

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SOLARE ENERGIESYSTEME ISE

ABSCHLUSSBERICHT FÜR DAS VERBUNDVORHABEN „DEUTSCH-KANADISCHE BRENNSTOFF- ZELLENKOOPERATION: DIAGNOSE UND ENTWICKLUNG VON KOMPONENTEN FÜR AUTOMOBILE BRENNSTOFFZELLEN“ (DEKADE*)

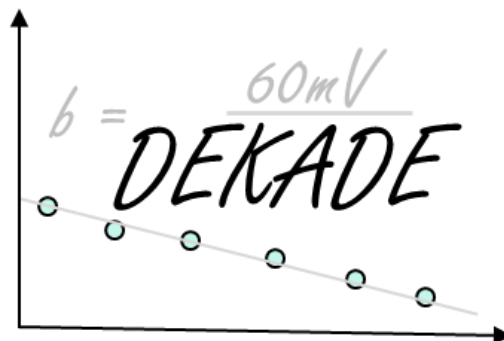
Förderkennzeichen: 03SF0544A

Laufzeit: 01.01.2017 – 31.12.2019

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

* Mit dem Projekt konnte das erste Jahrzehnt der deutsch-kanadischen Brennstoffzellenkooperation von Anfang 2009 bis Ende 2019 zu einem weiteren Erfolg geführt werden.

Dr. Nada Zamel, Dr. Dietmar Gerteisen, Anne-Christine Scherzer, Patrick David Schneider, Ulf Groos

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
in Freiburg

Heidenhofstraße 2
79110 Freiburg

Email: nada.zamel@ise.fraunhofer.de

Inhalt

1	Kurzdarstellung.....	4
1.1	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	4
1.2	Aufgabenstellung.....	4
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4	Wissenschaftlicher Stand der Technik zum Zeitpunkt der Antragstellung.....	5
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
2	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse	10
2.1	Katalysatorsysteme.....	10
2.2	Membrandirektdruck	10
2.3	Membranelektrodeneinheit.....	10
2.3.1	Entwicklung Testumgebung.....	10
2.3.2	Labortestzelle.....	11
2.3.3	Segmentierte Einzelzelle.....	12
2.3.4	MEA-Herstellung.....	19
2.4	Ex-Situ Charakterisierung	21
2.5	In-Situ-Charakterisierung	24
2.5.1	Reproduzierbarkeit der CCM-Herstellung	25
2.5.2	Vergleich von Ionomer-Gradienten.....	26
2.5.3	Vergleich von Platin-Gradienten	29
2.6	Modellierung	32
2.6.1	Analytisches Impedanzmodell	32
2.6.2	Leistungsmodellierung	33
3	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	38
4	Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	39
4.1	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten	39
4.2	Wissenschaftlich-Technische Erfolgsaussichten	39
5	Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen	40
6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	41

1 Kurzdarstellung

1.1 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die deutsche Brennstoffzellenforschung und das Fraunhofer ISE haben eine lange Historie in der Zusammenarbeit mit kanadischen Forschungseinrichtungen. Hintergrund dafür ist die weltweite Spitzenstellung der kanadischen Brennstoffzellen-Forschung sowie die Führungsrolle der kanadischen Brennstoffzellen-Unternehmen Mercedes-Benz Fuel Cells, Ballard, Greenlight und Hydrogenics. Um über den wissenschaftlichen Austausch die wissenschaftliche Exzellenz der deutschen Forschung auszubauen, startete das Fraunhofer ISE mit Unterstützung des BMBF bereits im Jahr 2009 das Projekt PEM-CaD und die deutsch-kanadische Zusammenarbeit. In diesem Projekt „Verbundprojekt Brennstoffzellenkooperation Canadisch-Deutsch; Mikro-Wassermanagement durch Optimierung von Brennstoffzellenkomponenten“ (Förderkennzeichen 03SF0360A) stand das Verständnis des Wassermanagements mittels unterschiedlicher Messmethoden in Verbindung mit neuartigen Modellierungsansätzen im Mittelpunkt, um Anforderungen an die Materialien zu definieren und darauf aufbauend optimierte Brennstoffzellen-Komponenten, insbesondere die porösen Lagen, zu entwickeln. Im Anschluss konnte das wiederum vom BMBF geförderte Projekt GECKO gestartet werden (**GE**рман **CA**nadian **CO**-operation on **K**inetics and mass transport **O**ptimization in PEM fuel cells; Förderkennzeichen 03SF0454A). GECKO zielte ebenfalls auf die Etablierung neuartiger Charakterisierungsmethoden und Materialentwicklung, nun jedoch mit Fokus auf der Kathode. Zeitlich parallel zu GECKO hatte das Fraunhofer ISE mit Unterstützung der Fraunhofer-Gesellschaft ein Projekt ICON (**I**nternational **CO**-operation **N**etwork of Excellence) begonnen, in welchem die Zusammenarbeit mit der University of British Columbia weiter vertieft wurde. Im Brennstoffzellen-Subprojekt von ICON wurde das Augenmerk auf die Charakterisierung lokaler Effekte gelegt. Das Projekt ICON endete im Dezember 2015, GECKO im März 2016.

