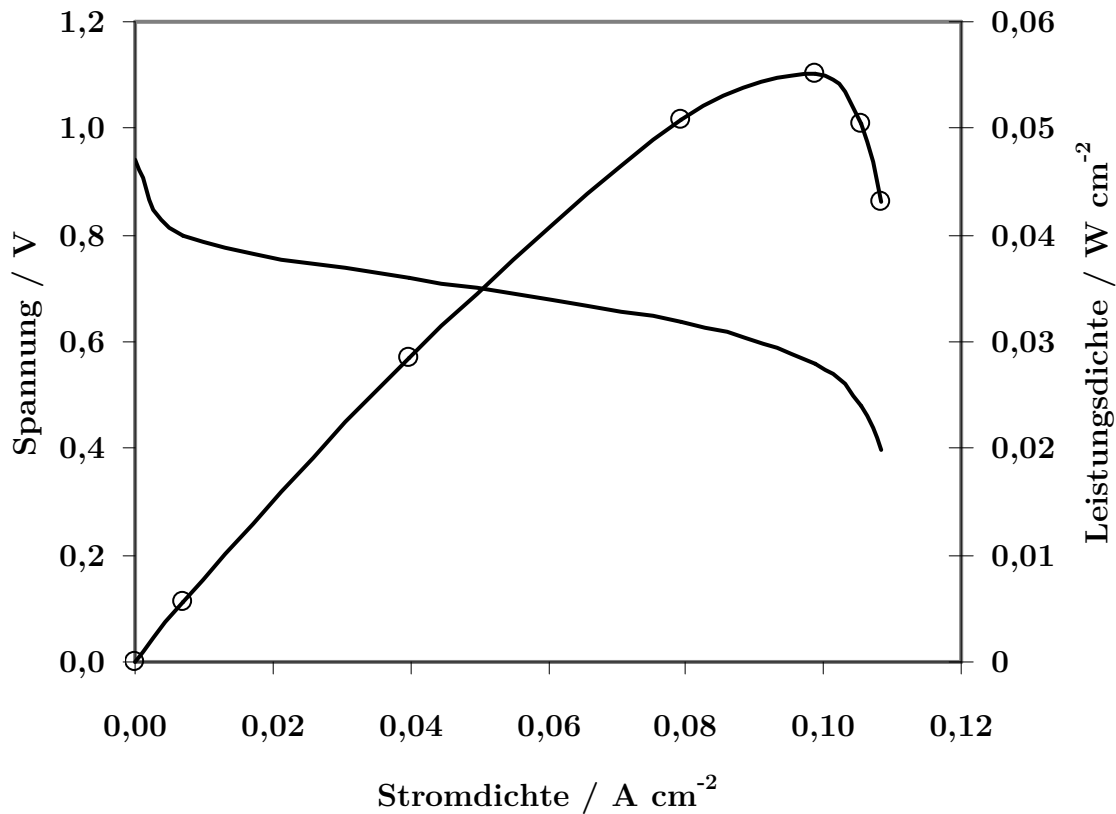


Abbildung 3: Darstellung der Polarisationskurve einer Brennstoffzelle auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran bei 160 °C mit einem Sauerstoffanteil von 1,5 Vol% im Kathodengas. Der Spannungsverlauf (—) bildet die typische S-Form mit hohen Spannungen im Bereich niedriger Stromdichten. Der Verlauf der Leistungsdichte (o) zeigt ein Maximum bei hohen Stromdichten.

Dieses Verhältnis gibt an wie viel der maximal gewinnbaren elektrischen Energie im jeweiligen Lastpunkt $U(i)$ genutzt wird:

$$\eta_U = \frac{E_{el}}{\Delta G} \quad (4)$$

Durch Ersetzen der Variablen ergibt sich als Ergebnis das Spannungsverhältnis aus der Spannung im Lastpunkt $U(i)$ und der reversiblen Zellspannung U_{rev}^0 :

$$\eta_U = \frac{U(i) \cdot z \cdot F}{U_{rev}^0 \cdot z \cdot F} = \frac{U(i)}{U_{rev}^0} \quad (5)$$

⁷ Kurzweil, P. (2003), S.19.

Durch Erweiterung des Quotienten mit der Stromdichte i ergibt sich ein Verhältnis von lastpunktabhängiger Leistungsdichte und maximaler Leistungsdichte, d. h. der Wirkungsgrad ist abhängig von der Stromdichte i :

$$\eta_U = \frac{U(i) \cdot i}{U_{rev}^0 \cdot i} \quad (6)$$

Die Brennstoffzelle hat demnach den höchsten Spannungswirkungsgrad im Bereich geringster Stromdichten, da die Spannung im Lastpunkt $U(i)$ mit sinkender Stromdichte ansteigt. Das Maximum der Leistungsdichte, wie Abbildung 3 zeigt, liegt aber im Bereich höchster Stromdichten. Für eine kompakte Bauweise der Brennstoffzelle als Antriebsaggregat ist eine hohe volumen- und massenspezifische Leistungsdichte erforderlich. Daher ist ein Kompromiss zwischen maximalem Wirkungsgrad und maximaler Leistungsdichte zu suchen. Dieser könnte ein Betriebspunkt bei 0,6 V sein, denn er liegt nahe beim Leistungsmaximum und hat einen Spannungswirkungsgrad von 50 %.

Das Produkt aus dem thermodynamischen Wirkungsgrad η_{th} und dem Spannungswirkungsgrad η_U ergibt den praktischen Wirkungsgrad η_P einer Brennstoffzelle in Abhängigkeit vom Lastpunkt. Für die HT-PEM-BZ errechnet sich bei einem potentiostatischen Betrieb mit 0,6 V ein praktischer Wirkungsgrad $\eta_P = 48 \%$ unter der Voraussetzung, dass nur Verluste auftreten, die durch die Polarisationskurve einer Brennstoffzelle erfasst werden (siehe Tabelle 1).

Formelzeichen	NT-PEM-BZ ($T < 100^\circ\text{C}$)	HT-PEM-BZ ($T > 100^\circ\text{C}$)
$\Delta H^0(H_2O)$	<i>-285,83 kJ/mol</i>	<i>-241,82 kJ/mol</i>
$\Delta G^0(H_2O)$	<i>-237,13 kJ/mol</i>	<i>-228,57 kJ/mol</i>
$U_{rev}^0 = -\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{z \cdot F} = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F}$	<i>1,23 V</i>	<i>1,18 V</i>
$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\Delta H}$	<i>83 %</i>	<i>94,5 %</i>
$\eta_U = \frac{U(i)}{U_{rev}^0} \text{ bei } 0,6 \text{ V}$	<i>48,78 %</i>	<i>50,8 %</i>
$\eta_P = \eta_{th} \cdot \eta_U$	<i>40,48 %</i>	<i>48 %</i>

Tabelle 1: Vergleichende Zusammenstellung der wichtigsten thermodynamischen Kenngrößen und Wirkungsgrade für den Wasserstoff-Sauerstoff-Betrieb einer HT-PEM- und NT-PEM-Brennstoffzelle.⁸

⁸ Kurzweil, P. (2003), S. 17.

Die Polarisationskurve stellt den Zusammenhang zwischen gemessener Spannung und fließendem Strom her. Ihre Form ergibt sich aus der Stromabhängigkeit des Innenwiderstands der Brennstoffzelle. Der Innenwiderstand der Brennstoffzelle gliedert sich in den Kathodenwiderstand R_K , den Anodenwiderstand R_A , den Widerstand gegen den Ladungstransport in der Membran R_{mem} und den Diffusionswiderstand R_{diff} .⁹ Wagner wies diese Einzelbeiträge des Gesamtwiderstands über impedanzspektroskopische Untersuchungen und Auswertung der Messdaten mit Hilfe von Ersatzschaltbildern nach.¹⁰

$$U(i) = U^0 - R_K \cdot i - R_A \cdot i - R_{mem} \cdot i - R_{diff} \cdot i \quad (7)$$

Infolge des fließenden Stroms teilt sich der Gesamtspannungsabfall auf die Einzelwiderstände auf. Diese Teilspannungsabfälle sind Überspannungen η , die von der reversiblen Zellspannung subtrahiert werden.

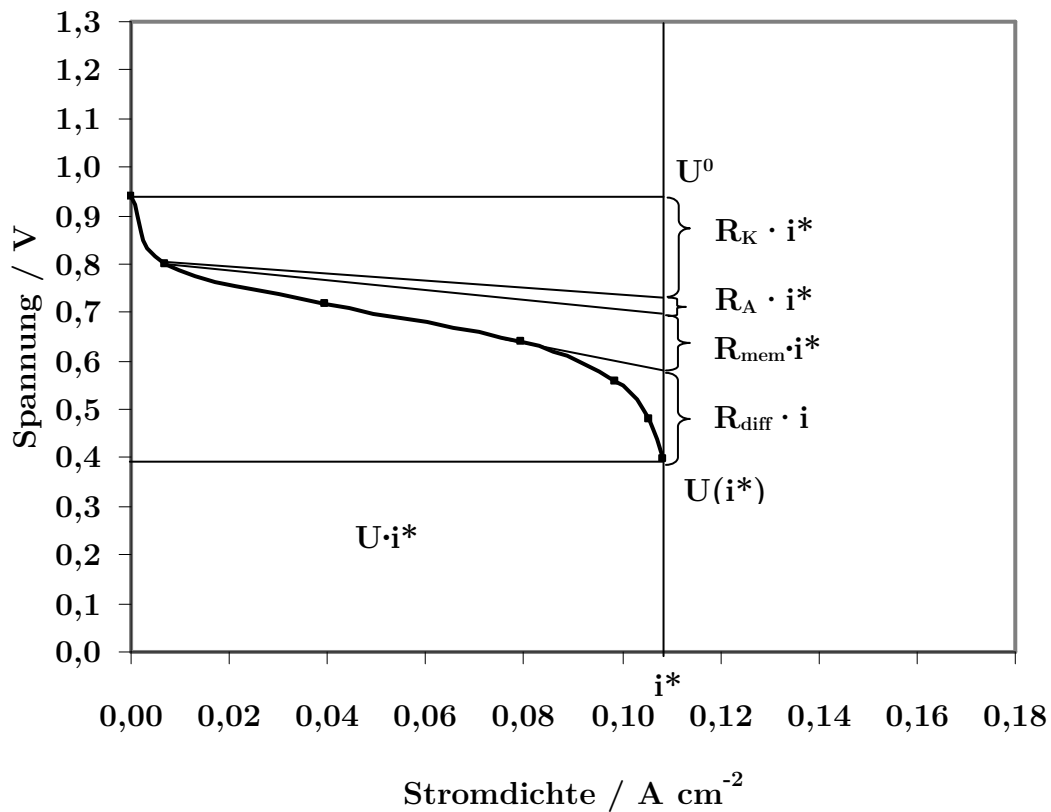


Abbildung 4: Darstellung der Aufteilung der Widerstandsbeiträge in der Brennstoffzelle bei der Stromdichte i^* . Die offene Zellspannung U^0 senkt sich um die Kathodenüberspannung $R_K \cdot i^*$, die Anodenüberspannung $R_A \cdot i^*$, die Membranüberspannung $R_{mem} \cdot i^*$ und die Diffusionsüberspannung $R_{diff} \cdot i^*$ auf die Spannung $U(i^*)$ ab. Im Betriebspunkt ist eine elektrische Leistung von $U \cdot i^*$ nutzbar.¹¹

⁹ Wagner, N. (2005), S. 522.

¹⁰ Wagner, N. (2002), S. 861 f.

¹¹ Ciureanu, M. et al. (2003), S. 196.

Da es keinen konstanten Widerstand in der Zelle gibt, sondern die Anzahl und die Beträge der Überspannungen je nach Stromdichte variieren, ergibt sich die typische S-Form der Polarisationskurve, wie in Abbildung 4 dargestellt. Die reversible Zellspannung sinkt durch Irreversibilitäten des Gleichgewichtszustandes η_{GG} auf die messbare offene Klemmenspannung U^0 ab. Dies geschieht auf Grund von Gemischpotentialbildung infolge von Sauerstoff- und Wasserstoffpermeation über die Brennstoffzellenmembran zur jeweils anderen Elektrode. Die Überspannungen an der Anode η_A und der Kathode η_K entstehen infolge von Durchtrittswiderständen an den Elektrodenoberflächen bei der elektrochemischen Reaktion. Diese Überspannungen beeinflussen die Polarisationskennlinie maßgeblich im Bereich niedriger Stromdichten. Im mittleren Bereich der Kennlinie nimmt der Einfluss der Membranüberspannung η_{mem} stark zu. Dieser Verlustbeitrag ergibt sich hauptsächlich aus der Behinderung des Ladungstransportes in Form von Protonen durch die Membran, aber auch Kontaktwiderstände des Gesamtstromkreises fließen hier mit ein. Die Diffusionsüberspannung η_{diff} tritt als zusätzlicher Verlust im Bereich hoher Stromdichten in Erscheinung. Der begrenzte Molenstrom von Edukten zur Reaktionszone erzeugt das Abknicken der Polarisationskurve am Ende. Somit ergibt sich die mathematische Beschreibung der Polarisationskennlinie als Differenz der reversiblen Zellspannung und den Überspannungen:

$$U(i) = U_{rev}^0 - \eta_{GG} - \eta_K - \eta_A - \eta_{mem} - \eta_{diff} \quad (8)$$

Woher die Überspannungen kommen, wird durch die Erläuterung der Funktionsweise der Brennstoffzelle im Folgenden geklärt.

2.3 HT-PEM-Brennstoffzelle

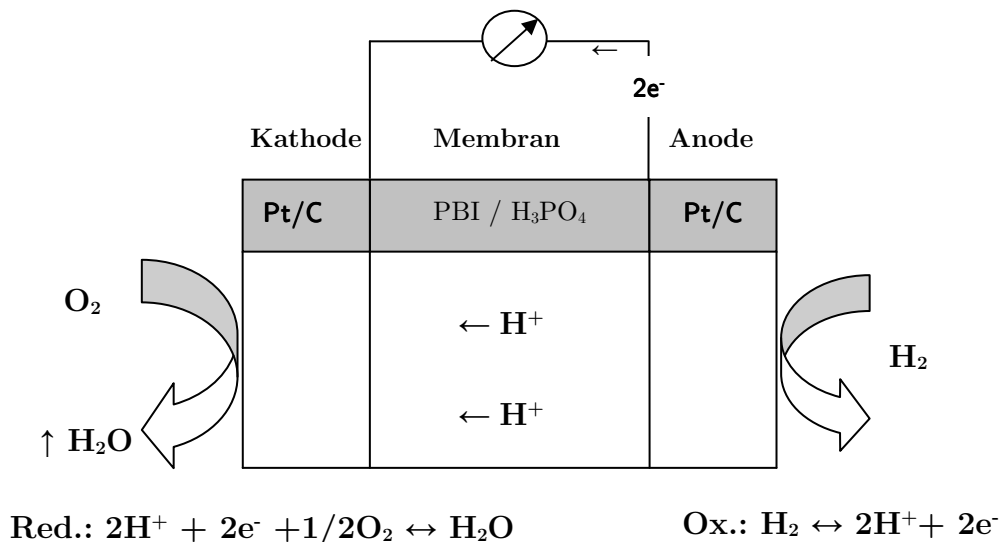


Abbildung 5: Aufbau und Wirkungsweise einer PEM-BZ. An der Anode entstehen Protonen H^+ durch Oxidation. Diese wandern über die Membran zur Kathode, wo sie mit Sauerstoff unter Elektronenaufnahme zu Wasser reagieren. Die Elektronen fließen über den äußeren Stromkreis und verrichten dabei elektrische Arbeit.

Zum Verständnis der Ursachen der Schädigung im Temperaturzyklus und zur Klärung des überproportionalen Leistungseinbruchs muss die Funktionsweise der Brennstoffzelle detail-

liert erläutert werden. In Abbildung 5 ist der allgemeine Reaktionsablauf in einer PEM-Brennstoffzelle dargestellt. Die folgenden Prozesse laufen unabhängig von der Art der Membran ab. Entscheidend sind die Protonen, die als Ladungsträger durch die Membran transportiert werden. Diese sind sowohl beim Nafion[®] als auch beim imprägnierten PBI-Polymer vorhanden, so dass für beide Membrantypen die Prozesse der Energieumwandlung sehr ähnlich sind.

Die HT-PEM ist eine Ausprägung der PEM-Brennstoffzelle mit einem höheren Betriebstemperaturbereich als bei der NT-PEM-BZ. Dieser liegt zwischen 100 °C und 200 °C. Dabei ist der Elektrolyt ein Wasser-Phosphorsäure-Gemisch und die Membran ein basisches Polymer. Unterschiedlich ist außerdem der Aggregatzustand des Produktwassers, das bei der HT-PEM-Brennstoffzelle im Betriebstemperaturbereich von 160 °C gasförmig und bei der NT-PEM flüssig anfällt.

Da sich der Gesamtprozess der Energieumwandlung in Brennstoffzellen aus Teilreaktionen jeweils an der Anode und an der Kathode zusammensetzt, ist es notwendig, deren Einfluss auf die Gesamtenergieumwandlung zu bestimmen. Die chemische Reaktion in der HT-PEM-Brennstoffzelle ist eine heterogene katalytische Reaktion, die an der Oberfläche der kohlenstoffgeträgerten Platinpartikel in der katalytischen Schicht der Elektroden abläuft. Die Platinpartikel können dabei auf der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel und auf der inneren Oberfläche der Poren in den Kohlenstoffpartikeln liegen. Der Ladungsübergang, der Ladungstransport und der Massetransport, wie in Abbildung 5 dargestellt, sind drei wesentliche Prozesse, die für alle PEM-Brennstoffzellen zutreffen. Der Ladungsübergang vollzieht sich sowohl an der Anode in Form der Ladungstrennung zwischen Protonen und Elektronen bei der Oxidation des Wasserstoffs als auch an der Kathode in Form der Reduktion der Protonen unter Aufnahme von Elektronen und Sauerstoff zu Wasser. Der Ladungstransport erfolgt in Form der Protonenleitung über die Membran und über die katalytische Schicht der Anode sowie der Kathode. Der Elektronentransport vollzieht sich über alle elektrisch leitfähigen Bauteile, z.B. über die Gasdiffusionselektroden und die Bipolarplatten. Der Massetransport gestaltet sich in Form des gesamten Gastransportes von den Kanälen der Bipolarplatten bis zu den reaktiven Zentren in der katalytischen Schicht und zurück.

Reaktive Zentren, z. B. in der Anode, sind dadurch gekennzeichnet, dass sich an einer Pt-Oberfläche Protonen, Elektronen und Wasserstoffgas treffen. Dies bedeutet, dass gleichzeitig die Reaktionsgase ungehindert zugeführt werden, die elektrolytische Verbindung für den Protonentransport besteht und die elektrische Kontaktierung für den Elektronentransport vorliegt. Es bildet sich eine Dreiphasengrenze. Diese Dreiphasengrenze ist ein Volumenbereich der katalytischen Schicht, in der alle drei folgenden Voraussetzungen gleichzeitig erfüllt sind:

- Große Katalysatoroberfläche mit elektrischer Anbindung an das Kohlenstoffgerüst.
- Gasgefüllte Porenräume im geträgerten Katalysatormaterial mit Verbindung und freiem Zugang zu den Gaskanälen der Gasdiffusionsschicht, um ungehinderten Transport von Brenngas bzw. Oxidationsmittel zu gewährleisten.

- Elektrolytgefüllte Porenräume im geträgerten Katalysatormaterial mit Verbindung zum Elektrolytreservoir der Protonenaustauschermembran für den An- bzw. Abtransport der Protonen an die Anode bzw. Kathode.

Daraus ergibt sich, dass nur ein Teil der katalytischen Schicht für die chemische Reaktion genutzt werden kann, und zwar nur der Teil, der alle obigen Bedingungen erfüllt.

Wie jede katalytische Reaktion besteht die Gesamtreaktion aus Transportteilschritten und Reaktionsteilschritten. Die Bruttoreaktion an der Anode beschreibt die Oxidation des Wasserstoffs zu zwei Protonen unter Abgabe von zwei Elektronen pro Wasserstoffmolekül. Für die anodische Oxidation des Wasserstoffs konnte gezeigt werden, dass sie nach dem Tafel-Volmer-Mechanismus abläuft (vgl. Kapitel 4.2.4). Dies entspricht dem gleichen Mechanismus, wie er in NT-Brennstoffzellen an der Oberfläche von Platin abläuft.¹² Die Teilschritte der Anodengesamtreaktion werden wie folgt angenommen:

- Konvektiver und diffusiver Transport des Wasserstoffs aus der Gasphase des Flussfeldes durch die Gasdiffusionsschicht hindurch bis zur katalytischen Schicht der Anodenelektrode.
- Diffusion in die Poren der katalytischen Schicht und damit zur Oberfläche der geträgerten Platinpartikel.
- Adsorption und Aufspaltung eines Wasserstoffmoleküls zu atomaren, adsorbierten Wasserstoffatomen an der Platinoberfläche nach der Tafel-Reaktion:



- Ladungstrennungsreaktion zu Protonen und Elektronen nach der Volmer-Reaktion:



- Abtransport der Elektronen über den Kohlenstoffträger der katalytischen Schicht, der Gasdiffusionsschicht und der Bipolarplatten zu den Stromabnehmerplatten und Desorption der Protonen von der Katalysatoroberfläche.
- Abtransport der Protonen aus den inneren Poren der Katalysatorschicht über einen Lösungs- und Transportvorgang zur Membran.

Hohe Reaktionsraten nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges werden erreicht, wenn ein Überschuss an Wasserstoff an der Anodenoberfläche sowie eine geringe Konzentration von Protonen infolge eines schnellen Abtransportes gewährleistet sind. Weiterhin begünstigt ein positives Potential entscheidend die Hinreaktion, denn dadurch ist die Konzentration an Elektronen sehr gering.

¹² Giorgi, L. et al. (2001), S. 333.

Die Kopplung von Anode und Kathode wird über die Protonenaustauschermembran hergestellt. Die Membran der HT-PEM-Brennstoffzelle erfüllt mehrere Aufgaben gleichzeitig. Sie trennt die anodischen und die kathodischen Reaktionsteilräume gasdicht gegeneinander ab und stellt die elektrische Isolierung sicher. Ihre wichtigste Aufgabe ist der Transport der Protonen von der Protonenquelle an der Anode zur Protonensenke an der Kathode. Der Protonentransport vollzieht sich als Kombination aus Grotthuss- und Vehikelmehanismus. Die Abhängigkeit der Transportrate vom Wassergehalt und von der Temperatur wird im Kapitel 2.5 diskutiert. Dabei schließt der äußere Stromkreis die Verbindung für den Elektronenfluss von der Anode zur Kathode. Die Kathodengesamtreaktion läuft in folgenden Teilschritten ab:

- Konvektiver und diffusiver Transport des Sauerstoffs aus der Luft im Kathodengasraum durch die Gasdiffusionsschicht hindurch bis zur katalytischen Schicht der Kathodenelektrode.
- Diffusion der Sauerstoffmoleküle in die Poren der katalytischen Schicht an die Oberfläche der geträgerten Platinpartikel.
- Adsorption des Sauerstoffs an der Platinoberfläche. Reduktionsreaktion des adsorbierten Sauerstoffs mit den angebotenen Protonen und Elektronen zu Wasser bzw. Wasserdampf je nach Temperatur und Druck.



- Diffusiver Transport des Produktwassers aus den inneren Poren zur Oberfläche der katalytischen Schicht.
- Transport eines Teils des Produktwassers von der katalytischen Schicht durch die Gasdiffusionsschicht in die Kanäle der Bipolarplatten hinein, wo es konvektiv mit dem Kathodengasstrom aus der Zelle entfernt wird. Der andere Teil des Produktwassers diffundiert durch die Membran zur Anode, wo es über die Gasdiffusionselektroden die Brennstoffzelle verlässt.

Die gleichmäßige Versorgung der Kathode mit Sauerstoff und Protonen, ohne durch das entstehende Produktwasser einen Transport- oder Reaktionsschritt zu behindern, ist die notwendige Voraussetzung für eine verlustarme Kathodenreaktion. Ein negatives Potential, gekennzeichnet durch eine hohe Elektronenkonzentration, begünstigt die Reduktionsreaktion. Die Vielzahl der Reaktions- und Transportteilschritte macht deutlich, dass es schwer fällt, allein durch chemisches Verständnis den reaktionslimitierenden Schritt in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen zu finden. Eine erprobte Messmethode für die Bewältigung dieser Aufgabe ist die Impedanzspektroskopie.

¹³ Kinoshita, K. (1992), S. 20.

2.4 Impedanzspektroskopie

Auf das grundlegende Prinzip reduziert, entspricht die Impedanzspektroskopie dem Betrachten von Materie mit dem menschlichen Auge. Übertragen auf die Impedanzspektroskopie erfolgt der „Blick“ auf die Materie (hier die Brennstoffzelle) in einem anderen Frequenzbereich des elektromagnetischen Spektrums. Das Licht als elektromagnetische Welle, das auf den zu charakterisierenden Körper auftrifft, wird von ihm reflektiert und fällt als Systemantwort wieder in unser Auge. Anstelle von Licht wird bei der Impedanzspektroskopie elektrischer Wechselstrom im Frequenzbereich von 10 mHz bis 40 kHz zum „Betrachten“ des Objektes benutzt. Ähnlich wie beim Sehen erhält man eine Systemantwort, aus der sich ein Bild von den Eigenschaften des betrachteten Objektes ableiten lässt. Die Systemantwort der Impedanzspektroskopie gestaltet sich derart, dass man eine Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der jeweiligen Kreisfrequenz ω der Sinussignale erhält. Die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ berechnet sich aus dem reziproken Wert der Periodendauer $T = 1/f$ der sinusförmigen Strom- und Spannungssignale

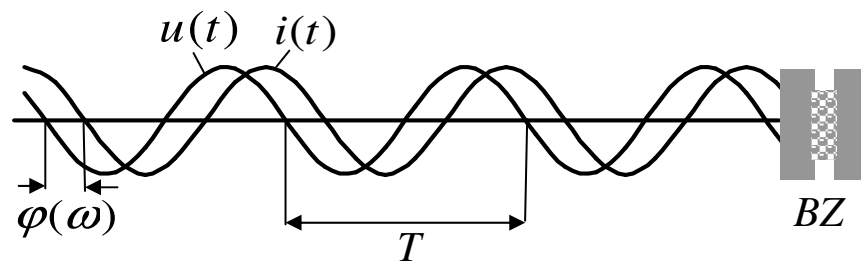


Abbildung 6: Darstellung des Funktionsprinzips der Impedanzspektroskopie. Durch Anregung der Brennstoffzelle (BZ) mit einem sinusförmigen Spannungssignal $u(t)$ ergibt sich je nach Betriebszustand eine frequenzabhängige Verschiebung $\varphi(\omega)$ des Stromsignals $i(t)$. Über die Periodendauer T bestimmt sich der Wert der Kreisfrequenz ω .¹⁴

Die Impedanzspektroskopie ist ein anerkanntes Messverfahren in der Ingenieur- und Naturwissenschaft. Besonders in der Elektrochemie hat sich die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zur Untersuchung von Prozessen, die aus gekoppelten Teilprozessen bestehen, etabliert. Speziell für die Brennstoffzelle ist die EIS eine leistungsstarke Messmethode, mit deren Hilfe die Teilprozesse der Energieumwandlung untersucht werden können. Besonders aufeinander folgende Teilreaktionen, die je nach Umgebungsbedingungen abwechselnd limitierend sind, lassen sich gut mit dieser Methode auflösen. Sie eröffnet in diesem Zusammenhang die Möglichkeit, die Einzelbeiträge des Gesamtwiderstandes und den jeweils reaktionslimitierenden Widerstand zu lokalisieren.¹⁵ Die Impedanzspektroskopie macht es weiterhin möglich, die Zeitkonstanten der Teilprozesse zu bestimmen. Für Niedertemperaturbrennstoffzellen (NT-BZ) mit wasserbasierter Protonenleitung in befeuchteten Nafion-Membranen bestehen anwendbare Methoden bezüglich der Auswertung und Deutung der Impedanzspektren. Damit gibt es eine gute Ausgangsbasis für die Auswertung der Impedanzmessungen der HT-PEM-Brennstoffzelle im Hinblick auf die Auflösung der Gesamtpolarisation in ihre Einzel-

¹⁴ Ende, D./ Mangold, K.-M. (1993), S. 137.

¹⁵ Barsoukov, E. (2005), S. 430 f.

verlustbeiträge und die Identifizierung der dominierenden Einzelbeiträge je nach Betriebszustand. Aus den identifizierten Limitierungen lassen sich die Schädigungsmechanismen im Temperaturzyklus ableiten und dementsprechende Gegenmaßnahmen ergreifen.

2.4.1 Grundlagen der Impedanzspektroskopie

Die Impedanz kennzeichnet den Wechselstromwiderstand eines elektrochemischen Systems. Im Wechselstromkreis erfolgt eine zeitlich sinusförmige Änderung der Momentanwerte der Spannung und des Stromes. Die Kreisfrequenz ω enthält die Periodendauer der Sinusschwingung. Da in jedem Wechselstromkreis nicht nur ohmsche Widerstände enthalten sind, gibt es eine Phasenverschiebung φ zwischen der Sinusfunktion des Stromes und der Spannung:

$$Z(t) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{\bar{u} \sin(\omega t)}{\bar{i} \sin(\omega t + \varphi)} \quad (12)$$

Die Impedanz ergibt sich als Quotient aus den Momentanwerten der Spannung und des Stromes zum Zeitpunkt t mit:

$$u(t) = \bar{u} \sin(\omega t) \quad (13)$$

$$i(t) = \bar{i} \sin(\omega t + \varphi) \quad (14)$$

$$e^{ix} = \cos(x) + i \cdot \sin(x) \quad (15)$$

Durch Anwendung der Eulerschen Schreibweise kann gezeigt werden, dass sich die zeitlichen Einflüsse herauskürzen. Die Impedanz ergibt sich als rein frequenzabhängige Größe:

$$Z(\omega) = \frac{\bar{u} e^{i\omega t}}{\bar{i} e^{i(\omega t + \varphi)}} = \frac{\bar{u}}{\bar{i}} e^{-i\varphi} = \bar{Z} e^{-i\varphi} \quad (16)$$

Sie ist eindeutig durch ihren Betrag $\bar{Z}$ und die Phasenverschiebung φ definiert, die sich in Abhängigkeit von der Frequenz ändern. Die Impedanz ist eine komplexe elektrische Größe, deren Anteile nicht vollständig real vorhanden sind. Der Parameter $i = \sqrt{-1}$ verdeutlicht diesen Sachverhalt. Mit Anwendung der Eulerschen Formel wird die Aufspaltung in Realteil und Imaginärteil deutlich. Der Imaginärteil $Im(Z)$ der Impedanz ist durch i gekennzeichnet und erreicht sein Maximum bei der maximalen Phasenverschiebung von $\varphi = \pm 90^\circ$. Die Phasenverschiebung φ bestimmt das Verhältnis zwischen Real- und Imaginärteil. Der Realteil $Re(Z)$ entspricht dem auch im Gleichstromkreis messbaren Widerstand, auch Wirkwiderstand genannt. Der Imaginärteil ist der Anteil der Impedanz, der nur im Wechselstromkreis an kapazitiven und induktiven Bauteilen als so genannter Blindwiderstand auftritt. Die Impedanz wird in diesem Zusammenhang auch als Scheinwiderstand bezeichnet. Durch vektorielle Addition ergibt sich die Impedanz aus dem Wirk- und dem Blindwiderstand:

$$\bar{Z} e^{i\varphi} = \bar{Z} \cos(\varphi) + i \cdot \bar{Z} \cdot \sin(\varphi) \quad (17)$$

$$Z(\omega) = \bar{Z} \cos(\varphi) + i \cdot \bar{Z} \cdot \sin(\varphi) \quad (18)$$

$$Z(\omega) = \operatorname{Re}(Z) + i \cdot \operatorname{Im}(Z) \quad (19)$$

Eine andere Schreibweise verzichtet auf die Phasenverschiebung bei der Kennzeichnung des Real- und Imaginärteiles. Das Vorzeichen des Imaginärteiles richtet sich wieder nach induktivem oder kapazitivem Verhalten. Bei letzterem ist das Vorzeichen negativ:

$$Z(\omega) = Z' + i \cdot Z'' \quad (20)$$

Aus den unterschiedlichen mathematischen Schreibweisen der Impedanz lassen sich verschiedene Darstellungsweisen in Abhängigkeit von der Frequenz ableiten. Nachfolgend werden die Bode- und die Nyquist-Darstellung der Impedanz vorgestellt.

2.4.2 Ideale Impedanzelemente

Für die Untersuchung von Eigenschaften eines elektrochemischen Systems ist die Untersuchung eines breiten Frequenzbereiches notwendig, um die frequenzabhängigen Eigenschaften abzubilden. Je nach Zustand des Systems können die Eigenschaften idealisierter Impedanzelemente im Frequenzspektrum identifiziert werden. Das Verhalten der folgenden Impedanzelemente ist in den Impedanzspektren der HT-PEM-Brennstoffzelle zu erwarten. Die Zusammenstellung beruht auf den Ausführungen von Göhr zu den Beiträgen der Elektrodenprozesse zur Impedanz.¹⁶

Ideal **ohmsche Bauteile** verhalten sich im Wechselstromkreis genauso wie im Gleichstromkreis. Der Impedanzwert eines idealen ohmschen Bauteils weicht nicht von seinem Gleichstromwiderstand ab. Die Phasenverschiebung ist Null, da es keinen Imaginärteil gibt.

$$Z = \bar{Z} = R \quad (21)$$

Die Impedanz eines idealen **induktiven Bauteiles** steigt proportional zur Frequenz des Anregungssignals. Die Phasenverschiebung ist + 90°, d. h. der Strom eilt der Spannung um 90° nach.

$$Z = X_C = j\omega L \quad (22)$$

Kapazitive Bauteile (z. B. Kondensatoren) zeigen im Wechselstromkreis einen indirekt proportionalen Zusammenhang zwischen Anregungsfrequenz und kapazitivem Widerstandswert. Der Impedanzwert sinkt mit steigender Frequenz, denn die Sperrwirkung eines Kondensators gegen den elektrischen Strom ist im Hochfrequenzbereich nahezu aufgehoben. Die Phasenverschiebung ist -90°, d. h. die Spannung eilt dem Strom um 90° nach.

¹⁶ Göhr, H. (1999), S. B&A 1.2 ff.

$$Z = X_c = \frac{1}{j\omega C} \quad (23)$$

Mit der **Warburg-Impedanz** lässt sich ein diffusionslimitierter Prozess beschreiben. Der Prozess ist dadurch gekennzeichnet, dass sich ein abnehmendes Konzentrationsprofil ergibt, das sich räumlich unendlich weit ausdehnen kann. Die Konzentration sinkt stetig ab und erreicht keinen konstanten Wert. Die Ausbreitung der messtechnisch bedingten Konzentrationswelle ist im Verhältnis zur Dicke der Diffusionsgrenzschicht so klein, dass sie nicht an eine Begrenzung durch eine konstante Gaskonzentration stößt. Der Graph im Nyquist-Diagramm hat die Form einer Geraden mit dem Anstieg von $-1/2$ in Richtung niedriger Frequenzen.

$$Z_w = \frac{W}{\sqrt{j \cdot \omega}} \quad (24)$$

Die **Nernst-Impedanz** ist ein Sonderfall der Warburg-Impedanz. Dieser Impedanzwert beschreibt Diffusionsprozesse, die ein Konzentrationsprofil zur Folge haben, das sich nur begrenzt ausbreiten kann, denn die konstante Gaskonzentration außerhalb der Diffusionsgrenzschicht fixiert das Konzentrationsprofil auf diesen Konzentrationswert. Der Unterschied zur Warburg-Impedanz macht sich im Niederfrequenzbereich bemerkbar. Im Nyquist-Diagramm bildet sich im Unterschied zur Warburg-Impedanz ein Halbkreis aus, der einen zweiten Schnittpunkt des Graphen mit der Realachse zur Folge hat. Dieser zweite Schnittpunkt bestimmt die Gesamtpolarisation. In der Realität ist diese Ausprägung beim Betrieb von Brennstoffzellen mit diffusionslimitierenden Parametern zu finden. Die Versorgung der Zelle erfolgt durch einen Gasstrom an Reaktionsgasen, der ein konstantes Konzentrationsniveau sicherstellt. Die Versorgung der reaktiven Zentren kommt nicht zum Erliegen, sondern es stellt sich ein maximaler Stoffstrom auf Grund eines festen Konzentrationsgradienten ein.

$$Z_N = \frac{W}{\sqrt{j \cdot \omega}} \tanh \sqrt{\frac{j \cdot \omega}{k_N}} \quad (25)$$

Die beiden obigen Diffusionsimpedanzelemente beinhalten den Warburgparameter W und einen Parameter k_N . Beide Größen berechnen sich aus diffusionsspezifischen Parametern:

$$W = \frac{R \cdot T \cdot \alpha \cdot |v_k| \cdot p_k}{z^2 \cdot F^2 \cdot c^k \cdot \sqrt{D_k} \cdot A} \quad (26)$$

$$k_N = \frac{D_k}{d_N^2} \quad (27)$$

Die Parameter in der Formel entsprechen der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T , dem Durchtrittsfaktor α , der Stöchiometriezahl v_k , der Reaktionsordnung p_k , der Anzahl der Ladungsträger z , der Faraday-Konstante F , der Konzentration c^k , dem Diffusionskoeffizienten D_k , der Elektrodenoberfläche A und der Grenzschichtdicke d_N .

2.4.3 Darstellung der Impedanzspektren

Der Begriff der Spektroskopie verweist auf die Untersuchung eines Frequenzbereiches anstelle einer festen Frequenz. Zur Auswertung einer impedanzspektroskopischen Untersuchung kann die Darstellung der Impedanz gemäß der Definition über Real- und Imaginärteil oder über Betrag und Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Frequenz erfolgen. Das Bode-Diagramm und das Nyquist-Diagramm sind im Zusammenhang mit Auswertungen - die Brennstoffzelle betreffend - in der Literatur am häufigsten anzutreffen. Das Bode-Diagramm enthält den Phasenverlauf und den Betragsverlauf der Impedanz, aufgetragen über die Frequenz. Die Skalierung der Frequenzachse erfolgt logarithmisch. Das Vorzeichen der Phasenverschiebung hängt, wie eingangs erwähnt, von den Eigenschaften des zu messenden Objektes ab. Dominieren die kapazitiven Eigenschaften, so ist die Phasenverschiebung negativ.

$$Z(\omega) = \bar{Z} e^{-i\varphi} \quad (28)$$

Durch Logarithmierung der Definitionsgleichung der Impedanz ergibt sich die Bode-Darstellung in Form einer logarithmischen Betragsdarstellung und einer linearen Phasenverschiebung:¹⁷

$$\ln Z(\omega) = \ln \bar{Z} + \ln e^{-i\varphi} = \ln \bar{Z} + (-\varphi) \quad (29)$$

Das Bode-Diagramm ist vorteilhaft bei der Lokalisierung von Prozessen im elektrochemischen System, denn diese lassen sich eindeutig frequenzabhängig identifizieren.¹⁸ Es gibt eine hohe Auflösung im Hochfrequenzbereich, da eine logarithmische Auftragung der Messwerte erfolgt. Jeder Prozess erzeugt in einem charakteristischen Frequenzbereich ein lokales Maximum im Phasenverlauf. Wie das Bode-Diagramm in Abbildung 7 zeigt, ist eine systematische Veränderung im unteren Frequenzbereich bei 1 Hz sichtbar. Die Informationen zur Lokalisierung ablaufender Prozesse sind im Phasenverlauf des Bode-Diagramms enthalten. Daher erfolgt die weitere impedanzspektroskopische Argumentation im Text nur noch mit Hilfe des Phasenverlaufes im Bode-Diagramm.

¹⁷ Weber, A. (1996), S. 6.

¹⁸ Wagner, N. (2002), S. 861.

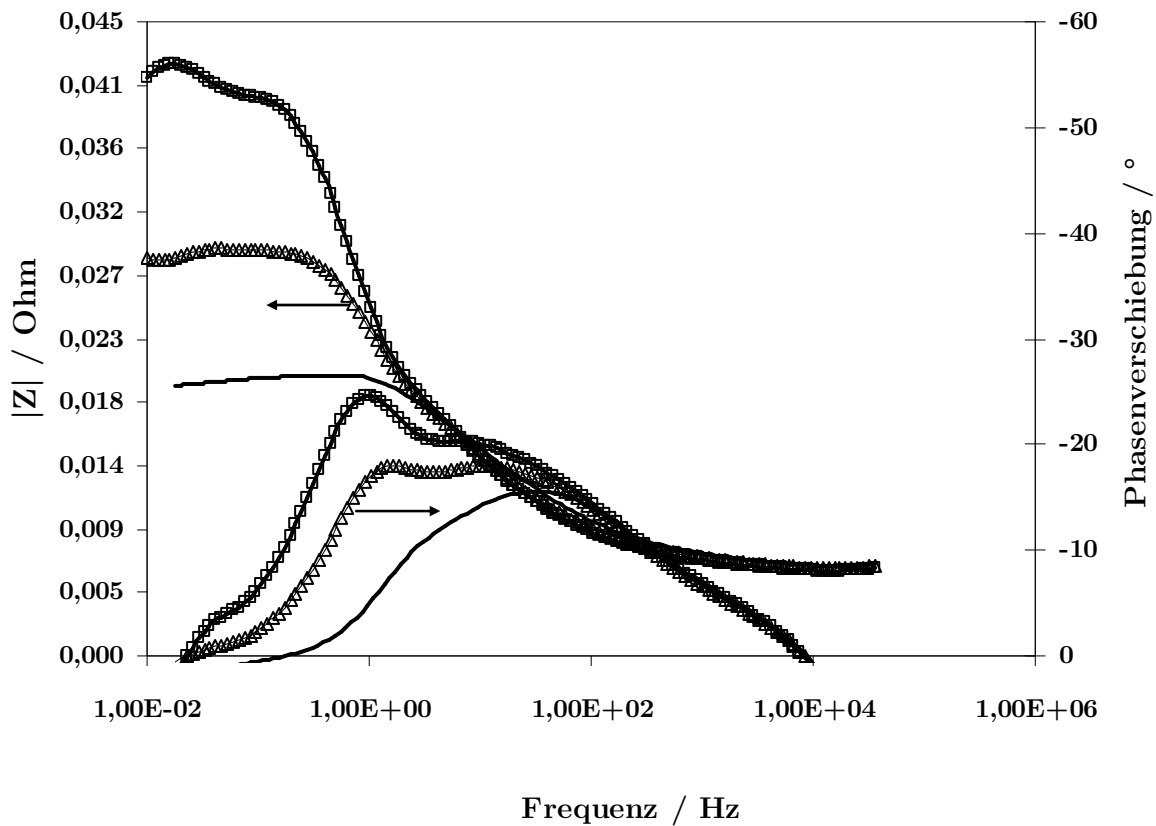


Abbildung 7: Darstellung eines Bode-Diagramms einer Brennstoffzelle auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran mit frequenzabhängiger Auftragung des Betrages der Impedanz $|Z|$ und der Phasenverschiebung φ . Die Variation des kathodenseitigen Volumenstromes auf den Stufen 0,33 NI/min ($\square$), 0,4 NI/min (Δ) und 0,8 NI/min (—) erzeugt eine Veränderung des Phasenverlaufes im Frequenzbereich zwischen 1 – 3 Hz.

Das Nyquist-Diagramm ist das zweite gängige Verfahren zur Auswertung von Impedanzspektren. Es hat seine Vorteile in der Untersuchung von Diffusionsprozessen, denn die Unterscheidung zwischen Warburg- und Nernst-Impedanz ist anhand der Graphen möglich. Für die Warburg-Diffusion ergibt sich im Diagramm eine Gerade und für Stofftransportprozesse, die mit der Nernst-Impedanz beschrieben werden, zeichnet sich ein Halbkreis ab.¹⁹ Das Nyquist-Diagramm enthält die lineare Auftragung des Realteils auf der Abszisse gegen den Imaginärteil der Impedanz auf der Ordinatenachse. Jedes Wertepaar entspricht einer Frequenz. Das Nyquist-Diagramm stellt die Messpunkte mit fallender Frequenz von links nach rechts dar. Der Hochfrequenzbereich liegt daher auf der linken Seite im Diagramm, entgegengesetzt zur Darstellung im Bode-Diagramm, wo der Hochfrequenzbereich auf der rechten Seite liegt. Im Nyquist-Diagramm sind Prozesse in Form von Halbkreisen erkennbar und machen daher die qualitative Auswertung sehr anschaulich. Veränderungen des Membranwiderstandes und der Gesamtpolarisation sind durch Verschiebungen der Schnittpunkte mit der Abszissenachse zu erkennen. In Abbildung 8 ist eine Schar von Impedanzspektren im Nyquist-Diagramm dargestellt. Es sind eindeutig die erwähnten Halbkreise und die Veränderung der Schnittpunkte mit der Abszissenachse erkennbar. Diese Form der Darstellung ist vorzuziehen, wenn die Aus-

¹⁹ Wagner, N. (2002), S. 861.

wertung den Membranwiderstand und die Gesamtpolarisation der Zelle sowie deren Veränderung betrifft. Zum Vergleich stellt Abbildung 8 die gleichen Impedanzspektren wie Abbildung 7 dar. Die fehlende Angabe der Frequenz macht aber die Lokalisierung von systematischen Prozessen unmöglich.

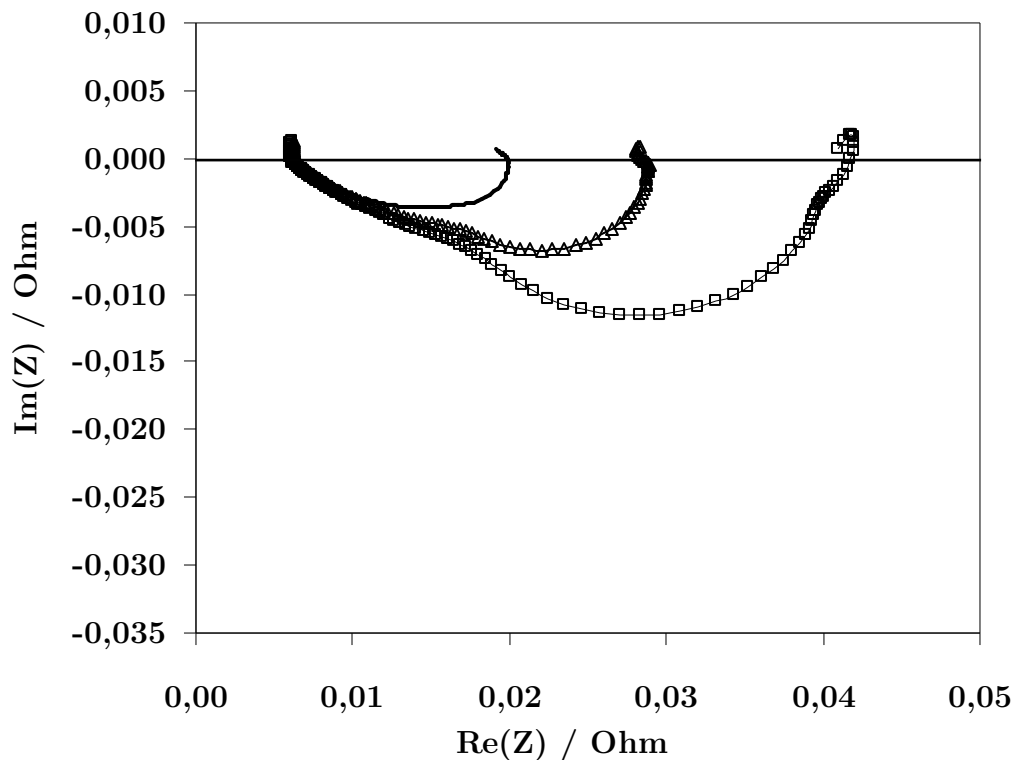


Abbildung 8: Darstellung eines Nyquist-Diagramms einer Brennstoffzelle auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran mit linearer Auftragung des Imaginärteiles $Im(Z)$ gegen den Realteil der Impedanz $Re(Z)$. Die Variation des kathodenseitigen Volumenstromes auf den Stufen 0,33 NI/min ($\square$), 0,66 NI/min (Δ) und 1,2 NI/min (—) erzeugt eine Verringerung der Durchmesser der Halbkreise mit steigendem Volumenstrom, d.h. die Gesamtpolarisation der Zelle ändert sich, ohne den Membranwiderstand zu verändern.