1.2 Aufgabenstellung

Insgesamt hatten alle geschilderten deutsch-kanadischen Projekte die Analyse und das Verständnis von leistungsbestimmenden Effekten der PEM-Brennstoffzelle zum Inhalt. Aufbauend auf diesen Erfahrungen der bisherigen deutsch-kanadischen Projekte wurde nun im Projekt „**DE**utsch-**KA**nadische Brennstoffzellenkooperation: **D**iagnose und **E**ntwicklung von Komponenten für automobile Brennstoffzellen“ (DEKADE) der Schwerpunkt auf die Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme, Elektroden und Membranelektrodeneinheiten gelegt. Begleitend wurde ein Modell zur Beschreibung der Membranelektrodeneinheit entwickelt. Es war das Ziel Membranelektrodeneinheiten zu entwickeln, die kostengünstiger und einfacher herzustellen sind, sowie gleichzeitig die geforderten Leistungseigenschaften und Alterungsbeständigkeit aufweisen.

DEKADE hatte folgende, wissenschaftliche Zielsetzungen:

- neuartige und nachhaltige Katalysatorsysteme für NT-PEMFC aufbauend auf stabilen Trägerstrukturen mit optimierter Platin-Träger Wechselwirkung (Projektpartner Universität Freiburg, Freiburger Materialforschungszentrum)
- Neue Kompositmembranen mit Nanofaserverstärkung basierend auf dem neu vom IMTEK entwickelten Membrandirektdruckverfahren zur Herstellung optimaler Memb-

renelektrodeneinheiten mit minimierter Membrandicke und verbesserter Betriebsstabilität (Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik)

- Modellierung der Membranelektrodeneinheit zur Optimierung der Strukturen und Komponentenzusammensetzung (Fraunhofer ISE)
- Innovative Elektrodenstrukturierung mit through-plane Gradienten zur optimalen Pt- und Ionomer-Verteilung (Fraunhofer ISE, Greenerity)

1.3

Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Forschungs- und Entwicklungszusammenarbeit profitierte insbesondere durch die unmittelbare, räumliche Nähe der beteiligten Partner Fraunhofer ISE und der Universität Freiburg mit dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie und dem Institut für Mikrosystemtechnik in Form eines Freiburger Brennstoffzellenclusters.

Das Projekt gliederte sich in fünf Arbeitspakete:

- Katalysatorsysteme (Teilvorhaben Universität Freiburg): Es sollten zwei neuartige Katalysatorsysteme entwickelt werden mit dem Ziel der Kostenreduktion, der Leistungssteigerung und der Erhöhung der Alterungsstabilität. Zum einen sollten kommerzielle Kohlenstoffträger (z.B. Vulcan) chemisch modifiziert werden, um die Platin-Dispersion und Trägerverankerung zu maximieren. Zum anderen sollten neuartige poröse Kohlenstoffträger mit vorteilhafter Nanostruktur bzw. Porosität entwickelt werden, um dem Platin-Partikel-Wachstum vorzubeugen. In beiden Fällen wurde die Hydrothermale Karbonisierung als Modifikations- bzw. Syntheseverfahren eingesetzt.
- Direktmembrandruck (Teilvorhaben Institut für Mikrosystemtechnik): Mit dem Direktdruck von sehr dünnen Membranen auf Gasdiffusionselektroden können Hochleistungs-Membranelektrodeneinheiten geschaffen werden (Ergebnis aus dem Vorgängerprojekt GECKO). Dieser Ansatz sollte in DEKADE durch Nanofasernetze mit Hinsicht auf höhere Temperatur- und Betriebsstabilität ausgebaut werden. Des Weiteren wurden tomographische Methoden angewandt, um die Elektroden sowie Membranen hinsichtlich Morphologie und Transportparameter zu charakterisieren.
- MEA-Herstellung (Teilvorhaben Fraunhofer ISE): Aus den neuartigen Katalysatorsystemen und Membranen wurden Membranelektrodeneinheiten mit Variation der through-plane-Gradienten hergestellt. Parallel wurden zum Vergleich MEAs mit Hilfe des heute etablierten Transferdrucks hergestellt.
- Charakterisierung (Teilvorhaben Fraunhofer ISE): Die MEAs wurden in-situ hinsichtlich ihrer Leistungseigenschaften und Alterungsstabilität in Abhängigkeit der Betriebsführung im Vergleich zum Stand der Technik analysiert.
- Modellierung (Teilvorhaben Fraunhofer ISE): Es wurde ein Modell einer Membranelektrodeneinheit entwickelt, mit Hilfe dessen die Einflüsse der through-plane-Struktur und -Zusammensetzung auf die Leistung untersucht wurde. Die Simulationen geben Hinweise auf eine Optimierung der Komponentenentwicklung.

1.4

Wissenschaftlicher Stand der Technik zum Zeitpunkt der Antragstellung

Hohe Kosten sind ein wesentlicher Hinderungsgrund für die großskalige Markteinführung von PEM Brennstoffzellen. Da ein Großteil der Kosten durch die Verwendung von Platin als Katalysator verursacht wird, sind die Bestrebungen dementsprechend groß sowohl in der Wissenschaft als auch den Entwicklungsabteilungen der Automobilindustrie, den Platinanteil signifikant zu reduzieren.