Die Darstellung der Impedanzspektren ist ein Schritt der Auswertung von Impedanzdaten. Im Rahmen dieser Auswertung ist die Bestimmung des Membranwiderstands und der Gesamtpolarisation der Zelle direkt aus den Diagrammen möglich. Der Membranwiderstand ist im Nyquist-Diagramm der Schnittpunkt des Graphen mit der Abszissenachse im Hochfrequenzbereich (links). Im Bode-Diagramm bestimmt sich der Membranwiderstand als Betrag der Impedanz an der Stelle, wo die Phasenverschiebung im Hochfrequenzbereich Null oder nahe Null ist (rechts). Die Gesamtpolarisation der Brennstoffzelle ergibt sich im Nyquist-Diagramm aus dem zweiten Schnittpunkt des Graphen mit der Abszissenachse im Niederfrequenzbereich (rechts). Der entsprechende Wert im Bode-Diagramm ist dort abzulesen, wo die Phasenverschiebung im Niederfrequenzbereich Null oder nahe Null ist (links).

Die Impedanzspektren enthalten aber noch eine Vielzahl weiterer Informationen über die inneren Prozesse der Brennstoffzelle. Eine weitere Bearbeitung der Messdaten in Form einer Simulation mit Hilfe von Ersatzschaltbildern eröffnet die Möglichkeit, detaillierte Informatio-

nen aus den Impedanzspektren zu extrahieren, wenn ein Ersatzschaltbild gefunden wird, das auf physikalischen Grundlagen beruht.

2.4.4 Auswertung von Impedanzspektren mit Hilfe von Ersatzschaltbildern

Die Anwendung von Ersatzschaltbildern zur Auswertung von Impedanzspektren ist in der Literatur sehr stark verbreitet, da dieses Verfahren ein sehr anschauliches Verständnis von den Vorgängen in der Brennstoffzelle eröffnet.

Die Ersatzschaltbildmethode beruht auf der Ermittlung einer Gleichung, die das gemessene frequenzabhängige Verhalten des zu charakterisierenden Systems wiedergibt. Dazu wird eine Verschaltung von elektrischen Elementen ermittelt, die ein zu den Messwerten äquivalentes Systemverhalten erzeugt. Teilschaltkreise korrelieren dabei mit Teilprozessen. Die parallele Anordnung von Teilschaltkreisen kennzeichnet räumlich nebeneinander ablaufende Teilprozesse und die Reihenschaltung steht für räumlich hintereinander ablaufende Vorgänge. Die Auswahl und die Anordnung der elektrischen Elemente ist der erste qualitative Schritt zum Aufbau eines Ersatzschaltbildes. Dieser dient zum Nachstellen des prinzipiellen Frequenzverhaltens des Systems. Im zweiten Schritt erfolgt die quantitative Anpassung der Zahlenwerte der Modellparameter. Das Ergebnis sind Parameter, die zur weiteren Auswertung der physikalisch-chemischen Prozesse im System zur Verfügung stehen. Die Ersatzschaltbildmethode ist daher eine Methode der Messdatensimulation. Mit einem passenden Ersatzschaltbild besteht die prinzipielle Möglichkeit eine Differentialgleichung zu ermitteln, mit der eine anschließende statistisch-physikalische Untersuchung des zu charakterisierenden Systems möglich wird.²⁰ Die Aufstellung eines statistisch-physikalischen Modells allein auf der Grundlage des Ersatzschaltbildes ist aber unzulässig, denn es existiert das Problem der Mehrdeutigkeit, d. h. unterschiedliche Datensätze (quantitativ) oder unterschiedliche Schaltkreise (qualitativ) können zu einem identischen Frequenzverhalten führen. Die Basis jedes Ersatzschaltbildes müssen daher physikalisch-chemische Grundlagen sein, die aus Parameterstudien hervorgehen.

Die in der Literatur vorgestellten Ersatzschaltbilder unterscheiden sich stark im Detaillierungsgrad auf Grund unterschiedlicher Intentionen der Anwender. Latham hat mehr als 20 Ersatzschaltbilder verschiedener Autoren zusammengestellt und diskutiert. Diese Ersatzschaltbilder für die NT-PEM-BZ dienen der Aufteilung aller Beiträge zur Impedanz einer Vollzellenmessung im normalen Betrieb und unter Einfluss von Kohlenmonoxid. Berücksichtigt werden dabei die Beiträge von Kabelinduktivitäten, Doppelschichtkapazitäten und Durchtrittswiderständen beider Elektroden sowie Diffusionsprozesse und Ladungstransportprozesse. Je nach Zweck der Untersuchung gibt es spezielle Ersatzschaltbilder für die Anoden- und Kathodenprozesse, die Membranprozesse, die Modellierung der ionischen und elektrischen Leitung in der katalytischen Schicht und die Modellierung der Kontaktwiderstände.²¹

Spezielle Anwendungen der Ersatzschaltbildtheorie zur Charakterisierung ausgewählter Elektrodeneigenschaften präsentieren unter anderem Makharia et al. und Göhr. Das Ersatzschaltbild von Göhr erlaubt die Charakterisierung von porösen Elektroden. Dabei setzt sich

²⁰ Bäumen, A. (1996), S. 63 f.

²¹ Latham, R. A. (2004), S. 57 ff.

die Elektrodenimpedanz aus fünf Teilbeträgen zusammen, die sämtliche Grenzschichten zwischen Membran, Elektrolyt und Elektrode erfassen.²² Makharia et al. benutzen zur Untersuchung der ionischen Leitfähigkeit in der katalytischen Schicht der Elektroden ein Ersatzschaltbild, das die gemischte Leitfähigkeit aus ionischer und elektrischer Leitfähigkeit beschreibt.²³

Ein Beitrag zur Beschreibung der Brennstoffzelle ist ein in Fachkreisen viel zitierter Artikel von Springer et al. über die Anwendung von Ersatzschaltbildern zur Interpretation von Impedanzspektren von NT-PEM-Brennstoffzellen. Ausgehend von den Erkenntnissen aus den Impedanzspektren zur Potentialabhängigkeit der Sauerstoffreaktion, zu den Verlustbeiträgen des Protonentransportwiderstandes in der katalytischen Schicht und zu den Diffusionshemmungen werden Schlussfolgerungen für den optimierten Aufbau von Elektroden für NT-Brennstoffzellen gezogen.²⁴ Damit wird deutlich, dass eine gezielte Gewinnung von Informationen aus dem Impedanzspektrum zur Optimierung der Elektroden der Brennstoffzelle genutzt werden kann.

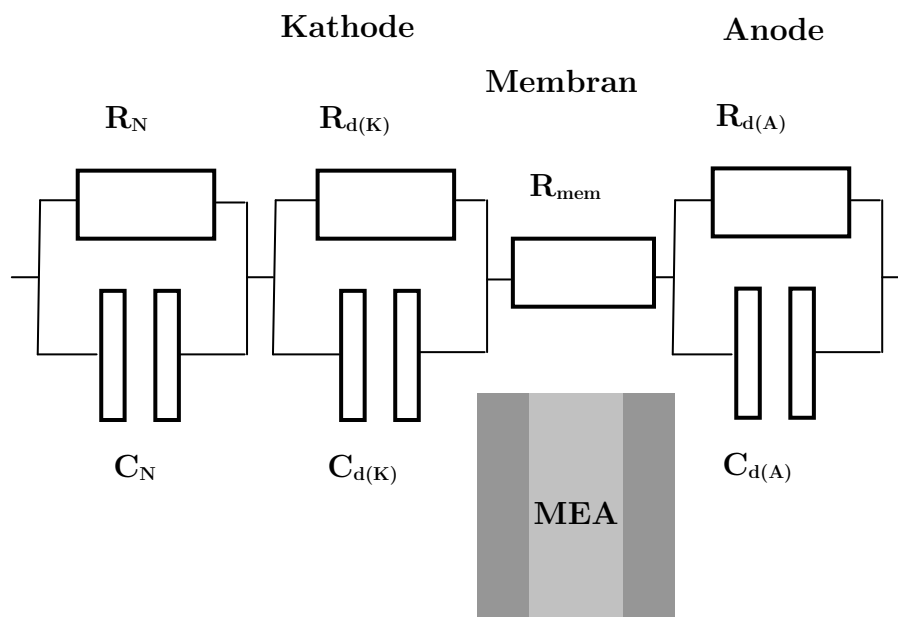


Abbildung 9: Darstellung eines Ersatzschaltbildes für eine NT-PEM-Brennstoffzelle im Betrieb mit H_2/O_2 -Versorgung der Elektroden bei hoher Stromdichte. Die Parallelschaltung der Widerstände $R_{d(K)}$ und $R_{d(A)}$ mit den Kapazitäten $C_{d(K)}$ und $C_{d(A)}$ stellen die Doppelschichten der Anoden- und Kathodenreaktion dar. Die Parallelschaltung von R_N und C_N ergibt die Diffusionsdoppelschicht infolge der hohen Stromdichte. R_{mem} steht für den Ohmschen Widerstand gegen den Protonentransport durch die Membran. Die Anordnung der Elemente entspricht deren Lokalisierung in der MEA.

Wagner beschreibt den Aufbau eines beispielhaften Ersatzschaltbildes für die NT-PEM-Brennstoffzelle und leitet den Zusammenhang zwischen Impedanzspektroskopie und Polaris-

²² Göhr, H. (1997), S. 2 f.

²³ Makharia, R. et al. (2005), S. A 970 f.

²⁴ Springer, T. E. et al. (1996), S. 587 ff.

tionskurve her.²⁵ Das Ersatzschaltbild ist in Abbildung 9 dargestellt und enthält drei Teilprozesse, den Anodenprozess, den Kathodenprozess und einen Diffusionsprozess an der Kathode. Jeder Prozess ist durch eine Zeitkonstante gekennzeichnet, dessen Wert sich aus dem Produkt aus der Kapazität C mit dem Durchtrittswiderstand R_d ergibt. Die Parallelschaltung der Kapazität C mit dem Durchtrittswiderstand R_d kennzeichnet den Charakter einer Doppelschicht. Im Impedanzspektrum des Bode-Diagramms ist diese Zeitkonstante durch ein Maximum der Phasenverschiebung sichtbar. Die Zeitkonstante selbst entspricht dem Kehrwert der Frequenz an der Stelle des Maximums. Die Anzahl der Maxima beschreibt die Anzahl der Prozesse, die zur Gesamtimpedanz beitragen. Liegen die Zeitkonstanten dicht beieinander, so ist die Anzahl der Prozesse nicht genau feststellbar. Die Elektrodenprozesse sind durch Reihenschaltung mit einander verbunden. Daraus ergibt sich, dass jeder Prozess der limitierende sein kann. Der Membranwiderstand bildet die Brücke zwischen Anoden- und Kathodenprozess. Er tritt nicht durch eine Zeitkonstante in Erscheinung. Das Ersatzschaltbild beschreibt den Betrieb bei hohen Stromdichten, so dass die Kathode in der Sauerstoffversorgung limitiert ist. Diese Diffusionslimitierung wird durch die zweite Zeitkonstante auf der Kathodenseite beschrieben. Durch dieses Ersatzschaltbild lassen sich detaillierte Informationen zu den Doppelschichten der Durchtrittsreaktion an der Anode und der Kathode sowie zur Diffusionsdoppelschicht aus dem Impedanzspektrum extrahieren.

Da die Anwendung von Ersatzschaltbildern ohne Kenntnis der physikalischen Grundlagen nicht zulässig ist und die Übertragung der Ersatzschaltbilder für die NT-PEM-BZ auf die HT-PEM-Brennstoffzelle noch nicht verifiziert wurde, wird im experimentellen Teil dieser Arbeit die systematische Beeinflussung der Brennstoffzelle vorgenommen, um die Einzelprozesse im Impedanzspektrum zu lokalisieren und damit ein Ersatzschaltbild für die HT-PEM-BZ zu erstellen.

2.5 Protonenleitung in der HT-PEM-BZ

Eine zentrale Frage in der HT-PEM ist der Einfluss des Protonenleitfähigkeitsmechanismus auf die Leistung der Brennstoffzelle. Über den Membranwiderstand sind die Protonenleitung und die Leistung der Brennstoffzelle gekoppelt. Für den Transport von Protonen werden in der Literatur zwei grundsätzliche Mechanismen diskutiert, der Grotthuss-Mechanismus und der Vehikel-Mechanismus. Zur Erklärung des Mechanismus auf molekularer Ebene gibt es von den Arbeitsgruppen um Rensselear, Savinell und Wainright umfassende Literaturquellen. Für die phosphorsäureimprägnierte PBI-Membran gilt eine Kombination aus Grotthuss- und Vehikel-Mechanismus, wie in Abbildung 10 dargestellt.²⁶ Dabei läuft die wasserfreie Protonenleitung über die Weitergabe der Protonen vom protonierten Stickstoffatom des Imidazolrings an Phosphorsäure und dann wieder an den Imidazolring sowie über die Diffusion von Phosphorsäurerest-Ionen ab.²⁷

²⁵ Wagner, N. (2002), S. 859 ff.

²⁶ Ma, Y.-L. et al. (2004), S. A8 ff.

²⁷ Pu, H. et al. (2002), S. 665 ff.

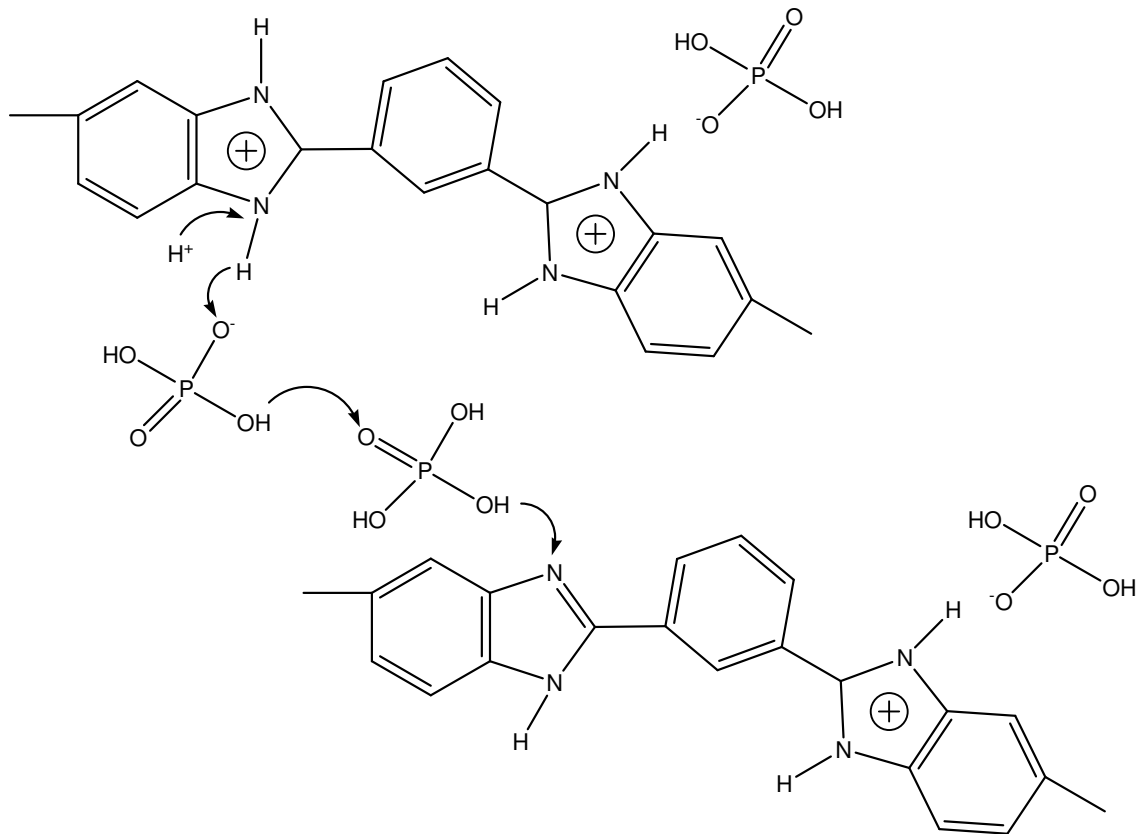


Abbildung 10: Wasserfreier Protonentransport im PBI/ H_3PO_4 -System zwischen Stickstoffatomen des Imidazols und der Phosphorsäure als Kombination von Grotthuss- und Vehikelmechanismus.

Die Phosphorsäuremoleküle wirken sowohl als Vehikel als auch als Protonendonator und Protonenakzeptor für den Grotthuss-Mechanismus. Über den Grotthuss-Mechanismus werden die Protonen an benachbarte Phosphorsäuremoleküle in Form eines Umklappens von Doppelbindungen bei wirkungsvollen Zusammenstößen weitergereicht. Dazu müssen sich Protonen und Doppelbindungen gegenüberstehen. Dies wird durch Rotation der Moleküle erreicht. Die Geschwindigkeit des Protonentransportes hängt hierbei von der Schnelligkeit der freien Drehbarkeit der Moleküle und von der Bindungsstärke der aufzusplittenden Wasserstoffbrückenbindungen ab. Als Vehikel tritt Phosphorsäure in Form des deprotonierten H_2PO_4^- -Ions (Dihydrogenphosphat-Ion) auf. Dieses Ion bewegt sich durch Diffusion durch die Membran und trägt somit in Form von beweglichen Protonenlücken als zweiter Transportpfad zur wasserfreien Protonenbewegung bei.

Bei der Protonenleitung übernimmt auch Wasser eine entscheidende Rolle. PBI-Fasern zeigen hygroskopisches Verhalten, so dass Wasser in die Polymermatrix gelangen kann. Es kommt als Verdünnungsmittel der Phosphorsäure durch den Quellvorgang des Polymers in die Membran. Dabei ziehen sich mehr Phosphorsäuremoleküle in die Membran, als über Wasserstoffbrückenbindungen an den verfügbaren Stickstoffheterozyklen gebunden werden können. Es gibt demnach eine große Anzahl an ungebundener Phosphorsäure, die sich wie flüssige Phosphorsäure mit entsprechend hoher Protonenleitfähigkeit verhält. Hohe Protonenleitfähigkeit ist nur durch solvatisierte Protonen in Bereichen mit flüssigem Wasser zu erreichen.²⁸ Produktwasser stellt neben der Imprägnierung eine weitere Wasserquelle dar, welche aus-

²⁸ Kreuer, K. D. (2001), S. 38.

schließlich im Betrieb der Brennstoffzelle zur Verfügung steht. Weiterhin werden zusätzliche Wassermoleküle durch eine Kondensationsreaktion bei Temperaturen deutlich über 100 °C freigesetzt, indem Phosphorsäure über Pyro-Phosphorsäure zu Polyphosphorsäure reagiert.

Zur Erklärung der höheren Protonenleitfähigkeit in Anwesenheit von Wasser, muss der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Protonenleitfähigkeit betrachtet werden. Der Protonentransport läuft bevorzugt entlang der schwächsten Wasserstoffbrückenbindungen ab.²⁹ Zwischen Wasser und Phosphorsäure herrschen die geringsten Bindungskräfte. In Abhängigkeit von der Temperatur stehen für den Protonentransport folgende Pfade zur Verfügung. Im Betriebsbereich zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur von Wasser erfolgt die Protonenleitung zwischen H_3PO_4 , Wasser und den Stickstoffatomen des Heterozyklus.³⁰ Dieser Fall der Protonenleitung ist der schnellste, da Wasser sowohl als Vehikel als auch für den Grotthuss-Mechanismus die Eigenschaften für eine schnelle Protonenleitung besitzt. Oberhalb der Siedetemperatur von Wasser bis zu einer Temperatur von ca. 130 °C erfolgt die Protonenleitung ohne Wasser, nämlich zwischen H_3PO_4 und PBI. Die Protonenleitung verschlechtert sich, da die Wasserstoffbrückenbindungen stärker ausgeprägt sind und auch die Mobilität der Phosphorsäuremoleküle im Vergleich zu Wassermolekülen geringer ist. Ab 130 °C kommt es unter trockenen Bedingungen zur Bildung von Pyrophosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Die Umwandlung der Phosphorsäure wird über den Wasserverlust anhand einer Thermogravimetrischen Analyse (TGA) im PBI/ H_3PO_4 -System nachgewiesen werden. Oberhalb von 200 °C erfolgt die Protonenleitung ausschließlich über Polyphosphorsäure, da die Phosphorsäure kondensiert wird. Die Beweglichkeit der Moleküle sinkt deutlich mit wachsender Größe und dementsprechend auch die Protonenleitfähigkeit. Die Umwandlung der Phosphorsäure zu Polyphosphorsäure wird mit P-NMR-Spektren nachgewiesen.^{31,32}

Mit steigender Temperatur ist der Zuwachs an Leitfähigkeit abnehmend, d. h. bei Temperaturzunahme sinkt der Anstieg der Leitfähigkeitsgeraden, da die Beweglichkeit der Moleküle zwar zunimmt, doch als Gegeneffekt der Wassergehalt sinkt. Außerdem steigt die Größe der protonleitenden Moleküle durch Kondensationsreaktionen an und macht sie dadurch unbeweglicher. Damit nimmt der Zuwachs an Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab. Daraus ergibt sich eine Abweichung vom idealen Leitfähigkeitsverhalten nach dem Arrhenius-Ansatz.³³

²⁹ Ma, Y.-L. (2004), S. 147.

³⁰ Ma, Y.-L. (2004), S. 147.

³¹ Xiao, L. (2004), S. 54 f.

³² Ma, Y.-L. (2004), S. 147 f.

³³ Xiao, L. (2004), S. 58.

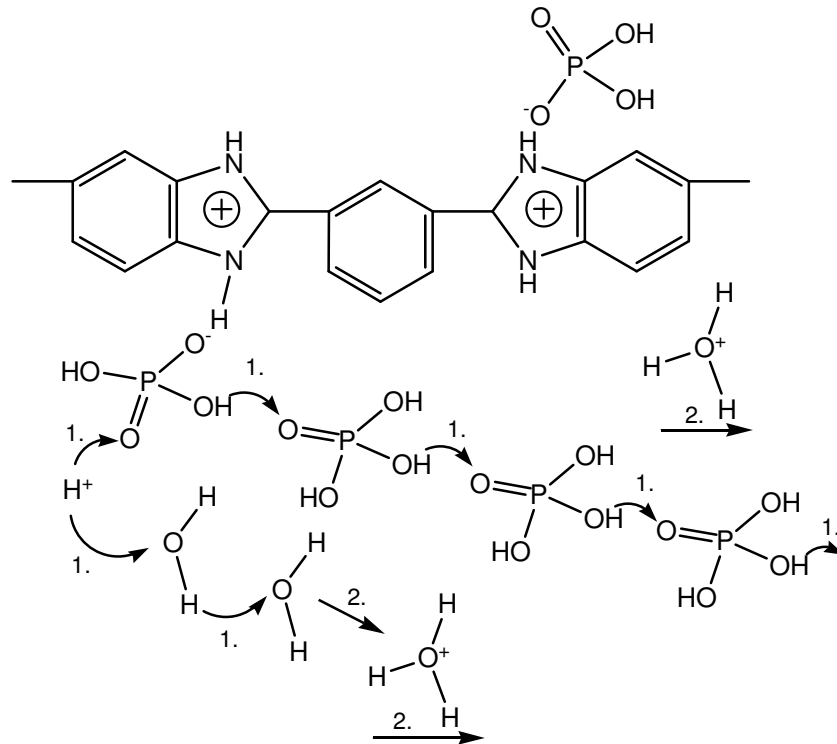


Abbildung 11: Protonentransport im PBI/ H_3PO_4 -System zwischen Phosphorsäure, Imidazol und Wasser. Die beiden Mechanismen (1. Grotthuss- und 2. Vehikelmechanismus) laufen simultan ab. Die höchste Leitfähigkeit ergibt sich für den Protonentransport über Wassermoleküle, weil die Energie der dabei aufzubrechenden Wasserstoffbrückenbindungen am geringsten ist.

Kreuer beschreibt zusammenfassend aus der gängigen Literatur eine Mikrostruktur für Nafion[®]. Diese Struktur ergibt sich aus den gegensätzlichen hydrophilen und hydrophoben Bereichen der Membran. Diese verursachen eine Separierung der Polymerbereiche im Nanometermaßstab. Die hydrophoben Bestandteile sind für die mechanische Stabilität verantwortlich und übernehmen als Stützgerüst die Tragfunktion des Polymers. Diese Bereiche sind frei von Wasser und sonstigen funktionellen Gruppen. Daneben bilden sich hydrophile Bereiche in Form von durchgehenden vernetzten Kanälen, in denen flüssiges Wasser die Protonenleitung übernimmt, heraus.³⁴

In Analogie zu den wassergefüllten Kanälen in gequollenem Nafion, können sich auch im PBI Kanäle mit elektrolytischer Flüssigkeit ausbilden. Dies geschieht im Zuge der Imprägnierung mit dem Phosphorsäure-Wassergemisch. Die Phosphorsäure protoniert ein Stickstoffatom des Imidazolringes, wie in Abbildung 10 dargestellt. Das aufgenommene Proton erzeugt eine positive Partialladung am Stickstoffatom. Die Separierung auf molekularer Ebene erfolgt, wenn sich diese protonierten Molekülkettenbereiche gegenseitig abstoßen. Damit kommt es zur Ausbildung der oben genannten Kanalstruktur, die den Elektrolyten aufnehmen und als frei bewegliches Volumen speichern kann.

³⁴ Vgl. Kreuer, K. D. (2004), S. 4655 f.

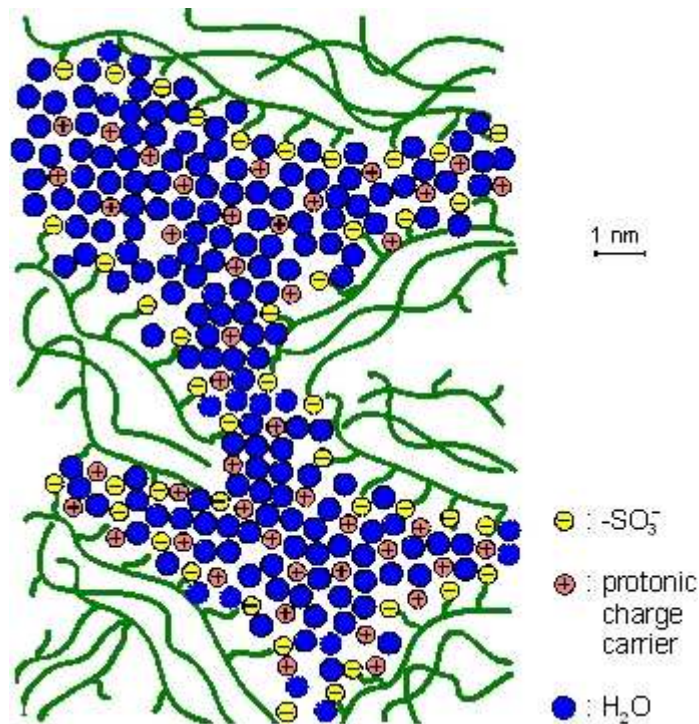


Abbildung 12: Gequollenes Nafion mit typischem Kanalnetzwerk nach Kreuer. Auch im PBI bilden sich im gequollenen Zustand ähnliche Kanalstrukturen aus, wie durch Permeationsmessungen bestätigt werden konnte.

Permeationsuntersuchungen haben nachgewiesen, dass es im gequollenen Polymernetzwerk des PBI eine frei bewegliche Elektrolytmenge gibt. Diese verhält sich vergleichbar zum freien Porenwasser in der Mikrostruktur einer gequollenen Nafionmembran, wie in Abbildung 12 dargestellt. Bei Permeationsmessungen kommt es zu reversibler Verlagerung der freien Elektrolytmenge aus dem PBI-System durch Aufbringen einer transmembranen Druckdifferenz. Zur Rückkopplung der hohen Leitfähigkeit mit der Struktur ergibt sich, dass die höchste Protonenleitfähigkeit nur durch die flüssigkeitsgefüllten Kanäle des PBI/ H_3PO_4 -Systems möglich ist. Die berechnete mittlere Porengröße der Kanalstruktur liegt in der gleichen Größenordnung wie die Poren der Nafionmikrostruktur (siehe Kapitel 4.1.2). In großen Poren verhält sich der Protonentransport in der überschüssigen Säure wie in einer Flüssigkeit (vgl. Abbildung 11). Die Protonenleitfähigkeit in diesen Poren weist den höchsten Wert auf. In den engeren Poren des Polymernetzwerkes erfolgt die Protonenleitung zunehmend unter eingeschränkter Beweglichkeit der Phosphorsäure- und Wassermoleküle. Eine Porenverengung tritt stets bei hohen Temperaturen durch einsetzenden Wasserverlust auf und senkt entsprechend den Protonentransport.

In der Literatur wird die Theorie einer zusammengesetzten Protonenleitung beim Nafion vertreten. Diese setzt sich aus dem Ladungstransport im freien Porenwasser und der Oberflächenleitung über die funktionellen Gruppen zusammen.³⁵ In Analogie zum Nafion ergibt sich auch für PBI die Möglichkeit der Protonenleitung über freien Elektrolyt, der die Zwischenräume des Polymernetzwerkes füllt und über die Oberflächenleitung in den Kanalwänden entlang der protonierten Stickstoffatome. Der Protonentransport über den freien Elektrolyt ist, wie schon erwähnt, die Form des Transportes mit der höchsten Protonenleitfähigkeit und daher stets eine

³⁵ Tsampas, M. N. et al. (2006), S. 2751.

limitierende Größe. Die Protonenleitung im freien Elektrolyten entspricht einer Ionenleitung in flüssiger Phosphorsäure mit bekanntem Verhalten bei Konzentrationsänderungen.

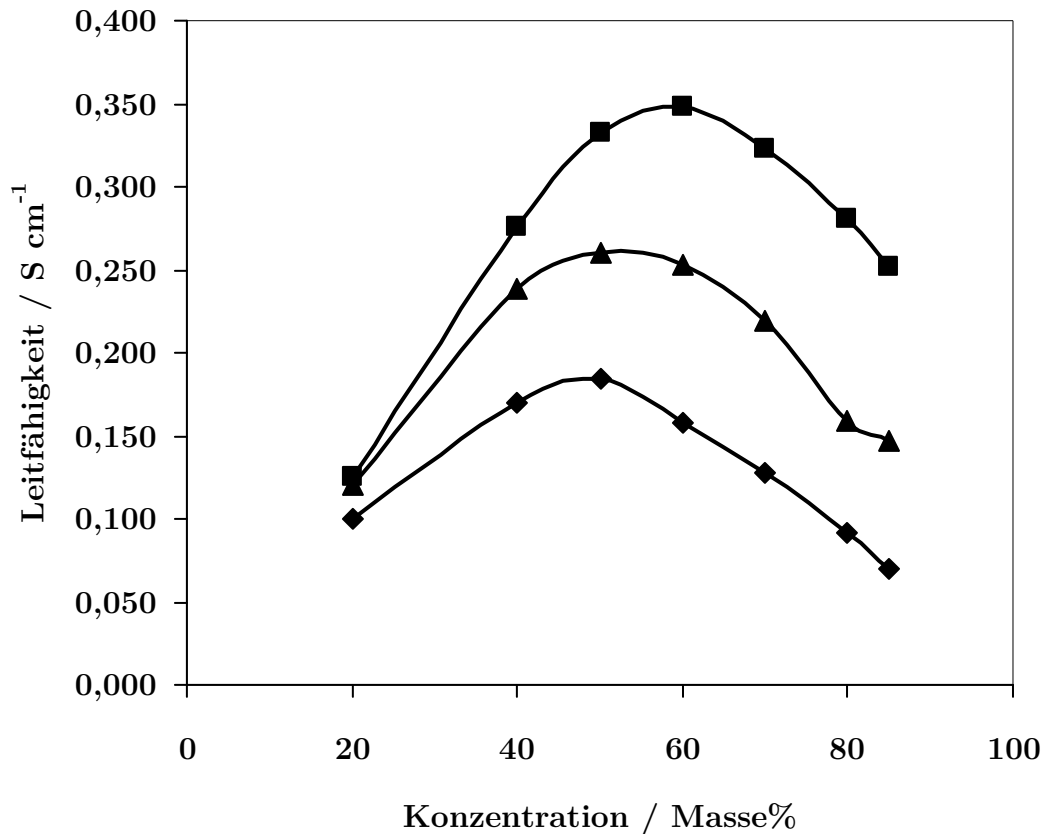


Abbildung 13: Darstellung der Leitfähigkeit von Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Konzentrationen bei Temperaturen von 25 °C (◆), 60 °C (▲) und 100 °C (■).

In Abbildung 13 ist die gemessene Leitfähigkeit von Phosphorsäure in Abhängigkeit von ihrem Massenanteil in Wasser (Konzentration) dargestellt. Bei 50 Masse% stellt sich ein Optimum der Leitfähigkeit ein. Bei höherer oder niedrigerer Konzentration ist mit Leitfähigkeitsverlusten zu rechnen. Der Eintrag und der Verlust von Produktwasser sorgen für die Veränderungen der Konzentration. Bei hohem Wassereintrag bewegt sich die Konzentration links vom Optimum und die Leitfähigkeit sinkt auf Grund des Verdünnungseffektes des Elektrolyten. Bei Wasserverlust bewegt sich die Konzentration nach rechts aus dem Optimum heraus und die Leitfähigkeit sinkt ebenfalls. Wasser hat demnach eine große Bedeutung für die Protonenleitung und die Leistung der HT-PEM-Brennstoffzelle.

2.6 Theoretisches Funktionsprinzip der Protonenpumpe

In Abbildung 14 wird der Betrieb einer Brennstoffzelle im so genannten Protonenpumpenmodus dargestellt. Die Bezeichnung kennzeichnet die Betriebsweise, die ausschließlich der Produktion, dem Transport und der Reduktion von Protonen dient. Die ablaufenden Prozesse können in diesem Betriebszustand auf ein übersichtliches Maß begrenzt werden.

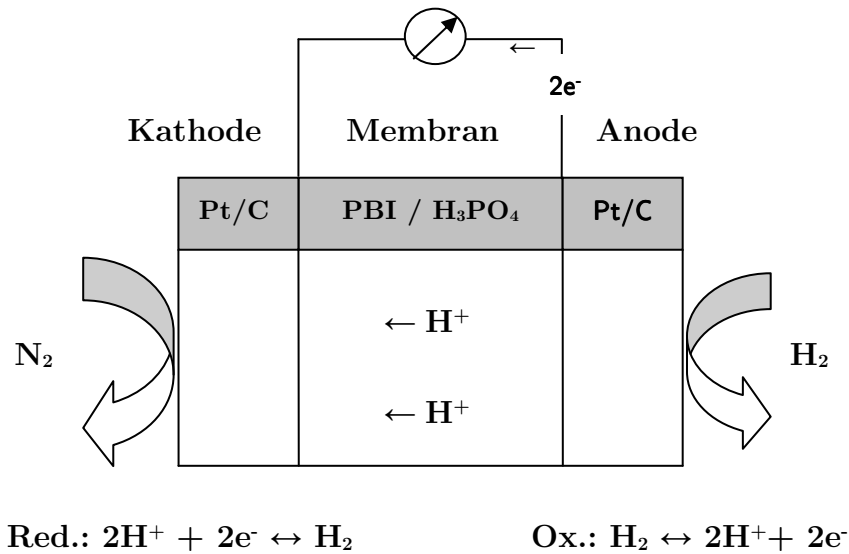


Abbildung 14: Aufbau und Wirkungsweise einer HT-PEM-BZ im Betrieb als Protonenpumpe. An der Anode entstehen Protonen H^+ durch Oxidation von Wasserstoff. Diese wandern über die Membran zur Kathode, wo sie unter Elektronenaufnahme zu Wasserstoffgas reduziert werden. Die Elektronen werden über den äußeren Stromkreis der Kathode zugeführt.

Der Aufbau der Protonenpumpe entspricht einer PEM-Brennstoffzelle mit zwei Gasdiffusionsselektroden, einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembran, die anodenseitig mit Wasserstoff und kathodenseitig mit Luft aus dem Flussfeld der Bipolarplatten versorgt wird. Der Betrieb der Zelle wird für den Einfahrzeitraum mit den oben beschriebenen Gasen realisiert. Im Einfahrbetrieb werden die Membran und die Dreiphasengrenze an der Anode und Kathode mit Produktwasser konditioniert. Über das Produktwasser-Elektrolytgemisch werden die Reaktionszentren durch Herstellung einer elektrolytischen Kontaktbrücke zwischen den Poren der Elektroden und der Membran aktiviert. Das Produktwasser hat eine große Bedeutung für die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle, denn über die Elektrolytkonzentration ändert sich sowohl die Leitfähigkeit in der Membran und als auch in den elektrolytgetränkten Bereichen der Elektroden.

Der Betrieb der Brennstoffzelle als Protonenpumpe erfolgt, indem die Kathodengasversorgung mit Luft unterbrochen und stattdessen Stickstoff eingesetzt wird. Die Anode wird weiterhin mit Wasserstoff versorgt. Die Wasserstoffteilreaktion an der Anode läuft weiter und produziert Protonen, die Sauerstoffreduktion an der Kathode wird durch die Reduktion von Protonen zu Wasserstoffgas ersetzt. Zur Untersuchung der Protonenpumpe wird das Polarisationsverhalten in Verbindung mit der Impedanzspektroskopie charakterisiert. Die Polarisationskurve ergibt sich aus den Wertepaaren der stationären Stromstärke und der Potentialdifferenz. Die Absenkung der Potentialdifferenz wird erreicht, indem die Kathode fortlaufend negativ aufgeladen wird. Die Bremswirkung des äußeren Potentials sinkt und die Protonen werden zunehmend stärker beschleunigt. Der steigende messbare Strom ist eine Folge des stärker werdenden elektrischen Feldes, das den Protonenstrom über die Membran ansteigen lässt. Die Protonenpumpe in Abbildung 15 zeigt ein Polarisationsverhalten ähnlich der Brennstoffzelle mit einem Ruhepotential (A), einem exponentiell abfallenden Bereich (B), einem linearen Bereich (C) und einem Grenzstrombereich (D). Die Ursache der ablaufenden Prozesse wird durch Impedanzspektroskopie untersucht und in folgenden Kapiteln diskutiert.

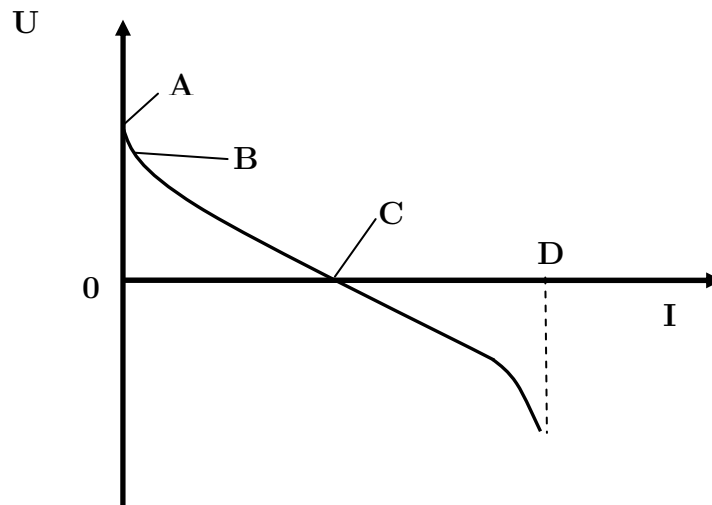


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Polarisationskurve der Protonenpumpe.

Bezug nehmend auf Abbildung 15 kennzeichnet der Betriebspunkt A die Leerlaufspannung der Protonenpumpe. Anhand der offenen Zellspannung ist das chemische Potential der Wasserstoffoxidation als messbares elektrisches Potential zugänglich. An der Anode gibt es einen starken Protonengradienten, denn die Protonen konzentrieren sich im Grenzvolumen von PBI-durchdrungener Katalysatorschicht und hochporöser Kohlenstoff / Platinschicht der Anode, d. h. die Kontaktschicht von Membran und Elektrode stellt eine stark aufgeladene Raumladungszone, wie in Abbildung 16 gezeigt, dar.³⁶ Die gespeicherte Protonenmenge dieses Kontaktvolumens ist durch eine hohe Doppelschichtkapazität im Impedanzspektrum nachweisbar. In der protonenleitenden Membran und an der Kathode gibt es keinen Protonengradienten, da es im offenen Stromkreis keinen Ladungstransport gibt.

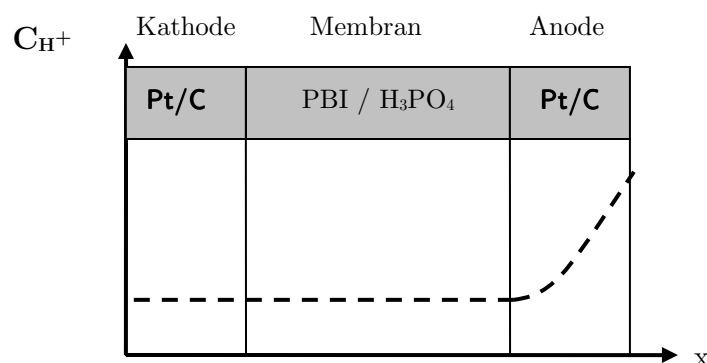


Abbildung 16: Protonenkonzentrationsprofil im Leerlauf einer HT-PEM-BZ im Betrieb als Protonenpumpe.

³⁶ Tsampas, M. N. et al. (2006), S. 2743 ff.

Die Darstellung des Protonenkonzentrationsprofils in den folgenden Abbildungen erfolgt in Analogie zur Darstellung des chemischen Potentials einer sauerstoffionenleitenden Membran.³⁷

Im Leerlauf hat die Anode auf Grund der Wasserstoffoxidation im Bezug auf die Kathode ein negatives Potential. Das messbare Potential ergibt sich als Differenz der Gleichgewichtsgalvanispannungen der beiden Elektroden. Für die Anode und die Kathode gilt die Nernstgleichung für das entsprechende Redoxpaar:³⁸

$$\Delta\varphi = \varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (30)$$

Unter Anwendung der an der Reaktion in der Protonenpumpe beteiligten Spezies ergibt sich die Potentialdifferenz aus der Konzentration von Wasserstoff an der Anodenreaktionszone als zu oxidierende Spezies und die Konzentration der Protonen an der Reaktionsschicht der Kathode als zu reduzierende Spezies. In guter Näherung kann die Aktivität der Spezies mit der Protonenkonzentration bzw. mit dem Wasserstoffpartialdruck gleichgesetzt werden. Nach dem Nernst'schen Gesetz stellt sich die Ruhespannung danach in Abhängigkeit von dem H₂-Partialdruck und der Konzentration der Protonen in der Dreiphasengrenze ein. Für die Protonenpumpe ergibt sich damit der folgende Zusammenhang:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{H_2}}{c_{H^+}} \quad (31)$$

Zum Betrieb der Protonenpumpe wird eine elektrische Verbindung zwischen Anode und Kathode hergestellt. Der sich einstellende Strom richtet sich nach der Polarisierung der beiden Elektroden. Die Spannung U der Protonenpumpe, auch als elektrische Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ bezeichnet, berechnet sich als Differenz zwischen dem Kathodenpotential φ_K und dem Anodenpotential φ_A :

$$U = \Delta\varphi = \varphi_K - \varphi_A \quad (32)$$

Das Anodenpotential φ_A ist hierbei als stabileres von beiden anzunehmen, denn an der Anode ist ein definierter Wasserstoffpartialdruck sichergestellt und auch die Protonenkonzentration wird sich bei Stromfluss relativ zur Kathode nur geringfügig verändern. Das Kathodenpotential hingegen ist stark veränderlich, weil gerade der Wasserstoffpartialdruck des entstehenden Wasserstoffs unbestimmt ist. Die Kathode ist demnach leicht polarisierbar, d. h. die Veränderung der Potentialdifferenz wirkt sich hauptsächlich auf die Polarisierung der Kathode aus.

³⁷ Bouwmeester, H. J. M./ Burggraaf, A. J. (1996), S. 457.

³⁸ Hamann, C. H./ Vielstich, W. (1998), S.71ff.

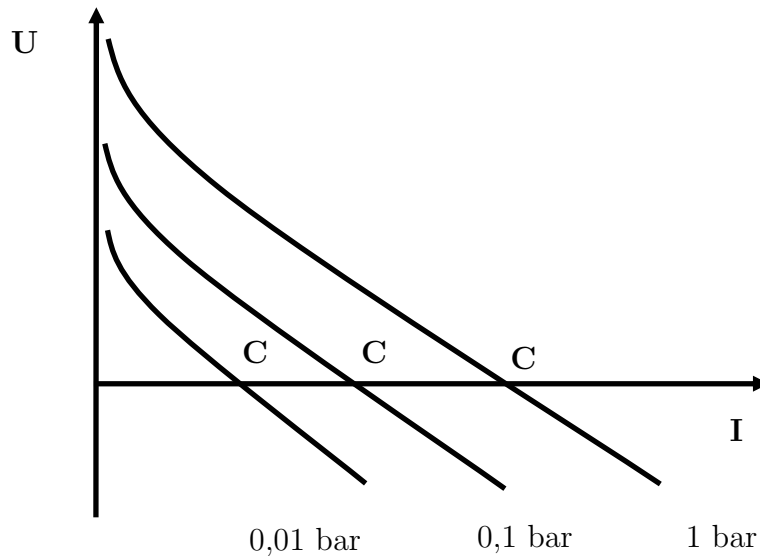


Abbildung 17: Polarisationskurven bei Wasserstoffpartialdrücken von 10 mbar, 100 mbar und 1000 mbar. Bei exponentieller Zunahme des Wasserstoffpartialdruckes nimmt der Achsenabschnitt auf der Abszisseachse (entspricht Betriebspunkt C) linear zu. Bei exponentieller Zunahme der Konzentration ergibt sich eine äquidistante parallele Kurvenschar.

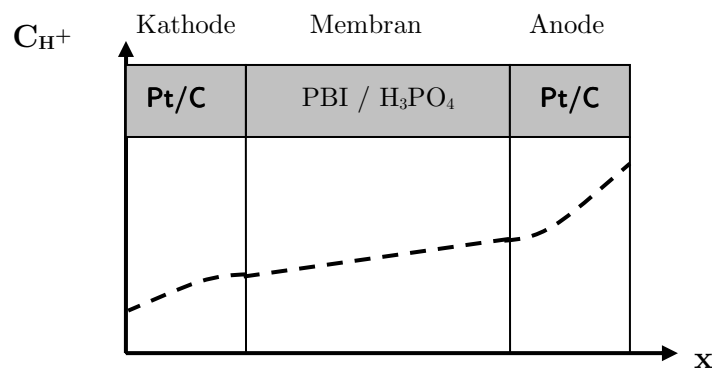


Abbildung 18: Protonenkonzentrationsprofil bei positiver Potentialdifferenz.

Die Betriebspunkte um den Punkt C lassen einen linearen Bereich erkennen. In diesen Betriebspunkten ist der Membranwiderstand der dominierende Anteil der Gesamtimpedanz, denn der lineare Zusammenhang zwischen Spannung und Strom hat deutlich Ohmschen Charakter. Der Betriebspunkt C ist bedeutend, da diese als Nullstelle der Polarisationskurve zu bezeichnen ist. Die Anoden- und Kathodenpotentiale haben den gleichen Betrag und heben sich gegenseitig zu Null auf. Im Bezug auf die Potentialdifferenz bedeutet dies, dass das äußere Potential der elektrischen Last dem Leerlaufpotential aus dem chemischen Potential des Wasserstoffes entgegengesetzt gleich groß gegenübersteht. Das chemische Potential der Wasserstoffoxidation wird hier vollständig in Bewegung von Ladungsträgern umgewandelt. Diese Bewegung wird durch den fließenden Strom und das chemische Potential durch den Wasserstoffpartialdruck repräsentiert. Aus den vorherigen Herleitungen muss für diesen Betriebspunkt ein logarithmischer Zusammenhang zwischen Strom und Wasserstoffpartialdruck gel-

ten. Aus Abbildung 17 ergibt sich eine lineare Zunahme der Stromstärke bei exponentieller Zunahme der Wasserstoffkonzentration.