Die damals in existierenden Märkten eingesetzten Katalysatorschichten hatten im Vergleich zu den in der Forschung/Entwicklung eingesetzten Materialien noch eine relativ hohe Katalysatorbeladung. Damals gängige Materialien basierten meist auf einer Platinbeladung von 0.4 bis 0.5 mg cm⁻², welche bereits ihre hohe Stabilität nachgewiesen hatten und ein auf die Systemsteuerung angepasstes Leistungsverhalten zeigten.¹ Lieferanten waren Unternehmen wie 3M (US), Gore (US), Greenerity (D), Heraeus (D), Johnson Matthey (GB), Merck (D), Umicore (D), Toray (JP), Tanaka (JP), sowie die Automobilhersteller selber.

Ansätze unter Verwendung von Platin-freien Katalysatoren oder Platin-Legierungen zeigen meist nicht die gewünschte Performance oder Langzeitstabilität. Dies liegt oft an einer geringeren intrinsischen Aktivität des alternativen Katalysators, an der Problematik den alternativen Katalysator mit hohen Beladung in eine Gasdiffusionselektrode zu implementieren oder an der Segregation der Legierungsbestandteile bei Pt-Legierungskatalysatoren, welche mit einem Aktivitätsverlust einhergeht. Ein weiterer Grund ist die Auflösung der weniger edlen Metalle in Form von Ionen. Diese Auswaschungen können einerseits zu verminderter Katalysatoraktivität, andererseits auch zur Schädigung des Ionomers durch die Einlagerung der Ionen oder zur Auflösung des Ionomers durch eine über die Kationen katalysierte Radikalbildung führen.² Besonders vielversprechend sind Platin-Kobalt-Legierungen. Diese weisen zwar zu Beginn der Lebensdauer im Vergleich zu reinen Platin-Katalysatoren eine deutlich verbesserte Performance auf, sind unter zyklischer Beanspruchung aber sehr instabil und büßen ihren Leistungsvorteil gegenüber reinem Platin nach einigen Potentialzyklen ein. In der Entwicklung befindliche Platin-freie Katalysatoren sind durch ihre niedrige Leistung bei Luftbetrieb und geringe Stabilität bei Potenzialen höher als 0.6 V irrelevant für die Automobilindustrie, wenn sie sich nicht deutlich verbessern.³

Neben dem Einfluss auf die Leistung, haben Messungen auch einen Zusammenhang zwischen der Langzeitstabilität und der Platinbeladung gezeigt.⁴ Als Hintergrund hierfür vermutet man, dass bei hoher Beladung schwach ausgenutztes Platin vorgehalten wird, welches bei zunehmender Alterung für die Stromgenerierung zur Verfügung steht. Bei der Entwicklung von Katalysatorschichten gibt es somit über die Katalysatorbeladung einen direkten Zusammenhang zwischen Kosten auf der einen, sowie Leistung und Lebensdauer auf der anderen Seite.

Über eine Optimierung der Struktur der Katalysatorschicht eine Reduzierung des Platingehaltes zu erarbeiten, war daher ein vielversprechender Ansatz. Mit der reduzierten Platinmenge hängen Aktivierungsverluste zusammen, welche über physikochemische Oberflächenprozesse direkt mit der aktiven Oberfläche der Platinpartikel skalieren. Um bei einer Reduzierung der Platinbeladung nicht an Leistung einzubüßen, muss das vorhandene Platin somit optimal ausgenutzt und Verluste durch Protonenleitung und Sauerstofftransport minimiert werden. Untersuchungen zeigten allerdings, dass bei niedriger Platinbeladung Verluste durch Sauerstofftransportlimitierung sogar zunehmen

¹ <http://energy.gov/eere/fuelcells/downloads/fuel-cell-technologies-office-multi-year-research-development-and-22>, Download am 28.07.2016

² Zamel, N.: The catalyst layer and its dimensionality – A look into its ingredients and how to characterize their effects. *Journal of Power Sources* 309, 141–159 (2016)

³ Debe, M.K.: Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature* 486(7401), 43–51 (2012)

⁴ Nagai, T., Murata, H., Morimoto, Y.: Influence of Experimental Conditions on the Catalyst Degradation in the Durability Test. *Journal of the Electrochemical Society* 161(6), F789-F794 (2014)

¹, da der Sauerstoff größere Transportwege zurücklegen muss. Diese Massentransportverluste sind stark von der Diffusion des Sauerstoffs durch das Ionomer in der Katalysatorschicht geprägt und nehmen dementsprechend mit höherer Ionomerbeladung signifikant zu. ² Eine Reduzierung des Ionomeranteils würde zwar die Diffusionsverluste reduzieren, allerdings auch die Protonenleitung verschlechtern.

In DEKADE sollte daher durch gezieltes Einbringen von through-plane-Gradienten hinsichtlich des Platin- und Ionomergehalts in der Katalysatorschicht ein Optimum zwischen Sauerstoff- und Protonentransportlimitierung gefunden werden.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die kanadischen Forschungseinrichtungen zählen zu den führenden Forschungseinrichtungen in der Welt. Allen voran koordinierte die Simon Fraser University, Vancouver, das kanadische Verbundprojekt CARPE-FC, in welchem alle Forschungseinrichtungen und relevanten Unternehmen in Bezug auf die PEM-Brennstoffzelle vereint sind. Aufgrund der jahrelangen Förderung dieser kanadischen Forschungseinrichtung sowie deren enge Anbindung an die kanadische Brennstoffzellenindustrie wurde eine außergewöhnliche Exzellenz erreicht. Wissenschaftler wie Michael Eikerling (SFU), Steven Holdcroft (SFU), Gregory Jerkiewicz (Queens), Eric Kjeang (SFU), Marc Secanell (Uni Alberta), David Wilkinson (UBC) haben mit ihren jeweils beeindruckenden Publikationszahlen und Citation Indexes in ihren Arbeitsgebieten weltweite Spitzenstellungen erreicht.