Für den Betrieb der Protonenpumpe bei positiver Potentialdifferenz (zwischen Bereich B und Punkt C in Abbildung 15) ergibt sich das Protonenkonzentrationsprofil, das in Abbildung 18 dargestellt ist. An der Anode sinkt die gespeicherte Ladungsmenge im Vergleich zur Leerlaufspannung, da der Ladungstransport einen Teil der Protonen von der Anode abzieht. Die Kathode weist einen geringen Gradienten auf, da die im elektrischen Feld über die Membran ankommenden Protonen auf Grund des relativ positiven Potentials nur mit begrenzter Reaktionsgeschwindigkeit reduziert werden. Über die Membran bildet sich ein Protonengradient, der mit steigendem Strom zunimmt. Die Protonenkonzentration in der gesamten MEA ist gegenüber dem Betrieb bei Leerlaufspannung wegen der Protonenproduktion an der Anode (vgl. Abbildung 17 und Abbildung 18).

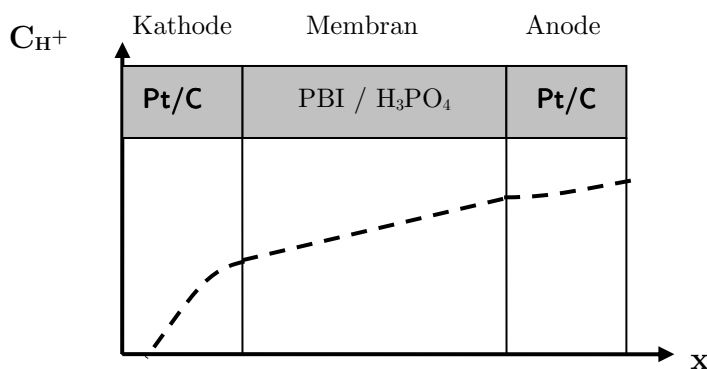


Abbildung 19: Protonenkonzentrationsprofil bei negativer Potentialdifferenz.

Bei fortlaufend negativer Polarisierung der Kathode wird der Betriebspunkt C der Polarisationskurve überschritten und die Potentialdifferenz wird negativ. Damit beschleunigt sich der Protonentransport über die Membran und ergibt einen Konzentrationsgradient durch den stark steigenden Protonenstrom. Die Protonen werden bei dieser Betriebsweise neben dem chemischen Potential zusätzlich vom elektrischen Feld der externen Last beschleunigt. Der Strom steigt weiter linear mit der sinkenden Potentialdifferenz. Die Prozesse an der Anode und der Kathode laufen annähernd ungehemmt ab. An der Anode sinkt die Protonenkonzentration weiter durch den forcierten Protonentransport. An der Kathode sind die Protonen durch die negative Polarisierung leicht zu reduzieren und reagieren mit hoher Reaktionsrate zu Wasserstoffgas. Ein maximaler Protonengradient stellt sich auf Grund der schnellen Reduktion an der Kathode ein, die die Wasserstoffkonzentration auf Null abfallen lässt. Das sich einstellende Konzentrationsprofil ist in Abbildung 19 skizziert.

Bei weiterer negativer Aufladung der Kathode stagniert die Stromstärke in einem Grenzbereich. Der lineare Bereich der Polarisationskurve knickt ab und die Prozesse in der Membran oder der Elektrode laufen in eine Limitierung. Theoretisch sind entsprechend den drei Prozessen Protonenproduktion, Protonentransport und Protonenreduktion drei Ursachen für den Grenzstrom denkbar:

1. Die Protonenproduktion ist durch mangelnde Versorgung mit Wasserstoff limitiert.
2. Der limitierte Protonentransport verursacht den Grenzstrom.
3. Die Reduktion der Protonen an der Kathode hat einen limitierenden Zwischenschritt.

Eine mangelhafte Versorgung der Anode mit Wasserstoff ist durch diffusive Widerstände im Impedanzspektrum identifizierbar. Weiterhin lässt sich dieser Fall durch eine lineare Abhängigkeit zwischen Grenzstrom und Wasserstoffpartialdruck identifizieren. Für eine Limitierung des Stromes durch den Protonentransport muss der Grenzstrom eindeutig mit dem messbaren Membranwiderstand korrelieren. Alle Einflüsse, die den Membranwiderstand beeinflussen, wie Wassergehalt, Temperatur und Elektrolytgehalt, zeigen einen Einfluss auf den Grenzstrom. Da die Protonenreduktion ein potentialabhängiger Prozess ist, muss bei einer Limitierung durch diesen eine Potentialabhängigkeit des Grenzstromes nachweisbar sein.

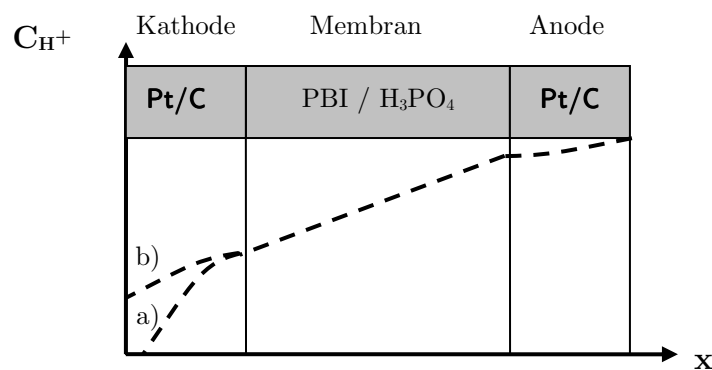


Abbildung 20: Protonenkonzentrationsprofil im Grenzstrombereich a) bei Limitierung durch den Protonentransport und b) bei Limitierung durch die Kathodenreaktion.

Die Auswirkung der oben genannten Fälle unter 2. und 3. sind in Abbildung 20 dargestellt. Für den Fall einer Transportlimitierung der Protonen, fällt die Protonenkonzentration an der Kathode stark ab, wie unter a) gezeigt, da die limitierte Anzahl an ankommenden Protonen ungehemmt abreagieren kann. Im Gegensatz dazu, ist im Fall b) die Protonenkonzentration an der Kathode höher, da die Reaktion nur mit geringer Reaktionsrate abläuft.

Die Untersuchung der Elektrodenprozesse und des Grenzstromes erfolgt durch Auswertung von Impedanzspektren in Verbindung mit einer systematischen Parametervariation der Potentialdifferenz und des Wasserstoffpartialdruckes. Falls der Protonentransport die Ursache des Grenzstromes ist, kann die maximale Protonentransportkapazität in Form des Grenzstromes ermittelt werden. Dies wäre eine optimale Bewertungsmethode für die maximale Protonentransportfähigkeit einer gegebenen Membran.

2.7 Grundlagen der Gaspermeationsmessung

Die Gaspermeationsapparatur dient der Messung des transmembranen Gasstromes einer einsatzfähig imprägnierten Membranprobe. Die Quantifizierung der Gasdichtigkeit ist eine wichtige Kennzahl zur Qualitätsbeurteilung von Membranchargen, denn die gasdichte Trennung der Anoden- und Kathodenreaktionsräume ist für die Leistung der Brennstoffzelle von sehr großer Bedeutung. Außerdem ist sie eine sicherheitsrelevante Kenngröße, denn ein 4 bis 75%-iges Gemisch von Wasserstoff in Luft, infolge von Undichtigkeiten über die Membran, stellt ein explosionsfähiges Gemisch mit entsprechend hohem Gefahrenpotential dar.

Die Permeationsmessung ist weiterhin eine nützliche Methode zur Bestimmung struktureller Eigenschaften von porösen Medien insbesondere dann, wenn makroskopisch keine Poren zu erkennen sind.³⁹ Dies ist speziell beim vorliegenden System zur Klärung des Gastransportes von großer Bedeutung, denn es sind keine klassischen Makro-, Meso- oder Mikroporen vorhanden.

³⁹ Caro, J. (2002), S. 356.

3 Experimentelles

3.1 *Permeationsmessung - Aufbau und Durchführung*

Die Gaspermeationsmessung dient der Bestimmung des Volumenstromes durch eine in der Messapparatur befindliche Membranprobe. Durch Aufbringen einer statischen Druckdifferenz zwischen zwei durch die Membran von einander getrennten Volumina wird eine Triebkraft zur Bewegung eines Volumenstromes geschaffen. Die Apparatur ist so aufgebaut, dass der durch die Membran tretende Volumenstrom auf der Seite mit dem niedrigeren Druck mit Hilfe von speziell präparierten Büretten quantifiziert werden kann. Durch die Verschaltung von Büretten unterschiedlicher Volumina lässt sich der Messbereich ohne Unterbrechung der Messung bedarfsgerecht anpassen. Die Volumenstrommessung erfolgt durch Einbringen einer Seifenblase in den zu messenden Gasstrom. Infolge des Permeationsvolumenstromes wird die Seifenblase in Form eines Meniskus durch die Bürette bewegt. Anhand der Skalierung an der Bürettenwand ist in Verbindung mit der Zeit, die für die Bewegung zwischen zwei Skalenabschnitten benötigt wird, die Berechnung des Volumenstromes möglich. Durch Normierung des Volumenstromes auf die Membranquerschnittfläche ergibt sich die Volumenstromdichte des Wasserstoffs. Zur Messung wird Wasserstoff eingesetzt, da die Dichtigkeit der Membran gegen Wasserstoff bestimmt werden soll.

3.2 *Herstellung, Aufbau und Betrieb der HT-MEA für die Protonenpumpe*

Die Membran-Elektroden-Einheit (engl.: Membrane-Electrode-Assembly, kurz: MEA) der HT-PEM ist patentrechtlich durch die Volkswagen AG geschützt. Die Herstellung der Elektrodenpaste und der Katalysatorschicht nach Patent **DE 10.2004 024 844A1** und **DE 10.2004 024 845A1** wird im Folgenden kurz skizziert. Die Elektrodenpaste setzt sich aus einem kohlenstoffgeträgerten Edelmetallkatalysator, einem organischen Lösungsmittel, einer Polymerlösung und einem porenbildenden Material zusammen. Im Siebdruckverfahren wird die Paste auf die Gasdiffusionsschichten aufgetragen. Im weiteren Verlauf des Herstellungsverfahrens der Katalysatorschicht wird die Temperatur soweit erhöht, dass das Lösungsmittel verdampft und das porenbildende Material sich zersetzt. Die Trocknung der Gasdiffusionsschichten mit aufgedruckter Katalysatorschicht erfolgt oberhalb der Raumtemperatur und unterhalb des Atmosphärendruckes. Im getrockneten Zustand wird die Katalysatorschicht mit einer Säure getränkt. Eine funktionsfähige MEA entsteht, wenn die beschichteten und säuregetränkten Gasdiffusionselektroden anoden- und kathodenseitig an die Membran angefügt werden.⁴⁰ Dieser symmetrische Aufbau einer HT-MEA ist in Abbildung 21 dargestellt. Dabei umfasst der Begriff der MEA hier die Membran und die Gasdiffusionsschicht mit aufgedruckter Katalysatorschicht. Die Abbildung enthält nur die anodenseitige Ausprägung der MEA einschließlich der Gaskanäle der Bipolarplatte.

Zum Betrieb der HT-MEA wird diese zwischen Grafit-Bipolarplatten, die auf der Rückseite mit vergoldeten Stromabnehmerplatten kontaktiert sind, mit Hilfe von massiven Aluminiumendplatten und acht Zugankern mit einem Drehmoment von 10 Nm verspannt. Flaches PTFE-Material mit einer Dicke von 0,25 mm dient der Abdichtung der Prozessgase nach außen. Die

⁴⁰ DE 10.2004 024 844A1 und DE10.2004 024 845A1.

Aktivierung der HT-PEM-BZ läuft nach einer patentierten Einfahrprozedur ab. Im Patent **DE 10.2004 024 847A1** wird das Einfahren der HT-MEA über einen Spülvorgang mit inertem Gas in Verbindung mit einer stufenweisen Temperaturerhöhung auf ein Temperaturniveau unterhalb der Betriebstemperatur erreicht. In einem zweiten Schritt werden Betriebsgase in die anoden- und kathodenseitigen Gasräume geleitet und der Druck sowie die Temperatur stufenweise auf Betriebsniveau erhöht. In der dritten Phase des Aktivierungsprogramms werden abwechselnd unterschiedliche Spannungsniveaus im Lastbetrieb der Zelle angefahren. Die Aktivierung der Zelle ist abgeschlossen, wenn sich die Stromstärke der Zelle im potentiostatischen Betrieb nicht mehr ändert.⁴¹

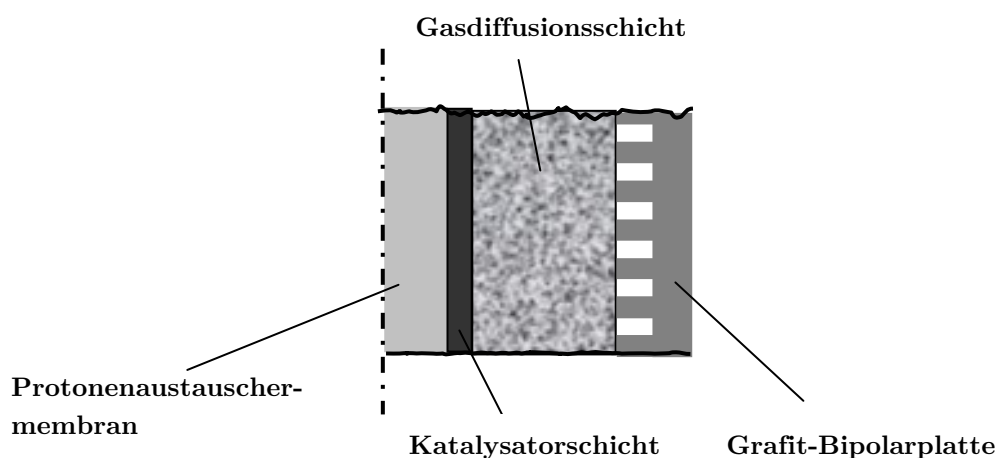


Abbildung 21: Anodenseitige Ausprägung einer HT-MEA.

Die Versorgung der Brennstoffzelle mit Betriebsgasen, die Regelung des Druckes und die Temperierung wird über einem Prüfstand der Baureihe Evaluator C100 der Firma FuelCon (Barleben, Deutschland) realisiert. Die Messung der Polarisationskennlinie und die Aufnahme von Impedanzspektren entlang dieser Kennlinie werden mit der IM 6 in Verbindung mit einer elektrischen Last der Baureihe PP240 von der Firma Zahner (Kronach, Deutschland) durchgeführt.

3.3 Protonenpumpenbetrieb

Die Gasversorgung wird beidseitig mit einem konstanten Volumenstrom von 0,4 NI/min realisiert. Die Kathodenseite wird je nach Experiment mit Stickstoff, einem Stickstoff/Wasserstoffgemisch oder mit Luft betrieben. Die Anodenseite wird mit variabler Wasserstoffkonzentration zwischen 10 und 100 Vol% Wasserstoff in Stickstoff betrieben. Der Gesamtgasdruck wird von 1 bis 3 bar beidseitig variiert, ohne eine Druckdifferenz zwischen den Gasräumen aufzubauen. Die Temperierung der Zelle wird mit einer elektrischen Heizkartusche umgesetzt, da die Reaktionswärme der untersuchten Einzelzelle nicht ausreicht, das notwendige Betriebstemperaturniveau zu erreichen bzw. zu halten.

⁴¹ DE10.2004 024 847A1.

Der Ablauf der Protonenpumpenmessungen erfolgt nach einer klaren Reihenfolge, um Austrocknungserscheinungen zu begegnen, denn obwohl der Brennstoffzellenbetrieb der Zelle ohne Befeuchtung der Prozessgase auskommt, spielt die Wasserbilanz eine entscheidende Rolle für die Protonenleitfähigkeit. Für die Messung gilt folgender Ablauf:

- 10 min bei 0,6 V auf jeweiligem Temperatur- und Konzentrationsniveau zur Eigenbefeuchtung der Membran und der katalytischen Schichten.
- Umschalten der kathodenseitigen Gasversorgung von Luft auf Stickstoff.
- Ausschalten der elektrischen Last und warten bis Leerlaufspannung merklich abfällt.
- Einschalten der Last mit einer Potentialdifferenz von 0 V und fortfahren, wenn der Protonenstrom sich nicht mehr ändert.
- Ausschalten der elektrischen Last und konstantes Leerlaufpotential der Protonenpumpe abwarten.
- Galvanostatisches Abfahren der Polarisationskennlinie von niedrigen zu hohen Strömen.

Die Kennlinie wird komplett im Protonenpumpenbetrieb durchgeführt. Zur Änderung der Betriebsparameter wird in den Brennstoffzellenbetriebsmodus umgeschaltet. Dies geschieht nach folgendem Ablauf:

- Ausschalten der elektrischen Last nach Aufnahme des letzten Punktes der Polarisationskurve.
- Umschalten der Gasversorgung von Stickstoff auf Luft und fortfahren, wenn sich das Leerlaufpotential auf Brennstoffzellenniveau erhöht hat.
- Einschalten der elektrischen Last auf den potentiostatischen Lastpunkt bei 0,6 V.
- Einstellung der neuen Betriebsparameter durch Volumenstrom-, Druck-, Temperatur- und Konzentrationsänderung.

Die systematische Variation der folgenden Parameter wird zur Erforschung der Zusammenhänge in der Brennstoffzelle mit den entsprechend formulierten Zielen genutzt:

1. Variation des Wasserstoffpartialdruckes durch die Mischung von Wasserstoff und Stickstoff zur Identifizierung der Wasserstoffoxidaionsreaktion im Impedanzspektrum.
2. Variation der Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode zur Formulierung der Potentialabhängigkeit einzelner Elektrodenreaktionen.
3. Variation der Zelltemperatur zur Entschlüsselung des Wassereinflusses auf den Protonentransport, die Oxidations- und Reduktionsreaktionen und die Grenzstromstärke.
4. Variation des Säuregehaltes in der Polymermembran zur Untersuchung des Einflusses auf den Protonentransport und auf die Grenzstromstärke.

3.4 *Aufbau der MEA für impedanzspektroskopische Untersuchung der Temperaturzyklenfestigkeit*

Der experimentelle Aufbau der MEA entspricht den Darlegungen im Kapitel 3.2 über die Protonenpumpe. Die Elektroden sind Eigenherstellung nach patentiertem Verfahren und weisen bis auf die Variation der Versuchparameter eine identische Zusammensetzung auf. Die Membran ist nicht Gegenstand der Variation wird daher als konstanter Parameter angenommen. Die Polybenzimidazol-Membranen sind demnach in Zusammensetzung und Anteil von Zusatzstoffen gleich. Sie entstammen auf Grund der großen Anzahl an Versuchen unterschiedlichen Ziehungen. Für die Versuche wurden Membranen aus fünf verschiedenen Chargen benutzt (Ch.-Nr.: 357, 321, 400, 331, 434). Die Membranen wurden vor der Herstellung einer MEA durch ein Imprägnierungsverfahren mit der benötigten Phosphorsäuremenge imprägniert. Die resultierende Membran hat sich im Querschnitt verdoppelt und die Dimensionen in Längen- und Breitenrichtung haben sich um 50 % vergrößert.

3.5 *Mess- und Regelungstechnik*

Die Prüfstandstechnik und die Impedanzmesstechnik setzen sich entsprechend den Ausführungen im Kapitel 3.2 aus einem Brennstoffzellenprüfstand der Baureihe Evaluator (Firma FuelCon, Barleben, Deutschland) und einer elektrochemischen Messanlage IM 6 mit Power-Potentiostaten der Baureihe PP 240 (Firma Zahner electric, Kronach, Deutschland) zusammen.

Die Parameter der Impedanzmessungen sind für alle Messreihen konstant gehalten. Die Anregungsamplitude oszilliert als Sinusschwingung mit einem Betrag von 10 mV um den potentiostatischen Gleichspannungsanteil. Mit dieser Anregung stellt sich für die angestrebten Messungen ein ideales Signal-Rauschverhältnis ein. Der vermessene Frequenzbereich erstreckt sich von 10 mHz bis 40 kHz. Damit wird der gesamte Bereich vom hochfrequenten Membranwiderstand bis zum Niederfrequenzbereich, der Diffusionsprozesse sichtbar macht, abgedeckt. Der potentiostatische Betrieb mit einer Potentialdifferenz von 0,6 V gilt immer, wenn im Text nichts anderes angegeben ist.

Der **potentiostatische Betrieb** wird für Untersuchungen gewählt, die eine starke Veränderung der Stromstärke in der Brennstoffzelle erwarten lassen. Dazu zählen Temperaturvariationen und Variationen der Kathodengaszusammensetzung. Die Parametervariation der HT-PEM-BZ in Abbildung 22 zeigt eine starke Veränderung der Polarisationskurve im Rahmen einer impedanzspektroskopischen Untersuchung. Im Bezug auf die dominierenden Leistungslimitierungen in einer Brennstoffzelle gibt es eine Abhängigkeit vom Potential (vgl. Kap. 2.2, Abbildung 4). Veränderungen des Potentials einer Brennstoffzelle wirken sich immer auf das Impedanzspektrum aus, denn in Abhängigkeit vom Betriebspunkt auf der Polarisationskurve ist ein anderer Prozess innerhalb der Brennstoffzelle limitierend.

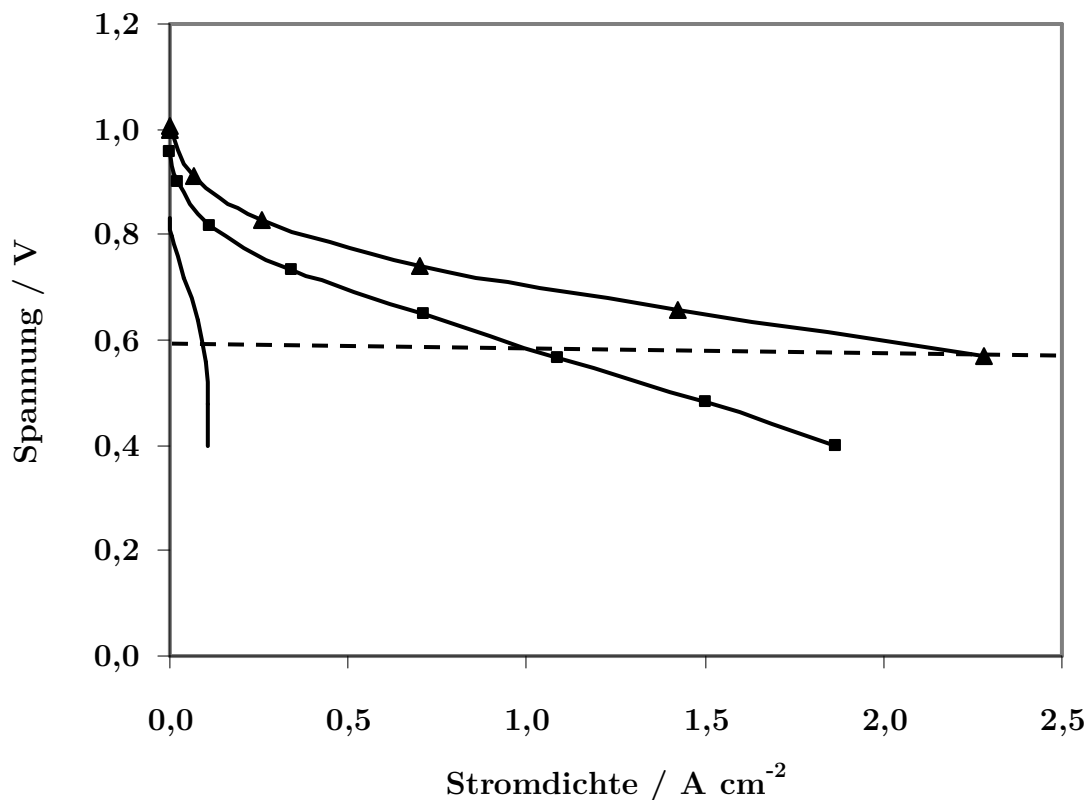


Abbildung 22: Darstellung von Polarisationskurven einer Brennstoffzelle auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran im Betrieb bei 160 °C. Die Variation des Sauerstoffanteils im Kathodengas in den Stufen 1,5 Vol % (—), 21 Vol % (■) und 100 Vol % (▲) bewirkt ein Absinken der offenen Zellspannung und eine drastische Veränderung der Stromdichte bei konstantem Potential, z. B. 0,6 V (- - -).

Durch Verschiebung des Betriebspunktes auf der Kennlinie, wie es im galvanostatischen Betrieb möglich ist, ergeben sich falsche Schlussfolgerungen, da potentialabhängige Veränderungen des Impedanzspektrums entstehen, die nicht direkt auf die Parametervariation zurückzuführen sind. Nur durch den potentiostatischen Betrieb ist sichergestellt, dass ein fester Betriebsbereich der Kennlinie bei den Impedanzmessungen eingehalten wird, denn die gestrichelte Linie in Abbildung 22 trifft alle Polarisationskurven im linearen Bereich, der sich durch die Dominanz des Membranwiderstandes auszeichnet. Ist der Betriebspunkt bei allen Kennlinien der gleiche, so können systematische Parametervariationen eindeutig im Impedanzspektrum zugeordnet werden.

Die **galvanostatische Betriebsweise** wird angewendet, wenn der Einfluss einer einzelnen Elektrode auf das Gesamtspektrum identifiziert werden soll. Dies ist vor allem bei kinetischen Untersuchungen notwendig, da diese Teilprozesse der Anode oder Kathode zugeordnet werden müssen. Die Elektrodenreaktionen im kinetischen Bereich sind stark vom absoluten Potential abhängig und müssen daher für die nicht zu untersuchende Elektrode konstant gehalten werden.

Die potentiostatische Betriebsweise vermag es nicht, das absolute Potential der Elektroden konstant zu halten, da nur die Differenz der absoluten Potentiale über die Klemmenspannung der Brennstoffzelle zugänglich ist. Da es im Brennstoffzellenbetrieb keine geeignete Referenzelektrode mit einem konstanten absoluten Potential gibt,⁴² bedient man sich der galvanostatischen Betriebsweise, um das absolute Potential einer Elektrode konstant zu halten und sie somit als Referenzelektrode zu benutzen. Das absolute Potential wird dadurch konstant gehalten, dass sich die Parametervariation jeweils nur auf die andere (zu untersuchende) Elektrode auswirkt. Die konstante Elektrode stellt somit die Gegen- und Referenzelektrode dar. Die veränderliche (zu untersuchende) Elektrode ist die Arbeitselektrode. Solange nur die Differenz der Potentiale geregelt wird, können sich die absoluten Potentiale beliebig verändern. Beim galvanostatischen Betrieb ist dies nicht der Fall. Hier wird der Strom vorgegeben und fixiert somit das absolute Potential der Elektrode, die konstante Betriebsbedingungen erfährt. Nach der Klärung der Messtechnik und der Betriebsweise werden nachfolgend die zu untersuchenden Einflussparameter vorgestellt.

3.6 *Einflussparameter der Untersuchung*

Zur Untersuchung der impedanzspektroskopischen Einflüsse ist die systematische Variation verschiedener Parameter notwendig. Die systematische Erfassung der Stöchiometrie, der Gaskonzentration an der Anode und der Kathode, der Temperatur, der Zusammensetzung sowie die Variation des Säuregehaltes in der MEA sind zum Verständnis der Veränderungen im Impedanzspektrum unerlässlich. Der Grundgedanke bei diesem Vorgehen ist, dass die Variation der obigen Parameter eine systematische Veränderung im Impedanzspektrum erzeugt, deren Ursache durch das Experiment klar zuzuordnen ist. Dabei ergeben sich aus dem Bode-Diagramm festzustellende Veränderungen in einem eng eingrenzbaren Frequenzbereich. Damit ist der gesamte gemessene Frequenzbereich in Abschnitte einteilbar, die jeweils spezifisch für einen Prozess sind. So kann das Impedanzspektrum sukzessiv und frequenzabhängig entschlüsselt werden. Tritt nun im gleichen Frequenzabschnitt eine Veränderung auf Grund eines unbekannten Prozesses auf, so lässt sich dieser durch die Erkenntnisse aus der gezielten Variationen zuordnen.

3.6.1 Temperatureinfluss

Die Untersuchung des Temperatureinflusses wird im Prüfstandsbetrieb der Brennstoffzelle vorgenommen. Zum Erhöhen der Temperatur erfolgt die Wärmezufuhr über eine elektrische Heizung, da die produzierte Wärmemenge bei der geringen Zellgröße nicht ausreicht, um die Temperatur durch die Abwärme der exothermen Reaktion auf Betriebsniveau zu erhöhen. Die

⁴² Andreaus, B. H. (2002), S. 30 f.

Temperaturabsenkung erfolgt mit einem Lüfter, der automatisch im Prüfzyklus zugeschaltet wird.

Die Untersuchungen mit veränderlicher Betriebstemperatur sollen die Wirkung der Aggregatzustandsänderung des Produktwassers, die Veränderung in der Protonenleitfähigkeit sowie die Veränderung der katalytischen Aktivität abbilden. Ein Nachteil der HT-PEM-Brennstoffzelle liegt in der geringen Leistungsfähigkeit bei Temperaturen unterhalb der Betriebstemperatur. Im Rahmen der Untersuchung dieser Limitierung werden Temperaturvariationen zwischen 160 °C und 40 °C vorgenommen. Dabei werden die Temperaturstufen 160 °C, 120 °C, 80 °C und 40 °C angefahren, zwischen denen stets die Temperatur wieder auf 160 °C erhöht wird. Dabei ist zu erkennen, ab wann irreversible Schädigungen in der Membran oder in den Gasversorgungskanälen eintreten und wie sie sich im Impedanzspektrum auswirken. In jedem Temperaturniveau wird ein Impedanzspektrum aufgezeichnet und im Kontext des Temperaturverlaufes ausgewertet.

Neben der statischen Messung auf einem Temperaturniveau ist auch die Zyklenfestigkeit zu überprüfen. Der dynamische Test der thermischen Zyklenfestigkeit beruht auf dem automatisierten Prüfstandsbetrieb mit Aufheiz- und Abkühlphasen zwischen denen jeweils zwei Stunden lang die Temperatur konstant gehalten wird. Auf jedem Temperaturniveau werden Impedanzmessungen an der zyklisierten Zelle aufgenommen. Zur Bewertung von Alterungserscheinungen werden zusätzlich noch Impedanzmessungen im zeitlichen Verlauf durchgeführt.

3.6.2 Konzentrations- und Stöchiometrieeinfluss

Die Variation der Konzentration der Eduktgase gibt Aufschluss über die Lokalisierung der Prozesse an der Anode und an der Kathode im Frequenzbereich des Impedanzspektrums. Die Veränderung der Anodengaskonzentration erzwingt Reaktionen an den Stellen des Spektrums, die Prozesse der Anodenreaktion beinhalten. Die Variation der Kathodengaszusammensetzung wird eine Reaktion im Spektrum hervorrufen, die die Reduktionsprozesse der Kathode sichtbar macht.

Die Variation der Anodengaszusammensetzung ist im Prüfstandsbetrieb möglich. Durch Eingabe der Gaszusammensetzung in Vol% regelt der Prüfstand automatisch die Volumenstromverhältnisse. Die Anodengaskonzentration wird zwischen 10 und 100 Vol% Wasserstoff in Stickstoff variiert. Die Kathodengaszusammensetzung variiert zwischen 2,5 Vol% Sauerstoff in Stickstoff und reinem Sauerstoff. Während der Untersuchung wird die zugeführte Stoffmenge an Edukten auf einem Niveau gehalten, das eine Diffusionslimitierung ausschließt.

Die Variation der Stöchiometrie zeigt nur kathodenseitig Wirkung und wird daher nur auf die Gasströme, die die Kathode betreffen angewendet. Die Änderung der Stöchiometrie wird durch Veränderung der Gasgeschwindigkeit im Kathodengaskanal erreicht. Die Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit bewirkt eine Änderung der zugeführten Stoffmenge an Edukten. Die Stöchiometrie ist durch die Stöchiometriezahl λ definiert, die das Verhältnis aus benötigtem $J_{i,reak}$ und zugeführtem Stoffmengenstrom $J_{i,zu}$ des Eduktes i angibt.

$$\lambda = \frac{J_{i,reak}}{J_{i,zu}} \quad (33)$$

Kalkulationen nach dem Faraday'schen Gesetz ergeben für $\lambda=2$ und eine Stromstärke von 10 A einen kathodenseitigen Luftvolumenstrom von 0,33 NI/min. Eine Verdopplung der Stöchiometriezahl auf $\lambda=4$ bei 10 A erfolgt durch Erhöhung des Volumenstromes auf 0,66 NI/min. Zur Simulation einer Verarmung an Sauerstoff wird der Luftvolumenstrom auf einen Wert von 0,16 NI/min, was einer Stöchiometriezahl von $\lambda=1$ entspricht, abgesenkt. Dadurch werden bereits Limitierungen in der Sauerstoffversorgung der Zelle im Impedanzspektrum sichtbar, denn der Einsatz von Luft bedingt Transportbehinderungen des Sauerstoffs durch den Stickstoff in den Gasdiffusionsschichten der Elektroden.

3.6.3 Variation der MEA-Zusammensetzung

Die folgenden Parameter dienen der Anpassung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) an die Anforderungen des Temperaturzyklus. Durch die Variation der Bestandteile und der Elektrolytzusammensetzung werden die Eigenschaften gezielt verändert, um den Einfluss auf die Leistungsdichte und die Reversibilität der Leistung im Temperaturzyklus zu untersuchen. Die Variation ist ein iterativer Prozess und kann hier nicht chronologisch dargestellt werden. Die folgende Diskussion ist das Ergebnis einer Vielzahl von Iterationsschritten.

Tabelle 2 enthält die Komponenten, die den VW-MEAs (Stand der Technik) zugegeben wurden. Dabei wurden Elektrolyte eingebracht, die auf Grund ihrer Struktur eine hohe Protonenleitfähigkeit und eine hohe chemische Stabilität erwarten lassen. Bei Elektrolyten in Form von Säuren waren weiterhin eine hohe Säurestärke und eine hohe Sauerstofflöslichkeit sowie ein hoher Sauerstoffdiffusionskoeffizient die Zielgröße der Auswahl. Eine Orientierung für die Auswahl der Zusätze ergibt sich aus der Literatur, wo beispielsweise bei der phosphorsauren Brennstoffzelle eine Senkung des Kathodendurchtrittswiderstands durch die Erhöhung der Sauerstofftransportrate erreicht wurde.^{43,44} In einem US-Patent wurde die Begrenzung des Elektrolytverlustes einer imprägnierten Polymermembran durch Zugabe von Derivaten der Phosphorsäure beschrieben.⁴⁵

Der Prozess der MEA-Modifikation richtet sich nach dem Aggregatzustand der Elektrolyte. Flüssige Elektrolyte werden mit einer Pipette der MEA-Herstellung zugeführt. Zur Untersuchung des Einflusses der Stoffmenge der Elektrolyte wird diese systematisch variiert. Sofern der Elektrolyt ein Feststoff ist, wird er in gleicher Stoffmenge bei der MEA-Produktion hinzugegeben. Als weiterer Modifikationsparameter wird eine PTFE-Emulsion der MEA zugesetzt. Dabei wird der Masseanteil PTFE, bezogen auf die MEA-Gesamtmasse, variiert. Die Parameter „Elektrolyt“ und „PTFE-Emulsion“ werden einzeln oder in Kombination untereinander untersucht.

⁴³ Razaq, M. et al. (1989), S. 388.

⁴⁴ Olsen, B. et al. (1993), S. 896 f.

⁴⁵ US 6.124.060, S. 11 ff.

Nr.	Elektrolyt	Strukturformel	Bemerkung
1	Phosphorsäure	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Membranelektrolyt
4	Phosphonsäure	$\text{R}-\left(\text{C}_{xy}\right)_n-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$x, y = \text{H, F, OH}$ $\text{R} =$ Benzyl-, Phenyl-, -CH₃, -CF₃, -CHF₂, -CFH₂, -H, -OH $n = 0, 1, 2, \dots, 12$
5	Sulfonsäure	$\text{R}-\left(\text{C}_{xy}\right)_n-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$x, y = \text{H, F, OH}$ $\text{R} =$ Benzyl-, Phenyl-, -CH₃, -CF₃, -CHF₂, -CFH₂, -H, -OH $n = 0, 1, 2, \dots, 12$
6	Phosphorsäureester	$\text{R}-\left(\text{C}_{xy}\right)_n-\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$x, y = \text{H, F, OH}$ $\text{R} =$ Benzyl-, Phenyl-, -CH₃, -CF₃, -CHF₂, -CFH₂, -H, -OH $n = 0, 1, 2, \dots, 12$
8	Schwefelsäureester	$\text{R}-\left(\text{C}_{xy}\right)_n-\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$x, y = \text{H, F, OH}$ $\text{R} =$ Benzyl-, Phenyl-, -CH₃, -CF₃, -CHF₂, -CFH₂, -H, -OH

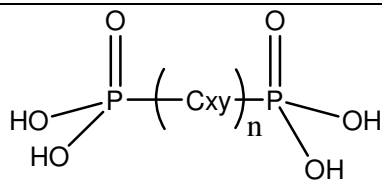
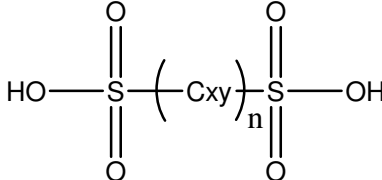
			$n = 0, 1, 2, \dots, 12$
9	Diphosphonsäure		$x, y = \text{H, F, OH}$ $n = 0, 1, 2, \dots, 12$
10	Disulfonsäure		$x, y = \text{H, F, OH}$ $n = 0, 1, 2, \dots, 12$
11	Teflon (PTFE)	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$	Polymer

Tabelle 2: Zusammenstellung der Elektrodenmodifikation durch Zugabe von Elektrolyten und PTFE.

3.6.4 Säuregehalt der MEA

Die Säuremenge in der MEA wird über die Membran und über die Elektroden eingestellt. Die Imprägnierung der Membran erfolgt im Säurebad mit einem 85 Masse%-igen H_3PO_4 -Wasser-Gemisch und anschließender Trocknung. Die Membran nimmt dabei mehr als das zehnfache Eigengewichts an Säure auf. Die Säureaufnahme der Membran ist grob über die Imprägnierungsdauer (wenige Minuten bis 12 Stunden) und über die Imprägnierungstemperatur ($60\text{ }^\circ\text{C}$ bis $100\text{ }^\circ\text{C}$) steuerbar. Damit ist ein Säureanteil in der einsatzfähigen Membran zwischen 70 und 90 Masse% einstellbar. Die Feinanpassung der Säuremenge ist ausschließlich über die Elektroden möglich. Zur Darstellung von Extremwerten werden Membranen mit geringem Säuregehalt mit trockenen Elektroden kombiniert („trockene MEA“) und stark beladene Membrane mit säuregefüllten Elektroden („geflutete MEA“) verbunden. Die Zugabe der Säure erfolgt auf die Elektrodenoberfläche vor dem Zusammenbau der MEA. Mit einer Schrittweite von $5\text{ }\mu\text{l}/\text{cm}^2$ wird die Säuremenge anoden- und kathodenseitig aufgebracht. Mit einer „trockenen MEA“ soll die elektrochemische Anbindung untersucht werden. Die „geflutete MEA“ zeigt im Impedanzspektrum die Auswirkungen einer stark reduzierten Gasversorgung der reaktiven Zentren durch Flutung der katalytischen Schicht.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Permeationsmessung

4.1.1 Ergebnisse

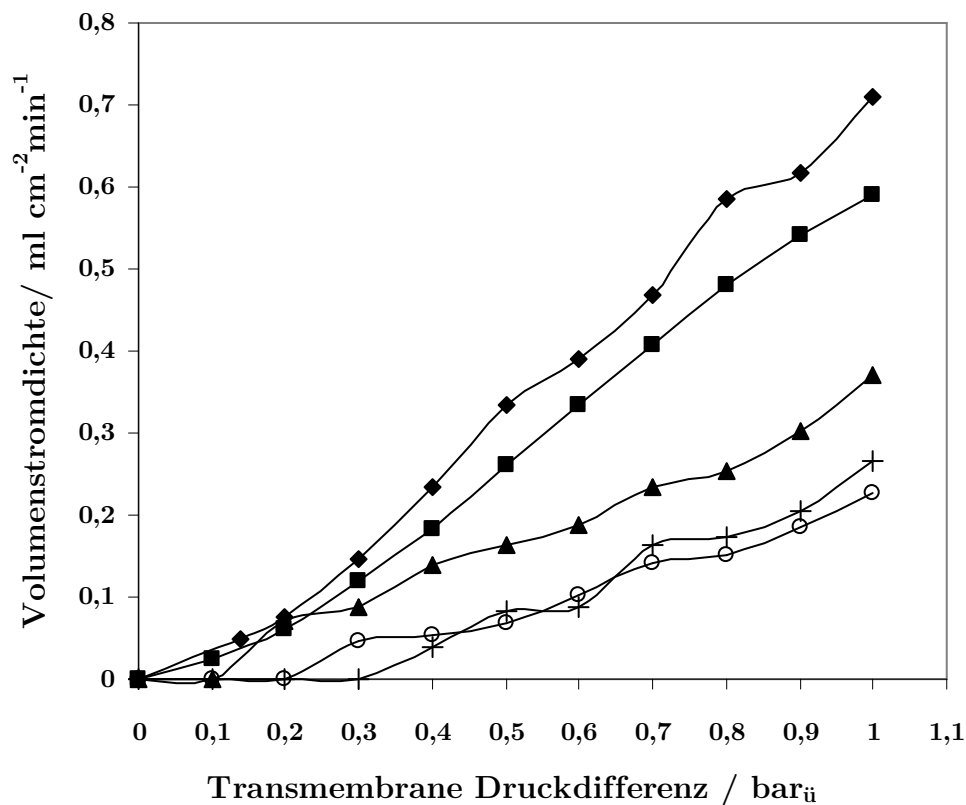


Abbildung 23: Darstellung der gemessenen Permeationsvolumenstromdichte vom Wasserstoff in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz einer $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ -Membran mit einem Säuregehalt von 81,2 % auf den Temperaturstufen 29 °C (♦), 40 °C (■), 80 °C (▲), 120 °C (○) und 160 °C (+). Mit zunehmender Temperatur zeigt sich die Abnahme des Anstiegs der Messkurven.

Die Permeationsmessungen haben die folgenden Ergebnisse hervorgebracht:

1. Im Temperaturbereich über 100 °C bildet sich eine kritische Druckdifferenz ohne messbaren Volumenstrom heraus. Mit steigender Temperatur nimmt diese kritische Druckdifferenz zu.
2. Nach Überwindung der kritischen Druckdifferenz gibt es einen linearen Anstieg des messbaren Volumenstromes mit steigender Druckdifferenz.
3. Mit steigender Temperatur sinkt der messbare Permeationsvolumenstrom bei konstanter Druckdifferenz, d. h. es zeigt sich ein systematisches Verhalten mit fallendem Anstieg der Graphen bei steigender Temperatur.

4. Die Volumenströme zeigen ein Schwingungsverhalten im Zeitbereich, d. h. bei Temperaturen über 100 °C gibt es im unteren Druckdifferenzbereich zwischen 300 und 500 mbar eine zeitliche Veränderung der messbaren Volumenströme.
5. Mit steigender Säurekonzentration in der Membran sinkt das Permeationsvolumen bei Temperaturen über 100 °C.

In Abbildung 23 zeigt sich eine Kurvenschar mit abnehmendem Anstieg der Geraden auf Grund des abnehmenden Permeationsvolumenstromes des Wasserstoffs bei steigender Temperatur. Es wird deutlich, dass die Membran mit steigender Temperatur immer weniger permeabel für das Wasserstoffgas wird. Bei Abkühlung nimmt die Durchlässigkeit wieder zu. Die vermessene Probe hat einen Säuregehalt von 81,2 %. Sie wurde von Raumtemperatur beginnend auf 160 °C erwärmt, mit der angegebenen Druckdifferenz beaufschlagt und die entsprechenden Volumenströme im stationären Zustand aufgezeichnet. Nach Abkühlung und erneuter Erwärmung der Probe konnte die gleiche Charakteristik der Kurvenschar reproduziert werden. Auch die gleiche Größenordnung des Volumenstromes stellte sich wiederholbar ein.

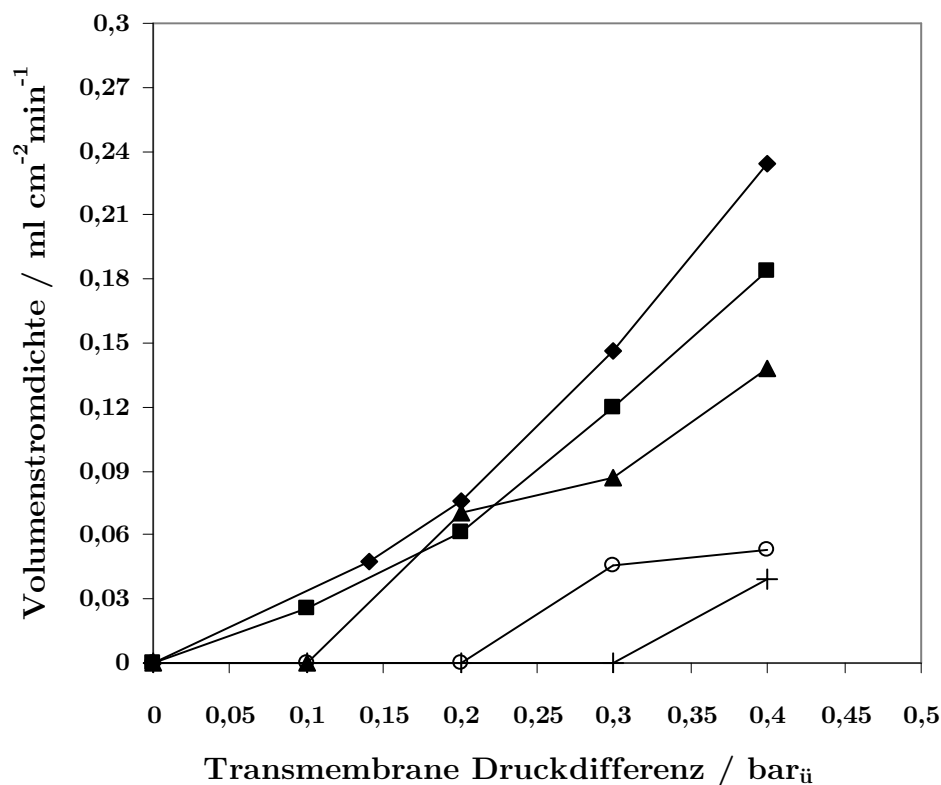


Abbildung 24: Vergrößerte Darstellung des unteren transmembranen Druckdifferenzbereichs einer $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ -Membran mit einem Säuregehalt von 81,2 % auf den Temperaturstufen 29 °C (◆), 40 °C (■), 80 °C (▲), 120 °C (○) und 160 °C (+). Mit steigender Temperatur zeigt sich die Zunahme der kritischen Druckdifferenz.

Im unteren Druckbereich existiert eine kritische Druckdifferenz ohne messbaren Volumenstrom. Nach Überschreitung dieser Druckdifferenz steigt der messbare Volumenstrom linear mit der Druckdifferenz. Zur vergrößerten Darstellung dient Abbildung 24. Die kritische

Druckdifferenz nimmt mit steigender Temperatur zu. Es gibt also im unteren Differenzdruckbereich einen Betriebsbereich der Membran bei dem kein Wasserstoffdurchtritt durch die Membran messbar ist. Dieser Bereich ist umso größer, je höher die Temperatur ist. Tritt bei Raumtemperatur ein messbarer Volumenstrom schon bei 100 mbar Druckdifferenz auf, so ist bei 160 °C erst jenseits der 300 mbar ein Wasserstoffstrom messbar (vgl. Abbildung 24). Mit steigender Temperatur ist eine zunehmende Gasdichtigkeit nachweisbar, was ein wichtiges Argument für den Betrieb der Membran nahe der 160 °C darstellt.

Neben dem Temperatureinfluss gibt es einen Einfluss des Säureanteils in der Membran. In Abbildung 25 ist der Konzentrationseinfluss auf den Wasserstoffpermeationsvolumenstrom dargestellt. Hier zeigt sich klar der Trend, dass mit steigender Konzentration das Permeationsvolumen sinkt. Die Darstellung enthält drei Messungen bei 120 °C mit Säureanteilen von 75,5 % und 79,3 % sowie 81,2 %. Ebenfalls gibt es einen Einfluss des Säuregehaltes auf die kritische Druckdifferenz. Mit steigendem Säuregehalt steigt auch die Dichtigkeit der Membran im unteren Differenzdruckbereich. Damit zeigt sich, dass ein steigender Säureanteil in der Membran die Gasdichtigkeit erhöht.