Ein wichtiger Aspekt des Projektes war daher der intensive Austausch mit diesen weltweit führenden Wissenschaftlern und Unternehmen in Kanada. In dieser Hinsicht konnte die Zusammenarbeit ausgebaut werden:

- Im Februar 2017 hat das Fraunhofer ISE ein Gespräch in der kanadischen Botschaft am Rande der CleanTec Award-Jurysitzung geführt mit Ghislain Robichaud, Counsellor (Botschaftsrat) Science & Technology, Richard Tarasofsky, Counsellor (Botschaftsrat) Commercial und Arndt Ulland, Trade Commissioner, Science and Technology
- Im Mai 2017 besuchte Prof. Michael Eikerling von der Simon Fraser University in Vancouver, Kanada, das Fraunhofer ISE zur Abstimmung der Kooperation in DEKADE
- Des Weiteren hat das Fraunhofer ISE die deutsch-kanadische Zusammenarbeit und insbesondere das Projekt DEKADE auf der Hydrogen and Fuel Cell Conference in Vancouver im Juni 2017 präsentiert
- Zusätzlich hat das Fraunhofer ISE am zweitägigen Abschlussworkshop des kanadischen Verbundprojekts CARPE-FC ebenfalls im Juni 2017 teilgenommen und das Projekt DEKADE vorgestellt
- Im Rahmen dieser Kanadareise konnten auch wissenschaftliche Fragestellungen mit der kanadischen Brennstoffzellen-Industrie, insbesondere AFCC, Ballard, Mercedes-Benz Fuel Cells und Tandem (Testzellentwickler) sowie der kanadischen Wissenschaft, v.a. SFU (Gruppen Prof. Michael Eikerling, Prof. Steven

¹ Kriston, A., Xie, T., Popov, B.N.: Impact of Ultra-low Platinum loading on Mass Activity and Mass Transport in H₂-Oxygen and H₂-Air PEM Fuel Cells. *Electrochimica Acta* 121, 116–127 (2014)

² Owejan, J.P., Owejan, J.E., Gu, W.: Impact of Platinum Loading and Catalyst Layer Structure on PEMFC Performance. *Journal of the Electrochemical Society* 160(8), F824-F833 (2013)

Holdcroft und Prof. Eric Kjeang) und UBC (Prof. Walter Mérida) diskutiert werden. Des Weiteren wurde ein Gespräch mit dem Generalkonsul der Bundesrepublik Deutschland in Vancouver, Herr Josef Beck, zur deutsch-kanadischen Brennstoffzellen-Forschung geführt

- Eine weitere Abstimmung mit der kanadischen Forschung, wiederum Prof. Michael Eikerling, erfolgte im Juli 2017 anlässlich des Heraeus-Seminars in Bad Honnef
- Ebenfalls im Juli 2017 hat Frau Shanna Knights, Forschungsleiterin bei Ballard, das Fraunhofer ISE besucht. Inhalt war die geplante Zusammenarbeit im Rahmen von DEKADE zusammen mit Prof. Kjeang, SFU, hinsichtlich von along-the-channel-Effekten. Diese Zusammenarbeit konnte in Q3 2017 gestartet werden
- Außerdem konnten die konkreten Arbeiten aus der Gruppe Eikerling in Luzern auf dem European Fuel Cell Forum mit den entsprechenden DoktorandInnen diskutiert werden. Ebenso erfolgten Gespräche mit Greenlight als Teststandshersteller in Kanada
- Im September 2017 hat die Teamleiterin Jasna Jankovicz in der Forschung von AFCC das Fraunhofer ISE besucht, um eine Zusammenarbeit zu diskutieren. Inzwischen hat Frau Jankovicz AFCC verlassen und eine Stelle als Assistant Professor an der University of Connecticut angetreten. Das Fraunhofer ISE und Frau Jankovicz klären derzeit Möglichkeiten für eine Zusammenarbeit
- Anfang Oktober 2017 hat eine ehemalige Wissenschaftlerin von AFCC, Frau Darija Susac, das Fraunhofer ISE besucht und die Forschungsaktivitäten von AFCC bis Sommer 2017 dargestellt
- Am 10. Oktober 2017 nahm das Fraunhofer ISE an der Canadian Reception im Rahmen des Electric Vehicle Symposiums teil
- Am 17. und 18. Oktober 2017 hat das Fraunhofer ISE am BMBF-Kanadatag in Bonn teilgenommen und die Session zu den Ingenieurwissenschaften moderiert
- Seit Oktober 2017 promoviert ein ehemaliger Student des Fraunhofer ISE, Sebastian Praß, der seine Masterarbeit an der UBC bei Prof. Mérida erstellt hat und im Anschluss ein Jahr bei AFCC in der MEA-Entwicklung angestellt war, am Fraunhofer ISE
- Am 11. Dezember 2017 besuchten Herr Alan Steele, Chief Metrologist des NRC in Kanada, General Manager Measurement Science and Standards, zusammen mit Frau Dr. Jennifer Decker vom Büro des Vizepräsidenten Emerging Technologies des NRC das Fraunhofer ISE, um die weiteren Kooperationsmöglichkeiten zu besprechen
- Am 10. Januar 2018 besuchte der Chief Commercial Officer von Ballard, Rob Campbell, zusammen mit dem Repräsentanten von Ballard in Deutschland, Oben Uluc, das Fraunhofer ISE
- Zusätzlich übernahm das Fraunhofer ISE auf Bitten des BMBF die Moderation der Plenumsdiskussion „Future Mobility“ auf der WTZ-Kommissionssitzung am 1. und 2. März 2018 in Berlin
- Das Fraunhofer ISE nahm an einem vom IMTEK zusammen mit ionomr, einer Ausgründung der Simon Fraser University in Vancouver, organisiertem Workshop in Freiburg zu Brennstoffzellen-Membranen am 16. März 2018 teil
- Das Fraunhofer ISE organisierte zusammen mit NRC einen Workshop zur Qualitätssicherung in der Brennstoffzellenproduktion in Freiburg am 20. April 2018 mit ca. 70 internationalen Teilnehmern aus Wissenschaft und Wirtschaft
- Das Fraunhofer ISE besuchte das National Fuel Cell and Hydrogen Forum in Washington, USA, am 12. Mai 2018 und traf dort mehrere Vertreter der kanadischen Brennstoffzellenforschung
- Außerdem nahm das Fraunhofer ISE am Annual Merit Review, Washington, USA, vom 13.-15. Mai 2018 teil und konnte dort einen Workshop am Fraunhofer ISE zusammen mit Francois Girard, NRC und Shanna Knights, Ballard planen

- Gemeinsame Projektideen konnten mit Ballard bei einem Besuch am Fraunhofer ISE im Sommer 2018 vertieft werden
- Vom 29. Juli bis 2. August 2018 besuchte das Fraunhofer ISE die Gordon Research Conference in Smithfield, USA, und konnte die Zwischenergebnisse zur Modellierung sowie zur Entwicklung der Testzelle vorstellen. Die Konferenz wurde organisiert von Shanna Knights, Ballard, und Marc Secanell, University of Alberta, zusammen mit Kunal Karan, University of Calgary. Mit den beiden letzteren konnten die Arbeiten zur Modellierung von Brennstoffzellen diskutiert werden
- Fraunhofer ISE war zusammen mit Francois Girard, NRC, Mitorganisator der Canadian Session auf der F-cell Konferenz am 18.-19. September 2018 in Stuttgart
- Direkt im Anschluss am 20.-21. September 2018 veranstaltet das Fraunhofer ISE zusammen mit dem NRC, Vancouver und der kanadischen Botschaft in Deutschland den Canadian-German Workshop on Fuel Cell Component Quality in Freiburg mit über 60 Teilnehmern aus Industrie und Forschung
- Aleisha Cerny, eine Studentin der University of British Columbia, führte ein 5-monatiges Praktikum von August bis Dezember 2018 am Fraunhofer ISE durch und setzte dieses für 3 Monate bis August 2019 fort
- Im April 2019 hatte das Fraunhofer ISE verschiedene Treffen mit kanadischen Partnern im Rahmen der Hannover Messe Industrie
- Anfang Mai 2019 nahm das Fraunhofer ISE am Annual Merit Review in Washington, USA, teil und konnte mit dem NRC den Folge-Workshop zur Qualitätssicherung im Anschluss an die kommende f-cell vorbereiten
- Fraunhofer ISE hatte einen eingeladenen Vortrag auf der Hydrogen and Fuel Cell Conference in Vancouver im Mai 2019 und konnte dort die Arbeiten im Projekt DEKADE vorstellen
- Zusammen mit dem NRC organisierte das Fraunhofer ISE den ersten Folge-Workshop zur Qualitätssicherung in Vancouver im Anschluss an die HFC mit ca. 50 Teilnehmern aus Wissenschaft und Industrie
- Während des European Fuel Cell Forum in Luzern Anfang Juli 2019 konnte das Fraunhofer ISE mit Prof. Kunal Karan, University of Calgary, über die Modellierung in DEKADE sprechen. Prof. Karan ist einer der führenden Wissenschaftler zur Brennstoffzellen-Modellierung und mit ihm zusammen hatte das Fraunhofer ISE das erste deutsch-kanadische Brennstoffzellenprojekt PEM-CaD gestartet
- Auf der f-cell-Konferenz in Stuttgart, September 2019, konnte das Fraunhofer ISE Ergebnisse aus DEKADE vortragen
- Das Fraunhofer ISE führte zusammen mit dem NRC den 2. Folge-Workshop zur Qualitätssicherung in der Brennstoffzellenproduktion im September 2019 direkt im Anschluss an die f-cell durch. Dieser Workshop war mit ca. 80 Teilnehmern aus Wissenschaft und Wirtschaft ein großer Erfolg
- Anfang Dezember 2019 nahm das Fraunhofer ISE die Einladung zur Einweihung der neuen Repräsentanz des NRC in München wahr
- Aktuell arbeitet das Fraunhofer ISE zusammen mit dem NRC sowie weiteren Partnern aus Industrie und Forschung an einem „Book of Attributes“, welches Qualitätsstandards für jede Komponente einer MEA definiert. Aus dieser Zusammenarbeit soll weiterhin eine Publikation entstehen die einen Standard in der Qualitätssicherung von Brennstoffzellenkomponenten setzt

2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse

2.1 Katalysatorsysteme

Dieses Arbeitspaket wurde vom Projektpartner Alexander-Ludwig-Universität Freiburg, Freiburger Materialforschungszentrum, bearbeitet.