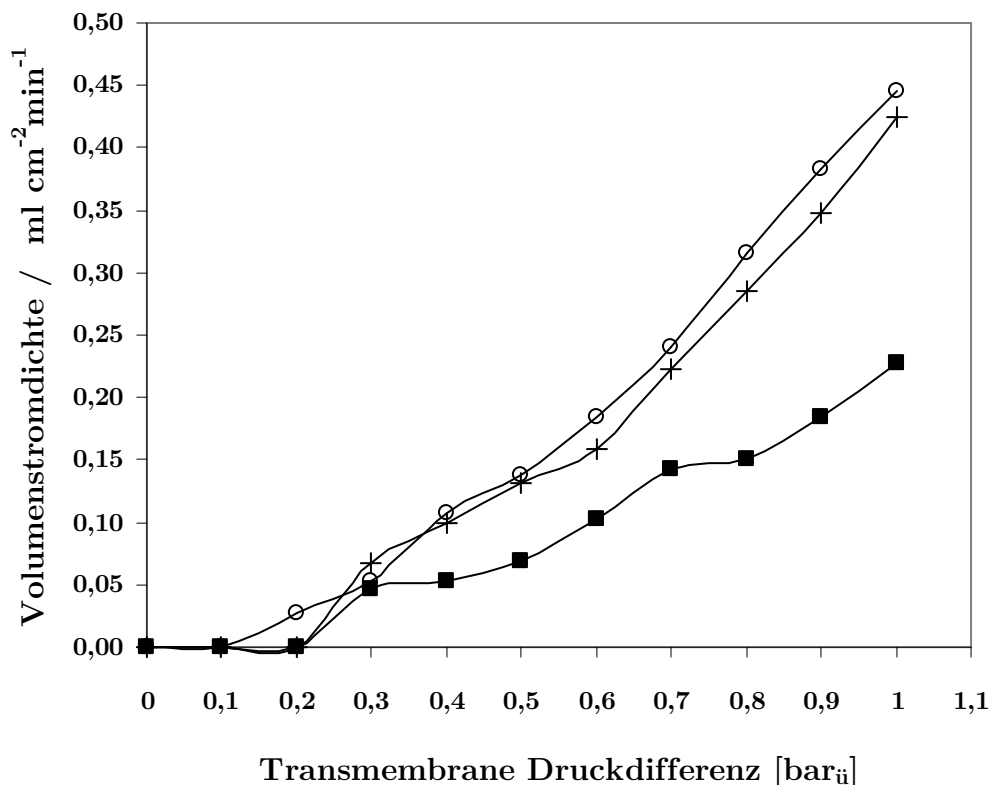


Abbildung 25: Darstellung der gemessenen Permeationsvolumenstromdichte von Wasserstoff in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz einer $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ -Membran bei einer Temperatur von 120 °C mit variierendem Säuregehalt auf den Stufen 75,6 % (o), 79,3 % (+) und 81,2 % (■). Mit steigender Konzentration nehmen die kritische Druckdifferenz zu und der Permeationsvolumenstrom ab.

Ein weiteres Ergebnis ist die zeitliche Schwankung des Volumenstromes bei konstanter Druckdifferenz. In Abbildung 26 ist der gemessene Volumenstrom bei einer konstanten

Druckdifferenz von 200 mbar zeitaufgelöst dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich kein stationärer Zustand einstellt. Die Messwerte schwingen ohne erkennbaren Trend periodisch um einen Mittelwert. Dieses Verhalten tritt bei Temperaturen größer 100 °C und geringen Druckdifferenzen zwischen 100 und 300 mbar reproduzierbar auf.

Zusammenfassend zeigt die Membran eine zunehmende Gasdichtheit gegen Wasserstoff mit zunehmender Temperatur. Im unteren Druckdifferenzbereich gibt es mit zunehmender Temperatur eine kritische Druckdifferenz ohne messbaren Volumenstrom. Mit steigendem Säuregehalt der imprägnierten Membran bei konstanter Temperatur ist eine Abnahme des Wasserstoffvolumenstromes messbar.

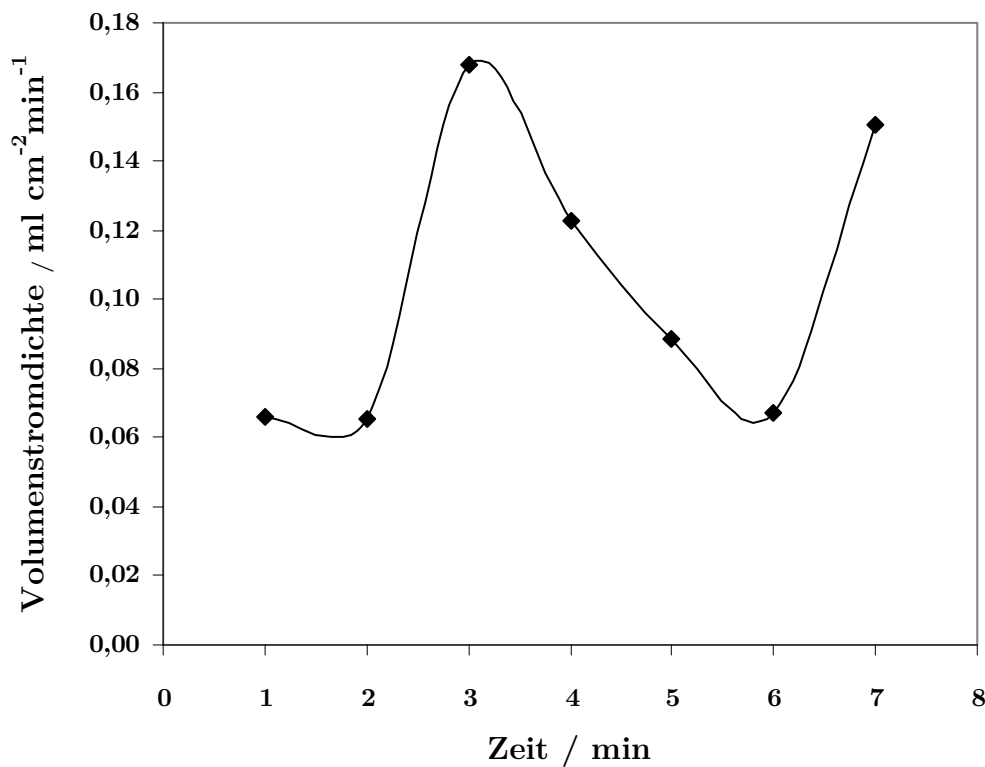


Abbildung 26: Darstellung der zeitlichen Veränderung der Permeationsvolumenstromdichte bei konstanter Druckdifferenz von 0,2 bar, einer Temperatur von 120 °C und einem Säuregehalt der H₃PO₄/PBI-Membran von 75,6 %. Im zeitlichen Verlauf zeigt sich eine schwankende Volumenstromdichte.

4.1.2 Diskussion der Ergebnisse

Zur Klärung der reproduzierbar gemessenen Ergebnisse ist es wichtig, den Aufbau der imprägnierten Membran zu kennen. Die Membran enthält im betriebsbereiten Zustand einen hohen Elektrolytanteil, der durch eine ex-situ-Imprägnierung mit 85 Masse%-iger Phosphorsäure eingebracht wird. Die drei vermessenen Membranproben weisen einen Säureanteil von 75,5 % und 79,3 % sowie 81,2 % auf. Die folgende Formel gibt die Berechnung des Säureanteils wider:

$$p_{H_3PO_4} = \frac{m_{H_3PO_4}}{m_{PBI} + m_{H_3PO_4}} \quad (34)$$

Ein prozentualer Säureanteil $p_{H_3PO_4}$ der Membran von 81,2 % entspricht demnach einem 81,2 %-igen Massenverhältnis der Säure zur Gesamtmasse der Membranprobe. Es handelt sich bei der Membran daher eher um eine geträgerte Flüssigkeit, die von einem Polymergerüst gehalten wird, als um einen Feststoff, denn der Feststoffanteil beträgt nur 18,8 % der Gesamtmasse der imprägnierten Membran. Die Imprägnierung der Membran ist ein Quellvorgang, der die geometrischen Dimensionen der Membran entscheidend verändert. Die Dicke der Membran verdoppelt sich und die Breite sowie die Länge nehmen um 50 % zu. In Abbildung 27 ist eine maßstäbliche Gegenüberstellung der trockenen und gequollenen Membranprobe vorgenommen. Mit der Dimensionsänderung nehmen die Abstände zwischen den Polymerketten in der Membran zu, da sich das Elektrolyt-Wassergemisch wie bei einem Lösungsvorgang zwischen die Molekülketten drängt. Die Polymerketten sind dadurch in einem Zustand größerer Beweglichkeit. Sie können gegeneinander verschoben werden oder gleiten leichter voneinander ab. Über Vernetzungsstellen zwischen den Molekülketten werden ein vollständiges Abgleiten und damit ein Auflösen der Membran im Elektrolyten verhindert.

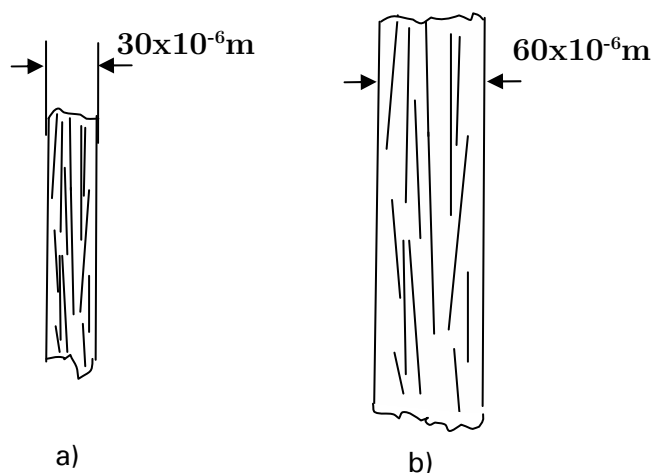


Abbildung 27: Maßstäbliche Veränderung der Dimensionen zwischen a) trockener und b) imprägnierter Membran im Querschnitt.

Der Gastransport durch die Membran ist auf zwei Wegen denkbar. Die Diffusion von gelöstem Wasserstoff als ein möglicher Transportweg liegt nahe, da die imprägnierte Membran zu mehr als 80 % aus Flüssigkeit in Form von Wasser und Phosphorsäure besteht. Damit steht für den Lösungsvorgang eine Flüssigkeitsoberfläche zur Verfügung. Ein weiterer Transportpfad des Wasserstoffgases ist ein Perlvorgang durch den Elektrolyten. Das Gas presst dabei den Elektrolyten aus dem Porensystem heraus und erzeugt einen Flüssigkeitsfilm, der sich auf der Oberfläche der Membran ausbildet. In der Literatur wird ein derartiger Gastransport im Zusammenhang mit dem „Bubble-Point-Test“ diskutiert.⁴⁶

Beginnend mit dem Diffusionsmodell soll nachfolgend geklärt werden, welcher der beiden oben erwähnten Transportwege am besten mit den Versuchsergebnissen in Einklang gebracht

⁴⁶ Caro, J. (2002), S. 364 f.

werden kann. Der Diffusionsvorgang beginnt mit einem vorgelagerten Lösungsschritt des Wasserstoffs nach dem Gesetz von Henry. Auf der Membranseite mit dem höheren Gaspartialdruck, in Abbildung 28 links dargestellt, geht das Wasserstoffgas in Lösung. Im Elektrolyten bildet sich ein Konzentrationsgradient über die Membran heraus. Der Transport des gelösten Wasserstoffs erfolgt auf Grund des ausgebildeten Konzentrationsgradienten. Auf der Membranseite mit dem niedrigeren Wasserstoffpartialdruck desorbiert das gelöste Gas sofort und die Gaskonzentration im Elektrolyt auf dieser Membranseite fällt auf Null ab. Die desorbierte Gasmenge strömt als messbarer Permeationsvolumenstrom aus der Messzelle. Die Diffusion wird modellhaft einer Diffusion durch eine Flüssigkeit angenähert, da die Membran zu mehr als 80 % aus Elektrolyt besteht. In Abbildung 28 ist der erwartete Konzentrationsverlauf an Wasserstoffgas über die Dicke der Membran Δx dargestellt.

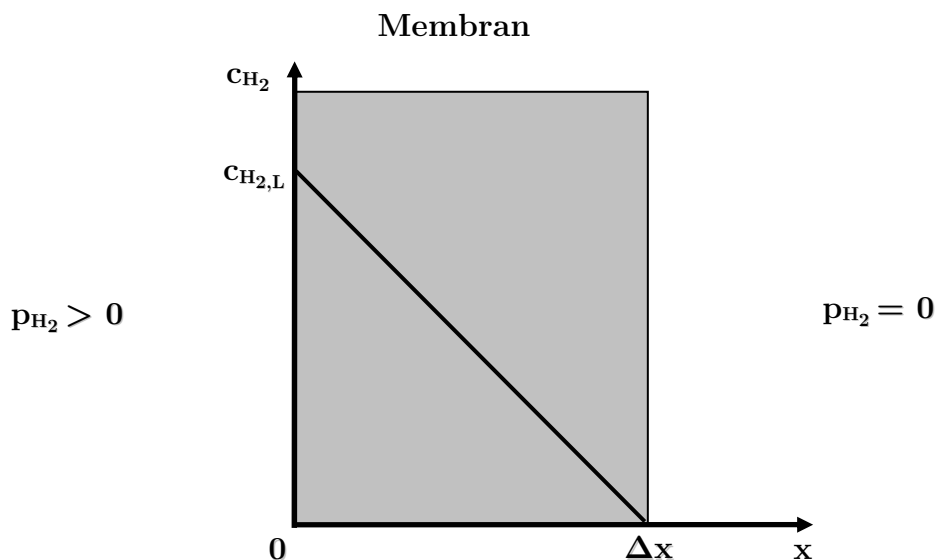


Abbildung 28: Darstellung des Verlaufs der Wasserstoffkonzentration c_{H_2} nach den Annahmen aus dem Diffusionsmodell. Die maximale Konzentration $c_{H_2,L}$ an der Membranoberfläche fällt linear über die Membrandicke Δx auf Null ab. Der Wasserstoffpartialdruck $p_{H_2} > 0$ ist die Ursache für den Stofftransport.

Die Theorie der Diffusion des Wasserstoffgases durch die Membran wird durch folgende Versuchsergebnisse gestützt:

- Ansteigender Permeationsvolumenstrom mit steigendem Differenzdruck infolge eines zunehmenden Konzentrationsgradienten. Der Gradient nimmt durch den Anstieg der gelösten Menge an Wasserstoff im Elektrolyten zu.
- Sinkender Permeationsvolumenstrom mit steigender Temperatur durch abnehmende Löslichkeit infolge steigender Konzentration des Elektrolyten. Literaturwerten für Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure zeigen eine sinkende Löslichkeit für Wasserstoff mit zunehmender Säurekonzentration (siehe Tabelle 3).

- Sinkender Permeationsvolumenstrom mit steigender Temperatur infolge eines sinkenden Konzentrationsgradienten durch eine geringere Absorption bei höherer Temperatur.

Die Berechnung der größtmöglichen Diffusionsmenge an Wasserstoff dient als obere Grenze des möglichen Stofftransportes durch die Membran auf Grund von Diffusion. Dazu werden die folgenden Annahmen gemacht. Die Dicke der Membran Δx entspricht der Diffusionsstrecke l . Die Lösung des Wasserstoffes und die Desorption auf der gegenüberliegenden Seite laufen ungehemmt ab. Die Diffusionsberechnung wird mit den Stoffwerten für Wasser durchgeführt, da sich Wasserstoff deutlich besser in Wasser als in Säuren löst. Aus der folgenden Tabelle 3 ist die unterschiedliche Wasserstofflöslichkeit in Wasser und in Säure ersichtlich. Außerdem enthält sie weitere Stoffwerte für die nachfolgende Diffusionsberechnung bei Raumtemperatur und einem Differenzdruck von 1 bar.

	Stoffwert [Einheit]	Quelle/Kommentar
Henry-Konstante HCl ⁴⁷	$\alpha = 0,017 \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^3 (\text{HCl}) \cdot \text{atm}$	Bei 1,81 Masse%
Henry-Konstante HCl ⁴⁷	$\alpha = 0,0146 \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^3 (\text{HCl}) \cdot \text{atm}$	Bei 10,41 Masse%
Henry-Konstante HNO ₃ ⁴⁷	$\alpha = 0,0172 \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^3 (\text{HCl}) \cdot \text{atm}$	Bei 3,1 Masse%
Henry-Konstante HNO ₃ ⁴⁷	$\alpha = 0,0159 \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^3 (\text{HCl}) \cdot \text{atm}$	Bei 11,8 Masse%
Henry-Konstante H ₂ SO ₄ ⁴⁷	$\alpha = 0,0169 \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^3 (\text{HCl}) \cdot \text{atm}$	Bei 2,41 Masse%
Henry-Konstante H ₂ SO ₄ ⁴⁷	$\alpha = 0,0137 \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^3 (\text{HCl}) \cdot \text{atm}$	Bei 13,5 Masse%
Henry-Konstante H ₂ O	$\alpha = 0,0215 \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^3 (\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{atm}$	Landolt-Börnstein ⁴⁸
Volumenstrom	$\dot{V} = 8,81 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{s}$	Messung bei RT u. 1 bar
Diffusionskoeffizient	$D_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2} = 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$	Landolt-Börnstein ⁴⁹
Partialdruck H ₂	$p_{\text{H}_2} = 0,987 \text{ atm}$	Messung bei RT
Diffusionslänge	$l = 60 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 60 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$	Messung bei RT

Tabelle 3: Zusammenstellung tabellierter Stoffwerte des Wasserstoffs zur Berechnung der Löslichkeit und der Diffusion.

⁴⁷ Landolt-Börnstein (1962), S. 1-35.

⁴⁸ Landolt-Börnstein (1962), S. 1-19.

⁴⁹ Landolt-Börnstein (1969), S. 611.

Mit dem Henry-Gesetz ist die Berechnung der Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche der Membran möglich. Durch die Löslichkeit von Wasserstoff im Elektrolyten stellt sich die Konzentration $c_{H_2,L}$ an der Membranoberfläche ein:

$$c_{H_2,L} = \alpha \cdot p_{H_2} \quad (35)$$

Die Henrykonstante α für Wasser aus obiger Tabelle 3 sagt aus, dass sich 0,0215 Ncm³ Wasserstoff in 1 cm³ flüssigem Wasser bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 atm lösen. Über das molare Volumen von 22,4 mol/l berechnet sich eine gelöste Stoffmenge von 0,4816 mmol H₂ (22,4 mol/l x 0,0000215 Nl). Die Henry-Konstante α rechnet sich dadurch zu $\alpha = 0,4816 \text{ mmol/cm}^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{atm}$ um. Damit ergibt sich eine Oberflächenkonzentration an Wasserstoff von $c_{H_2,L} = 0,475 \text{ mmol/cm}^3(\text{H}_2\text{O})$. Die Wasserstoffdiffusion durch das Wasser wird nach dem 1. Fick'schen Diffusionsgesetz beschrieben:

$$J_{H_2,diff} = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} = D \cdot \frac{c_{H_2,L}}{l} \quad (36)$$

Demnach ist für den maximalen Konzentrationsgradient ein Molenstrom von $J_{H_2,diff} = 3,016 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$ bestimmbar. Zum Vergleich, der Messwert der Molenstromdichte umgerechnet aus der Volumenstromdichte in Tabelle 3 beträgt 1,926 mol/m²s und als absoluter Molenstrom beträgt er $J_{H_2,mess} = 1,848 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$.

$$\frac{J_{H_2,mess}}{J_{H_2,diff}} = k \quad (37)$$

Anhand der Berechnung des Verhältnisses aus beiden Molenströmen ergibt sich, dass der gemessene Stofftransport $J_{H_2,mess}$ um den Faktor $k = 613$ größer ist als der berechnete maximale Diffusionswert $J_{H_2,diff}$. Die Ergebnisse zeigen, dass der Stofftransport durch Diffusion allein nicht ausreicht, die Größenordnung der gemessenen Volumenströme zu erreichen. Der Wasserstofftransport muss daher auf anderem Wege erfolgen.

In der Literatur gibt es unter dem Begriff des „Bubble-Point-Test“ ein weiteres Transportmodell für den Wasserstoff.⁵⁰ Dieser Mechanismus ist beim Gastransport von geträgerten Flüssigkeitsmembranen bekannt. Es wird angenommen, dass der Wasserstoff bei Überschreitung eines kritischen Differenzgasdruckes $\Delta p = p_1 - p_2$ und bei geringer Viskosität der elektrolytischen Flüssigkeit einen großen Teil dieser Flüssigkeit aus den Poren des PBI herausdrückt. Der Wasserstoff kann dann durch den Flüssigkeitsfilm hindurchperlen. Die folgende Abbildung 29 veranschaulicht nach dem „Bubble-Point-Test“ den Durchtritt eines Gases durch eine Flüssigkeitsschicht, die durch eine poröse Membranfolie geträgert ist.

⁵⁰ Caro, J. (2002), S. 364 f.

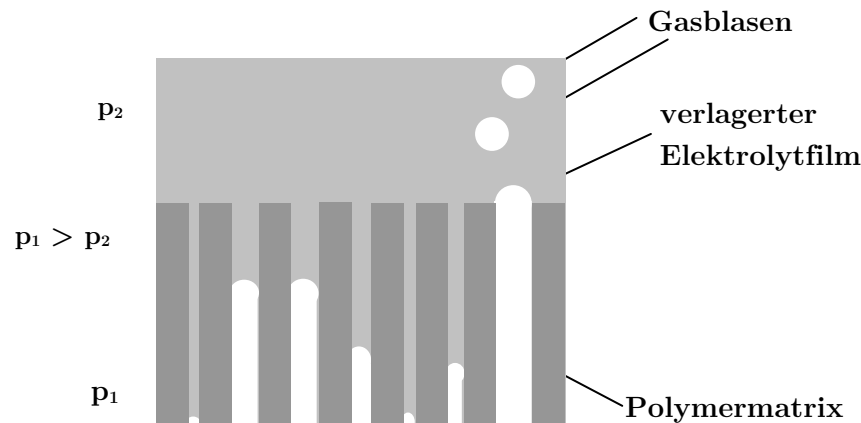


Abbildung 29: Permeation in Form eines blasenförmigen Volumenstromes durch ein poröses Medium. Nur große Poren ermöglichen den Gastransport. Kleine Poren bleiben auf Grund von Kapillarkräften mit Elektrolyt verschlossen.

Die Ursache der Ausprägung einer kritischen Druckdifferenz ist der erforderliche Differenzdruck, der ein Herausdrücken der Flüssigkeit aus den Poren ermöglicht und somit zur Überwindung der Kapillarkräfte der Flüssigkeit in den gefüllten Poren notwendig ist. Beginnend mit den größten Poren werden mit steigender Druckdifferenz immer kleinere Poren für den Gastransport geöffnet, bis keine weiteren Poren mehr für den Gastransport dazukommen. Die folgende Gleichung beschreibt die notwendige Druckdifferenz für das Herausblasen einer Flüssigkeit aus einer Pore mit dem Durchmesser d :

$$\Delta p = \frac{4\gamma \cos \phi}{d} \quad (38)$$

Die Gleichung beinhaltet neben dem Differenzdruck Δp , die Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit, den Porendurchmesser d und den Kontaktwinkel ϕ , den die Flüssigkeit nach Abbildung 30 mit der Porenwand bildet. Diese Gleichung wird in der Literatur auch als Laplace-Gleichung, Washburn-Gleichung, Jurin'sches Gesetz oder Young-Laplace-Gleichung bezeichnet.⁵¹

Auf die kritische Druckdifferenz haben demnach die Oberflächenspannung γ , die Benetzbarkeit der Porenwand $\cos \phi$ und der Porendurchmesser d einen Einfluss. Aus der Literatur ist bekannt, dass mit steigender Temperatur der Benetzungswinkel ϕ an der Grenzfläche zwischen Feststoff und Flüssigkeit stark ab und damit die Haftung an der Porenwand zunimmt.⁵² Bei idealer Benetzung nähert sich der Kontaktwinkel dem Wert Null $\phi \approx 0^\circ$ und damit kann der Benetzungsfaktor mit eins angenähert werden. Mit steigender Temperatur steigt somit die aufzuwendende Druckdifferenz infolge zunehmender Benetzbarkeit der Porenwände. Weiterhin ist ein Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenspannung γ und auf die Viskosität der Flüssigkeit in den Poren denkbar. Bei 20°C beträgt der Viskositätswert für Wasser

⁵¹ Caro, J. (2002), S. 365.

⁵² Ueki, M. et al. (1986), S. 1262.

0,0727 N/m, der dann bei 100 °C auf 0,0588 N/m abfällt.⁵³ Doch dieser Einfluss tritt nicht so stark hervor, da der Permeationsvolumenstrom mit steigender Temperatur abnimmt (siehe Abbildung 23).

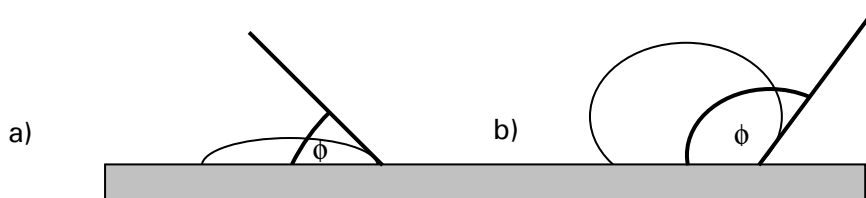


Abbildung 30: Darstellung des Benetzungswinkels zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer a) gut und b) schlecht benetzbaren Oberfläche.

Je kleiner der Porendurchmesser ist, desto größer muss der Differenzdruck sein, um die Flüssigkeit auszutragen. Für Wasser, z.B. in Poren von 10 bis 0,01 μm Durchmesser, muss der Differenzdruck Δp von 0,14 auf 145 bar ansteigen, um die Pore von Wasser zu befreien.⁵⁴ Demnach besteht ein indirekt proportionaler Zusammenhang zwischen aufzuwendender Druckdifferenz und Porendurchmesser. Das bedeutet einen rapiden Anstieg der Druckdifferenz, wenn bei Porendurchmessern im μm -Bereich die Porengröße weiter abnimmt. Im Zusammenhang mit dem Verlust von Wasser aus dem elektrolytgetränkten Polymer und damit einhergehender Kontraktion der Porengeometrie ist die Abnahme der Porendurchmesser mit steigender Temperatur wahrscheinlich. Damit zeigt sich ein weiterer Temperatureinfluss auf die kritische Druckdifferenz.

In Abbildung 26 ist die zeitliche Schwingung der Volumenströme dargestellt. Ursache dafür sind die in Abbildung 29 skizzierten Blasen, denn mit jeder Gasblase erreicht eine diskrete Gasmenge die andere Seite der Membran. Dies führt zu messbaren Volumenstromschwankungen zwischen den Zeitpunkten mit und ohne ankommende Blasen. Der Perlvorgang ist im unteren Druckdifferenzbereich bei hohen Temperaturen sehr ausgeprägt, da nur wenige Gasblasen den Elektrolytfilm passieren, d. h. die Gasblasen treten mit messbarem zeitlichen Abstand untereinander auf. Bei steigender Druckdifferenz nimmt der Abstand zwischen den Blasen ab, so dass ein annähernd kontinuierlicher Gastransport durch die freien Poren möglich ist.

Bei Druckdifferenzen deutlich über der kritischen Druckdifferenz werden keine weiteren Poren mehr für den Gastransport geöffnet und der messbare Volumenstrom steigt linear mit der Druckdifferenz an. Dieses Verhalten lässt auf eine konvektive Gasströmung schließen. Das Phänomen des abnehmenden Permeationsvolumenstromes in diesem linearen Bereich mit steigender Temperatur, wie in Abbildung 23 dargestellt, hat zum einen die kritische Druckdifferenz als Ursache, die die Permeationsgeraden bei höherer Temperatur zu höheren Drücken verschiebt und dadurch den Volumenstrom bei konstanter Druckdifferenz senkt. Zum anderen sinkt auch der Anstieg der Permeationsgeraden selbst, was auf eine Abnahme des Permeabili-

⁵³ Barrow, G. (1984), S. 210.

⁵⁴ Caro, J. (2002), S. 365.

tätskoeffizienten hindeutet. Dieser Effekt ist ebenfalls auf die Verengung der Porengeometrie infolge von Wasserverlust aus dem Polymer zurückzuführen. Bei konstanter Druckdifferenz bleiben engere Poren für den Gastransport verschlossen.

Für einen Gastransport in Form des Hindurchperlens, wie er im „Bubble-Point-Test“ beschrieben ist, spricht die hohe Übereinstimmung der zu erwartenden Charakteristik mit den experimentellen Ergebnissen:

- Annähernd linear ansteigender Permeationsvolumenstrom mit steigendem Druck nachdem die kritische Druckdifferenz überschritten wurde. Die Blasenkonvektion durch den Elektrolytfilm sorgt für den Volumenstrom.
- Sinkendes Permeationsvolumen mit steigender Temperatur durch Viskositätsänderungen und Änderungen im Abstand der Polymerketten, sowie Änderung der Oberflächenbenetzung.
- Zunahme der kritischen Druckdifferenz mit steigender Temperatur durch steigende Viskosität des Elektrolyten infolge von Wasserverlust und zunehmender Konzentration. Auch die abnehmende Porengröße (Polymerkettenabstände) und die zunehmende Oberflächenbenetzung hat auf die kritische Druckdifferenz Einfluss.
- Zeitliches schwingungsähnliches Verhalten des Volumenstromes im unteren Druckdifferenzbereich infolge eines diskontinuierlichen „Hindurchperlens“ von Gasblasen durch den verlagerten Flüssigkeitsfilm auf der Porenoberfläche.

Zur Ermittlung der effektiven Porengröße aus der Permeationsmessung wird konvektiver Gas-transport angenommen, denn bei großen Druckdifferenzen jenseits des kritischen Differenzdruckes stellt sich lineares Verhalten zwischen Druck und Volumen ein. Dies macht eine Abschätzung des sich ausbildenden freien Porennetzwerkes unter folgenden Annahmen möglich. Das Netzwerk verhält sich beim Ausblasen des Elektrolyten, so wie ein poröses Medium mit der Porosität ε . Bei einer Membran mit 80 % Flüssigkeitsanteil kann genau dieser Anteil verlagert und damit für Gas durchlässig werden. Da aber nicht alle Poren für den Gastransport geöffnet werden, wird die Porosität mit $\varepsilon = 0,6$ abgeschätzt. Für die Tortuosität wird ein Wert von $\tau = 1,0$ angenommen. Dies entspricht der Modellvorstellung von einem parallelen geradlinigen Porensystem. Zur Berechnung wird die Poiseuille-Gleichung in der folgenden Form herangezogen, da eine Volumenstromdichte gemessen wurde:⁵⁵

$$\dot{V} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \frac{r^2}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (39)$$

Nach Umformung und Einsetzen der folgenden tabellierten Werte kann der mittlere Porendurchmesser des durchströmten Porensystems abgeschätzt werden.

⁵⁵ Caro, J. (2002), S. 354

	Stoffwert [Einheit]	Quelle
Volumenstromdichte von H ₂	$V = 86 \cdot 10^{-6} m^3 / m^2 \cdot s$	Messung bei RT
Tortuosität	$\tau = 1,0$	Annahme
Porosität	$\varepsilon = 0,6$	Annahme
Dynamische Viskosität von H ₂ bei RT	$\eta = 8,7 \cdot 10^{-6} Pa \cdot s$	Atkins (2006) ⁵⁶
Membrandicke	$\Delta x = 60 \cdot 10^{-6} m$	Messung bei RT
Druckdifferenz	$\Delta p = 1 bar$	Messung bei RT
Mittlere freie Weglänge von H ₂	$\lambda = 117,7 \cdot 10^{-9} m$	Kennard (1938)

Tabelle 4: Zusammenstellung von tabellierten Stoffwerte des Wasserstoffs zur Permeabilitätsberechnung

$$r = \sqrt{\frac{\tau}{\varepsilon} \cdot \frac{8\eta \cdot l}{1} \cdot \frac{V}{\Delta p}} \quad (40)$$

$$r = 2,44 \times 10^{-9} m$$

Der entsprechende Durchmesser von 4,88 nm kann als Maß des Polymerkettenabstandes der gasdurchströmten Porensystems gedeutet werden. Die Anwendung der Gleichung für viskose Gasströmungen ist nur zulässig, wenn die Knudsen-Zahl Kn einen Wert kleiner 1 annimmt. Die Knudsen-Zahl ist ein Quotient aus der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle λ und dem Porendurchmesser d .⁵⁷

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \quad (41)$$

Mit der freien Weglänge für Wasserstoff bei 1 bar von $\lambda = 117,7$ nm aus Tabelle 4 und dem berechneten Porendurchmesser von $d = 4,88$ nm ergibt sich eine Knudsen-Zahl von 24. Damit ist die Berechnung mit der Poiseuille-Gleichung nicht zulässig, da die Kollisionen der Wasserstoffmoleküle mit der Porenwand im Vordergrund stehen und nicht die intermolekulare Kollision, die beim viskosen Gasfluss maßgeblich ist. Die folgende Gleichung, die bei der

⁵⁶ Atkins, P. W. / de Paula, J. (2006), S. 1129.

⁵⁷ Caro, J. (2002), S. 353.

obigen Knudsen-Zahl anzuwenden ist, stellt den Zusammenhang zwischen der Molenstromdichte des Wasserstoffs und den molekularen Größen her:⁵⁸

$$J_K = \frac{2\varepsilon \cdot r}{3\tau} \left(\frac{8}{\pi \cdot RT \cdot M} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (42)$$

Durch Umformung wird der Radius der durchströmten Poren zugänglich. Die Berechnung wird ebenfalls mit den Stoffdaten aus Tabelle 4 durchgeführt. Die gemessene Volumenstromdichte entspricht einer Molenstromdichte von $J_K = 1,926 \text{ mol/m}^2\text{s}$.

$$r = J_K \cdot \frac{3\tau}{2\varepsilon} \left(\frac{\pi \cdot RT \cdot M}{8} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta x}{\Delta p} \quad (43)$$

$$r = 2,904 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Bei Raumtemperatur (298 K) ergibt sich mit allen obigen Daten ein Porendurchmesser von 5,8 nm. Der berechnete Wert unter den obigen Annahmen liegt den Werten für gequollenes Nafion aus der Literatur sehr nahe. Bei Nafion bildet sich ein Porensystem in Form einer inversen Mizellenstruktur mit einem inneren Porendurchmesser von 4 – 5 nm heraus.⁵⁹ Aus eigenen Messungen geht hervor, dass die Volumenstromdichte von gequollenem Nafion vergleichbar mit der von imprägniertem PBI bei Raumtemperatur ist. PBI und Nafion ähneln sich weiterhin in der mikroskopischen Struktur. Beide Polymeren weisen im unbehandelten Zustand keine erkennbaren Poren auf. Doch die Ausbildung einer Mizellenstruktur ist bei PBI jedoch sehr unwahrscheinlich, da sich keine polaren und unpolaren Polymerabschnitte gegenüberstehen. Es kann von vernetzten Polymergeflechten ähnlich eines Wurzelgeflechtes ausgegangen werden, das durch die elektrolytische Imprägnierung aufgeweitet und somit für Gase durchlässig wird.

4.2 Protonenpumpe

Im Rahmen der Untersuchungen zur Protonenpumpe sind die Polarisationskurve und die Impedanzspektroskopie die wichtigsten Instrumente zum Erkenntnisgewinn. Wichtige Ergebnisse wurden im Hinblick auf den Leitfähigkeitseinfluss von flüssigem Wasser, den Protonenleitfähigkeitsmechanismus, den Grenzstrom und bezüglich der Anodenkinetik erzielt.

4.2.1 Polarisationskurve der Protonenpumpe

Die klassische Form der Polarisationskurve, die aus dem Brennstoffzellenbetrieb bekannt ist, tritt auch bei der Polarisierung der Protonenpumpe auf. Ausgehend von der Leerlaufspannung ergibt sich ein exponentiell steigender Strom mit linear fallender Spannung. Hier dominiert die kinetische Limitierung der Wasserstoffoxidation, wie sie durch die Butler-Volmer-

⁵⁸ Caro, J. (2002), S. 355.

⁵⁹ Kreuer, K. D. et al. (2004), S. 4656.

Gleichung beschrieben wird. Den weiteren Verlauf der Kennlinie kennzeichnet eine direkt proportionale Abhängigkeit des Stromes von der sinkenden Potentialdifferenz. Am Anstieg dieses linearen Teiles der Kennlinie hat der Membranwiderstand den größten Anteil. Bei weiterer Absenkung des Potentials steigt der Strom nicht weiter, sondern nähert sich einem Grenzstrom.

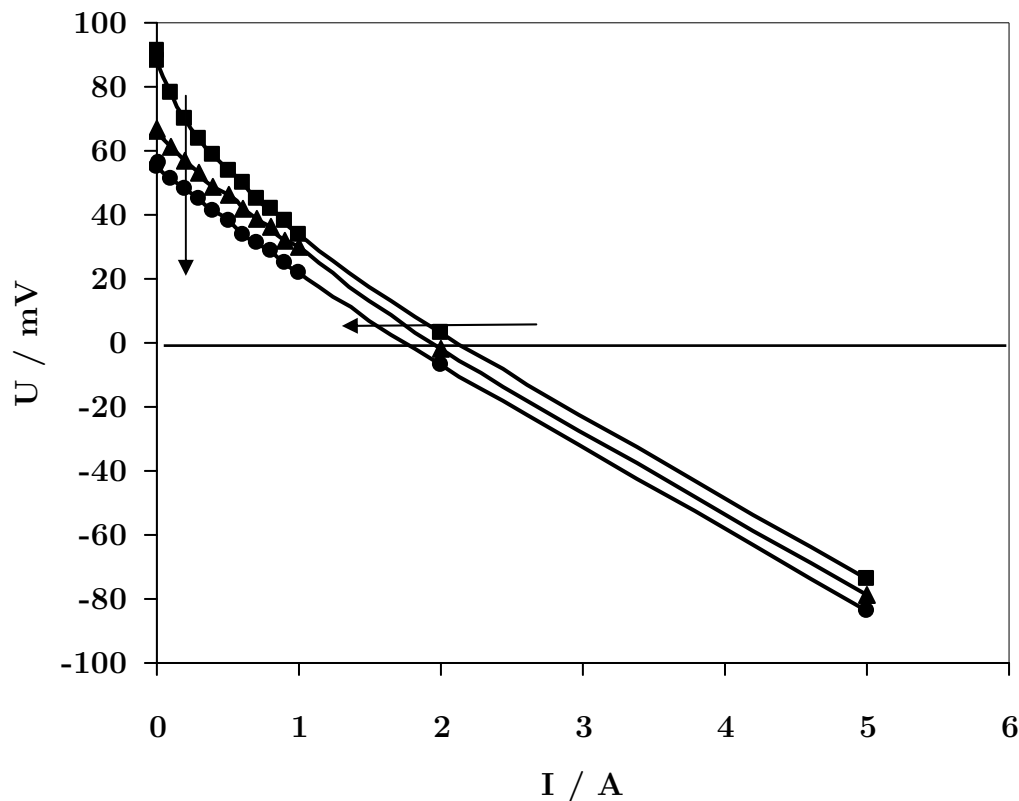


Abbildung 31: Polarisationskurven für unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen im Kathodengas in den Stufen 4% H₂/N₂ (●), 3% H₂/N₂ (▲) und 0% H₂/N₂ (■). Verschiebung der Polarisationskurven in Pfeilrichtung mit steigendem Wasserstoffpartialdruck.

Wie schon im Abschnitt 2.6 erläutert, ist die Leerlaufspannung aus dem chemischen Potential zwischen Anode und Kathode bestimmbar. Im Verlauf der Polarisierung wird im Betriebspunkt C (siehe Abbildung 15), der den Nulldurchgang der Polarisationskurve kennzeichnet, das gesamte chemische Potential in Bewegung der Protonen umgewandelt. Bei Änderung des chemischen Potentials erfolgt eine Verschiebung der Polarisationskurve, wie in Abbildung 31 gezeigt. Das Leerlaufpotential sinkt, damit verschiebt sich die Polarisationskurve nach unten und der entsprechende Schnittpunkt mit der Abszissenachse (Betriebspunkt C) wandert nach links. Dieser Abszissenabschnitt entspricht einer Stromstärke und steht im Zusammenhang mit dem Wasserstoffpartialdruck.

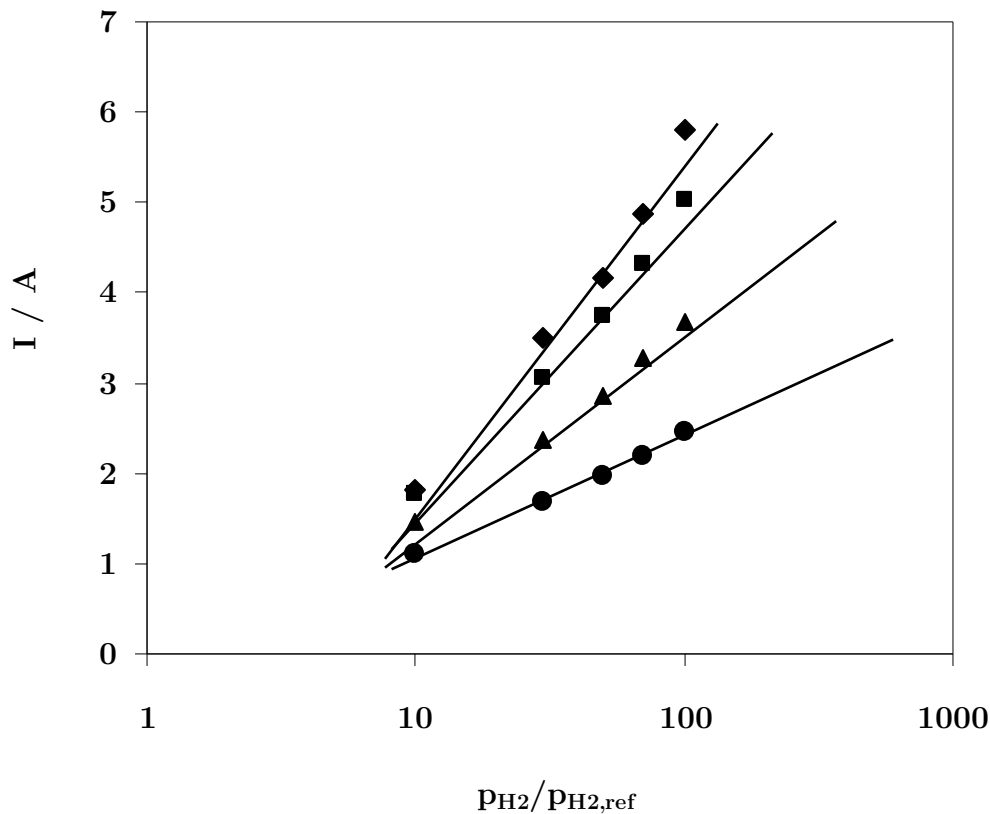


Abbildung 32: Darstellung des logarithmischen Zusammenhanges zwischen dem Protonenstrom I und dem Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} an der Anode einer HT-PEM-BZ aus Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran. Bei den Temperaturen 80 °C (●), 100 °C (▲), 120 °C (■) und 140 °C (◆) zeigen sich Unterschiede in der Wasserstoffsensitivität des Protonenstromes.

Der mathematische Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffpartialdruck an der Anode und dem Strom bei einer Potentialdifferenz Null ergibt sich aus Abbildung 32. Die logarithmische Auftragung zeigt eindeutig eine Schar von Geraden, um die sich die Messpunkte konzentrieren. Damit sind die vorherigen theoretischen Überlegungen bestätigt, die einen logarithmischen Zusammenhang aus der Nernst-Gleichung vorhergesagt haben. Die Protonen erfahren in diesem Betriebspunkt ihren Antrieb nur aus dem chemischen Potential, denn die potentielle Energie (chemisches Potential) wird im Betriebspunkt C vollständig in kinetische Energie umgewandelt. Der Protonenstrom ist eine Funktion des Wasserstoffpartialdruckes p_{H_2} und der Temperatur. Bei steigender Temperatur nimmt der Anstieg der Geraden zu. Der Einfluss des steigenden Wasserstoffpartialdruckes auf den Protonenstrom fällt bei höheren Temperaturen stärker aus als bei niedrigen Temperaturen.

Der lineare Bereich der Polarisationskennlinie schließt sich unmittelbar dem exponentiellen Bereich der Kennlinie an. Dieser Bereich der Kennlinie wird maßgeblich vom Widerstand gegen den Protonentransport beeinflusst. Die Linearität stellt sich ein, weil der dominierende Membranwiderstand, wie ein Ohmscher Widerstand, als Proportionalitätsfaktor zwischen Strom und Spannung fungiert. Entlang des linearen Verlaufes der Polarisationskennlinie haben die Widerstandsanteile der Elektrodenprozesse einen abnehmenden Anteil an der Gesamtimpedanz. Der ausgeprägte lineare Bereich ist in Abbildung 33 erkennbar. Der Temperatur-

einfluss äußert sich sehr deutlich in der Änderung des Anstieges des linearen Bereiches, da die Temperatur entscheidenden Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit hat.

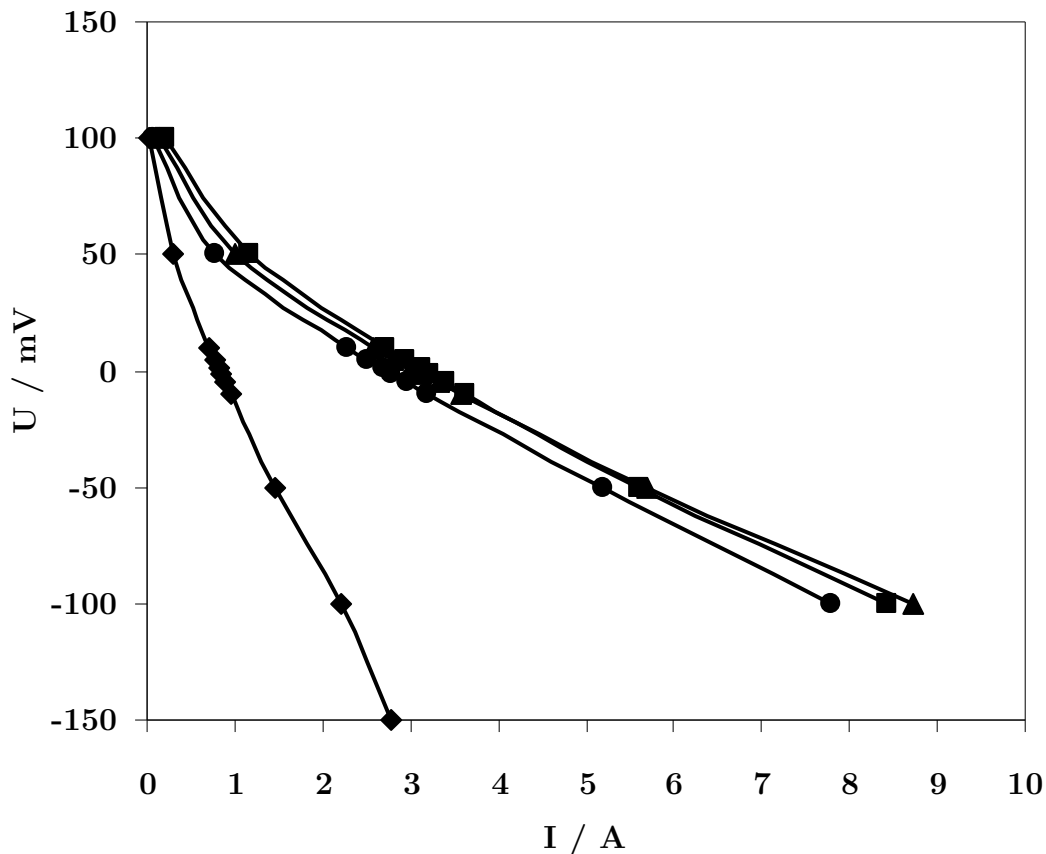


Abbildung 33: Darstellung von Polarisationskurven einer HT-PEM-BZ auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran bei den Temperaturen 40 °C (◆), 80 °C (●), 120 °C (▲) und 160 °C (■). Der größte Leistungszuwachs erfolgt im Temperaturbereich zwischen 40 °C (◆) und 80 °C (●). Bei den Temperaturen 80 °C (●), 120 °C (▲) und 160 °C (■) bleibt die Leistung auf hohem Niveau konstant.