2.2 Membrandirektdruck

Dieses Arbeitspaket wurde vom Projektpartner Alexander-Ludwig-Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik, bearbeitet.

2.3 Membranelektrodeneinheit

Dieses Arbeitspaket lag in der Verantwortung des Fraunhofer ISE. Die wesentlichen Zielen war die Entwicklung von Katalysatorpasten, Katalysatorschichten und CCMs (catalyst coated membranes) sowie deren Charakterisierung.

2.3.1 Entwicklung Testumgebung

Zu Projektbeginn wurde aufbauend auf bestehenden Testständen des Fraunhofer ISE eine grundsätzliche Weiterentwicklung durchgeführt (Abb. 01:). Dies war notwendig, um eine hohe wissenschaftliche Reproduzierbarkeit bei den inzwischen sehr hohen Stromdichten von bis zu 5 A cm^{-2} bei Materialuntersuchungen zu gewährleisten. Das neue Teststandskonzept erlaubt einen Druckbetrieb, eine zuverlässige und dynamische Befeuchtung von Anoden- und Kathodengas und einen weiten Durchflussbereich für geringe bis hohe Stromdichten. Neben den bereits am Fraunhofer ISE üblichen Charakterisierungsmethoden Polarisationskennlinien, elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Zyklovoltammetrie (CV) und Linear Sweep Voltammetrie (LSV) wurde der Teststand auch für Grenzstromdichtemessungen (i_{Lim}) vorbereitet. Dazu wurde eine definierte Anpassung des Sauerstoffgehalts implementiert.



Abb. 01: Neue Generation von Einzelzell-Testständen des Fraunhofer ISE

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

2.3.2 Labortestzelle

Innerhalb des Konsortiums wurde ausführlich die Thematik der Testzelle diskutiert, insbesondere im Hinblick auf die geforderte wissenschaftliche Reproduzierbarkeit. So stand der Fachöffentlichkeit nur eine anerkannte, differenzielle Testzelle für Material- und Komponententests zur Verfügung: die von Daimler und AFCC modifizierte Testzelle von baltic, einem deutschen Hersteller. Diese stand jedoch unter dem Vorbehalt einer Geheimhaltungsvereinbarung mit AFCC, so dass eine freie Verfügbarkeit und Nutzung nicht gegeben war. Außerdem war die Verfügbarkeit nach der angekündigten Auflösung von AFCC zum zweiten Quartalsende 2018 ungewiss.

Daher hat das Fraunhofer ISE in Abstimmung mit baltic eine eigene differenzielle Testzelle entwickelt (Abb. 02:). Diese Testzelle wurde Ende 2017 erfolgreich getestet und dann im weiteren Projektverlauf als Standard etabliert. Der Vorteil ist, dass die Entwicklung dem Stand der Wissenschaft entspricht und gleichzeitig die optimale Handhabung des balticQuickConnect-Systems erreicht wird. Inzwischen bietet Baltic die Testzelle „high Amp“ der Fachöffentlichkeit an.

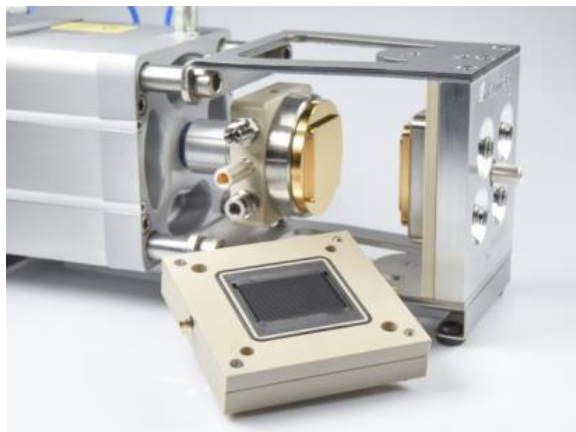


Abb. 02: Testzelle des Fraunhofer ISE. Gemeinschaftsentwicklung mit balticFuelCells.

Ausführliche Messreihen belegen die hohe Reproduzierbarkeit der Testzelle (Abb. 03:).

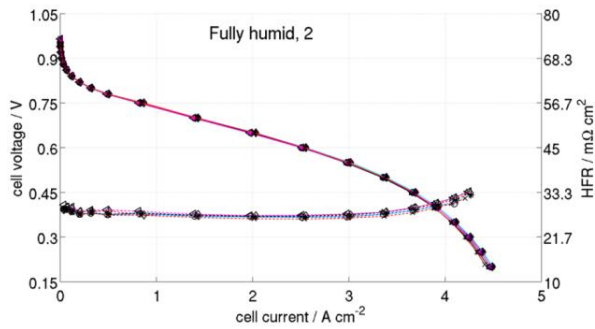


Abb. 03: Reproduzierbarkeit der neuen Testzelle: Charakterisierung von 6 gleichen CCMs

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

2.3.3 Segmentierte Einzelzelle

Im Projekt sollten die lokalen Effekte in großen, automobilen Zellen untersucht werden. Die wesentlichen Effekte werden sich entlang eines Kanals von Einlass bis Auslass ergeben. Daher hat das Fraunhofer ISE eine sogenannte „along-the-channel“-Testzelle entwickelt und im Multi-Kanal-System des Fraunhofer ISE in Betrieb genommen (Abb. 04:).