Der größte Leistungszuwachs der Protonenpumpe zeigt sich von Raumtemperatur bis 120 °C. Darüber stellt sich eine konstante Leistung auf gleich bleibend hohem Niveau ein. Die Ursache dafür ist, dass ab 100 °C flüssiges Wasser aus der Membran zu verdunsten beginnt. Nafion®-basierte Membranen haben oberhalb dieser Temperatur einen dramatischen Leistungseinbruch, da sich dieser Austrocknungseffekt bei rein wasserbasierten Systemen extrem negativ auf die Protonenleitfähigkeit auswirkt. Beim vorliegenden PBI/Phosphorsäure-System übernimmt Wasser auch eine wichtige Aufgabe beim Protonentransport, wie im Kapitel 2.5 behandelt. Doch der Wasserverlust wirkt sich nicht so gravierend aus, denn die Phosphorsäure und ihre Kondensationsprodukte übernehmen den weiteren Ladungstransport bei sinkendem Wasseranteil. Die Stabilisierung des Leistungsniveaus zwischen 120 °C und 160 °C beruht auf diesem Protonentransportmechanismus. Zur Erläuterung der stagnierenden Protonenleitfähigkeit ab 120 °C ist in Abbildung 34 die gemessene Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für den Protonenpumpenbetrieb und zum Vergleich im Brennstoffzellenbetrieb dargestellt.

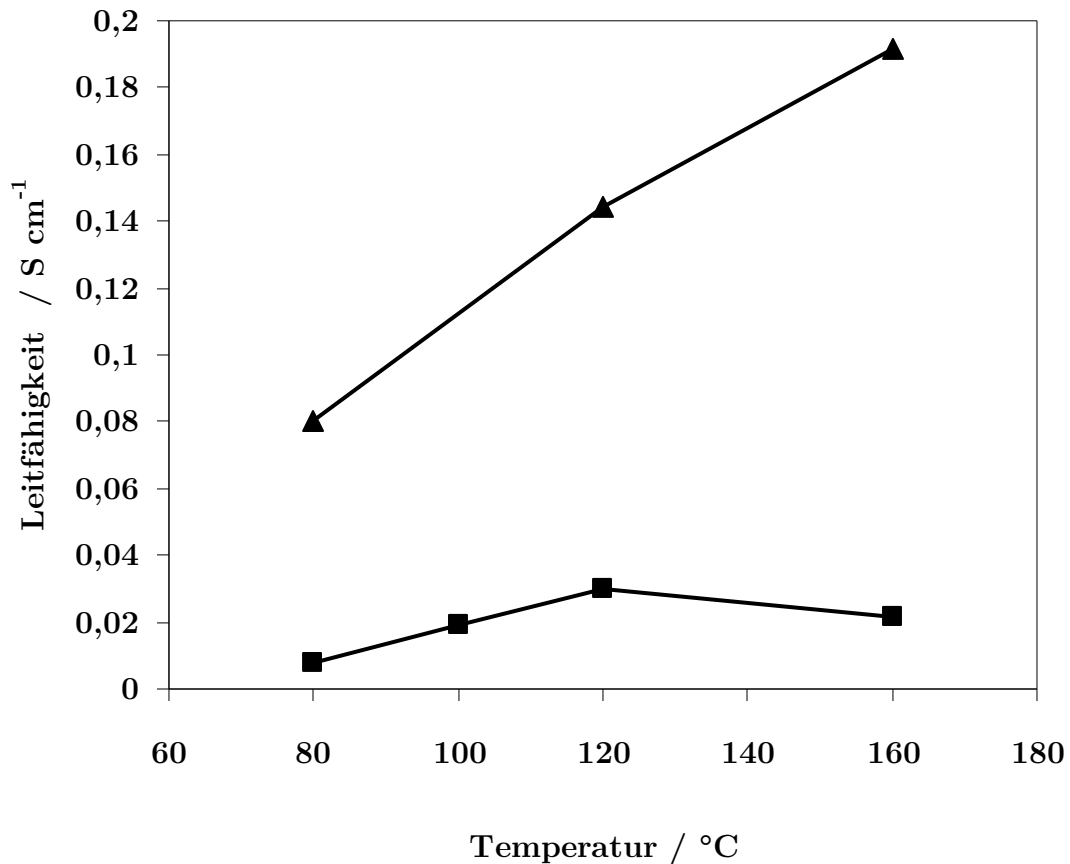


Abbildung 34: Vergleich der gemessenen Leitfähigkeit einer imprägnierten $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ -Membran in Abhängigkeit von der Temperatur im Brennstoffzellen-Betrieb (▲) und im Protonenpumpenbetrieb (■). Die Leitfähigkeit im Protonenpumpenbetrieb liegt deutlich unter der im Brennstoffzellenbetrieb. Die Protonenleitfähigkeit der Protonenpumpe stagniert ab 120 °C.

Zur Diskussion des Leitfähigkeitsmechanismus wird auf das Grundlagenkapitel 2.5 verwiesen. Die Konzentration des freien Elektrolyten in Form des Wasser-Phosphorsäure-Gemisches hat einen direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit. Demnach wirken sich Konzentrationsänderungen in den Poren der Membran unmittelbar auf die Leistung der Protonenpumpe aus. Die Beeinflussung der Protonenleitfähigkeit durch Wasser in der Membran kann damit klar herausgestellt werden. Es ist sicher, dass die Protonenleitung nicht allein zwischen PBI und Phosphorsäure abläuft, sondern auch zwischen Wassermolekülen untereinander, zwischen Wasser und Phosphorsäuremolekülen und als Interaktion von Wasser und PBI-Molekülen abläuft, wie in Abbildung 11 gezeigt.

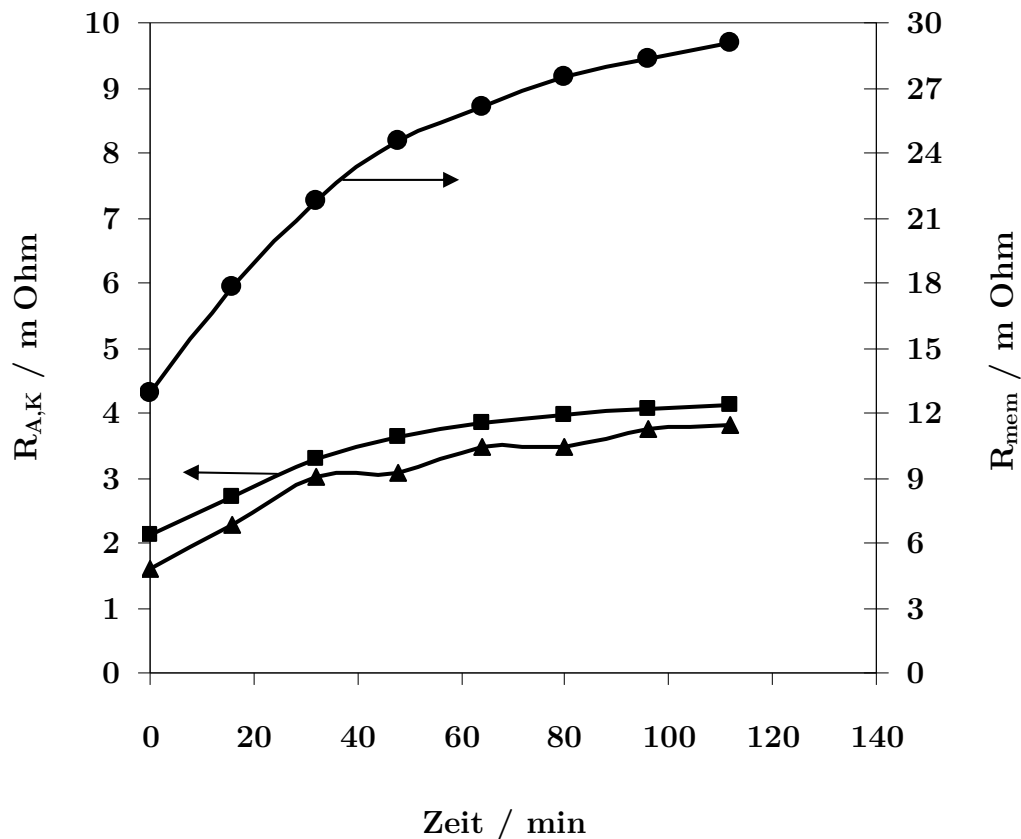


Abbildung 35: Zeitliche Veränderung der gemessenen Widerstände in der Protonenpumpe in Folge eines Wasserverlustes. Der Membranwiderstand R_{mem} (●) steigt stetig im zeitlichen Verlauf durch den Wasserverlust an. Der Anodenwiderstand R_A (▲) und der Kathodenwiderstand R_K (■) steigen in gleicher Weise und erreichen nach 60 min einen konstanten Wert.

Neben der direkten Beeinflussung der Protonenleitfähigkeit durch Wasser gibt es einen Einfluss auf die Elektrodenprozesse. Beim Wasserverlust nehmen die Widerstände auch in den Elektroden zu. Der Widerstandsbeitrag der Elektroden ist zwar nur ein Zehntel im Vergleich zum Membranwiderstand, doch es ist deutlich in Abbildung 35 zu erkennen, dass auch die Elektrodenreaktionen vom Wasserverlust beeinflusst werden. Die Widerstände R_A und R_K haben nach etwa 60 min einen konstanten Wert erreicht. Der Membranwiderstand R_{mem} hingegen steigt weiter, denn die Zelle verliert während der Messreihe stetig Wasser durch Verdunstung. Einen elektroosmotischen Sog, der Wassermoleküle von der Anode zur Kathode transportiert, wie in der Literatur beim Nafion beschrieben, gibt es nicht.⁶⁰ Der Anodenwiderstand verhält sich im zeitlichen Verlauf genau wie der Kathodenwiderstand. Bei einer stärkeren anodenseitigen Austrocknung infolge des elektroosmotischen Soges würde der Anodenwiderstand R_A deutlich stärker ansteigen. Das kann experimentell nicht nachgewiesen werden und daher gibt es sehr wahrscheinlich auch keinen elektroosmotischen Sog zur Kathode.

Bei systematischen Untersuchungen im Protonenpumpenbetrieb wird durch abwechselnden Brennstoffzellen- und Protonenpumpenbetrieb der Wassergehalt in der MEA konstant gehalten, denn sonst würde dieser Austrocknungseffekt alle zu untersuchenden systematischen Ein-

⁶⁰ Weng, D. et al. (1996), S. 1260 ff.

flüsse überdecken. Im realen Brennstoffzellenbetrieb tritt ein derartiger Wasserverlust niemals auf, weil das entstehende Produktwasser den Wasserverlust leicht kompensiert und die Wasserbilanz damit positiv ist.

4.2.2 Impedanzmessungen an der Protonenpumpe

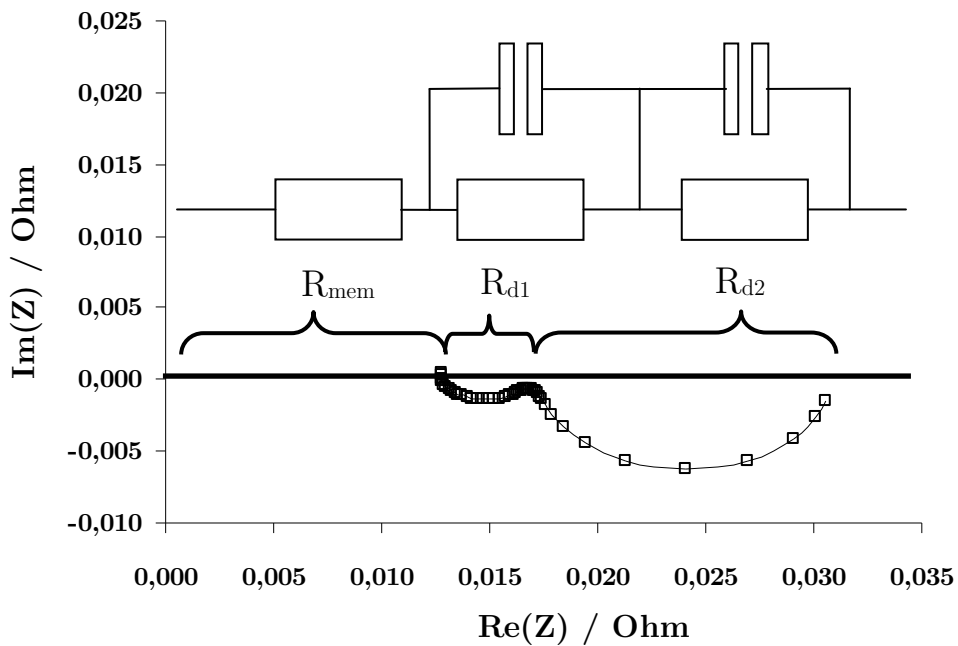


Abbildung 36: Repräsentatives Nyquist-Diagramm einer HT-PEM-BZ auf Basis phosphorsäureimprägnierter PBI-Membranen im Betrieb als Protonenpumpe. Die Impedanzbeiträge sind der Widerstand gegen den Protonentransport R_{mem} und die Durchtrittswiderstände R_{d1} und R_{d2} der elektrochemischen Reaktion an beiden Elektroden.

Ziel der Protonenpumpe ist es, ein einfaches System zur Identifizierung der Widerstandsbeiträge der Anoden- und Kathodenteilreaktion zu erhalten. Im Nyquist-Diagramm in Abbildung 36 sind die aufgetretenen Widerstände und ein passendes Ersatzschaltbild dazu dargestellt. Es zeigen sich zwei Prozesse in Form von vollständigen Halbkreisen, die im Folgenden der Anode und der Kathode zugeordnet werden. Die Argumentation erfolgt anhand von Bode-Diagrammen, da diese Darstellung Vorteile gegenüber den Nyquist-Diagrammen hat (vgl. Kap. 2.4.3). Im Bode-Diagramm treten die Prozesse in Form von Maxima der Phasenverschiebung auf. Die logarithmische Skalierung des Frequenzbereiches im Bode-Diagramm bedingt eine höhere Auflösung der Prozesse und ermöglicht damit eine genaue frequenzabhängige Zuordnung der Reaktionen.

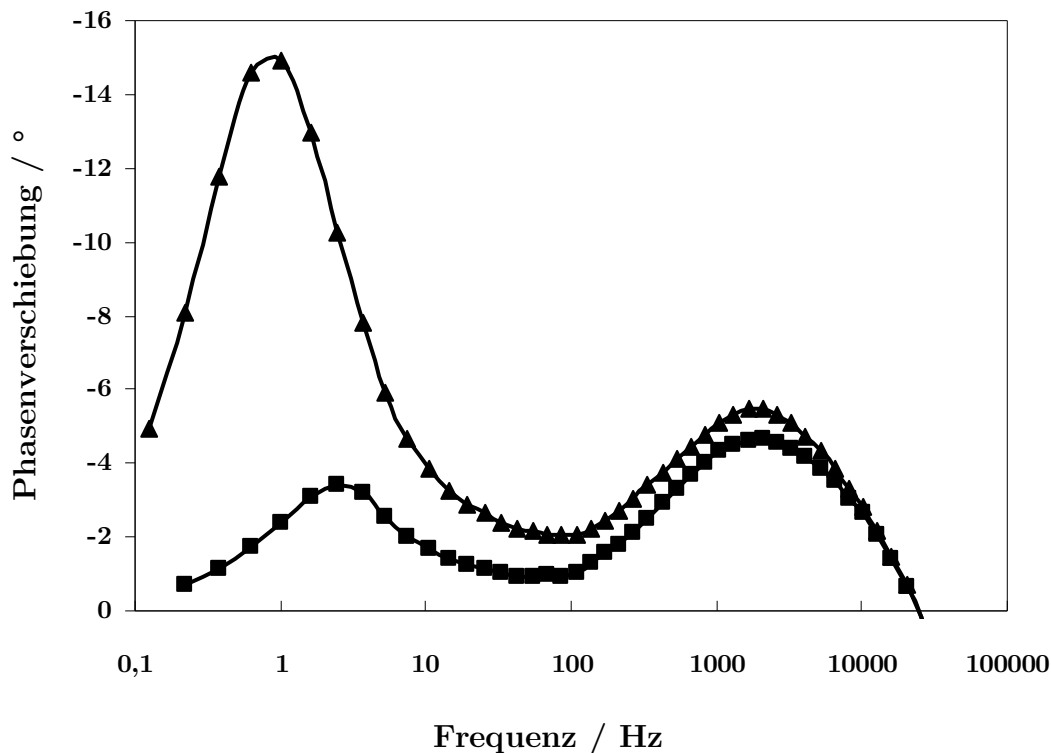


Abbildung 37: Bode-Diagramm einer HT-PEM-BZ auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran bei Variation der Potentialdifferenz zwischen 50 mV (▲) und -50 mV (■). Es ist eine deutliche Änderung der Phasenverschiebung im Frequenzbereich zwischen 1 - 3 Hz erkennbar.

Die Bode-Diagramme in Abbildung 37 und Abbildung 38 zeigen den systematischen Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes und der Potentialdifferenz im Protonenpumpenbetrieb. Da die negative Phasenverschiebung am häufigsten vorkommt, wird die Ordinatenachse in umgekehrter Reihenfolge, d. h. mit dem negativen Vorzeichen nach oben dargestellt. Der Potential-einfluss zeigt sich deutlich im Niederfrequenzbereich des Bode-Diagramms. Nach Argumentation des Grundlagenteils in Kap. 2.6 beeinflusst eine Änderung der Potentialdifferenz hauptsächlich das Potential der Kathode. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die Kathodenprozesse im Niederfrequenzbereich zwischen 1 und 3 Hz des Impedanzspektrums zu finden sind. Die Erklärung liefert die zunehmend negative Aufladung der Kathode. Diese begünstigt die Reduktion der Protonen und damit sinkt der Betrag der negativen Phasenverschiebung von etwa -15° auf unter -4° . Die zweite Untersuchung zum Partialdruckeinfluss zeigt eindeutig eine Änderung der Phasenverschiebung im oberen Frequenzbereich. Hier sinkt die Phasenverschiebung kontinuierlich mit steigendem Wasserstoffangebot. Somit ist der Einfluss der Wasserstoffoxidation im Hochfrequenzbereich des Spektrums zwischen 1 und 10 kHz identifiziert. Die eindeutige Aufklärung der Impedanzbeiträge ist die Grundlage für die Analyse der Kinetik der Wasserstoffoxidationsreaktion und für die Aufklärung des Grenzstromes.

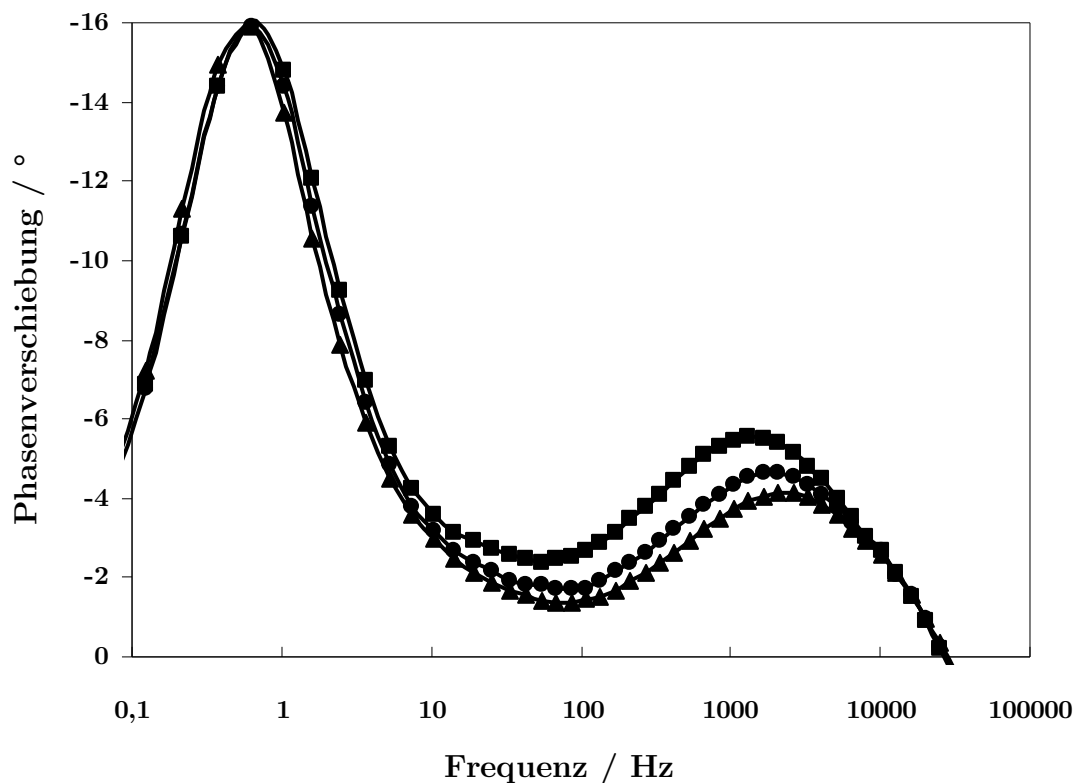


Abbildung 38: Bode-Diagramm einer HT-PEM-BZ auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran bei Variation des Wasserstoffpartialdruckes in den Abstufungen 1 bar (■), 2 bar (●) und 3 bar (▲). Es ist eine deutliche Änderung der Phasenverschiebung im Frequenzbereich zwischen 1 und 10 kHz erkennbar.

4.2.3 Die Ursache des Grenzstromes

Ein eindeutiges Ergebnis der Versuche zur Protonenpumpe ist die Ausprägung einer Grenzstromstärke bei hohen Stromdichten. Diese Limitierung des Stromes, die bei vielen elektrochemischen Experimenten auftritt, kann unterschiedliche Ursachen haben, wie in Kap. 2.6 behandelt. Zwei Fälle, bei denen ein Grenzstrom auftritt, können unterschieden werden. Dabei spielt die Form der Polarisationskurven eine entscheidende Rolle. Im Protonenpumpenbetrieb mit überstöchiometrischer Wasserstoffversorgung (überstöchiometrischer Betrieb) zeigt sich eine gebogene Kennlinie im Grenzstrombereich. Der Betrieb der Protonenpumpe mit einer unterstöchiometrischen Wasserstoffversorgung der Anode (unterstöchiometrischer Betrieb) erzeugt eine steil auf die Grenzstromstärke abfallende Kennlinie, die sich durch exakte Reproduzierbarkeit auszeichnet.

Der *unterstöchiometrische* Betrieb wird durch eine Versorgung der Anode mit niedrig konzentriertem wasserstoffhaltigem Gas erreicht. Die Konzentration wird so gewählt, dass die bereitgestellte Stoffmenge an Wasserstoff geringer ist, als die bei dieser Stromstärke stöchiometrisch benötigten Menge. Dabei stellt sich eine Diffusionshemmung auf der Anodenseite ein, die durch eine stark ausgeprägte negative Phasenverschiebung im Niederfrequenzbereich des Impedanzspektrums und durch eine lineare Wasserstoffpartialdruckabhängigkeit des Grenzstromes nachweisbar ist. Die Kennlinie weist einen senkrechten Abfall bei Erreichung des Grenzstromes auf. Dieses Verhalten tritt reproduzierbar auf. Ist dieses Verhalten nach-

weisbar, so ist die Unterversorgung Elektroden mit Brenngasen eindeutig die Ursache für den Grenzstrom.

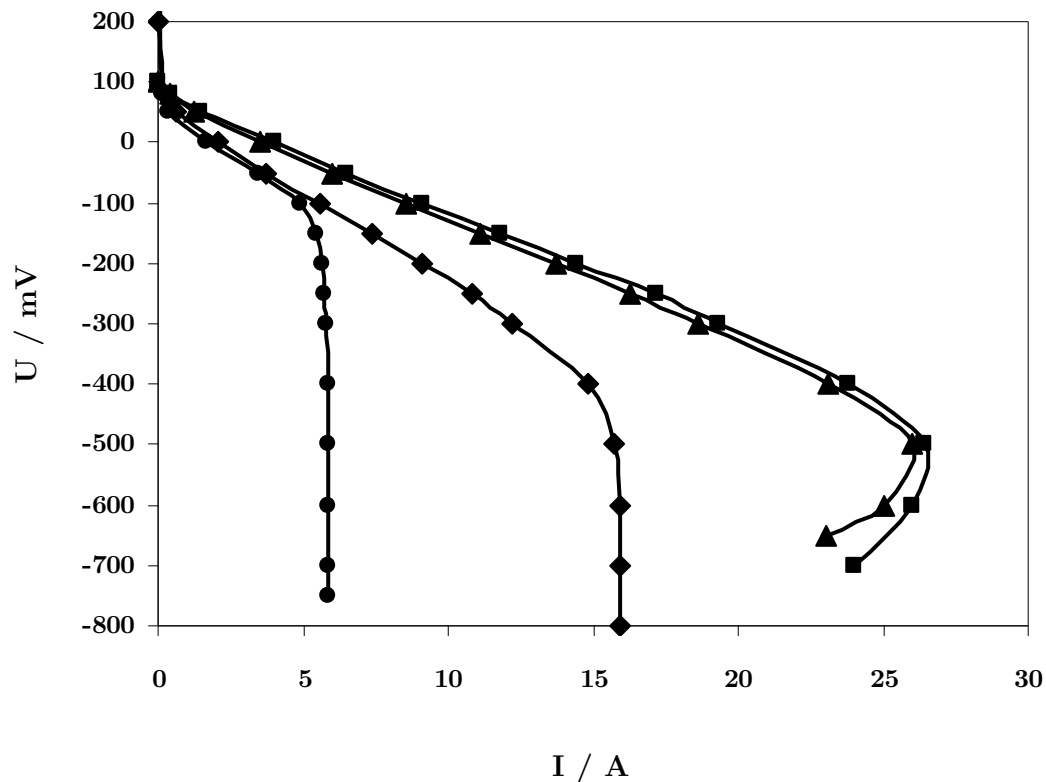


Abbildung 39: Darstellung von Polarisationskurven einer HT-PEM-BZ auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen im Anodengas. 10 Vol% (●) und 30 Vol% (◆) kennzeichnen den unterstöchiometrischen Betrieb. Der überstöchiometrische Betrieb der Protonenpumpe wird mit 70 Vol% (▲) und 100 Vol % (■) realisiert. Die unterstöchiometrischen Kennlinien fallen steil auf den Grenzstrom ab und überstöchiometrische Kennlinien beschreiben einen bogenförmigen Grenzstrombereich.

Bei vertiefender Untersuchung des Grenzstromverhaltens in Abbildung 39 zeigt sich eine Abhängigkeit des Grenzstromes vom Wasserstoffpartialdruck. Es gibt einen linear ansteigenden Bereich, der in Abhängigkeit von der Temperatur in einen gesättigten Bereich übergeht, d. h. ab einem Sättigungspartialdruck des Wasserstoffs gibt es keine weitere Zunahme der Grenzstromstärke mit steigendem Wasserstoffangebot. Dieses Verhalten zeigt genau den Übergang vom unterstöchiometrischen in den überstöchiometrischen Betrieb.

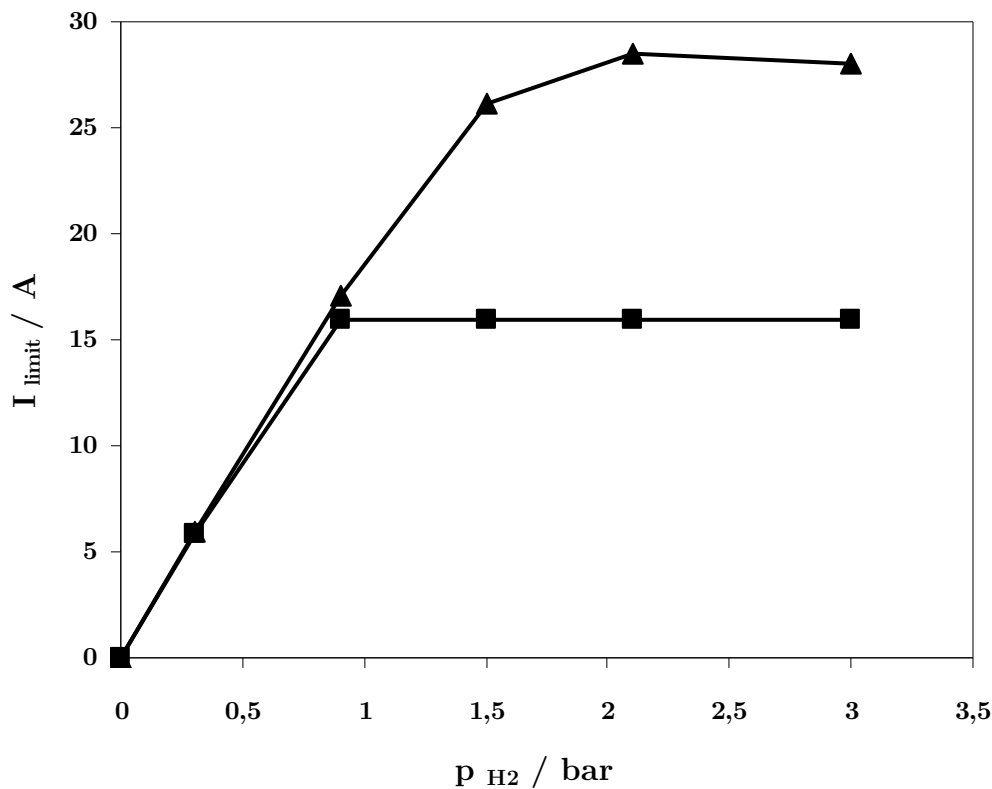


Abbildung 40: Darstellung der Abhängigkeit des Grenzstromes I_{limit} vom Wasserstoffpartialdruck bei Betriebstemperaturen von 160 °C (▲) und 120 °C (■). Deutlich erkennbar ist der Unterschied zwischen der Wasserstoffpartialdruckabhängigkeit des unter- und überstöchiometrischen Betriebes.

Der *überstöchiometrische* Betrieb wird durch eine Versorgung der Anode mit einer Stoffmenge an Wasserstoff realisiert, die eine Unterversorgung wie im obigen Fall vermeidet. Die Form der Kennlinie verändert sich bei Erreichung der Grenzstromstärke. Sie fällt nicht senkrecht ab, sondern beschreibt einen Bogen, wie in Abbildung 39 zu sehen. Es entsteht ein schwingungsfähiger Zustand, da einer Stromstärke zwei Spannungswerte zugeordnet werden können. Impedanzspektren, die im Grenzstrombetrieb aufgenommen wurden, zeigen keine negative Phasenverschiebung, sondern eine geringe positive Phasenverschiebung im Niederfrequenzbereich. Es besteht zwischen Grenzstrom und gemessenem Membranwiderstand ein Zusammenhang, der bei doppellogarithmischer Auftragung eine Gerade erzeugt. Als eine Ursache für den Grenzstrom ist in der Literatur im Zusammenhang mit einer ähnlich geformten Polarisationskurve die Theorie der potentialabhängigen Protonenleitfähigkeit der Membran angeführt.^{61,62} Die Diskussion des Membranwiderstandes als Ursache für den Grenzstrom, wie in der Literatur geführt, wird im Folgenden durch eigene experimentelle Ergebnisse untermauert.

⁶¹ Katsaounis, A. et al. (2005), S. 5137 ff.

⁶² Tsampas, M. N. et al. (2005), S. 2751.

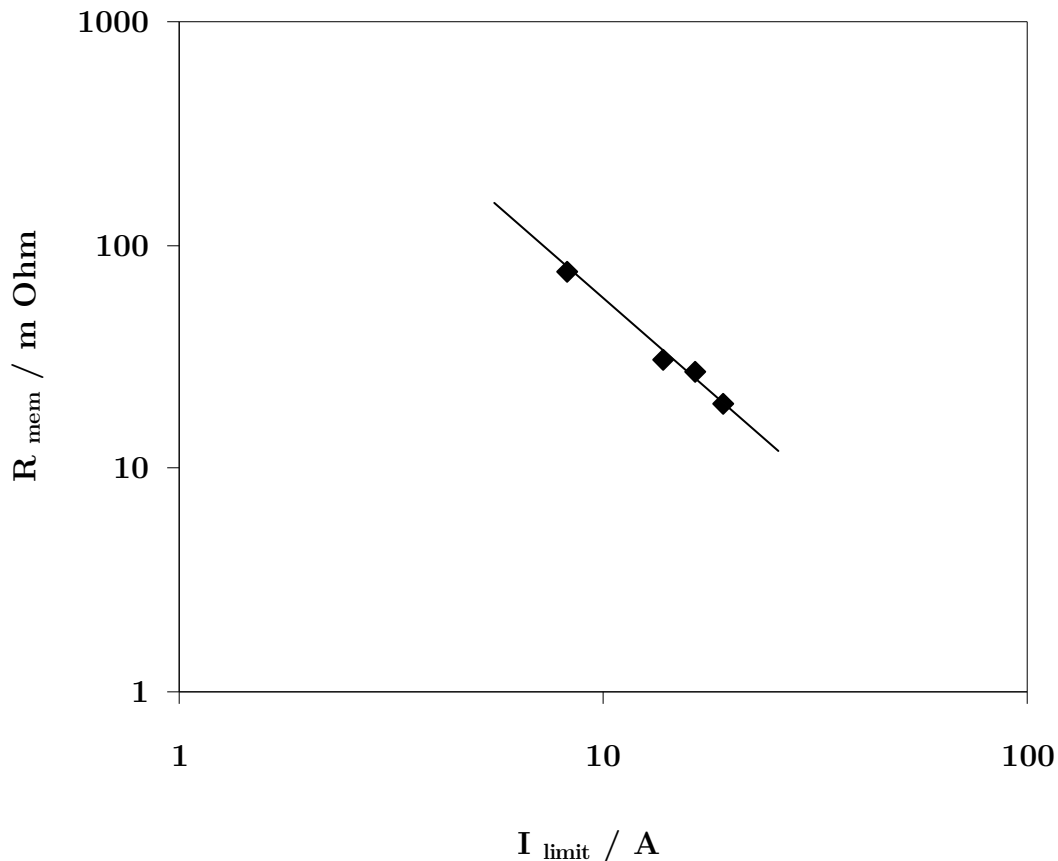


Abbildung 41: Doppellogarithmischer Zusammenhang zwischen Grenzstrom I_{limit} und Membranwiderstand R_{mem} . Anhand dieses Zusammenhanges lässt sich ein Exponent -1,56 berechnen. Damit erfüllt der Protonentransport im Grenzstrombereich nicht das Ohmsche Gesetzes, denn $R \sim I^{-1,56}$.

In Abbildung 41 ist der deutliche Zusammenhang von Grenzstromstärke der Protonenpumpe und gemessenem Membranwiderstand dargestellt. Es gibt einen Zusammenhang zwischen Grenzstrom und gemessenem Membranwiderstand, wobei der Elektrolytwiderstand der Membran kein ideales Verhalten eines Ohmschen Widerstandes zeigt. Da der berechnete Exponent nicht -1 annimmt, entspricht dies keinem (mathematisch korrekten) indirekt proportionalen Zusammenhang, wie es von einem idealen Ohmschen Widerstand zu erwarten ist. Dies führt zu der Erkenntnis, dass der Ladungstransport durch die Membran im Grenzstrombereich nicht durch einen potentialunabhängigen Ohmschen Widerstand beschrieben werden kann.

Ein zweites Argument für den Membranwiderstand als Ursache des Grenzstromes ist die Temperaturabhängigkeit. In diesem Zusammenhang stellt sich klar heraus, dass der beobachtete Einfluss der Temperatur auf den Grenzstrom genau mit der Veränderung des Anstieges der Polarisationskurven in Abbildung 33 und der Veränderung der Leitfähigkeit in Abbildung 34 korreliert. Wie in Abbildung 42 gezeigt, spiegelt sich das Temperaturverhalten des Membranwiderstandes exakt in der Temperaturabhängigkeit des Grenzstromes wider. Bei 120 °C hat der Grenzstrom ein Maximum und der entsprechende Membranwiderstand ein Minimum.

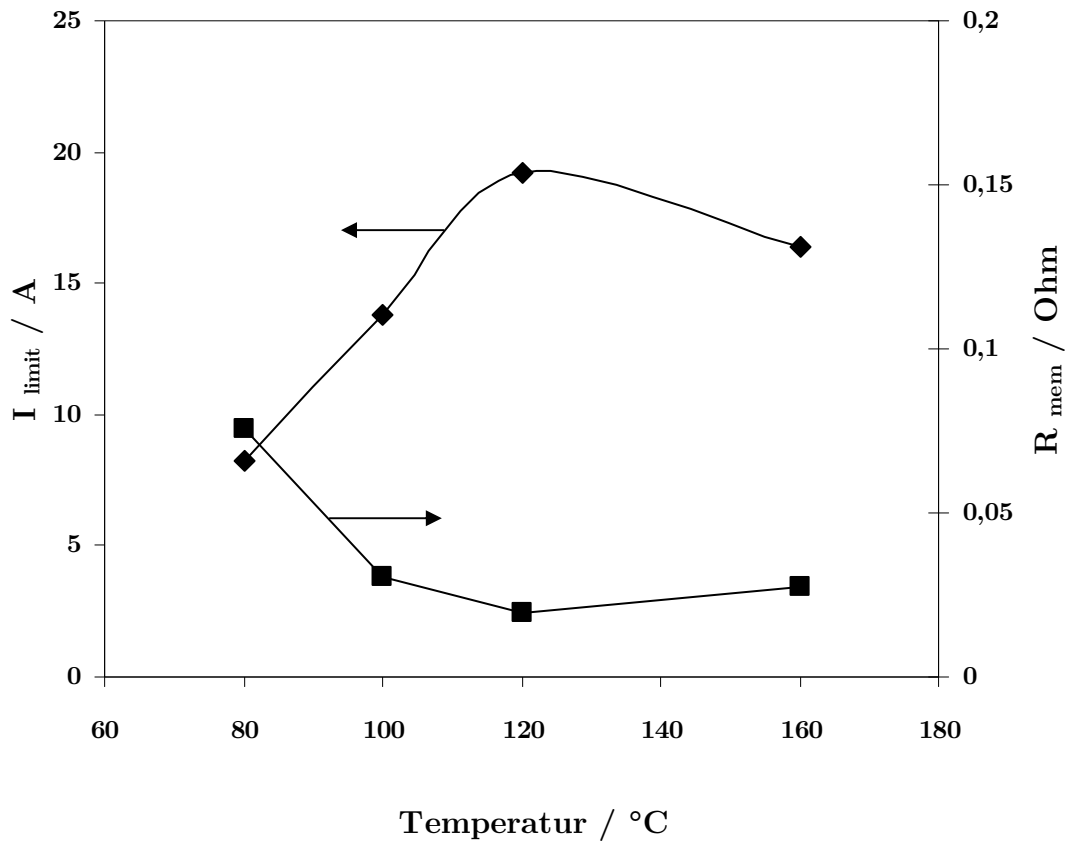


Abbildung 42: Darstellung des Temperatureinflusses auf den Membranwiderstand R_{mem} (■) und den Grenzstrom I_{limit} (♦). Der Membranwiderstand wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie beim jeweiligen Grenzstrom gemessen.

Das dritte Argument für den Protonentransport als Ursache des Grenzstromes ist der verschwindende Einfluss der Elektrodenreaktionen auf die Gesamtpolarisation, denn im Betrieb der Protonenpumpe mit Grenzstromstärke ist der Einfluss der Elektrodenreaktionen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie kaum noch detektierbar. Aus Abbildung 43 ist zu entnehmen, dass sich die Phasenverschiebung im gesamten Frequenzbereich der Null nähert. Die Wasserstoffoxidation im oberen Frequenzbereich zwischen 1 und 10 kHz nähert sich ebenso Null, wie die Wasserstoffproduktion an der Kathode im Frequenzbereich zwischen 1 und 3 Hz. Damit ist der Membranwiderstand im Grenzstrombereich fast ausschließlicher Bestandteil des Gesamtwiderstandes.

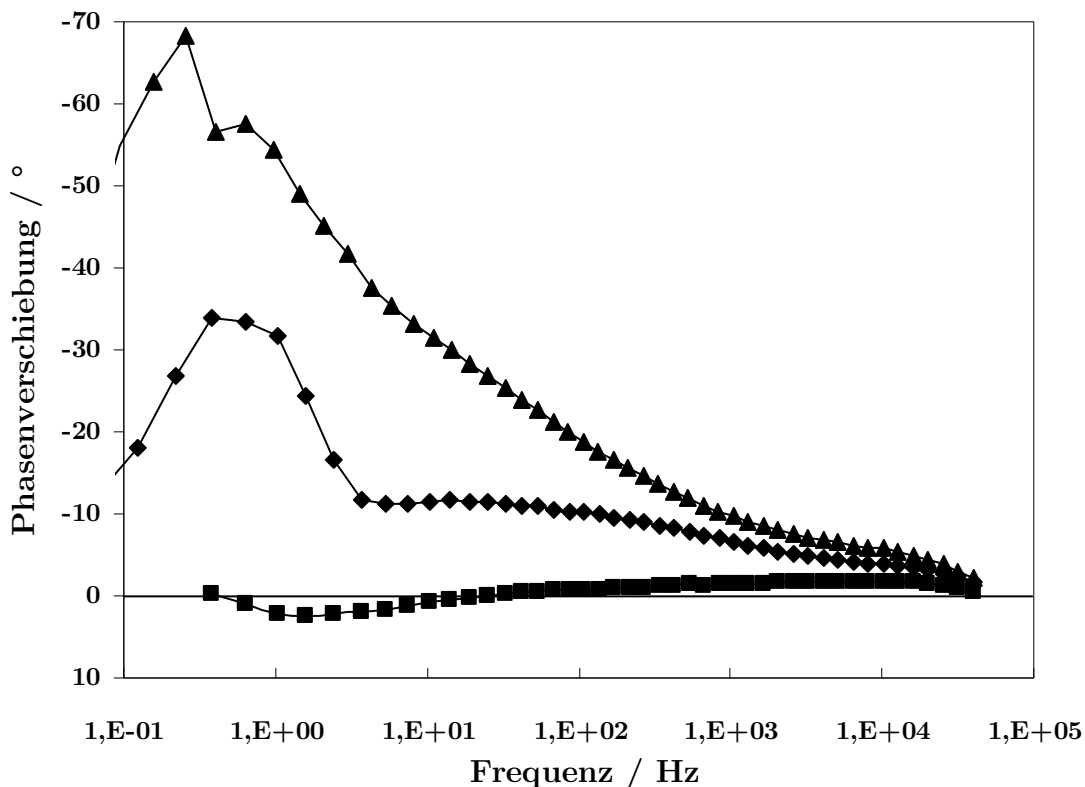


Abbildung 43: Bode-Diagramm der Phasenverschiebungen bei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen im Anodengas (10 Vol% ($\blacktriangle$), 30 Vol% ($\blacklozenge$), 100 Vol% ($\blacksquare$)). Der unterstöchiometrische Betrieb bei 10 und 30 Vol% zeigt sehr starkes kapazitives Verhalten mit einer Phasenverschiebung von -68° und -34° im Niederfrequenzbereich. Bei überstöchiometrischem Betrieb mit 100 Vol% H_2 ändert sich das Systemverhalten von kapazitiv auf induktiv mit einer Phasenverschiebung von $+2,5^\circ$, d. h. im Grenzstrombereich ändert sich das Strom-Zeit-Verhalten von voreilend bei kapazitivem Verhalten auf nacheilend bei induktivem Verhalten.

Die obige Abbildung zeigt aus impedanzspektroskopischer Sicht den Übergang von unterstöchiometrischem zu überstöchiometrischem Betrieb. Im Niederfrequenzbereich zwischen 0,1 und 3 Hz des Bode-Diagramms ist eine Veränderung des Systemverhaltens von kapazitiv auf induktiv nachweisbar. Die große negative Phasenverschiebung weist deutlich auf eine Wasserstoffunterversorgung an der Anode im unterstöchiometrischen Betrieb hin. Die Stofftransportlimitierung verschwindet bei überstöchiometrischer Betriebsweise und geht in eine Limitierung durch den Protonentransport über. Daneben tritt eine positive Phasenverschiebung auf, deren Ursache im Folgenden beleuchtet wird.

Neben dem dominierenden Membranwiderstand tritt ein weiterer Widerstand auf, der sich durch eine positive Phasenverschiebung im unteren Frequenzbereich darstellt. In der Literatur ist auf Grundlage des Volmer-Heyrowsky-Mechanismus die kathodische Wasserstoffproduktion als Ursache der positiven Phasenverschiebung im Niederfrequenzbereich eines Impedanzspektrums angegeben.⁶³ Die Wasserstoffoxidation läuft nachweislich nach dem Volmer-Tafel-Mechanismus ab, wenn Pt/C-Elektroden verwendet werden.⁶⁴ Die positive Phasenverschiebung kann demnach so gedeutet werden, dass ein geringer Teil des Verlustes im Grenz-

⁶³ Diard, J.-P. et al. (1992), S.14.

⁶⁴ Giorgi, L. et al. (2001), S. 333.

strombereich bei überstöchiometrischer Betriebsweise der Wasserstoffproduktion an der Kathode zuzuschreiben ist. Die Wasserstoffproduktion erfolgt nach dem Volmer-Heyrowsky-Mechanismus indem ein Proton unter Aufnahme eines Elektrons zu adsorbiertem, atomarem Wasserstoff reagiert:



Im anschließenden Reaktionsschritt reagiert das adsorbierte Wasserstoffatom mit einem weiteren Proton unter erneuter Aufnahme eines Elektrons zu molekularem Wasserstoffgas:



Das Wasserstoffgas wird im Stickstoffstrom fortgeführt und macht die Platinoberfläche für weitere Wasserstoffmoleküle frei. Der Adsorptionsschritt der Zwischenprodukte nach dem Volmer-Heyrowsky-Mechanismus ist nicht leistungslimitierend, solange die Phasenverschiebung so gering ausfällt.

4.2.4 Bestimmung der kinetischen Parameter der Anodenreaktion

Der Durchtrittswiderstand, der eindeutig nur den Anodenprozessen zugeordnet werden kann, ist für die Ermittlung der Anodenkinetik aus den Impedanzdaten entscheidend. Für die Bestimmung des Anodenbeitrages zur Gesamtimpedanz kann die Ersatzschaltbild-Methode angewendet werden. Durch einen Fit-Algorithmus lassen sich die Impedanzbestandteile quantitativ aufteilen. In Abbildung 36 sind die Einzelbeiträge in Form von Halbkreisen im Nyquist-Diagramm sichtbar. Jeder Durchtrittswiderstand lässt sich als Durchmesser des zugehörigen Halbkreises bestimmen. Durch Anwendung eines Fit-Algorithmus kann der entsprechende Kreisdurchmesser berechnet werden.⁶⁵ Damit werden die Widerstandsdaten für die Kinetikbestimmung aus den Impedanzmessungen zugänglich.

Die theoretische Grundlage zur Analyse der kinetischen Eigenschaften bildet die Butler-Volmer-Gleichung, die die Beziehung zwischen Gesamtstromdichte j_D und der Überspannung η_D darstellt:⁶⁶

$$j_D = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta_D \right] \right\} \quad (46)$$

Für die Annahme von kleinen Überspannungen $\eta_D < 10$ mV vereinfacht sich die obige Gleichung (durch die Reihenentwicklung: $e^x = (1+x)$ mit Abbruch nach dem 2. Glied) zur folgenden Gleichung. Die Erfüllung dieser Bedingung ist in allen Punkten des Experimentes gewährleistet.

$$j_D = j_0 \frac{nF}{RT} \eta_D \quad (47)$$

⁶⁵ Schaar, B. / Huth, A. (2006), Bericht Nr. 356.

⁶⁶ Hamann, C. H. / Vielstich, W. (1998), S. 154 ff.

Analog zum Ohmschen Gesetz kann hier ein linearer Widerstand R_d für kleine Überspannungen hergeleitet werden, der als Durchtrittswiderstand des Ladungsüberganges betrachtet wird.

$$R_d = \frac{\eta_D}{j_D} = \frac{RT}{j_0 n F} \quad (48)$$

Die an der Anode auftretenden Überspannungen sind sehr klein, so dass dieser Ansatz für die Anode anwendbar ist. Aus dem Experiment ist die Gesamtstromdichte j_D und aus dem Impedanzspektrum ist der anodische Durchtrittswiderstand R_d bestimmbar. Die Kalkulation der Durchtrittsüberspannung η_D aus der Gesamtstromdichte j_D und dem Durchtrittswiderstand R_d erfolgt nach dem Ohmschen Gesetz. Der Datensatz aus Wasserstoffkonzentration, Durchtrittsüberspannung an der Anode und Gesamtstromdichte ermöglicht es, die wasserstoffkonzentrationsabhängigen Austauschstromdichten j_0 zu bestimmen. Über den Ansatz einer Referenzaustauschstromdichte lässt sich folgender Konzentrationszusammenhang zur Bestimmung der Reaktionsordnung heranziehen:⁶⁷

$$j_0 = j_{0,ref} \left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2,ref}} \right)^\gamma \quad (49)$$

Aus diesem Zusammenhang lässt sich nun der Konzentrationsexponent der Anodenreaktion über einen Fit-Algorithmus der Wertepaare bestimmen. Zur Klärung, welcher Reaktionsschritt der limitierende ist, stellt der Konzentrationsexponent eine wichtige Größe dar. Zur Diskussion steht der Tafel-Volmer-Mechanismus:⁶⁸



Für den Fall, dass die Gesamtreaktion nach dem Tafel-Volmer-Mechanismus abläuft, ist mit einer Reaktionsordnung von $p=0,5$ zu rechnen, denn als nachgelagerter Reaktionsschritt der dissoziativen Adsorption wird ein halbes Wasserstoffmolekül für die Protonenproduktion benötigt. Der Exponent γ berechnet sich aus der anodischen (p) und kathodischen (q) Reaktionsordnung, sowie dem Symmetriefaktor β nach der folgenden Gleichung:⁶⁹

$$\gamma = q + \beta(p - q) \quad (52)$$

Bei einem Symmetriefaktor von 0,5 und einer Reaktionsordnung von 0,5 ergibt sich ein Wert von 0,25 für γ . Mit dem experimentell ermittelten Konzentrationsexponenten von $\gamma = 0,2$ ist eine Bestätigung des Tafel-Volmer-Mechanismus möglich. Wäre der Heyrowsky-Volmer-Mechanismus für die Wasserstoffoxidation maßgeblich, so würde sich ein Exponent γ von 0,5 berechnen, der von dem experimentell ermittelten Wert zu stark abweicht.

⁶⁷ Newman, J. S. (1973), S. 170.

⁶⁸ Vetter, K. J. (1961), S. 432.

⁶⁹ Newman, K. J. (1973), S. 174 f.

In der Literatur wird der Tafel-Volmer-Mechanismus für die Wasserstoffoxidation an Pt angeführt.⁷⁰ Die Rolle der Protonenpumpe ist hier ganz klar in der Zuordnung der anodischen Durchtrittswiderstandsbeiträge und für den Nachweis der Richtigkeit der angewendeten Methodik zur Bestimmung der Oxidationskinetik festzumachen. Ohne die klare Zuordnung der Anodenprozesse ist eine Analyse der Anodenreaktion undenkbar.

4.3 Impedanzspektroskopische Untersuchung der Temperaturzyklenfestigkeit

Das folgende Kapitel beinhaltet die impedanzspektroskopischen Erkenntnisse über die HT-PEM-Brennstoffzelle auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten Polybenzimidazolmembran. Dabei wird ausgehend von der Herleitung der einzelnen Impedanzbeiträge, die das Gesamtspektrum einer HT-PEM-Brennstoffzelle ergeben, der Aufbau eines repräsentativen Ersatzschaltbildes vorgenommen und vergleichend mit einem Spektrum einer Niedertemperaturbrennstoffzelle (NT-BZ) diskutiert. Es ergibt sich ein angepasstes Ersatzschaltbild, das alle Anforderungen für die Bearbeitung der Temperaturzyklenfestigkeit im Rahmen dieser Arbeit erfüllt. Mit diesem Ersatzschaltbild wurden mehr als 400 Temperaturvariationen ausgewertet, was mehr als 2000 impedanzspektroskopischen Einzelauswertungen entspricht. Damit gibt es ein statistisch gut untermauertes Verständnis von den notwendigen und hinreichenden Bedingungen für den Betrieb einer HT-PEM-Brennstoffzelle mit hoher Leistungsdichte in einem Temperaturfenster von 40 °C bis 160 °C. Dabei kann aus der Vielzahl der Versuche eine Leistungsrangfolge erstellt werden, die statistisch gesicherte Auskunft über Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit geben. Aufbauend auf dieses Verständnis wird die eigentliche Temperaturzyklenfestigkeit beleuchtet. Impedanzspektren im Temperaturzyklus werden hinsichtlich der eintretenden Schädigungsmechanismen untersucht und bekannte Veränderungen aus vorherigen Parameterstudien ausgewertet. Damit ergibt sich ein Verständnis für die Schädigungsmechanismen und geeigneten Gegenmaßnahmen.

4.3.1 Anwendung der Impedanzspektroskopie auf die HT-PEM-Brennstoffzelle

Wie eingangs erwähnt gibt es für die HT-PEM-Brennstoffzelle keine breite Literaturbasis. Die Deutung und Anwendung der Impedanzspektroskopie ergibt sich vorrangig aus den Erfahrungen und Literaturquellen, die sich mit NT-Brennstoffzellen auf Basis von Nafion®-Membranen beschäftigen, wie im Kap. 2.4.4 schon diskutiert. Nachfolgend werden alle im Gesamtspektrum erkennbaren Einzeleinflüsse auf das Gesamtspektrum erläutert.

4.3.1.1 Ionischer und elektrischer Ladungstransport

Eine zentrale Bedeutung hat die Membranleitfähigkeit, da sie direkt proportional die Brennstoffzellenleistung beeinflusst. Die Leitung der Protonen über die Membran ist ein Teilschritt des gesamten Ladungstransportes. Auch die Bewegung der Protonen durch die katalytische Schicht der Elektrode hindurch ergibt einen Beitrag zum Gesamtwiderstand. Weiterhin sind auch die elektrischen Widerstände aller stromführenden Bauteile, wie der Bipolarplatten, der Gasdiffusionsschichten, der Stromabnehmerplatten sowie deren elektrische Kontaktwiderstände in der Messung enthalten. Das Ergebnis der Messung der temperaturabhängigen Widerstände von trockenen und säureimprägnierten Elektroden zeigt Abbildung 44.

⁷⁰ Giorgi, L. et al (2001), S. 333.

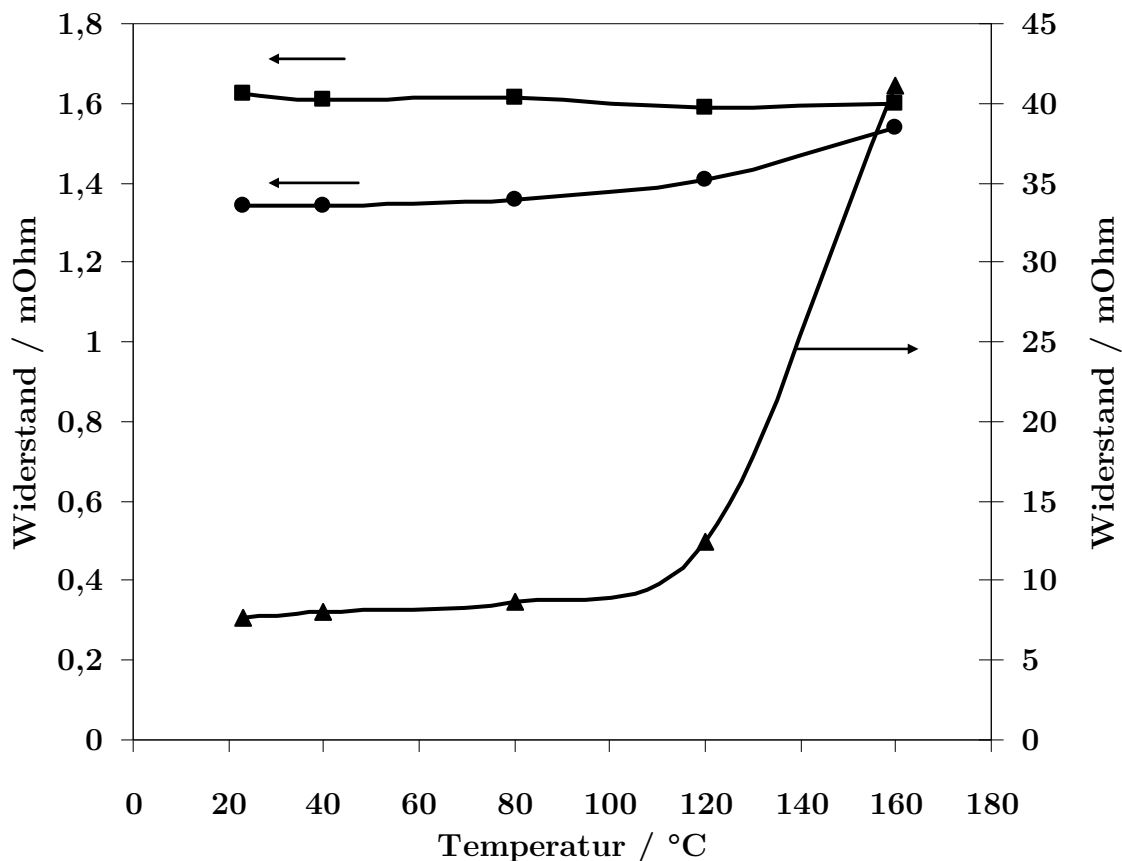


Abbildung 44: Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Widerstände von trockenen Elektroden (■) und säureimprägnierten Elektroden (●). Der Widerstand der imprägnierten Elektroden hat ansteigenden Charakter, weil er sich als Gesamtwiderstand aus der Parallelschaltung des elektrischen Widerstandes (■) und des ionischen Widerstandes (▲) zusammensetzt. Die Imprägnierung der Elektroden erfolgt mit 85 Masse%-iger Phosphorsäure. Der ionische Widerstand ergibt sich durch Berechnung aus den Werten für trockene und imprägnierte Elektroden.

Aus der Darstellung lässt sich der Effekt der gemischten elektrischen und ionischen Leitfähigkeit herleiten. Die trockenen Elektroden zeigen im gemessenen Temperaturbereich keine Veränderung des Widerstandes, da es sich um rein elektrische Widerstände im GDL-Material und um Kontaktwiderstände zwischen GDL und Messkontakten handelt. Die mit 85 %-iger H_3PO_4 imprägnierten Elektroden hingegen zeigen einen ansteigenden Widerstand mit steigender Temperatur. In der Literatur wird ein Ersatzschaltbild diskutiert, dass mit Hilfe einer Parallelschaltung von elektrischen und ionischen Widerständen das Verhalten von Brennstoffzellenelektroden erklärt.⁷¹ Da die Konzentration der Säure mit steigender Temperatur durch Wasserverlust ansteigt, ergibt sich aus der Parallelschaltung der ionischen und elektrischen Leitpfade ein ansteigender Gesamtwiderstand, der durch die Messwerte der imprägnierten Elektroden wiedergegeben wird. Der rein ionische Widerstand lässt sich aus der Parallelschaltung berechnen. Dieser ist um eine Größenordnung höher als der elektrische Widerstand und zeigt den in Abbildung 44 dargestellten Verlauf.

In der betriebsfähigen MEA kommt zum Widerstand der Elektroden der Membranwiderstand hinzu. Im Impedanzspektrum ist immer nur die Summe aus Membran- und Elektrodenwider-

⁷¹ Easton, E. B. / Pickup, P. G. (2005), S. 2470.

stand (ionischer und elektrischer Ladungstransport) sichtbar. Bei der Bestimmung des Membranwiderstandes im Brennstoffzellenbetrieb ist daher stets ein systematischer Fehler enthalten, der bei Verwendung identischer Hardware als konstant angenommen wird. Dieser konstante Fehler hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Messergebnisse, wenn diese in Relation zu einander ausgewertet werden.

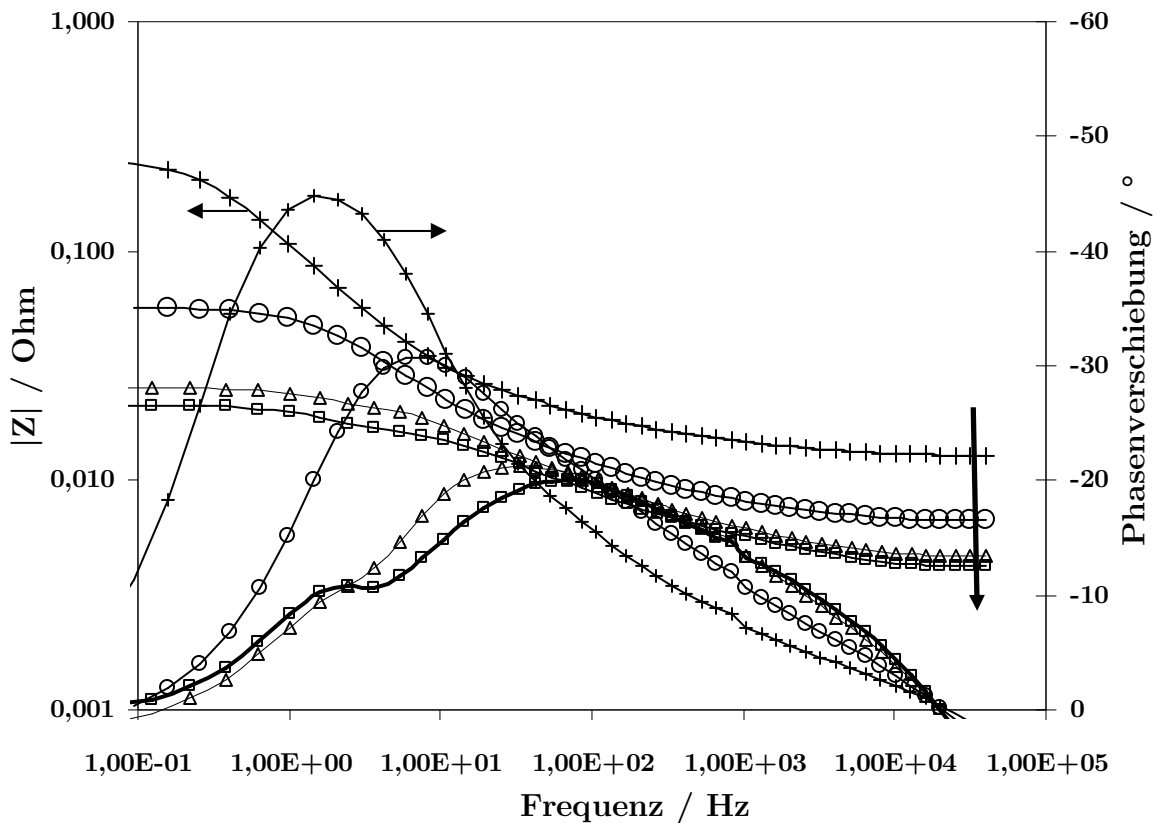


Abbildung 45: Darstellung der temperaturabhängigen Veränderungen im Bode-Diagramm einer Brennstoffzelle auf Basis phosphorsäureimprägnierter PBI-Membranen in den Temperaturabstufungen 160 °C ($\square$), 120 °C (Δ), 80 °C ($\circ$) und 40 °C ($+$). Verringerung des Betrages der Impedanz im Hochfrequenzbereich des Impedanzspektrums mit steigender Temperatur in Pfeilrichtung.

Alle Messungen an Brennstoffzellen haben gezeigt, dass im Bereich hoher Frequenzen zwischen 1 und 40 kHz ein Verhalten im Impedanzspektrum sichtbar wird, das eine Phasenverschiebung von Null oder nahe Null aufweist. Damit ergibt sich die Eigenschaft eines ohmschen Elementes im Wechselstromkreis, denn ohmsche Elemente zeichnen sich durch eine Phasenverschiebung von Null aus. Dies entspricht dem Verhalten eines reinen Widerstandes gegen den Ladungstransport.

Neben diesem Argument spricht für die Lokalisierung des Membranwiderstandes im Hochfrequenzbereich des Impedanzspektrums die geringe Masse der Ladungsträger. Das elektrische Feld zur Leitung von Ladungsträgern breitet sich mit Lichtgeschwindigkeit aus. Protonen ($m_{H^+} = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$)⁷² und Elektronen ($m_{e^-} = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$)⁷³ sind Elementarteilchen

⁷² Brdička, R. (1967), S. 77.

⁷³ Brdička, R. (1967), S. 17.

mit geringster Masse und können daher den Schwingungen im Hochfrequenzbereich problemlos folgen. Weiterhin spricht für den Membranwiderstand im Hochfrequenzbereich, dass bei Erhöhung der Membrandicke der Impedanzbetrag in genau diesem Frequenzbereich deutlich steigt.⁷⁴ Die Temperaturabhängigkeit dieses Hochfrequenzwiderstandes ist ebenfalls ein Hinweis auf den Membranwiderstand, denn mit steigender Temperatur sind eine Verbesserung der Leitfähigkeit und damit ein sinkender Widerstand zu erwarten. Das Bode-Diagramm in Abbildung 45 verdeutlicht den sinkenden Betrag der Impedanz mit steigender Temperatur in Pfeilrichtung (dicker Pfeil).

Der hier beschriebene Widerstand wird im Folgenden als Membranwiderstand R_{mem} bezeichnet. Zur Auswertung wird er im Bode-Diagramm im Frequenzbereich zwischen 10 kHz und 40 kHz an der Stelle abgelesen, wo die Phasenverschiebung Null oder ein Minimum nahe Null erreicht. Dabei ist darauf zu achten, dass der Betrag der Impedanz ein Plateau beschreibt. Zeigt sich ein starker Anstieg des Impedanzbetrages in diesem Bereich, liegt kein Ohmsches Verhalten, sondern die Überlagerung kapazitiver und induktiver Eigenschaften in der Zelle vor.

4.3.1.2 Anodenprozesse

Bei Impedanzmessungen an der NT-Brennstoffzelle ergeben sich Schwierigkeiten, die Anodenprozesse in der Vollzellenmessung zu lokalisieren, da die Zeitkonstanten der Wasserstoff- und Sauerstoffreaktion sehr dicht beieinander liegen. In der Literatur wird deshalb auf den symmetrischen Betrieb mit Wasserstoff zurückgegriffen.^{75,76} Die Entschlüsselung des Anodenbeitrages im Impedanzspektrum der HT-PEM-BZ kann direkt im Zellbetrieb erfolgen. Die Auswirkung der Wasserstoffoxidation an der Anode zeigt sich in Impedanzspektren bei galvanostatischer Betriebsweise in Verbindung mit der Variation der Zusammensetzung des Anodengases. Die Prozesse an der Kathode müssen dabei mit einem Überschuss an Reaktionsgasen stabilisiert werden, damit sich ihr absolutes Potential nicht verschiebt und dadurch weitere Veränderungen im Impedanzspektrum sichtbar werden. Die Anodenprozesse zeigen sich deutlich im Bode-Diagramm, wie in Abbildung 46 sichtbar wird. Durch die Variation der Wasserstoffkonzentration im Anodengas wird eine Veränderung der Phasenverschiebung in einem Frequenzfenster zwischen 1 kHz und 10 kHz sichtbar und macht damit die Wasserstoffreaktion lokalisierbar. Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt sinkt das Maximum stetig ab, denn die Doppelschicht an der Anode verringert sich. Damit ist neben dem Membranwiderstand auch der Anodenbeitrag zum Impedanzspektrum lokalisiert.

⁷⁴ Andreaus, B. H. (2002), S. 75.

⁷⁵ Andreaus, B. H. (2002), S. 30 f.

⁷⁶ Ciureanu, M. et al. (2003), S. 197.

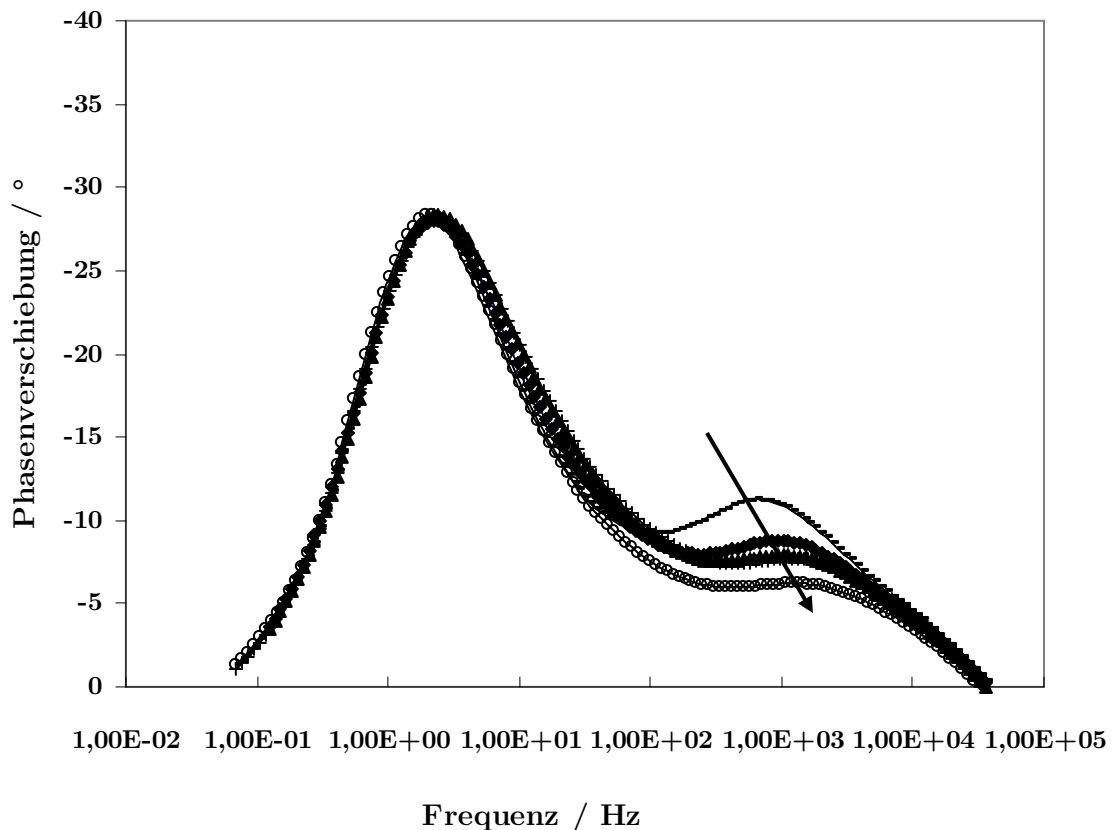


Abbildung 46: Systematischer Einfluss der Variation des Wasserstoffpartialdruckes im Bode-Diagramm (nur Phasenverlauf) bei galvanostatischer Betriebsweise mit 1 A und einer Variation der Wasserstoffkonzentration auf den Stufen 10 Vol% (—), 30 Vol% (◊), 50 Vol% (▲), 70 Vol% (+) und 100 Vol% (o). Mit steigender Wasserstoffkonzentration sinkt das Maximum der Phasenverschiebung im Frequenzbereich des Spektrums zwischen 1 kHz und 10 kHz in Pfeilrichtung.

4.3.1.3 Kathodenprozesse

Die Kathodenreaktion schließt sich im Spektrum mit fallender Frequenz der Anodenreaktion an. Die Lokalisierung der Kathodenreaktion gestaltet sich einfacher, da diese stets den größten Beitrag zur Impedanz liefert. In Abbildung 47 ist deutlich zu erkennen, dass die Variation der Kathodengaszusammensetzung eine Reaktion im mittleren Frequenzbereich auslöst. Mit steigender Sauerstoffkonzentration sinkt die Phasenverschiebung, bleibt aber stets das globale Maximum im Spektrum. Die Angabe eines festen Frequenzbereiches der Kathodenreaktion nur auf Basis dieser Versuchsreihe ist nicht möglich, da die Kathodenprozesse sehr stark potentialabhängig sind. Der galvanostatische Betrieb bei 1 A hat ein höheres Potential zur Folge als im Betrieb der Brennstoffzelle bei 0,6 V zu erwarten ist. Damit steigt auch der Kathodenwiderstand und verschiebt seine Zeitkonstante in den Bereich niedriger Frequenzen. Das Frequenzfenster der untersuchten Sauerstoffvariation liegt zwischen 3 bis 10 Hz. Weitere Impedanzmessungen, wie unter anderem in Abbildung 51 dargestellt, zeigen die Sauerstoffprozesse in einem Frequenzbereich bis zu 100 Hz. Damit können die Kathodenprozesse in Abhängigkeit vom absoluten Potential in einem Frequenzbereich zwischen 3 und 200 Hz lokalisiert werden. Dieses breite Frequenzfenster macht deutlich, dass die Kathodereaktion aus einer Vielzahl von Teilprozessen besteht, die ihre Zeitkonstanten von 3 bis 100 Hz verteilen.

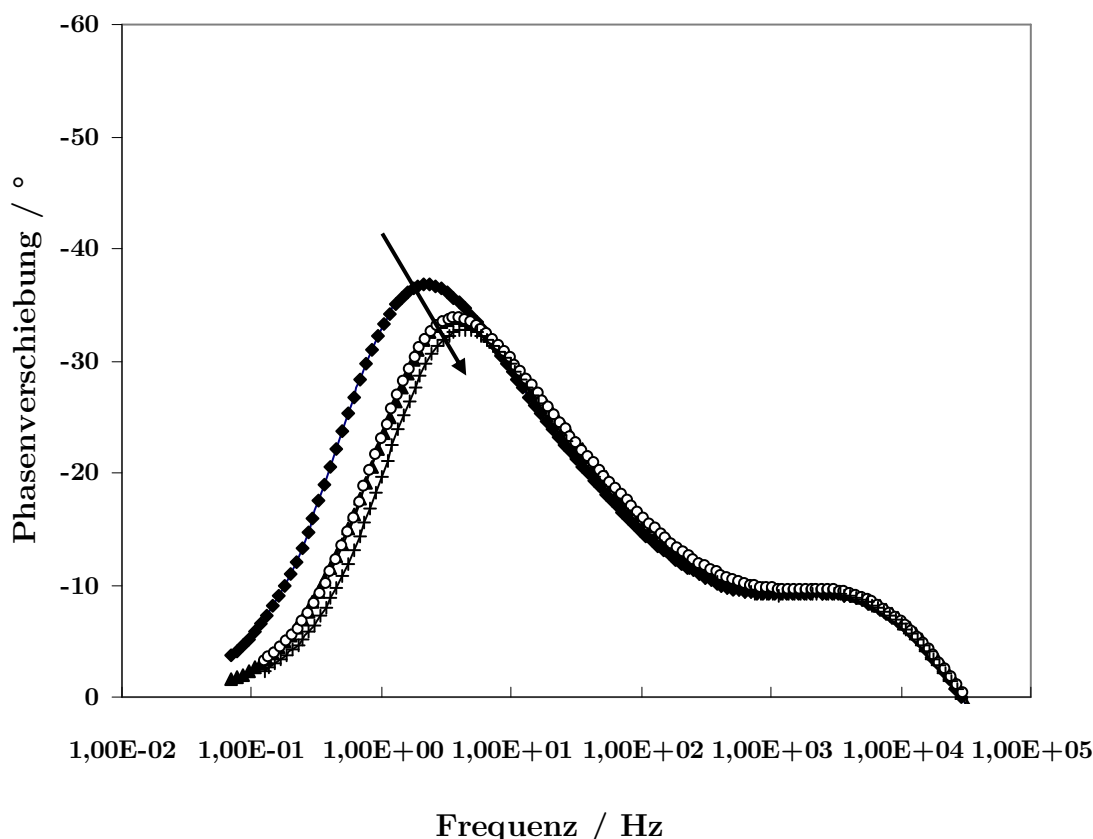


Abbildung 47: Systematischer Einfluss der Variation der Sauerstoffpartialdruckes im Bode-Diagramm (nur Phasenverlauf) bei galvanostatischer Betriebsweise mit 1 A und einer Variation der Sauerstoffkonzentration in den Stufen 5 Vol% ($\blacklozenge$), 25 Vol% ($\blacktriangle$), 33 Vol% ($\circ$) und 100 Vol% ($+$). Mit steigender Konzentration sinkt das Maximum der Phasenverschiebung in Pfeilrichtung im Frequenzbereich des Spektrums zwischen 3 und 10 Hz.

Im Maximum der Phasenverschiebung der Kathode sind mehrere gekoppelte Prozesse vereint. Da ihre Zeitkonstanten sehr dicht beieinander liegen, sind sie nicht explizit von einander zu trennen. Die Kathodereaktion setzt sich unter anderem aus Reduktions-, Adsorptions- und Desorptionsteilschritten zusammen, deren Ursprung im Grundlagenteil 2.3 diskutiert wurde. Wie der Sauerstofftransport zur Kathode und dessen Limitierung im Impedanzspektrum sichtbar wird, zeigt der nächste Abschnitt.

4.3.1.4 *Massetransportprozesse*

Für die Untersuchung von Gastransportlimitierungen erfolgt die Veränderung auf der Kathodenseite, da die Sauerstoffversorgung die limitierende Größe ist. Variiert wird bei dieser Versuchsreihe der Volumenstrom im Kathodengaskanal. Es zeigt sich deutlich eine Reaktion im Niederfrequenzbereich des Impedanzspektrums. Mit steigendem Volumenstrom bei konstantem Strom zeigt sich eine deutliche Absenkung des Maximums der Phasenverschiebung, was auf eine Verringerung der Diffusionsdoppelschicht hinweist.

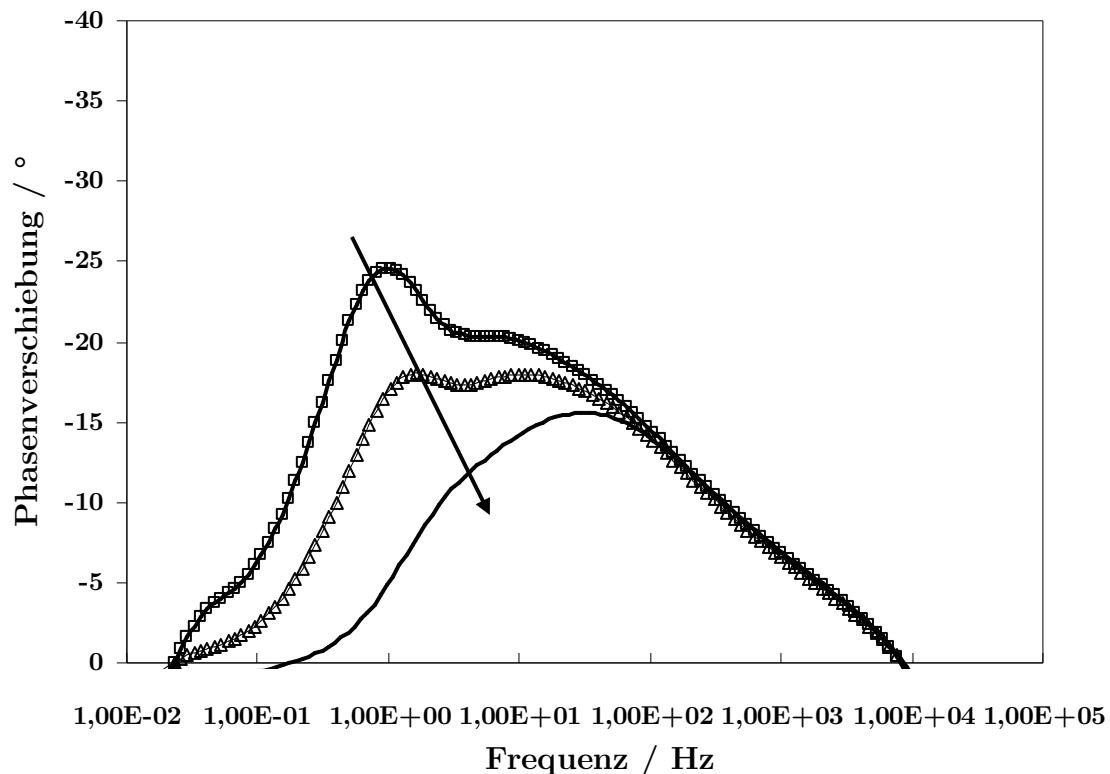


Abbildung 48: Systematischer Einfluss des kathodenseitigen Volumenstromes im Bode-Diagramm (nur Phasenverlauf) bei potentiostatischer Betriebsweise mit 0,6 V und einer Variation des Volumenstromes in den Stufen 0,33 NI/min ($\square$), 0,4 NI/min ($\triangle$) und 0,8 NI/min ($—$). In Pfeilrichtung bewirkt diese Änderung der Stöchiometrie von $\lambda = 2$ über $\lambda = 2,4$ auf $\lambda = 4,8$ einen Rückgang der Maxima des Phasenverlaufes im Niederfrequenzbereich zwischen 10 mHz und 3 Hz.

Abbildung 48 zeigt damit die Absenkung des Stofftransportwiderstandes durch eine steigende Stöchiometriezahl λ . in Pfeilrichtung. Im Frequenzbereich zwischen 10 mHz und 3 Hz sind diese Prozesse lokalisiert. Die Festlegung der Diffusionsprozesse im Niederfrequenzbereich ist mit Darlegung in der Literatur konform.⁷⁷ Mit der Identifizierung der Massetransportprozesse ist die Entschlüsselung der Prozesseinflüsse auf das Impedanzspektrum einer HT-PEM-Brennstoffzelle abgeschlossen.

4.3.1.5 Aufbau eines Ersatzschaltbildes

Die drei von Wagner in Abbildung 9 beschriebenen Prozesse können auch im Impedanzspektrum der HT-PEM-Brennstoffzelle nachgewiesen werden. Die Zusammenfassung der obigen Ergebnisse erlaubt die Erstellung eines Ersatzschaltbildes für die HT-PEM-Brennstoffzelle, wie in Abbildung 49 dargestellt. Dieses Ersatzschaltbild beruht auf experimentell nachgewiesenen Prozessen im Impedanzspektrum, die eindeutig entsprechenden physikalisch-chemischen Prozessen zugeordnet werden können.

⁷⁷ Springer, T. E. (1996), S. 598.

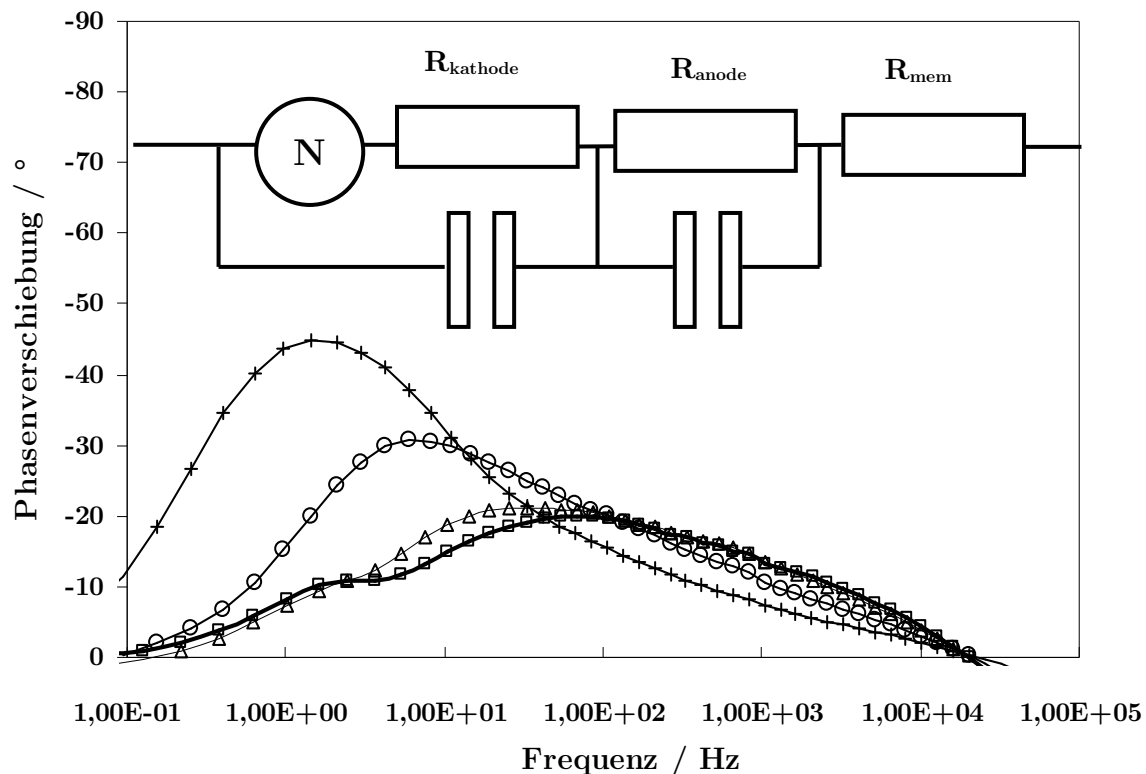


Abbildung 49: Aufbau eines Ersatzschaltbildes für eine HT-PEM-BZ auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran mit den Elementen $R_{kathode}$, R_{anode} , R_{mem} , parallel geschalteten Kondensatoren sowie der Nernst-Impedanz N . Die Anordnung der Prozesse entspricht deren frequenzabhängigem Auftreten im Frequenzbereich des Impedanzspektrums. Der temperaturabhängige Verlauf der Phasenverschiebung in den Temperaturstufen 160 °C (□), 120 °C (Δ), 80 °C (o) und 40 °C (+) entspricht dem aus Abbildung 45.

Die Widerstände R_{anode} und $R_{kathode}$ repräsentieren die Durchtrittswiderstände an den jeweiligen Elektroden. Die Parallelschaltung der Durchtrittswiderstände mit Kondensatoren kennzeichnet die Ladungstrennungsprozesse an der Anode und der Kathode. R_{mem} steht für den Membranwiderstand der phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran. Die Nernst-Impedanz, in Abbildung 49 mit N bezeichnet, bildet die auftretenden Diffusionshemmungen des Gastransportes an der Kathode ab. Dadurch sind Diffusionskennwerte der Kathode aus den Impedanzdaten zugänglich, denn aus der Definitionsgleichung der Nernst-Impedanz (vgl. Abschnitt 2.4.2) lassen sich beispielsweise Diffusionskoeffizienten berechnen. Die Anordnung des Ersatzschaltbildes über der Kurvenschar eines Impedanzspektrums im Bode-Diagramm entspricht der Zuordnung der einzelnen Prozesse im Frequenzbereich. Der Membranwiderstand ist im Bereich 10 – 40 kHz bestimmbar. Die Doppelschicht infolge der Reaktionen an der Anode macht sich im Frequenzbereich bei 1 – 10 kHz bemerkbar. Die Kathodenprozesse lassen sich zwischen den Frequenzen 3 – 200 Hz lokalisieren. Alle Reaktionen im Impedanzspektrum, die bei Frequenzen kleiner 3 Hz ersichtlich werden, sind den Diffusionsvorgängen zuzuordnen. In Abbildung 49 ist der Verlauf der Phasenverschiebung einer Temperaturvariation bis 40 °C dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass sich das Maximum der Phasenverschiebung bei der Abkühlung von 160 °C (□) auf 40 °C (+) in den Bereich der Limitierung durch

Diffusionsprozesse verschiebt und somit ein begrenzter Stofftransport in diesem Temperaturbereich nachweisbar ist.

4.3.1.6 *Elektrochemische Kontaktierung und Flutung*

Die Variation des Säuregehaltes in der MEA zeigt die Ausprägung eines Maximums der Leistungsdichte von $0,67 \text{ W/cm}^2$, wenn eine optimale Menge an 85 Masse%-iger Phosphorsäure zur Imprägnierung der Elektroden eingebracht wird. Durch sukzessive Variation der Säuremenge kann ein Optimum gefunden werden, wie in Abbildung 50 gezeigt wird. Diese Säuremenge ist membranabhängig. Die Verwendung trockener Elektroden zur Herstellung der MEA führt zu einem Abfall der Leistungsdichte unter 15 % des erreichbaren Maximalwertes. Das andere Extrem zeigt sich, wenn ein Überschuss an Säure in die Elektroden eingebracht wird. Dadurch entsteht eine Flutungssituation der Elektrodenoberfläche, infolge dessen die Leistungsdichte der resultierenden MEA unter 30 % des erreichbaren Maximums absinkt. Die Elektrolytmenge an der Grenzfläche zwischen Membran und Elektroden ist daher ein entscheidender Parameter für die Erzielung hoher Leistungsdichten. Aus der Aufklärung der Ursachen des Leistungsrückganges können somit wichtige Erkenntnisse zur Herstellung leistungsfähiger MEAs gewonnen werden.

Die Ursachen für den Leistungsrückgang sind in Verbindung mit den bereits erläuterten Erkenntnissen im Impedanzspektrum zu finden. Dazu werden die drei Fälle, „trockene MEA“, „geflutete MEA“ und MEA mit optimaler Säuremenge („optimale MEA“) diskutiert. In Abbildung 51 sind die drei Fälle durch jeweils ein Impedanzspektrum repräsentiert. Eine trockene MEA (♦) zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Phasenverschiebung im hochfrequenten Bereich. Es kommt zur Ausbildung eines Maximums zwischen 1 kHz und 40 kHz des Impedanzspektrums. Aus der Herleitung des Ersatzschaltbildes im Abschnitt 4.3.1.5 wird klar, dass dieser Teil des Impedanzspektrums die Protonenleitung und die Prozesse an der Anode betrifft. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine schlechte elektrochemische Kontaktierung zwischen Membran und Elektroden besteht. Dies führt zur Ausbildung einer Doppelschicht infolge eines mangelhaften Protonentransportes in der Reaktionsschicht. Ein guter Protonentransport ist aber die Voraussetzung für eine hohe Reaktionsrate an den Elektroden, wie in Abschnitt 2.3 diskutiert. Die trockene MEA zeigt demnach eine geringe Leistung, weil die elektrochemische Kontaktierung der aktiven Zentren nur unzureichend erfolgt. Die Ausprägung eines Maximums im Hochfrequenzbereich zwischen 1 und 40 kHz ist aus diesem Grund ein Merkmal für die Güte der elektrolytischen Kontaktierung der Elektroden mit der Membran.

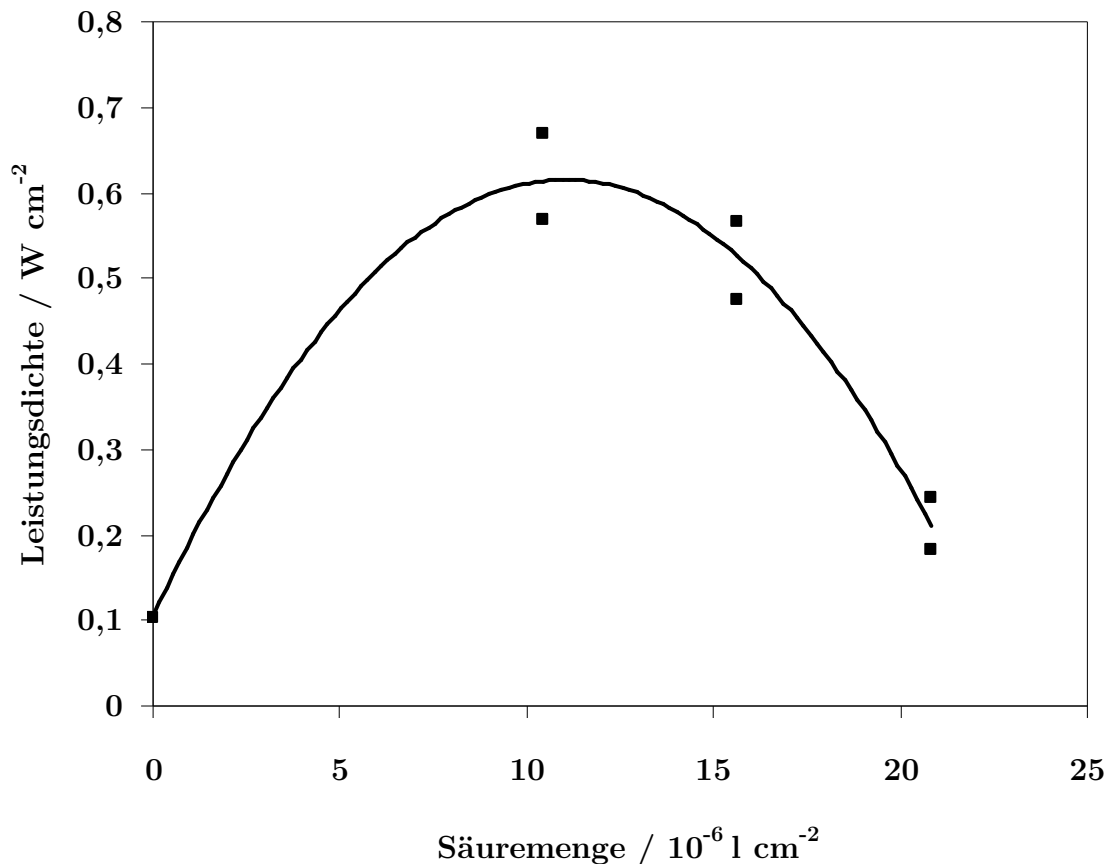


Abbildung 50: Maximum der Leistungsdichte einer phosphorsäureimprägnierten MEA bei einer Betriebstemperatur von 160°C. Das Optimum liegt bei einer Zugabe von 10 μl H_3PO_4 auf die Elektrodenoberfläche, wie die parabelförmige Regressionskurve (—) zeigt.

Die Ursache des Leistungseinbruchs bei hoher Elektrolytmenge in der MEA ist ebenfalls durch das Impedanzspektrum in Abbildung 51 ermittelbar. Bei übermäßigem Gehalt an Säure in der MEA ($\blacktriangle$) zeigt sich das Maximum der Phasenverschiebung im niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums zwischen 1 und 3 Hz. Das Spektrum zeigt das gleiche Verhalten wie eine HT-PEM-Brennstoffzelle, die auf 40 °C abgekühlt wird (vgl. Abbildung 45). Zusammen mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.3.1.4 ergibt sich eine Hemmung in der Gasversorgung in den Elektroden als Ursache des Leistungseinbruchs. Die eingebrachte Säuremenge dringt tief in die katalytische Schicht ein und überzieht die Katalysatorpartikel mit einem Säurefilm. Dadurch wird der Gastransport zu den reaktiven Zentren stark eingeschränkt und führt zu den detektierbaren Diffusionshemmungen. Die „optimale MEA“ ($\blacksquare$) zeigt in Abbildung 51 den Verlauf einer Brennstoffzelle mit hoher Leistungsdichte. Im Niederfrequenzbereich zwischen 1 und 3 Hz und im Hochfrequenzbereich zwischen 1 und 40 kHz sind nur geringe Phasenverschiebungen ersichtlich. Daher ist die elektrolytische Kontaktierung optimal ausgeprägt und auch die Gasversorgung der Elektroden wirkt nicht limitierend auf die Leistungsdichte. Das globale Maximum im Phasenverlauf zeigt die Prozesse an der Kathode bei 100 Hz.