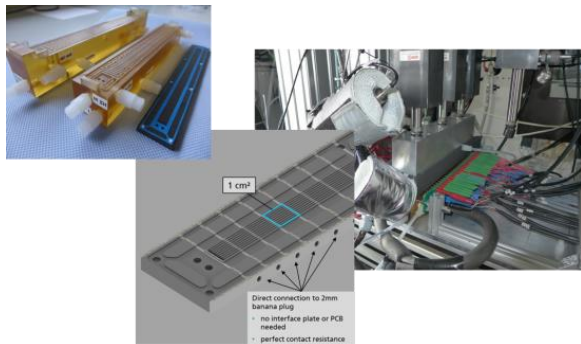


Abb. 04: Along-the-channel-Testzelle des Fraunhofer ISE

Die wesentlichen Vorteile sind:

- Die aktive Fläche beträgt nur 25 cm². Dadurch kann ein normaler Labor-Einzelzell-Teststand eingesetzt werden und der Gasverbrauch ist minimiert.
- Es können reale Kanal-Steg-Geometrien abgebildet werden.
- Die Zelle ist in 25 Segmente unterteilt. Die Segmente werden direkt kontaktiert, so dass die Kontaktwiderstände minimal sind. Dies ermöglicht die reproduzierbare Beobachtung von Effekten von Gasein- bis -auslass.
- Die Zelle kann im Co- und Counterflow betrieben werden.
- Durch die geringe Segmentbreite können Effekte in y-Richtung vernachlässigt werden. Dies erleichtert die modellbasierte Auswertung der experimentellen Ergebnisse.

Letztlich kann mit Hilfe dieser along-the-channel-Testzelle der Übertrag von Ergebnissen zu Material- und Komponentenuntersuchungen in einer differenziellen Testzelle auf das Verhalten in realen automobilen Zellen mit einem geringen experimentellen Aufwand gelingen.

Sehr erfreulich konnte ein Arbeitspaket in Abstimmung mit Ballard sowie der Simon Fraser University, Prof. Eric Kjeang, vereinbart werden. Dabei hat das Fraunhofer ISE Start-Stopp-Zyklen mit der along-the-channel-Testzelle zum Test von Membranelektrodeneneinheiten von Ballard durchgeführt. Hintergrund dieser Messung war die ortsaufgelöste Charakterisierung der Schädigung durch eine Luft/Wasserstofffront, welche sich beim Start des Brennstoffzellensystems nach längerer Stillstandszeit unweigerlich ausbildet. Diese Front verursacht der Theorie nach hohe Kathodenpotentiale auf der Was-

serstoffauslassseite (Abb. 05:) und somit zur Degradation der Kathodenkatalysator-schicht. Diese ortsabhängige Degradation sollte mit Hilfe der segmentierten along-the-channel-Zelle untersucht werden.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

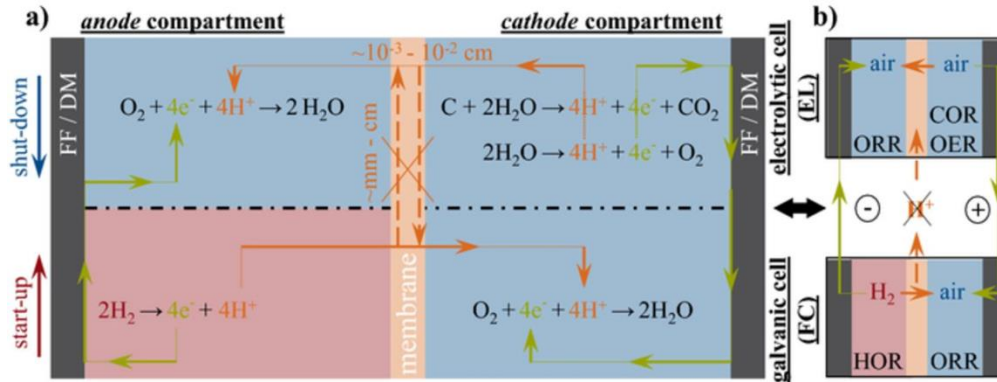


Abb. 05: Illustration der Reaktionsprozesse bei Start-Stopp-Vorgängen einer Brennstoffzelle *

* Thomas Mittermeier et al. J. Electrochem. Soc. 2017;164:F127-F137

Zur Schnellalterung wurde auf der Anodenseite eine Gaszyklereinheit (Luft/Wasserstoff) aufgebaut und in die Software-Umgebung implementiert. Somit kann im zweistelligen Sekundentakt die Anode wechselweise mit Luft bzw. Wasserstoff beaufschlagt werden, und die schädliche Auswirkung mittels ortsaufgelöster Charakterisierungsmessungen in-situ untersucht werden (Abb. 06:).

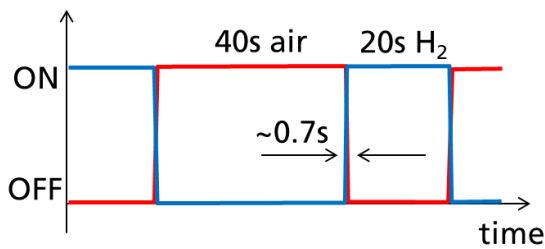


Abb. 06: Protokoll der durchgeführten Gaswechselzyklen auf der Anode zur Simulation von Start-Stopp-Vorgängen an der along-the-channel Testzelle

Abb. 07: und Abb. 08: zeigen exemplarisch die Stromdichte- bzw. Impedanz-Verteilung (HFR: High Frequency Resistance) bei 0.55 V zu Beginn des Alterungsexperiments (BOT: Begin Of Test). Es zeigt sich gemäß des Sauerstoffkonzentrationsverlaufs eine leichte Stromabnahme von Lufteinlass nach -auslass bei relativ homogener Widerstandsverteilung (HFR).