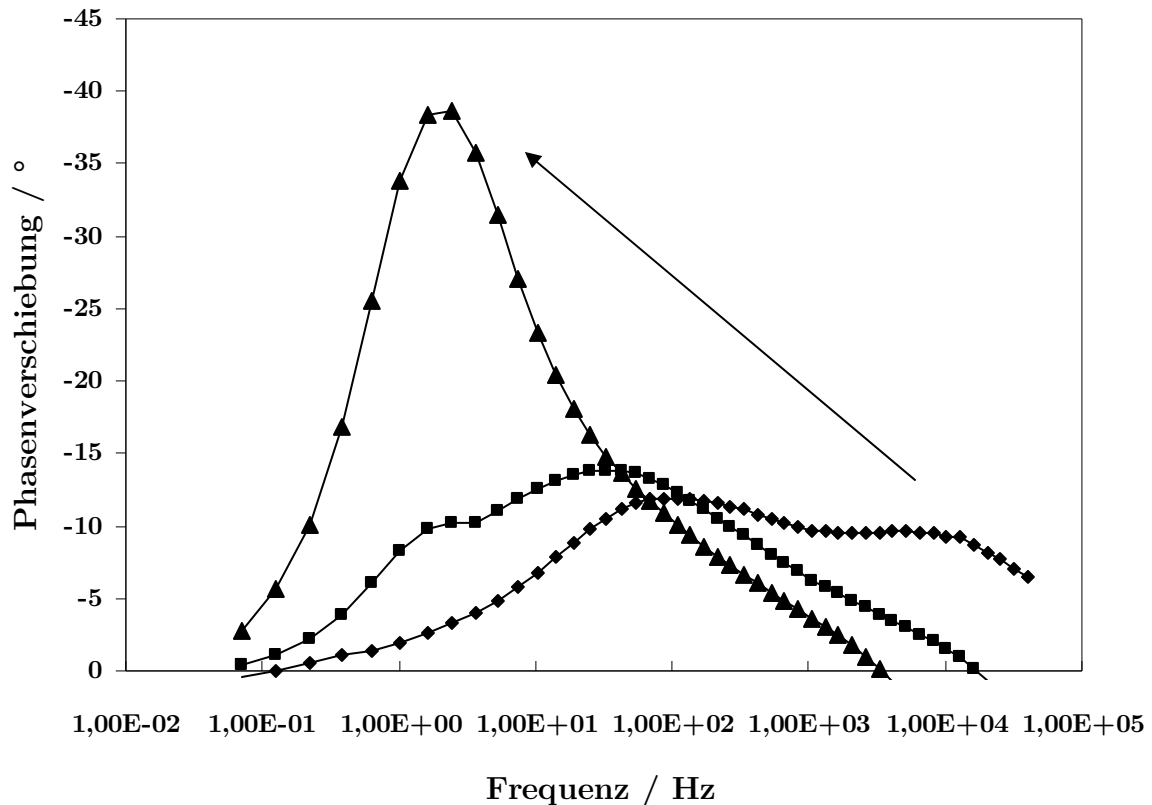


Abbildung 51: Darstellung des Verlaufes der Phasenverschiebung von drei HT-PEM-Brennstoffzellen mit phosphorsäureimprägnierter Membran. Die Variation der Menge an 85 Masse-%iger Phosphorsäure in den Stufen trocken (◊), 10 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ (■) und 20 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ (▲) führt zur Verschiebung des Maximums der Phasenverschiebung in den Niederfrequenzbereich mit steigender Säuremenge. Ein Säuregehalt von 20 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ (▲) bewirkt ein Maximum der Phasenverschiebung zwischen 1 und 3 Hz. Trockene Elektroden zeigen Auswirkungen auf das Spektrum zwischen 1 und 40 kHz.

Die drei diskutierten Fälle sind exemplarisch für die große Schwankungsbreite der Brennstoffzellenleistung in Abhängigkeit von einer marginalen Änderung der Elektrolytmenge in der Grenzschicht zwischen Membran und Elektrode. Damit wird die elektrolytische Kontaktierung von Membran und Elektrode als leistungsbestimmender Faktor klar herausgestellt. Die weitere Erkenntnis dieses Abschnittes ist, dass durch die Form der Impedanzspektren eine Aussage über die Art der Limitierung möglich ist. Die „optimale MEA“ (■) zeigt das globale Maximum im Phasenverlauf bei 100 Hz mit einem Wert zwischen -10° und -15° und ein lokales Maximum bei 1 – 3 Hz mit weniger als -10° Phasenverschiebung. Der Hochfrequenzbereich zeigt eine flache Flanke ohne Maximum. Die „geflutete MEA“ (▲) zeigt ein Maximum im Frequenzbereich zwischen 1 und 3 Hz mit einem Wert der Phasenverschiebung von annähernd -40° . Weitere Maxima sind nicht sichtbar. Die „trockene MEA“ (◊) weist zwei Maxima im Phasenverlauf auf. Das erste Maximum prägt sich zwischen 1 kHz und 40 kHz aus und das zweite zwischen 100 Hz und 500 Hz. Beide Phasenverschiebungen haben Werte zwischen -5° und -15° . Mit der Kenntnis dieser drei charakteristischen Grundmuster kann die Ursache für Leistungsminderungen im Brennstoffzellenbetrieb anhand von Impedanzspektren diagnostiziert werden.

4.3.2 Parameter hoher Brennstoffzellenleistung

4.3.2.1 Rangfolge der Brennstoffzellenleistung

Die Auswertung der Leistungsdichte in Abhängigkeit von den zugrunde liegenden Veränderungen an der MEA ergibt die Erfolgsfaktoren zur Erzielung hoher Leistungen bei 40 °C und 160 °C. Neben der Leistungsdichte ist die Temperaturzyklenfestigkeit die zweite gleichberechtigte Zielgröße der Untersuchung.

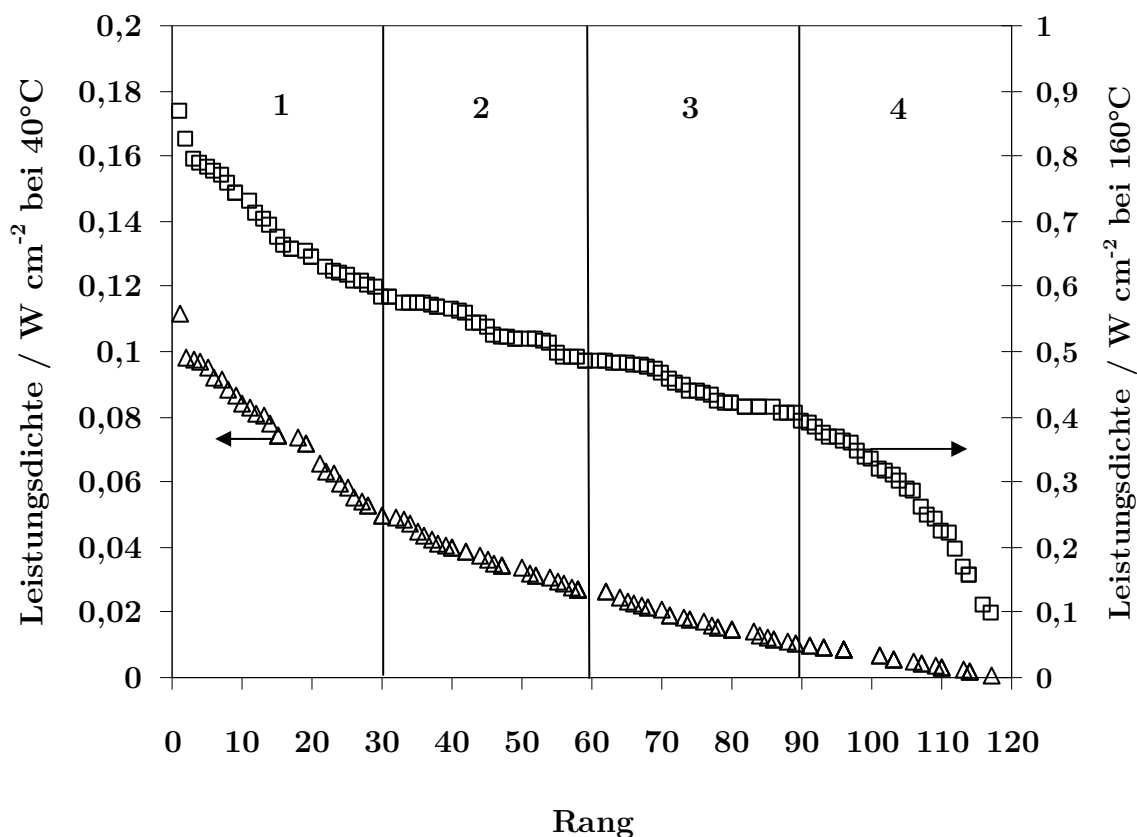


Abbildung 52: Darstellung der Leistungsdichte aller im Rahmen der Elektrodenanpassung getesteten Brennstoffzellen bei 40 °C (Δ) und bei 160 °C ($\square$) in geordneter Rangfolge. Die Kategorisierung 1 bis 4 ermöglicht eine Bewertung der Elektrodenanpassung im Bezug auf die Leistungsdichte.

Der erste Schritt der Auswertung beinhaltet die Aufstellung einer Rangfolge der Leistungsdichte bei 40 °C und 160 °C. Die Erfolgsfaktoren für eine hohe Leistung bei der entsprechenden Temperatur ergeben sich über eine anschließende Kategorisierung der Rangfolge in vier Leistungsklassen. Die Kategorien umfassen jeweils 30 Plätze der Rangfolge. Damit beinhaltet die Kategorie eins bei 40 °C beispielsweise die 30 leistungsstärksten Brennstoffzellen bei einer Betriebstemperatur von 40 °C. Da die Leistungsdichte der HT-PEM-Brennstoffzelle einer starken Versuchsstreuung unterliegt, wie Abbildung 54 zeigt, müssen die Aussagen zum systematischen Einfluss der Elektrodenmodifikation aus einem statistischen Blickwinkel erfolgen. Dazu wird die Häufigkeit, mit der eine Elektrodenmodifikation in einer Leistungskategorie auftritt, als Bewertungsmaßstab herangezogen. Je größer dieser Anteil an der Gesamt-

zahl aller in dieser Leistungskategorie vertretenen Modifikationen ist, desto wahrscheinlicher ist der Einfluss dieser Elektrodenanpassung auf die erzielte Leistung.

In Abbildung 52 ist die Rangfolge der Leistungsdichten bei 40 °C und 160 °C dargestellt. Jeder der 117 Datenpunkte in dieser Darstellung entspricht einer modifizierten MEA, die eine komplette Temperaturvariation zwischen 40 °C und 160 °C mit impedanzspektroskopischer Untersuchung durchlaufen hat. Brennstoffzellen mit Leistungsmerkmalen der Kategorie 1 bei 40 °C wurden anschließend einem mehrwöchigen Temperaturzyklentest unterzogen, um die Zyklenfestigkeit auf dem hohen Leistungsniveau zu prüfen, denn neben der Maximierung der Leistungsdichte ist die Zyklenfestigkeit die zweite Zielgröße. Zur weiteren Diskussion werden nur die Modifikationen für 40 °C und 160 °C herangezogen, die in der ersten Kategorie vertreten sind. Es haben sich folgende Einflussfaktoren durch eine hohe Leistung ausgezeichnet. Die erste Kategorie bei 160 °C wird durch einen Vertreter der Elektrolyte aus der Gruppe der Phosphonsäuren dominiert. Diese Säure zeigt einen Anteil von mehr als einem Drittel in der ersten Kategorie und ist demnach ein Erfolgsfaktor für eine hohe Leistungsdichte bei dieser Temperatur.

Im Fokus dieser Arbeit steht aber die Steigerung der Leistungsdichte unterhalb der Betriebstemperatur von 160 °C. Daher sind die Ergebnisse der Kategorie eins bei 40 °C für das weitere Vorgehen entscheidend. Die größten Anteile an der ersten Leistungskategorie bei 40 °C teilen sich drei Erfolgsfaktoren. Der erste positive Einfluss auf die Leistung bei 40 °C ist durch den Einsatz von PTFE in der Elektrode erzielbar. Im Durchschnitt vervierfacht sich die Leistungsdichte der HT-PEM-BZ durch den Einsatz dieses Materials im Vergleich zur unbehandelten VW-MEA. Der zweite Erfolgsfaktor ist ein Stoff der Tabelle 2 aus der Klasse der Sulfonsäuren. Durch die Zugabe dieser Säure verdoppelt sich die durchschnittliche Leistungsdichte im Vergleich zur unbehandelten VW-MEA. Der dritte identifizierte Erfolgsfaktor zur Erhöhung der Leistungsdichte bei 40 °C ist eine Variante der Phosphonsäure aus Tabelle 2. Auch dieser Elektrolytzusatz verdoppelt die Leistungsdichte im Verhältnis zur unbehandelten MEA. Dieses Derivat der Phosphonsäure ist aber nicht identisch zum Elektrolyt, der bei 160 °C zur Leistungserhöhung beiträgt. Dies zeigt deutlich, dass die Optimierung bei 160 °C und 40 °C konkurrierende Auswirkungen haben. Wie die Ursachen des Leistungsverlustes bei 40 °C und 160 °C weiter eingegrenzt werden können, zeigen die folgenden Abschnitte.

4.3.2.2 Vereinfachtes Ersatzschaltbild

Im Rahmen der Parametervariation zur Darstellung einer temperaturzyklenfesten MEA wurden mehr als 2000 Einzelimpedanzmessungen durchgeführt und ausgewertet. Zur Klärung der Frage, worin der Leistungsrückgang im Temperaturzyklus begründet ist, muss zunächst zwischen Membran- und Restwiderstand differenziert werden, um die Verlustquelle genauer einzugrenzen. Die Erstellung eines vereinfachten Ersatzschaltbildes, das nur zwischen Membran und Elektroden unterscheidet ist für die Auswertung sehr nützlich, denn der Zugang zu den Widerstandswerten ist direkt aus dem Impedanzspektrum möglich. Die Daten werden durch Ablesen des Membranwiderstandes R_{mem} und der Gesamtpolarisation R_{ges} aus dem Bode- bzw. dem Nyquist-Diagramm, wie im Abschnitt 2.4.3 erläutert, ermittelt. Der Membranwiderstand R_{mem} ist direkt durch Ablesen zugänglich. Der Restwiderstand ermittelt sich als Differenz aus der Gesamtpolarisation und dem Membranwiderstand:

$$R_{rest} = R_{ges} - R_{mem} \quad (53)$$

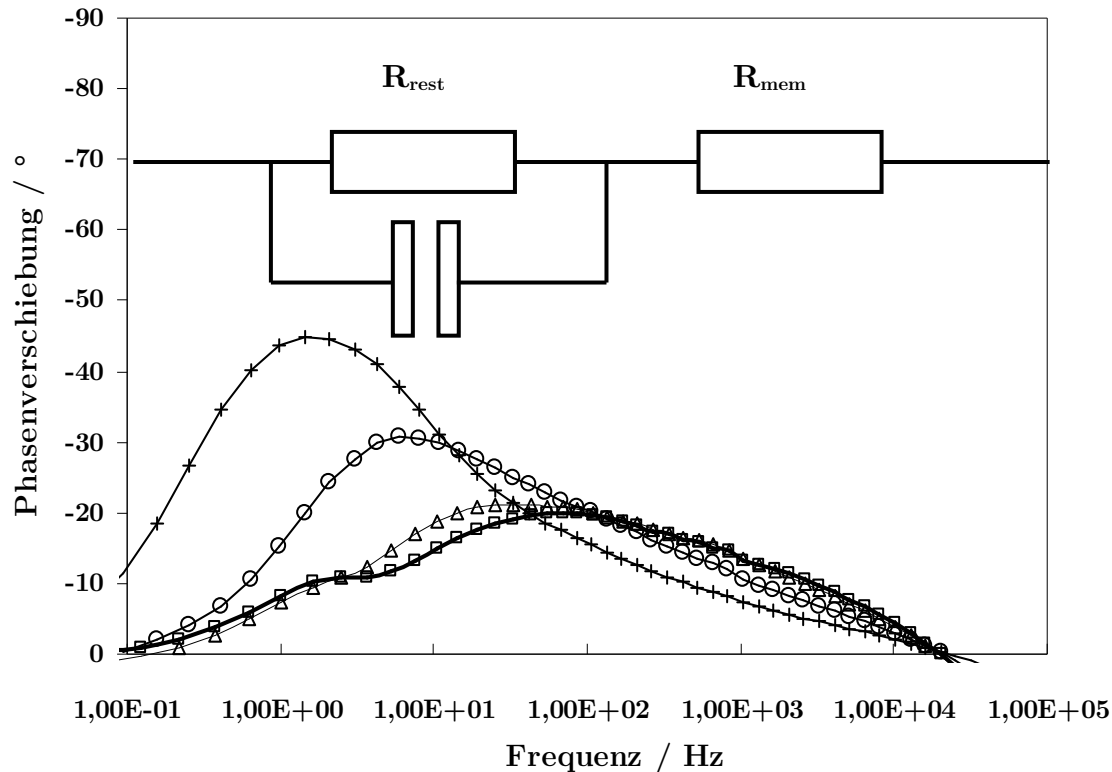


Abbildung 53: Aufbau eines vereinfachten Ersatzschaltbildes für eine HT-PEM-BZ auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran mit den Elementen R_{rest} und parallel geschaltetem Kondensator sowie R_{mem} . Die Anordnung der Prozesse entspricht deren frequenzabhängigem Auftreten im Impedanzspektrum. Der temperaturabhängige Verlauf der Phasenverschiebung in den Temperaturstufen 160 °C (□), 120 °C (Δ), 80 °C (o) und 40 °C (+) entspricht dem aus Abbildung 45.

Das Ersatzschaltbild aus Abbildung 49 vereinfacht sich zur Verschaltung eines Elektrodenprozesses mit dem Membranwiderstand, wie es in Abbildung 53 dargestellt ist. Der Durchtrittswiderstand R_{rest} der dargestellten Parallelschaltung steht stellvertretend für alle Prozesse, die sich an den beiden Elektroden abspielen. Dazu zählen die Leistungsverluste an der Kathode und an der Anode infolge der elektrochemischen Reaktion und der damit verbundenen Ladungstrennung sowie die Hemmung an den Elektroden infolge eines limitierenden Gastransportes zu den reaktiven Zentren der jeweiligen katalytischen Schicht. Der Membranwiderstand R_{mem} im Ersatzschaltbild vereint alle Einflüsse, die sich aus der Veränderung der Protonen- und Elektronenleitfähigkeit ergeben. Die Anordnung der Elemente in Abbildung 53 entspricht deren frequenzabhängigem Auftreten. Der Membranwiderstand ist zwischen 10 und 40 kHz zu finden und die Elektrodenprozesse sind im gesamten Frequenzbereich unterhalb von 10 kHz lokalisiert. Die Anwendung dieses Ersatzschaltbildes erlaubt die Unterscheidung der Elektrodenprozesse von den Membranprozessen. Somit kann bei der Auswertung zwischen membran- und elektrodenbedingten Ursachen für den Leistungsverlust unterschieden werden. Die Auswertung der Impedanzdaten hat die folgenden Erkenntnisse hervorgebracht.

4.3.2.3 Parameter maximaler Leistungsdichte bei 160 °C

Die Benutzung des vereinfachten Ersatzschaltbildes zur Auswertung der Impedanzmessungen gibt den Einfluss des Membranwiderstandes und des Restwiderstandes auf die Leistungsdichte der Brennstoffzelle wider. Damit kann sowohl der Einfluss der Membran als auch der Elektroden auf die Leistungsfähigkeit bewertet werden. Es zeigt sich, dass bei 160 °C der Membranwiderstand und der Restwiderstand gleich großen Einfluss auf die Brennstoffzellenleistung haben. Die notwendige Voraussetzung für eine hohe Leistungsdichte ist ein niedriger Membranwiderstand.

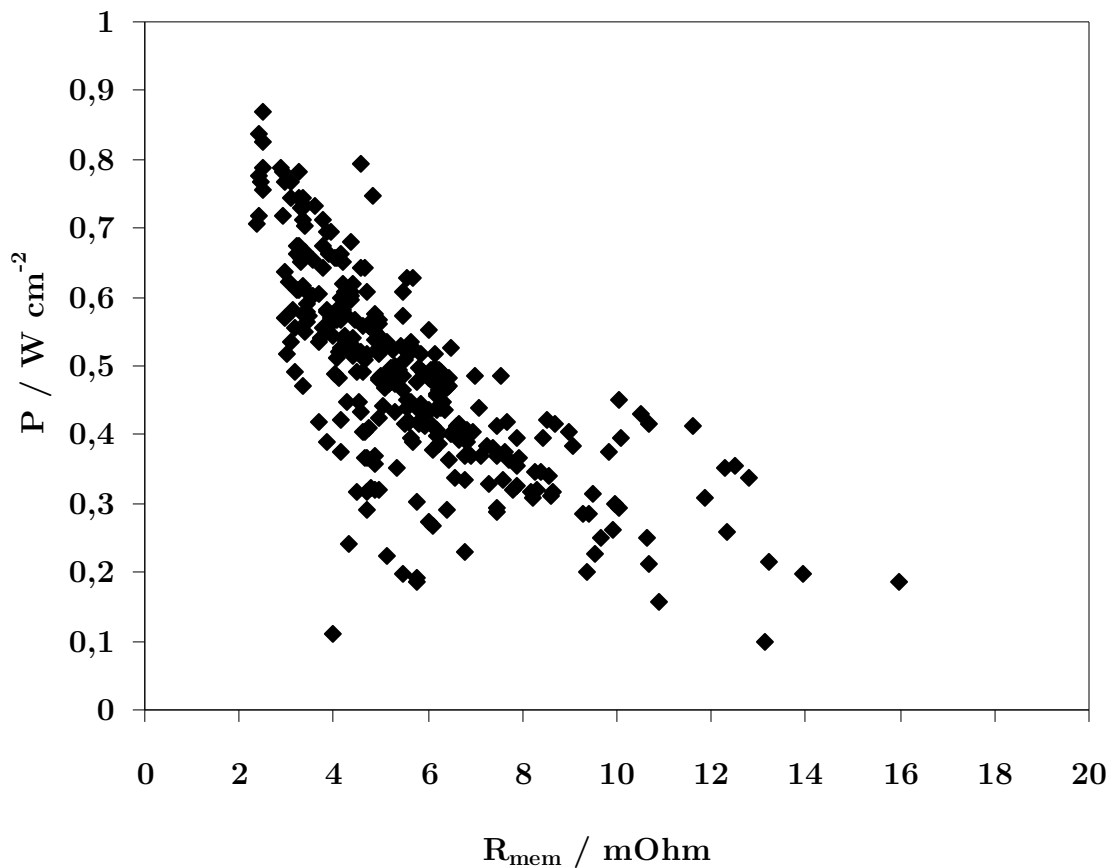


Abbildung 54: Darstellung der Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Membranwiderstand aller HT-PEM-Brennstoffzellen bei einer Betriebstemperatur von 160 °C, die im Rahmen der Temperaturvariation untersucht wurden.

Abbildung 54 zeigt die Datenpunkte für alle Brennstoffzellen, die im Temperaturzyklus getestet wurden. Die Messpunkte beschreiben eine Dreiecksfläche. Beim Widerstandswert von 2 mΩ ergibt sich eine Asymptote für den Membranwiderstand, da diese von keinem Messpunkt überschritten wird. Für Membranwiderstandswerte $R_{\text{mem}} < 6 \text{ m}\Omega$ konzentrieren sich die Messpunkte bei hoher Leistungsdichte. Die Dreiecksform der Messpunkteverteilung zeigt, dass es keine Messwerte für Zellen gibt, die hohe Leistungsdichten in Verbindung mit hohen Membranwiderständen zeigen. Mit steigendem Membranwiderstand sinken die Leistungswerte ab und beschreiben damit die fallende Flanke der Dreiecksfläche. Es gibt aber Messpunkte, die niedrige Membranwiderstände in Verbindung mit niedrigen Leistungsdichten zeigen. Ein niedriger Membranwiderstand ist daher kein Garant für eine hohe Leistung bei 160 °C. Es

gibt demzufolge noch eine zweite Bedingung neben dem Membranwiderstand, die die Leistungsdichte maßgeblich beeinflusst. Der Membranwiderstand ist somit eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für hohe Leistungen. Die hinreichende Bedingung dafür ist ein niedriger Restwiderstand R_{rest} . Das leitet sich aus der Messpunkteverteilung in Abbildung 55 ab. Diese Verteilungsform beschreibt einen indirekt proportionalen Zusammenhang zwischen Restwiderstand und Leistung. Ein niedriger Restwiderstand garantiert in jedem Fall eine hohe Leistung, d. h. es gibt keine Messpunkte, die belegen, dass hohe Leistungen bei hohen Restwiderständen möglich sind bzw. dass niedrige Restwiderstände niedrige Leistungen zur Folge haben. Eine Minimierung des Restwiderstandes und des Membranwiderstandes sind in jedem Fall eine Garantie für hohe Leistungsdichten bei 160 °C.

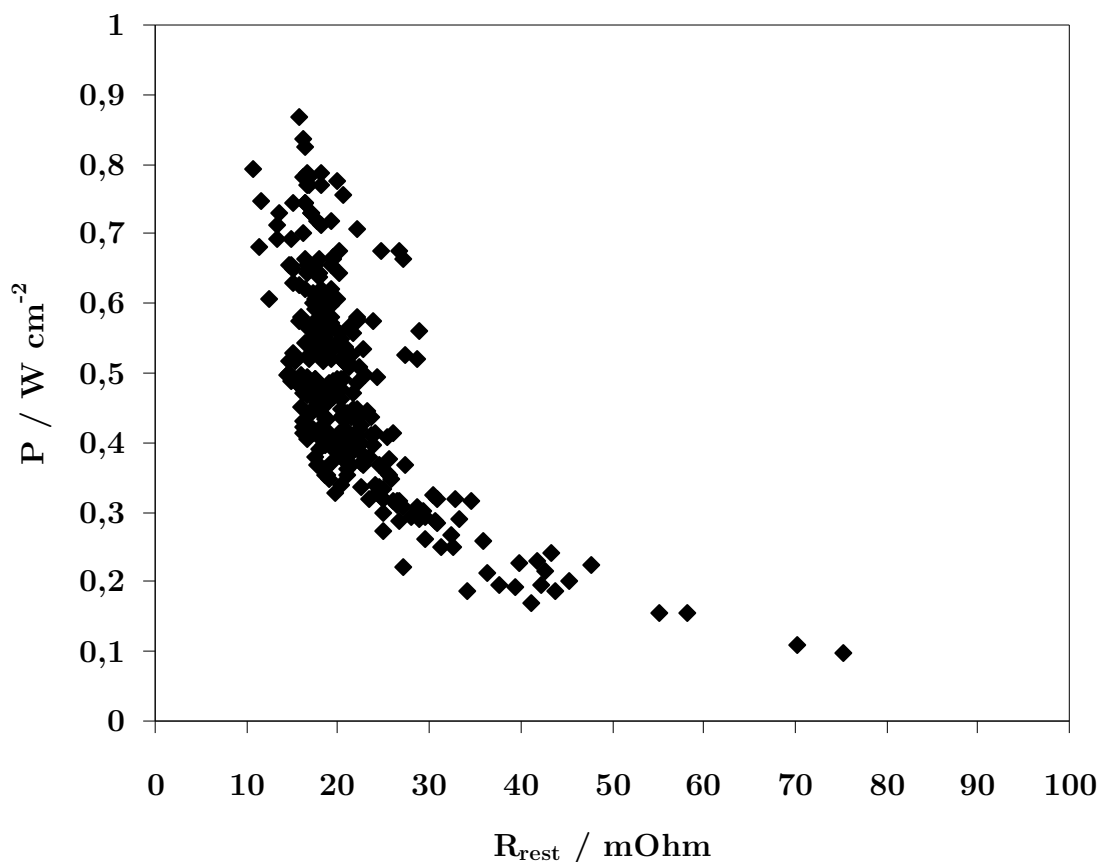
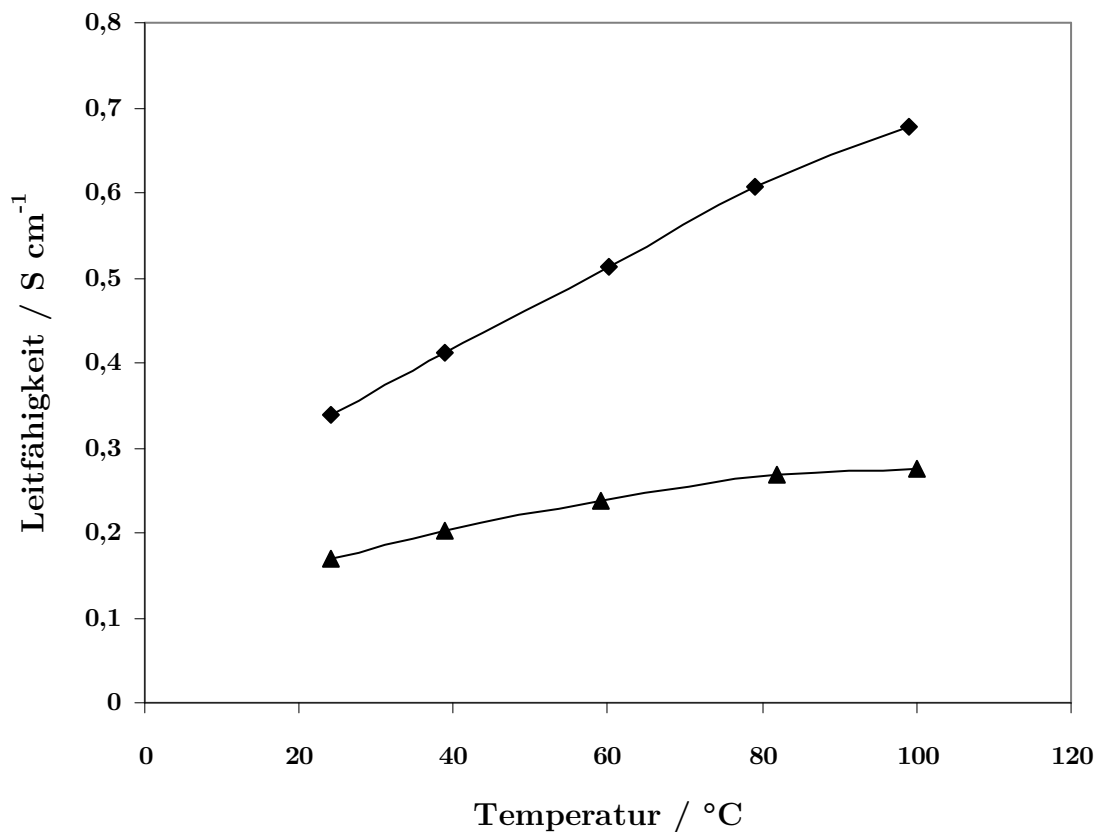


Abbildung 55: Darstellung der Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Restwiderstand bei einer Betriebstemperatur von 160 °C.

Unter den Datenpunkten hoher Leistungsdichte bei 160 °C in der Kategorie eins in Abbildung 52 ist ein hoher Anteil von Brennstoffzellen, die Alkylsulfonsäuren und Alkylphosphonsäuren enthalten. Diese Elektrolyte zeichnen sich durch hohe Sauerstofflöslichkeiten, Sauerstoffdiffusionskoeffizienten sowie hohe Protonenleitfähigkeitswerte aus. Diese Eigenschaften wirken positiv auf den Protonentransport und auf die Elektrodenprozesse. Da bei 160 °C sowohl der Membranwiderstand als auch der Restwiderstand Einfluss auf die Leistungsdichte haben, steigt durch die Anwendung derartiger Elektrolyte die Leistungsdichte an. Ein Vertreter dieser Stoffklasse ist die Trifluormethyl-Sulfonsäure (TFMSA), die im Vergleich zur Phosphorsäure eine hervorragende Protonenleitfähigkeit besitzt, wie Abbildung 56 zeigt. Weiterhin weisen die Stoffdaten in Tabelle 5 auf eine hohe Sauerstofftransportfähigkeit hin.

Substanz	O ₂ -Löslichkeit / mol l ⁻¹	O ₂ -Diffusionskoeffizient / cm ² s ⁻¹
H ₃ PO ₄ (85 Masse%)	3,3 x 10 ⁻⁴	1,2 x 10 ⁻⁶
TFMSA (5 mol/l)	3,5 x 10 ⁻⁴	5,9 x 10 ⁻⁵

Tabelle 5: Stoffdaten zur Sauerstofftransportfähigkeit von TFMSA und Phosphorsäure.⁷⁸Abbildung 56: Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Protonenleitfähigkeit eines 40 Masse%-igen Wasser -Säuregemisches für TFMSA (♦) und H₃PO₄ (▲). TFMSA zeigt eine messbar höhere Protonenleitfähigkeit im untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich.

4.3.2.4 Parameter maximaler Leistung bei 40 °C

Der gleichberechtigte Einfluss von Membran- und Restwiderstand auf die Brennstoffzellenleistung, wie er bei 160 °C nachzuweisen ist, verändert sich vollständig mit sinkender Temperatur. Ab 80 °C nimmt der Einfluss des Membranwiderstandes ab. Abbildung 57 zeigt, dass der Membranwiderstand bei 40 °C keinen Einfluss auf die Leistungsdichte mehr hat, denn die Messpunkte verteilen sich ohne Tendenz über die gesamte Diagrammfläche. Ein völlig anderes Bild zeigt sich in Abbildung 58. Es wird deutlich, dass die Leistung komplett durch den Restwiderstand bestimmt wird. Der Einfluss des Membranwiderstandes ist zurückgedrängt,

⁷⁸ Kinoshita, K. (1992), S. 8.

was die Schlussfolgerung zulässt, dass allein durch die Reduzierung des Restwiderstandes die Leistung bei 40 °C positiv beeinflusst werden kann. Da der Restwiderstand alle Elektrodenprozesse repräsentiert und aus vorherigen Abschnitten bekannt ist, dass bei 40 °C Diffusionsprozesse den Leistungsverlust hervorrufen, führt bei der Leistungsanpassung der MEAs für dem Betrieb bei 40 °C kein Weg an der Verbesserung des Gastransportes vorbei. Eine Möglichkeit besteht im Einsatz von PTFE, denn die zehn Zellen mit der höchsten Leistungsdichte bei 40 °C in Abbildung 52 enthalten alle hydrophobe Bestandteile durch Zugabe von PTFE.

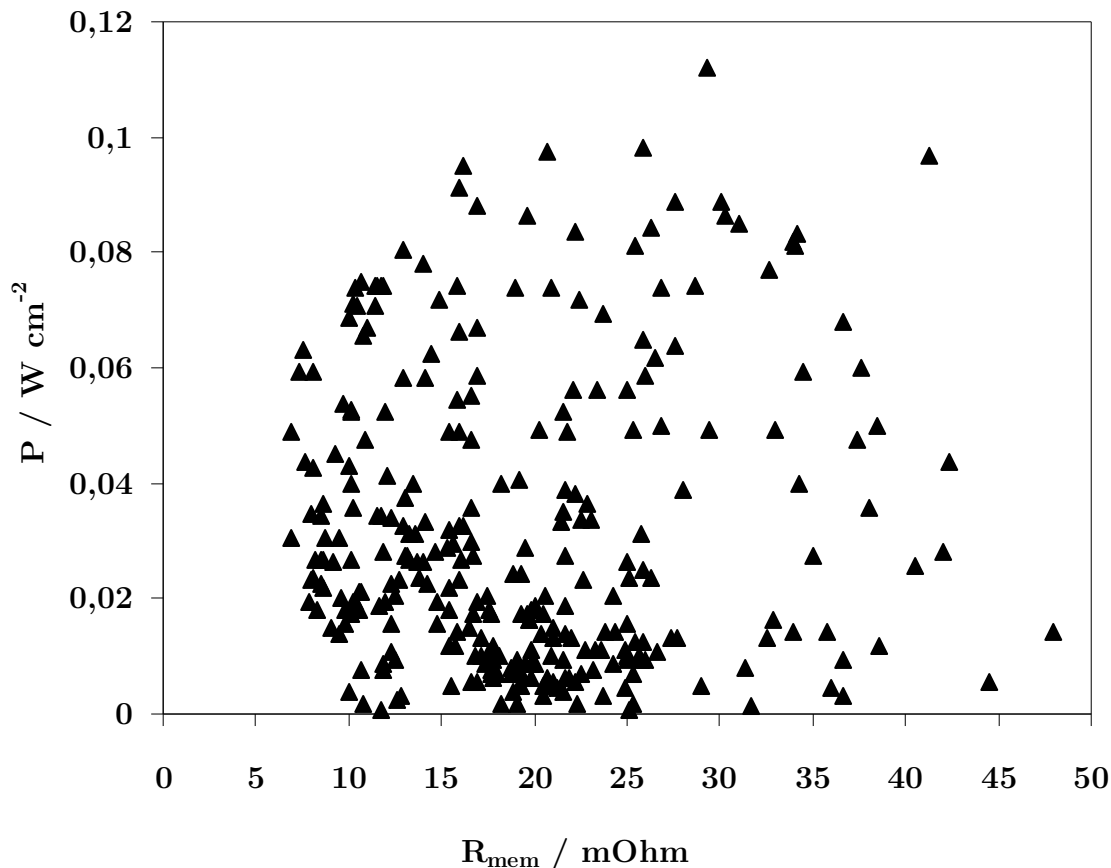


Abbildung 57: Darstellung der Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Membranwiderstand bei einer Betriebstemperatur von 40 °C. Es zeigt sich deutlich, dass es keinen Einfluss des Membranwiderstandes auf die Leistungsdichte bei 40 °C gibt.

Aus der Filterung der höchsten Leistungsdichten bei 40 °C ergibt sich weiterhin, dass auch auf Basis von Phosphon- und Sulfonsäurederivaten aus Tabelle 2 eine hohe Leistung erzielbar ist. Die Messergebnisse der Leistungsdichte in Verbindung mit den Erkenntnissen aus den Impedanzspektren erlauben die Schlussfolgerung, dass diese Säuren die Diffusionshemmungen an der Kathode herabsetzen können.

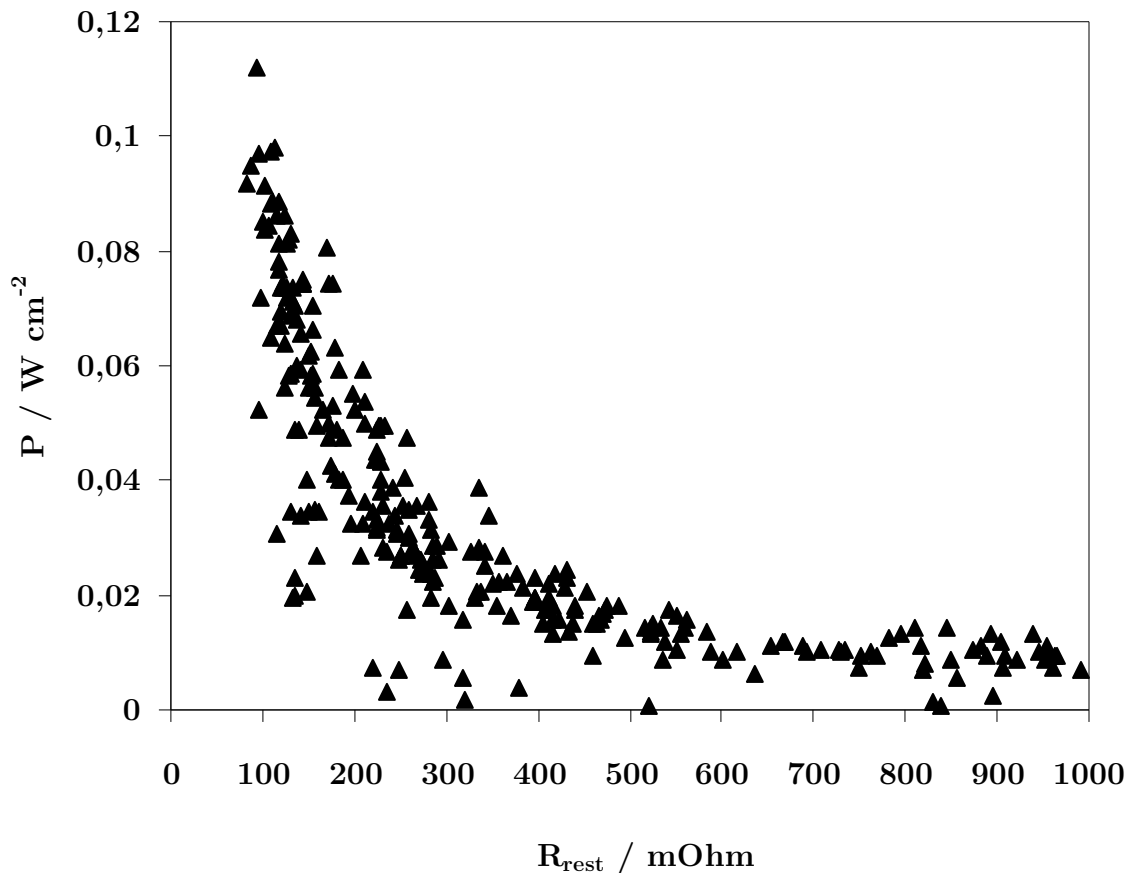


Abbildung 58: Darstellung der Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Restwiderstand bei einer Betriebstemperatur von 40 °C. Es zeigt sich deutlich, dass es einen indirekt proportionalen Zusammenhang zwischen Restwiderstand und Leistungsdichte bei 40 °C gibt.

4.3.3 Ursachen des Leistungsverlustes und Gegenmaßnahmen

4.3.3.1 Leistungsverlust im Temperaturzyklus

Das vorangegangene Kapitel 4.3.1 hat die Identifizierung von systematischen Einflüssen auf das messbare Systemverhalten im Impedanzspektrum erläutert. Die Ursachen der charakteristischen Änderungen im Phasenverlauf des Impedanzspektrums sind damit bekannt. Über den Vergleich der Impedanzspektren, die während des Temperaturzyklus aufgenommen wurden, mit denen, die durch die systematische Variation erzeugt wurden, ergibt sich ein Verfahren, die Ursachen für Schädigungen und Leistungsverluste zu identifizieren. Ist zum Beispiel im Temperaturzyklus die Veränderung des Phasenverlaufes im Frequenzbereich zwischen 1 und 40 kHz zu beobachten, so hat sich die elektrolytische Anbindung von Membran und Elektroden sowie der Protonentransport in der Membran verändert. Ergibt sich eine Veränderung des Maximums des Phasenverlaufes im Bereich niedriger Frequenzen zwischen 1 und 3 Hz, so sind die Gastransportpfade zu den reaktiven Zentren stark eingeschränkt (siehe Abschnitt 4.3.1.6). Dieses Wissen wird nun auf die Impedanzspektren der Temperaturvariation angewendet. Die in Abschnitt 2.1 formulierten Fragen zur Ursache des überproportionalen Leistungseinbruches der VW-MEA bei Absenkung der Temperatur sowie die irreversible Schädigung der ELAT[®]-Elektroden können nun abschließend beantwortet werden.

Wird die Betriebstemperatur deutlich unter 100 °C abgesenkt, beginnt ein Anstieg des Membranwiderstandes und des Restwiderstandes. Im Impedanzspektrum ist mit sinkender Temperatur nur noch ein dominierender Prozess zu erkennen, der sich in Form eines Maximums der Phasenverschiebung im Bode-Diagramm in den Niederfrequenzbereich verschiebt. Der Frequenzbereich wurde bei systematischen Untersuchungen als Bereich, in dem Störungen des Gastransportes sichtbar werden, identifiziert. Der Restwiderstand steigt im Vergleich zum Wert bei 160 °C auf das 15-fache an. Der Membranwiderstand steigt hingegen nur um Faktor acht. Ursache dafür kann nur eine Flutung der Reaktionszone mit Flüssigkeit sein. Die Flüssigkeit besteht aus flüssigem Produktwasser und Elektrolyt aus der Membran, denn mit sinkender Temperatur gibt die Membran Säure an die Oberfläche ab und füllt damit die Elektrode. In der Kathodenelektrode kommt das flüssige Produktwasser noch dazu und verbindet sich mit der eintretenden Säure, denn das sonst gasförmige Produktwasser fällt bei Temperaturen unter 100 °C flüssig in den Poren an, die dann nicht mehr für den ungehinderten Gastransport zur Verfügung stehen. Diese Flutung hat eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten von 1,02 cm²/s (34 °C) bei binärer Diffusion von H₂ in Wasserdampf⁷⁹ auf 4,7x10⁻⁵ cm²/s bei 33 °C in flüssigem Wasser zur Folge.⁸⁰ Damit sinkt die Transportrate von Wasserstoff durch Flutung um den Faktor 10⁵. Beim Sauerstoff hat die Flutung eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten von 0,282 cm²/s (35 °C) bei binärer Diffusion von O₂ in Wasserdampf⁸¹ auf 3,08x10⁻⁵ cm²/s bei 35 °C in flüssigem Wasser zur Folge⁸². Daher sinkt die Transportrate durch Flutung ebenfalls um den Faktor 10⁵. Dieser drastische Rückgang der Gastransportrate zeigt sich deutlich im Impedanzspektrum in Abbildung 59. Wird nun ein Temperaturzyklus vollzogen, in dem die Betriebstemperatur wieder auf 160 °C erhöht wird, so ergeben sich Unterschiede zwischen den ELAT[®]-MEAs und den VW-MEAs (Stand der Technik). Die MEAs aus ELAT[®]-Elektroden weisen einen um 20 % gestiegenen Membranwiderstand gegenüber dem Ursprungswert nach einem Temperaturzyklus auf. Die VW-MEAs zeigen keine Veränderung des Membranwiderstandes sowie des Restwiderstandes.

Ursache für diesen Effekt ist das unterschiedliche Vermögen der MEAs den Elektrolyten zu fixieren. Bei der VW-MEA flutet der Elektrolyt ausgehend von der Membran die katalytische Schicht der Elektrode. Der Elektrolytfilm zieht sich beim Erwärmen wieder vollständig in die Membran zurück. Der Membranwiderstand erreicht daher wieder sein Ausgangsniveau. Ein wichtiger Grund dafür ist die geringe Leistungsdichte bei niedrigen Temperaturen. Dadurch entsteht wesentlich weniger flüssiges Wasser, das den Elektrolyten auswaschen kann. Die MEA aus ELAT[®]-Elektroden hat in diesem Temperaturbereich mehr als die vierfache Leistung. Damit entsteht auch die vierfache Menge an Wasser, die verstärkt den Elektrolyten austrägt. Daher nimmt der Membranwiderstand mit jedem Temperaturzyklus stetig zu, bis die MEA keine Leistung mehr zur Verfügung stellt.

⁷⁹ Landolt-Börnstein (1969), S. 541.

⁸⁰ Landolt-Börnstein (1969), S. 611.

⁸¹ Landolt-Börnstein (1969), S. 547.

⁸² Landolt-Börnstein (1969), S. 611.

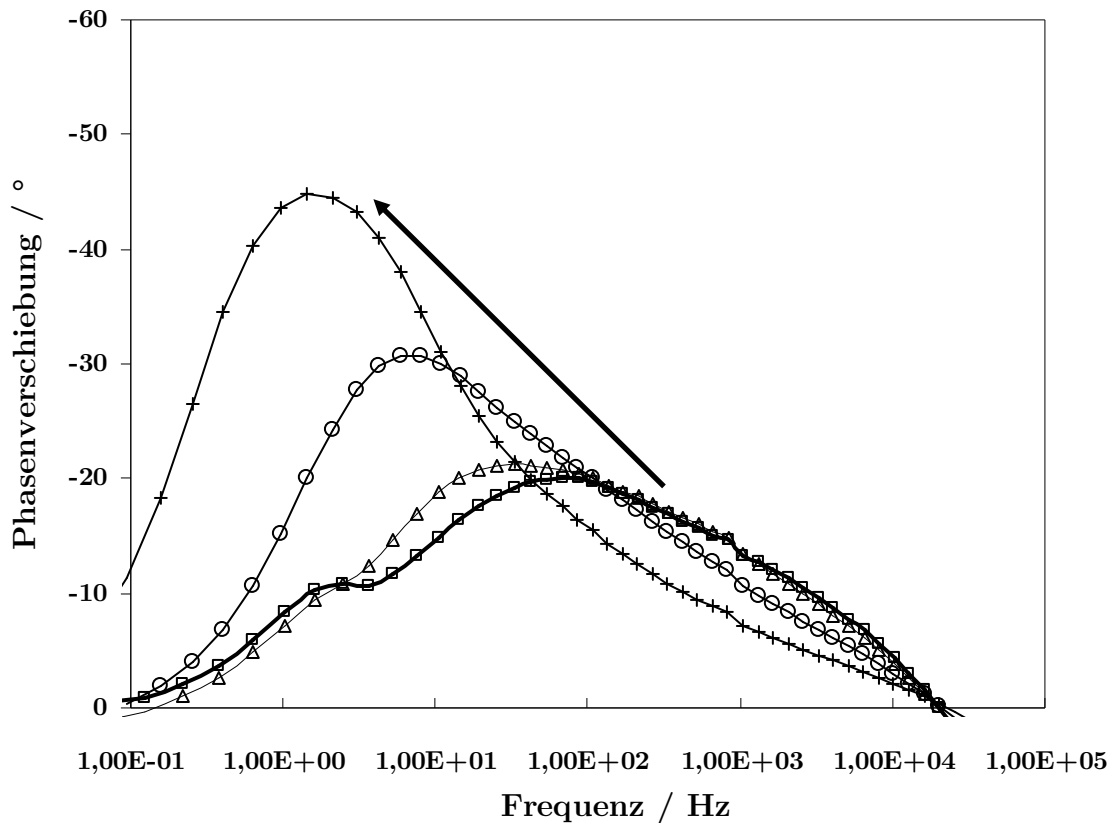


Abbildung 59: Darstellung einer Serie von Impedanzmessungen während der Temperaturvariation. Es erfolgt eine Verschiebung des Maximums der Phasenverschiebung in den Niederfrequenzbereich entlang der Temperaturstufen 160 °C ($\square$), 120 °C (Δ), 80 °C ($\circ$) und 40 °C ($+$).

Die Anpassung der VW-MEAs muss in einer Weise erfolgen, dass der Elektrolyt weiterhin einen Teil der Elektrode fluten kann, aber andere Teile der Elektrode frei von völliger Flutung bleiben. Eine Balance zwischen Elektrolytabstoßung und Elektrolytzanziehung muss gefunden werden.

4.3.3.2 Anpassung der Membran-Elektroden-Einheit

Die impedanzspektroskopischen Messdaten zeigen, dass es sich um Flutung und Elektrolytverlust handelt. Die Handlungsprämissen sind demnach eine Abschirmung der Reaktionszentren gegen das eindringende Wasser-Elektrolytgemisch und eine Fixierung des Elektrolytgemisches in der Membran bzw. in der Anbindungsschicht unmittelbar an der Dreiphasengrenze. Da diese beiden Maßnahmen gegensätzliche Auswirkungen haben, müssen die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften schichtweise in die Elektrode eingebracht werden. Die Umsetzung der Erkenntnisse erfolgt mit Hilfe alternativer Elektrolyte und PTFE. Die Elektrolyte erzeugen hydrophile Schichten und PTFE dient zur Hydrophobierung.

Der Schichtaufbau der Membran-Elektroden-Einheit muss in einer Weise erfolgen, dass ein Elektrolytverlust unterbunden wird. Im Sinne der erarbeiteten Modellvorstellung des Kapitels 4.3 zeichnet sich eine temperaturzyklenfeste MEA mit gesteigerter Leistungsdichte im Raumtemperaturbereich durch freie Gastransportpfade aus. Die Zyklenfestigkeit wird durch die

Fixierung des Elektrolyten sichergestellt. Dabei ist die Struktur der alternativen Elektrolyte entscheidend, deren Aufbau aus einem unpolaren Molekülteil und einem polaren Teil, der die beweglichen Phosphorsäuremoleküle binden kann, besteht. Somit wird mit Hilfe tensidischer Wirkung der Austritt der Phosphorsäure erschwert. In welcher Kombination diese Maßnahme die beste Wirkung zeigt, wird im Anschluss geschildert.

4.3.4 Einflusses der Einzelparameter auf Zyklenfestigkeit und Niedertemperaturleistungsfähigkeit

4.3.4.1 Einfluss des PTFE-Gehaltes

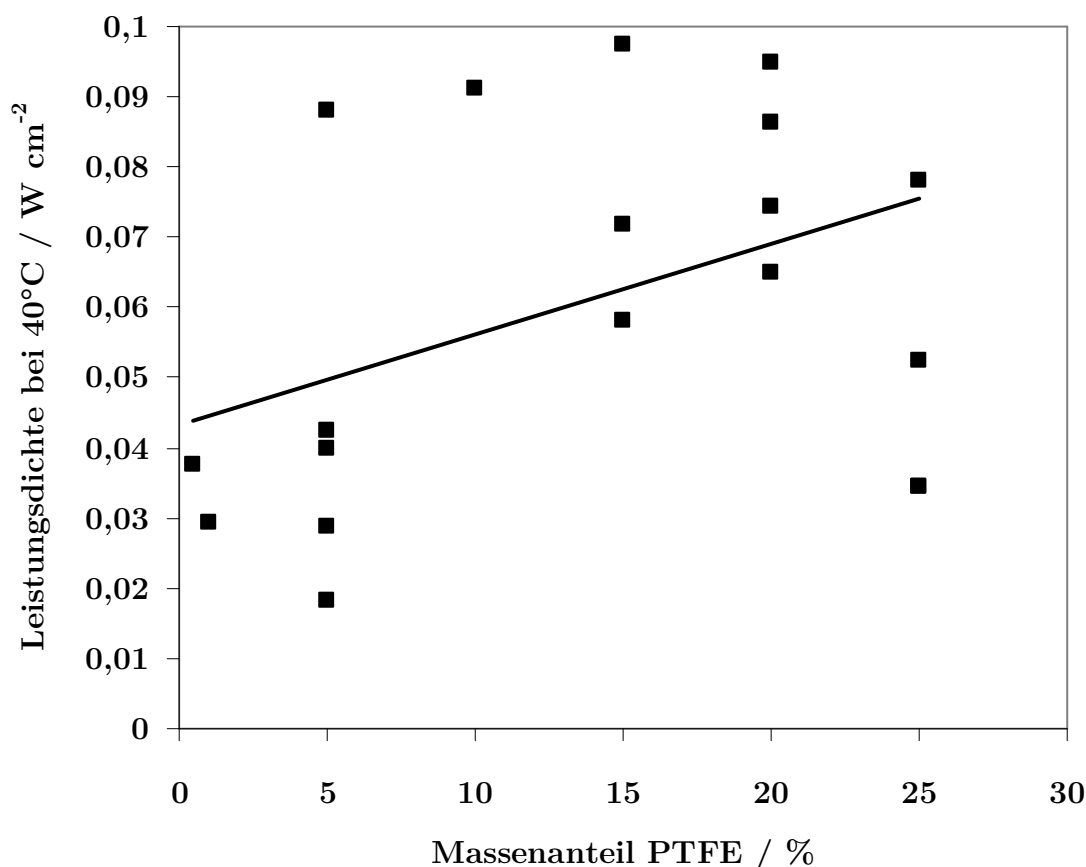


Abbildung 60: Darstellung des Zusammenhanges von PTFE-Gehalt und Leistungsdichte bei 40 °C. Es gibt eine steigende Tendenz, die durch die Trendlinie (–) gekennzeichnet ist. Die Messwerte zeigen außerdem eine große Versuchsstreuung.

Die Einbringung von PTFE in die MEA führt zu einer drastischen Steigerung der Leistung im Temperaturbereich unter 100 °C. Speziell die Leistungsdichte bei 40 °C steigert sich durch den alleinigen Einfluss der PTFE-Bestandteile um den Faktor 4,4. Die durchschnittliche Leistungsdichte von 0,014 W/cm² phosphorsäureimprägnierter Elektroden (Abbildung 2) erhöht sich durch Zugabe von PTFE auf durchschnittlich 0,06 W/cm². Dabei steigt mit zunehmendem Masseanteil an PTFE die Leistung bei 40 °C, wie in Abbildung 60 gezeigt wird, an. Die Versorgung mit Reaktionsgasen wird nun bei 40 °C deutlich verbessert. Der definierte Hydrophobierungsgrad zeigt Wirkung und hält die Gastransportpfade frei von einem Flüssig-

keitsfilm. Damit wird die These weiter gestärkt, dass im Temperaturbereich unter 100 °C die Limitierung der Leistung durch eine Flutung mit Wasser und Elektrolyt verursacht wird.

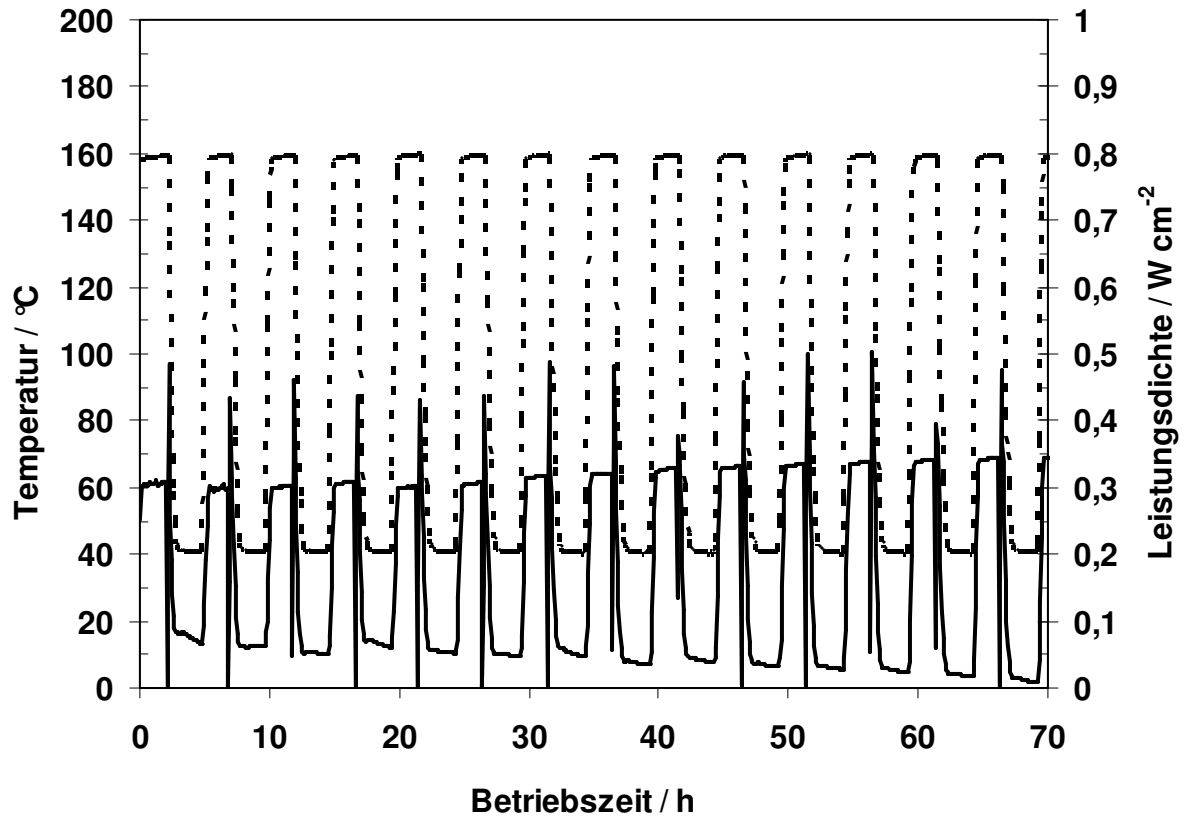


Abbildung 61: Ausschnitt des Temperaturzyklentests einer Brennstoffzelle auf Basis von Elektroden mit einer hydrophoben Schicht auf PTFE-Basis und einer imprägnierten PBI/H₃PO₄-Membran. Die Betriebstemperatur (---) variiert zwischen 160 °C und 40 °C. Die Leistungsdichte (—) bei 160 °C steigt in Richtung 0,35 W/cm². Bei einer Betriebstemperatur von 40 °C sinkt die Leistungsdichte (—) von 0,08 W/cm² auf einen Wert unter 0,01 W/cm². Die vertikalen Ausreißer sind durch die Aufnahme von Polarisationskurven im Temperaturzyklus bedingt.

Die zweite Zielgröße neben der Leistungsdichte ist die Temperaturzyklenfestigkeit. Die erhöhte Leistung hat zu einem entscheidenden Nachteil geführt, denn die thermische Zyklenfestigkeit geht verloren. Wie in Abbildung 61 zu sehen ist, sinkt die Leistung bei 40 °C mit zunehmender Temperaturzyklenzahl ab. Die um Faktor 4,4 höhere Leistungsdichte führt zu einer gesteigerten Produktion von flüssigem Wasser, das in Verbindung mit den hydrophoben Eigenschaften zu einem Auswaschen von Elektrolyt aus dem Kontaktbereich zwischen Membran und Elektrode führt. Das PTFE verdrängt den Elektrolytfilm in undefinierte Richtungen mit der Folge, dass sich die elektrolytische Kontaktierung verschlechtert. Dieser Effekt lässt Analogien zum thermischen Zyklenverhalten der ELAT[®]-Elektroden erkennen. Im Impedanzspektrum zeigt sich mit steigender Zyklenanzahl ein Anstieg des Membranwiderstandes, was deutlich auf einen Elektrolytverlust durch Auswaschung hinweist. Durch das alleinige Einbringen von hydrophoben Schichten ist zwar eine Steigerung der Leistungsdichte erreichbar, doch eine gleichzeitige Zyklenfestigkeit ist nicht zu erzielen. Zur Realisierung einer zyklenfesten MEA auf hohem Leistungsniveau sind daher noch weitere Parameter zur Modifikation nötig, die im Folgenden diskutiert werden

4.3.4.2 Einfluss der Phosphon- und Sulfonsäuren

Weitere Modifikationen neben der Zugabe von PTFE sind durch die Zugabe alternative Elektrolyte erzielbar. Die im Abschnitt 4.3.2.1 identifizierten Elektrolyte aus Tabelle 2 sind Derivate der Sulfon- und der Phosphonsäure. Sie zeigen beide einen positiven Einfluss auf die Leistungsdichte der HT-PEM-Brennstoffzelle bei 40 °C. Durch den Einsatz der Sulfonsäure ist eine Leistungssteigerung um den Faktor 2,2 von 0,014 W/cm² beim H₃PO₄-System und auf 0,03 W/cm² bei der behandelten MEA darstellbar. Die Leistungszunahme beruht auf der höheren Sauerstofflöslichkeit und dem höheren Sauerstoffdiffusionskoeffizienten, wie Tabelle 5 zeigt. Der Einsatz einer variablen Menge der Sulfonsäure ergibt, die in Abbildung 62 dargestellte Auswirkung auf die Leistungsdichte. Es stellt sich heraus, dass mit steigender Elektrolytmenge die Leistung bei 40 °C abnimmt.

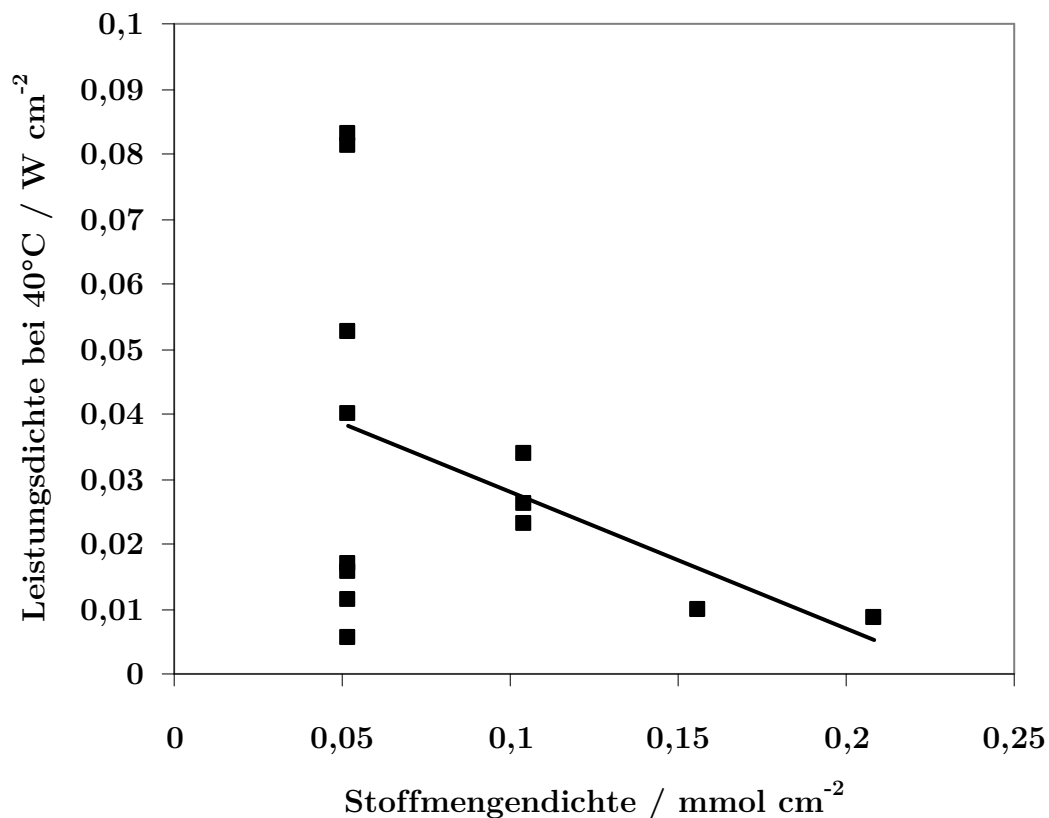


Abbildung 62: Einfluss der Stoffmengendichte auf die Leistungsdichte der HT-PEM-BZ bei 40 °C. Der Elektrolyt entstammt der Gruppe der Sulfonsäurederivate aus Tabelle 2. Die lineare Trendlinie beschreibt die abnehmende Leistungsdichte bei 40°C mit steigender Stoffmengendichte.

Die Leistungsdichte für MEAs, die Phosphonsäure enthalten, zeigt gegenüber dem reinen PBI/H₃PO₄-System ebenfalls eine Steigerung der Leistungsdaten bei 40 °C. Die Leistungsdichte erhöht sich bei Imprägnierung mit diesem alternativen Elektrolyten im Durchschnitt von 0,014 auf 0,027 W/cm². Der Einfluss der Stoffmenge der Phosphonsäure auf die Leistungsdichte ist in Abbildung 63 dargestellt.

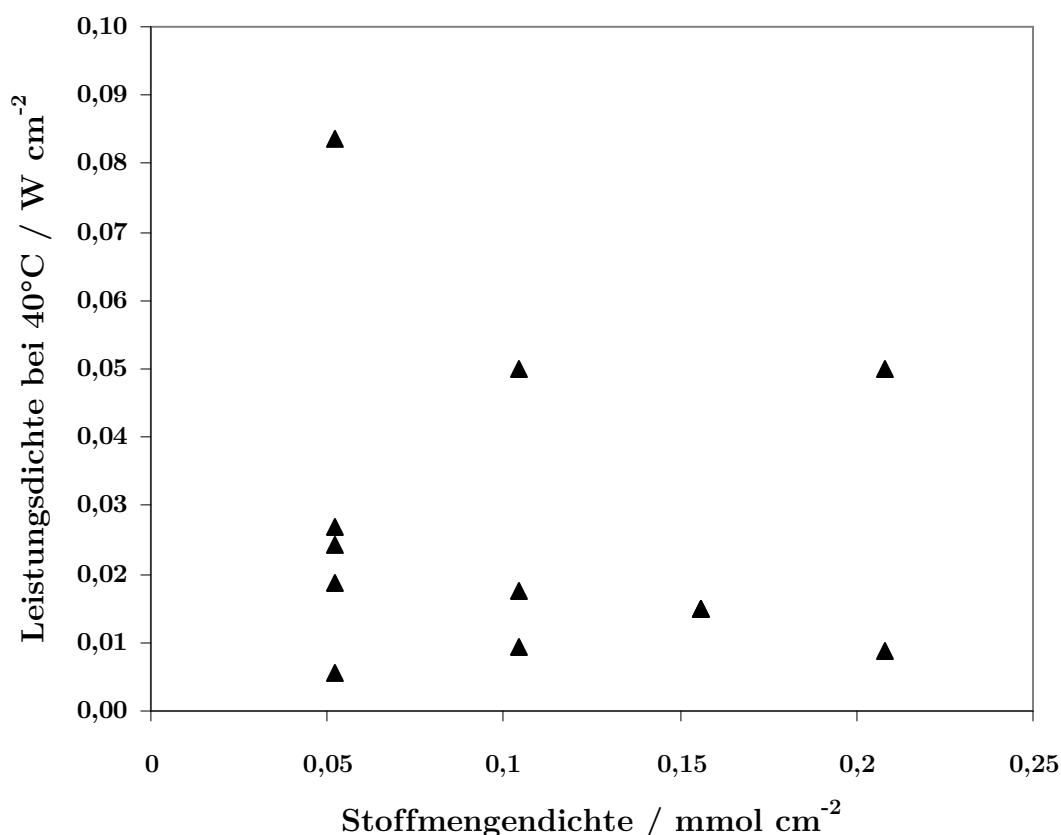


Abbildung 63: Darstellung der Auswirkung der Stoffmengendichte einer Phosphonsäuren aus Tabelle 2 auf die Leistungsdichte der HT-PEM-BZ bei 40 °C. Die Variation der Stoffmengendichte ergibt keinen Trend bezüglich der Leistungsdichte bei 40 °C.

Von den beiden Säuren zeichnet sich nur die Phosphorsäure als nutzbare Alternative aus, denn MEAs, die mit Sulfonsäure behandelt wurden, zeigen im Zyklentest einen irreversiblen Leistungsverlust. Dieser beruht entweder auf Auswaschungen dieser Säure, da sie eine geringere Viskosität aufweist als Phosphorsäure oder auf Zerfallsprozesse, denn schon bei der Verarbeitung zeigen sich chemische Reaktionen mit Dampfentwicklung, die auf einen Zerfall des Elektrolyten schließen lassen. Somit fällt die Sulfonsäurevariante als Modifikation weg, denn die Temperaturzyklenfestigkeit ist neben der Leistungsdichte eine gleichberechtigte Zielgröße.

Der Einfluss der hohen Säurestärke, der gerichteten Molekülstruktur, der hohen Sauerstofflöslichkeit und des hohen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten im Vergleich zu Phosphorsäure bedingen die beobachteten Eigenschaften der Phosphorsäure. Das Molekül hat einen polaren Teil, der in Wechselwirkung mit dem Phosphatrest der Phosphorsäure tritt und einen unpolaren Teil, der mit den unpolaren Kohlenstoff-Bestandteilen der Elektroden wechselwirkt. Die Imprägnierung mit diesem Elektrolyten wirkt demnach wie eine Sperrschicht gegen Phosphorsäure und hat außerdem noch eine hohe Sauerstofflöslichkeit und einen hohen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten. Die Sperrwirkung ist eine wichtige Eigenschaft zur Erzielung, der in Abbildung 64 dargestellten Zyklenfestigkeit. Die Leistungsdichte erreicht aber nicht die Leistungsdichte von reinen PTFE-modifizierten MEAs.

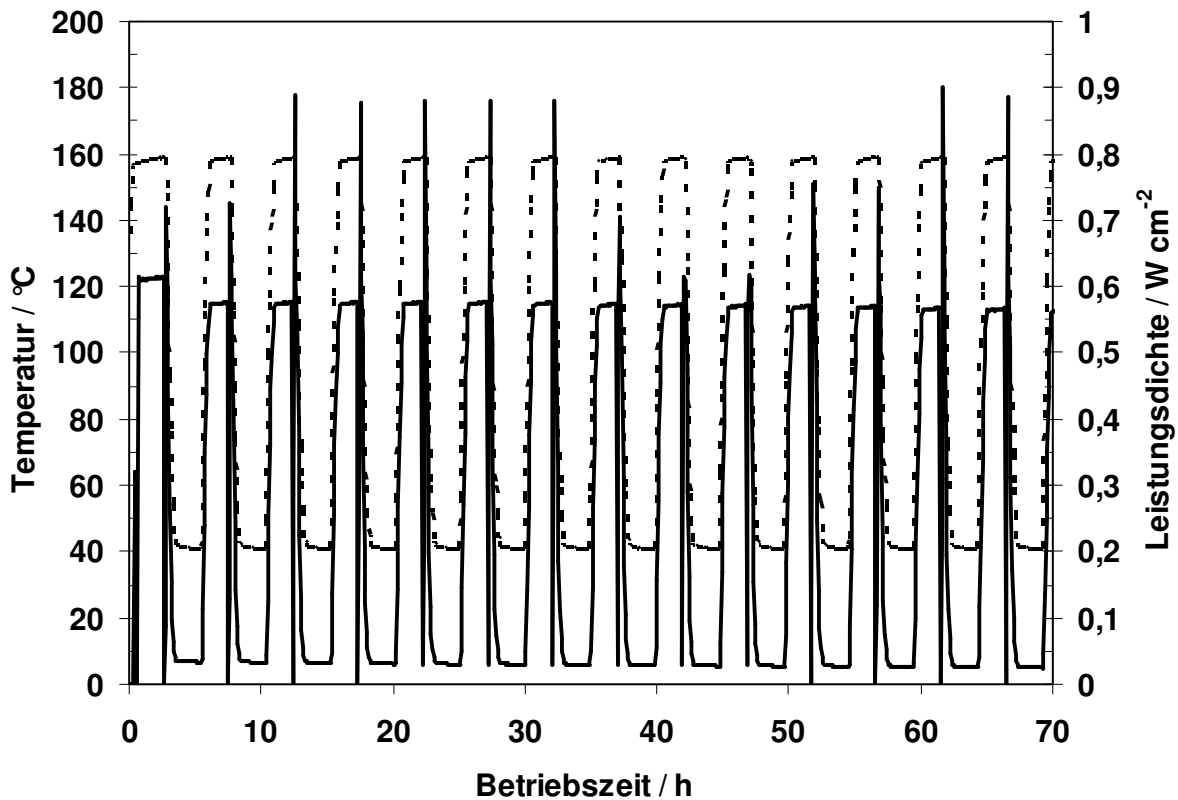


Abbildung 64: Ausschnitt des Temperaturzyklentests einer Brennstoffzelle auf Basis von Elektroden mit einer hydrophilen Schicht mit einem Phosphonsäurederivat aus Tabelle 2 sowie einer imprägnierten PBI/H₃PO₄-Membran. Die Betriebstemperatur (---) variiert zwischen 160 °C und 40 °C. Die Leistungsdichte (—) erreicht reversibel 0,57 W/cm² bei 160 °C. Bei einer Betriebstemperatur von 40 °C sinkt die Leistungsdichte (—) reversibel auf minimale 0,032 W/cm². Die vertikalen Ausreißer sind durch die Aufnahme von Polarisationskurven im Temperaturzyklus entstanden.

4.3.4.3 Einfluss der Kombination beider Maßnahmen

Die Zugabe von PTFE erhöht die Leistungsdichte um mehr als das Vierfache, bewirkt aber damit gleichzeitig den Verlust der Temperaturzyklenfestigkeit. Die Aufbereitung der MEAs mit Phosphonsäure zeigt eine temperaturzyklenfeste Leistungsfähigkeit auf der Hälfte des Leistungsdichteniveaus, das allein mit PTFE-modifizierten MEAs erreichbar ist. Daher liegt der Entschluss nahe, beide Modifikationen zu kombinieren, mit dem Ziel, das Leistungsniveau des PTFE-Einflusses mit der Zyklenfestigkeit der Phosphonsäure zu vereinen.

Das Ergebnis ist in Abbildung 65 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Kombination die Lösung der fehlenden Temperaturzyklenfestigkeit darstellt. Es ist eine zyklenfeste MEA mit einem vergleichbaren Leistungsniveau wie eine PTFE-imprägnierte MEA realisierbar. Der Temperaturzyklentest ergibt ein reversibles Leistungsniveau bei 160 °C und bei 40 °C. Es zeigt sich ein reversibles Leistungsniveau, das dem Wert einer PTFE-imprägnierten MEA entspricht. Trotz dieser Leistungsdichte gibt es keine Schädigung im Temperaturzyklus. Die Kombination einer hydrophilen Schicht und einer hydrophoben Schicht mit einem definierten PTFE-Anteil führt zu einer Sperrwirkung gegen Elektrolytverlust. Die Wirkung der Sperrschicht

erklärt sich aus dem Molekül der Phosphonsäure. Das Molekül besitzt durch seinen Aufbau die physikalische Eigenschaft, wie ein Tensid zu wirken. Besonders an der Grenzfläche zwischen hydrophiler und hydrophober Schicht richten sich die Phosphonsäuremoleküle aus. Die OH-Gruppen des polaren Phosphonsäurerestes treten in Wechselwirkung mit den OH-Gruppen der Phosphorsäure und binden diese an sich. Da der unpolare Molekülteil am hydrophoben PTFE fixiert ist, baut sich eine Elektrolytsperre gegen Phosphorsäure auf. Damit bleibt das Säure-Wassergemisch in der MEA fixiert.

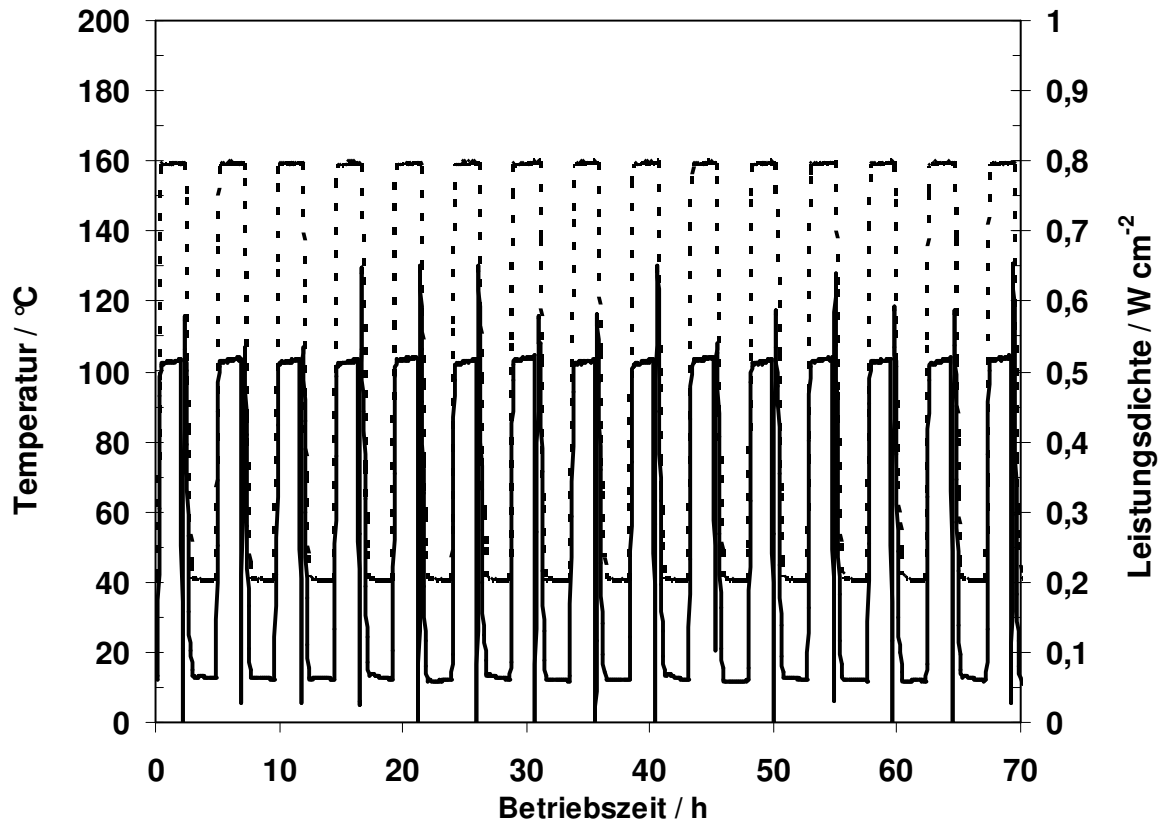


Abbildung 65: Ausschnitt des Temperaturzyklentests einer Brennstoffzelle auf Basis von Elektroden mit einer hydrophoben Schicht auf PTFE-Basis und einer hydrophilen Schicht mit einem Phosphonsäurederivat aus Tabelle 2 sowie einer imprägnierten PBI/H₃PO₄-Membran. Die Betriebstemperatur (---) variiert zwischen 160 °C und 40 °C. Die Leistungsdichte (—) erreicht reversibel 0,54 W/cm² bei 160 °C. Bei einer Betriebstemperatur von 40 °C sinkt die Leistungsdichte (—) reversibel auf minimale 0,06 W/cm². Die vertikalen Ausreißer sind durch die Aufnahme von Polarisationskurven im Temperaturzyklus entstanden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung von Transportphänomenen in der HT-PEM-Brennstoffzelle war Gegenstand der Dissertation. Mit Hilfe von drei unterschiedlichen Untersuchungsmethoden, der Permeationsmessung, der Protonenpumpe und der Impedanzspektroskopie, konnte die Charakterisierung des $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ -Systems erfolgen.

Die Permeationsmessung dient der Untersuchung der Membranstruktur und der Gasdichtigkeit. Sie hat gezeigt, dass imprägnierte PBI-Membranen ein leicht verschiebbares Elektrolytvolumen besitzen, das durch eine anliegende Druckdifferenz aus dem Inneren an die Oberfläche verlagert werden kann. Dabei wird eine porenartige Struktur für das Wasserstoffgas geöffnet. Anhand von Berechnungen kann die Diffusion als dominierender Transportweg des Wasserstoffs durch die Membran ausgeschlossen werden. Der Wasserstoff bewegt sich konvektiv durch die Membran. Dadurch lässt sich der mittlere Porendurchmesser des Porennetzwerkes berechnen. Der Wert beträgt 6 nm und liegt in der Größenordnung von gequollenem Nafion[®]. Der Permeationsvolumenstrom durch imprägniertes PBI nimmt mit steigender Temperatur ab. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich durch eine ansteigende Benetzbarkeit der Porenwände und eine Verengung des Porennetzwerkes mit ansteigender Temperatur erklären, denn beide Effekte senken den Permeationsstrom. Dieser Trend ist ein Vorteil für den Einsatz dieser Membran in Brennstoffzellen, da mit steigender Temperatur die Gasdichtigkeit und mit ihr die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle zunimmt. Das freie Elektrolytvolumen im imprägnierten PBI steht für den Protonentransport zur Verfügung, ähnlich dem freien Porenwasser des Nafions[®].

In der vorliegenden Arbeit wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) als ein zentrales Analyseinstrument für die HT-PEM-BZ genutzt. Mit EIS gelingt ein Blick in die Brennstoffzelle zur Erforschung der Membran- und Elektrodenprozesse. Sowohl die Protonenpumpe als auch die Entwicklung der temperaturzyklenfesten MEA beruhen auf der Anwendung der EIS.

Die Protonenpumpe ist in diesem Fall eine HT-PEM-Brennstoffzelle, deren Kathodenseite im Betrieb mit Stickstoff anstelle von Sauerstoff versorgt wird. Diese Betriebsweise ermöglicht die Untersuchung der Anodenprozesse und die Bestimmung der maximalen Protonentransportkapazität der phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran. Im Protonenpumpenbetrieb ergibt sich eine Grenzstromdichte, die mit dem messbaren Membranwiderstand in Korrelation steht. Durch die Analyse der Form der Polarisationskurve und die Auswertung der Impedanzspektren im Grenzstrombereich stellt sich heraus, dass der Grenzstrom durch die Limitierung des Protonentransportes in der Membran entsteht. Damit ist der Grenzstrom eine Kennzahl für die maximale Protonentransportkapazität.

Wegen der fehlenden Sauerstoffreduktion ist nur die Anodenreaktion im Protonenpumpenbetrieb detektierbar. Dies ermöglicht die Lokalisierung der Anodenprozesse im Impedanzspektrum. Ausgehend davon können die restlichen Beiträge zum Impedanzspektrum entschlüsselt werden. Dies geschieht durch die systematische Variation der Temperatur, der Kathodengaszusammensetzung und der Kathodengasgeschwindigkeit im normalen Brennstoffzellenbetrieb bei H_2/Luft -Versorgung der Brennstoffzelle. Das Ergebnis ist die Zusammenstellung der

sichtbaren frequenzabhängigen Prozesse der Anode, der Kathode, des Massetransportes und der Protonenleitung im Bode-Diagramm. Diese Informationen werden in Form eines Ersatzschaltbildes der HT-PEM-BZ zusammengestellt und zur Bestimmung der dominierenden Leistungslimitierungen im Temperaturzyklus genutzt. Aus der Anwendung des Ersatzschaltbildes ergibt sich, dass die geringe Leistungsdichte im Temperaturzyklus durch die Flutung der Mikrogaskanäle in der katalytischen Schicht verursacht wird. Der irreversible Leistungsverlust kommerzieller $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ -MEAs beruht auf dem Verlust von Elektrolyt aus der Membran sowie aus den Kontaktbereichen von Membran und Elektrode. Damit hängt der Erfolg der Entwicklung einer temperaturzyklenfesten Brennstoffzelle von der Fixierung des Elektrolyten und der Realisierung einer hydrophoben Schicht ab.

Die Lösung ist eine MEA, die ein Elektrolytgemisch enthält und aus abwechselnden Schichten mit hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften aufgebaut ist. Damit ist ein großer Erfolg gelungen, denn die Präsentation der weltweit ersten temperaturzyklenfesten HT-PEM-Brennstoffzelle ist für das Forscherteam der Volkswagen AG am Standort Isenbüttel der Durchbruch. Diese Präsentation des erzielten Erfolges war Gegenstand eines Pressetermins in Isenbüttel Ende Oktober 2006. Vor dem Hintergrund des präsenten Klimawandels und der Knappheit der Erölreserven gab es einheitlich positive Resonanz für das Engagement von Volkswagen auf dem Gebiet der HT-PEM-Brennstoffzelle. Durch die Berichte vom Durchbruch in der Brennstoffzellenforschung bei Volkswagen, ist eine zunehmende Zahl von Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der HT-PEM-Brennstoffzelle zu erwarten. Dies ist der Anstoß zu einer breiteren wissenschaftlichen Untersuchung der PEM-Brennstoffzelle auf Basis einer phosphorsäureimprägnierten PBI-Membran.

Der eigene Weg zur Realisierung der Brennstoffzelle im Fahrzeug auf Grundlage der Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEM-BZ) ist Erfolg versprechend eingeschlagen. Auf Grund der Tatsache, dass die Wettbewerber auf dem Gebiet der HT-PEM-Brennstoffzellen noch keinen temperaturzyklenfesten Betrieb realisieren konnten, kommt der Volkswagen AG eine Vorreiterrolle bei der Erforschung und Weiterentwicklung der HT-PEM-Brennstoffzelle zu. Die Zukunft wird zeigen, ob die HT-PEM-Brennstoffzelle das Potential hat, die „Volksbrennstoffzelle“ zu werden.

6 Literaturverzeichnis

Andreas, B. H. (2002): Die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle – Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie, Dissertation, Lausanne 2002

Andreas, B. H. et al. (2002): Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy, in: *Electrochimica Acta* 47, p. 2223 – 2229 (2002)

Atkins, P. W. / de Paula, J. (2006): Physikalische Chemie, 4. überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2006)

Barsoukov, E. (2005): Electrochemical Power Sources, in: *Impedance Spectroscopy* Barsoukov, E.; MacDonald. J. R. (editors), 2nd edition, Wiley, New Jersey 2005

Barrow, G. M. (1984): Physikalische Chemie, Gesamtausgabe, 6. berichtigte Auflage, Vieweg, Braunschweig 1984

Bäumen, A. (1996): Zur Auswerttheorie impedanzspektroskopischer Messungen an wasser- und ionenhaltigen porösen Festkörpern, Dissertation, Essen 1996

Bouwmeester, H. J. M. / Burggraaf, A. J. (1996): Dense ceramic membranes for oxygen separation, in: Burggraaf, A.J.; Cot, L. (editors), *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, Series 4, Elsevier, Amsterdam, 1996, Ch. 10

Brdička, R. (1967): Grundlagen der Physikalischen Chemie, 6. Aufl., Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967

Caro, J. (2002): Fluid Flow, in: Schüth, F./Sing, K./Weitkamp, J.(ed.) *Handbook of Porous Solids*, Vol. 1, Wiley, Weinheim 2002

Ciureanu, M. et al. (2003): PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy, in: *Catalyst Today* 82, p. 195 – 206 (2003)

Diard, J.-P. et al. (1992): Calculation, simulation and interpretation of electrochemical impedances, in: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 326 (1992), p. 13 – 36

DE10.2004 024 847A1

Easton, E. B. / Pickup, P. G. (2005): An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes, in: *Electrochimica Acta* 50, p. 2469 – 2474 (2005)

Ende, D. / Mangold, K.-M. (1993): Impedanzspektroskopie, in: *Chemie in unserer Zeit*, Nr. 3, S. 134 – 140 (1993)

Fell, S. et al. (2004): Ein Überblick über die Brennstoffzellenfahrzeug-bezogenen CFD-Anwendungsgebiete am Beispiel des „HydroGEN 3“, in: *VDI-Berichte* Nr. 1846, S. 1013 – 1028 (2004)

Giorgi, L. et al. (2001): H₂ and H₂/CO oxidation mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C electrocatalysts, in: *Journal of Applied Electrochemistry* 31, p. 325 – 334 (2001)

- Göhr, H. (1999):** About contributions of certain electrode processes to the impedance, in: Handbook of IM 6 - Basics & Application, Zahner electric, Kronach 1999
- Göhr, H. (1997):** Impedance Modelling of Porous Electrodes, in: Schäfer, H.-J./ Schiller, C.-A. (Hrsg.) Electrochemical Applications 1/97, Kronach 1997
- Hamann, C. H. /Vielstich, W. (1998):** Elektrochemie, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH, New York 1998
- Katsaounis, A. et al. (2005):** The role of potential-dependent electrolyte resistance in the performance, steady-state multiplicities and oscillations of PEM fuel cells: Experimental investigation and macroscopic modelling, in: Electrochimica Acta 50, p. 5132 – 5143 (2005)
- Kennard, E.H. (1938):** Kinetic Theory of Gases, Mc Graw Hill, New York 1938
- Kinoshita, K. (1992):** Electrochemical Oxygen Technology, Wiley, New York 1992
- Kreuer, K.D. et al. (2004):** Transport in Proton Conductors for Fuel Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology, in: Chemical Reviews, 104, p. 4637 – 4678 (2004)
- Kreuer, K.D. (2001):** On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, in: Journal of Membrane Science, 185, p. 29 – 39 (2001)
- Kurzweil, P. (2003):** Brennstoffzellentechnik – Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen, 1. Auflage, Vieweg, Wiesbaden 2003
- La Conti, A.B. et al. (2003):** Mechanisms of membrane degradation, in: Handbook of Fuel Cells Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (editors), Vol. 3, Wiley, p. 647 - 662, Weinheim 2003
- Landolt-Börnstein (1969):** Zahlenwerte und Funktionen, 2. Band, 5. Teil Transportphänomene, Springer Verlag, Berlin 1969
- Landolt-Börnstein (1962):** Zahlenwerte und Funktionen, 2. Band, 2. Teil Gleichgewichte, Springer Verlag, Berlin 1962
- Latham, R. A. (2004):** Algorithm Development for Electrochemical Impedance Spectroscopy Diagnostics in PEM Fuel Cells, Master Thesis, Victoria B.C. 2004
- Ledjeff, K. (1995):** Brennstoffzellen. Entwicklung, Technologie, Anwendung, 1. Aufl., C.F. Müller, Heidelberg 1995
- Ma, Y.- L. (2004):** Fundamental Studies of Polybenzimidazole/Phosphoric Acid Polymer Electrolyte for Fuel Cells, dissertation at Case Western Reserve University, Cleveland OH 2004
- Ma, Y.- L. et al. (2004):** Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells, in: J. Electrochem. Soc., Volume 151, Issue 1, p. A8 - A16 (2004)
- Makharia, R. et al. (2005):** Measurement of Catalyst Layer Elektrolyte Resistance in PEMFCs using Impedance Spectroscopy, in: J. Electrochem. Soc., 152 (5), p. A970 – A977 (2005)

- Mulder, M. (1996):** Basic Principle of Membrane Technology, 2nd edition, Kluwer, Dordrecht 1996
- Newman, J. S. (1973):** Electrochemical Systems (1. Aufl.) Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1973
- Olsen, B. et al. (1993):** Electrolyte Additives for Phosphoric Acid Fuel Cells, in: J. Electrochem. Soc., Vol. 140, Nr. 4, p. 896 – 902 (1993)
- Pu, H. et al. (2002):** Proton Transport in Polybenzimidazole Blended with H₃PO₄ or H₂SO₄, in: J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 40, p. 663 - 669 (2002)
- Razaq, M. et al. (1989):** Perfluorosulfonimide as an additive in Phosphoric Acid Fuel Cells, in: J. Electrochem. Soc., Vol. 136 Nr. 2, p. 385 – 390 (1989)
- Schaar, B. (2006):** Simulation des Aufheizverhaltens einer HT-PEM-Brennstoffzelle, interner Bericht Nr. 364, Isenbüttel 2006
- Schaar, B. /Huth, A. (2006):** Bestimmung der Anodenkinetik einer HT-PEM-BZ, interner Bericht Nr. 356, Isenbüttel 2006
- Springer, T. E. et al. (1996):** Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy , in: Journal of the Electrochemical Society 143 (2), p. 587 – 599 (1996)
- Tsampas, M. N. et al. (2005):** The effect of membrane thickness on the conductivity of Nafion, in: Electrochimica Acta 51, p. 2743 – 2755 (2005)
- Ueki, M. et al. (1986):** Wettability of some metals against zirconia ceramics, in: J. of Materials Science Letters 5, p. 1261 – 1262 (1986)
- US 6.124.060**
- Vetter, K.J. (1961):** Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin 1961
- Wainright, J.S. et al. (2003):** High-temperature membranes In: Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3. , Wiley, Hoboken, p. 436 – 445 (2003)
- Wagner, N. (2005):** Fuel Cells, in: Barsoukov, E. /MacDonald. J. R. (editors) Impedance Spectroscopy, 2nd edition, Wiley, New Jersey 2005
- Wagner, N. (2002):** Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy, in: Journal of Applied Electrochemistry 32, p. 859 – 863 (2002)
- Weber, A. (1996):** Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Zeolithen, Dissertation, Erlangen 1996
- Weng, D. et al. (1996):** Electro-osmotic Drag Coefficient of Water and Methanol in Polymer Electrolytes at Elevated Temperatures, in: J. Electrochem. Soc., Volume 143, Issue 4, p. 1260 -1263 (1996)

Xiao, L.(2004): Novel Polybenzimidazole Derivatives for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications, dissertation, Troy NY 200

Publikationen

VW NR: 2005/0172 Patent-Nr: K 14425 DE, Titel: „Protonenleitende Elektrolytmembran mit erweitertem Betriebstemperaturbereich“

VW NR: 2005/0177 Patent-Nr: K 14423 DE, Titel: „Feuchteunabhängige Protonenleitende Elektrolytmembran“

VW NR: 2006/0020 Patent-Nr: K 14296 DE, Titel: „Hybridelektrolyt-Mehrschichtelektrode“

VW NR: 2006/0557 Patent-Nr: K 14628 DE, Titel: „Verfahren zur Elektrolytimprägnierung einer Membran für die Brennstoffzelle“

VW NR: 2006/0667 Patent-Nr: in Bearbeitung, Titel: „Metallhydrid-Kaltstart-MEA“

Oekermann, T. /Huth, A. (2007): A proton pump concept – investigation of proton transport and electrode kinetics in PEMFC“, 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Edinburgh, 27.08. – 01.09., 2006

Huth, A. (2006): Fortschritte in der Brennstoffzellenforschung durch Impedanzspektroskopie“, ProMotion – Doktorandentag der Volkswagen AG, Wolfsburg 14.12.2006

Volkswagen Forschungspreis, 1. Platz in der Kategorie „Innovativstes Forschungsprojekt“ 2006

Huth, A. / Oekermann, T. (2007): A proton pump concept – investigation of proton transport and electrode kinetics in PEMFC, in: J. Electrochem. Soc., in preparation

Huth, A. / Schaar, B. (2007): A new concept for analyzing electrochemical impedance data of PEM-FC using the calculation of relaxation time distribution functions, in J. Electrochem. Soc., in preparation

Huth, A. (2007): Permeationsmessungen an phosphorsäureimprägnierten PBI-Membranen, in: CIT, in Vorbereitung

Lebenslauf

Name:	Andreas Huth
Geburtsdatum	28.10.78
Geburtsort:	Perleberg (Land Brandenburg)
Familienstand	verheiratet, eine Tochter
Adresse	Bohlweg 44 38100 Braunschweig
Schulbildung	
09/85 – 08/93	Grund- und Gesamtschule Glöwen / Brandenburg
08/93 – 07/97	Pestalozzi-Gymnasium Havelberg / Sachsen-Anhalt
07/97	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Grundwehrdienst	
09/97 – 06/98	Luftwaffenausbildungsregiment Holzdorf, Lufttransportgeschwader 73 Rendsburg und Luftwaffenwerft 71 Husum
Hochschulausbildung	
10/98 – 12/03	TU Carolo Wilhelmina Braunschweig, Studiengang: Wirtschaftsingenieurwesen / Maschinenbau , Vertiefungsrichtungen: Energie- und Verfahrenstechnik sowie Controlling und Unternehmensführung, Auslandsaufenthalt: University of Waterloo in Ontario / Kanada
08/01 – 09/02	Diplomarbeit bei DaimlerChrysler, Thema: „Entwicklung einer Betriebsstrategie für die PEM-Brennstoffzelle zur Applikation im Kfz- Antrieb“
05/03 – 12/03	
Stipendien	
10/98 – 12/03	Studienstiftung des deutschen Volkes
08/01 – 09/02	Dr.-Jürgen-Ulderup-Stiftung
Aktuelle Tätigkeit	
Seit 05/04	Promotion zum Thema „Untersuchung von Transportphänomenen in der HT-PEM- Brennstoffzelle“ in der Abteilung K-GEFAB der Volkswagen AG in Isenbüttel