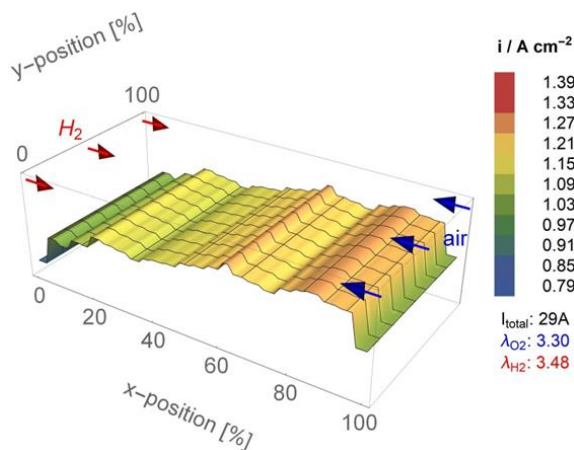


Abb. 07: Stromdichteverteilung bei 0,55 V in der along-the-channel-Testzelle begin-of-test (BoT), T=55°C, T_{DP A/C} = 55°C, p = 1 bara, 0,7 nL_{H2}/min, 1,6 nL_{Luft}/min

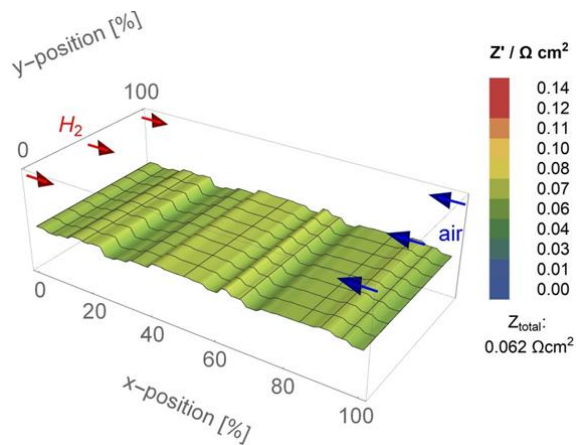


Abb. 08: HFR-Verteilung bei 0,55 V in der along-the-channel-Testzelle begin-of-test (BoT), $T=55^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{DP A/C}} = 55^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ bara}$, $0,7 \text{ nL}_{\text{H}_2}/\text{min}$, $1,6 \text{ nL}_{\text{Luft}}/\text{min}$

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse

Schon nach 200 Gas-Wechselzyklen stellt sich eine komplett veränderte Stromdichteverteilung (Abb. 09:) ein, welche eine unerwartet stark degradierte MEA zeigt. Die stärkste Degradation ist allerdings nicht wie von der Theorie vorhergesagt am Anodenauslass, sondern nahe am Anodeneinlass. Eine Ausnahme bildet jedoch das Segment #1, welches das erste Segment am Anodeneinlass ist; hier kann die höchste Stromdichte verzeichnet werden. Weitere Messungen zur Prüfung der Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses mit dem gleichen MEA-Typ zeigen wiederholt gleiches Degradationsverhalten. Weiterführende Analysen wurden durchgeführt, um ein besseres Verständnis über die Art der Degradation zu generieren.

Charakterisierungsmessungen zum dynamischen Verhalten der Stromdichteverteilung auf veränderliche Einlassgasfeuchten zeigen ein teilweise reversibles Degradationsverhalten. So kann beim Betrieb mit trockenen Gasen (unabhängig ob anoden- oder kathodenseitig die Gase unbefeuchtet in die Zelle geleitet werden) die Stromdichte wieder vervielfacht werden. Dies zeigt, dass der starke Einbruch der Zelleistung nach 200 Gas-Wechselzyklen nicht ausschließlich durch irreversible Katalysatoralterung hervorgerufen wurden, sondern eher durch eine Veränderung der Elektrodenstruktur und deren Oberflächeneigenschaften bzgl. Benetzung durch flüssiges Wasser. Die Elektroden sind nun sehr anfällig gegenüber Flutung bei Betrieb mit feuchten Reaktionsgasen. Aufgrund der dünnen Membran kann im Normalfall das auf der Kathode generierte Produktwasser auch gut über die Anode ausgetragen werden. Dies erklärt, warum die Stromproduktion stark auf die Feuchte des Kathoden- aber auch des Anodendurchflusses reagiert.

Variationen der Einlass-/Auslassrichtung durch Counter-/Coflow-Messungen an der degradierten MEA zeigen eindeutig einen durch die Gas-Wechselzyklen verursachten irreversibel lokal erhöhten Hydrophobizitätsverlust. So generiert Segment #1 immer die höchste Stromdichte, unabhängig ob dieses Segment am Wasserstoffeinlass bzw. -auslass ist. Die durch den Gasfluss aufgeprägte Feuchteverteilung (durch Co- / Counterflow) spielt bei der degradierten MEA nur eine untergeordnete Rolle.

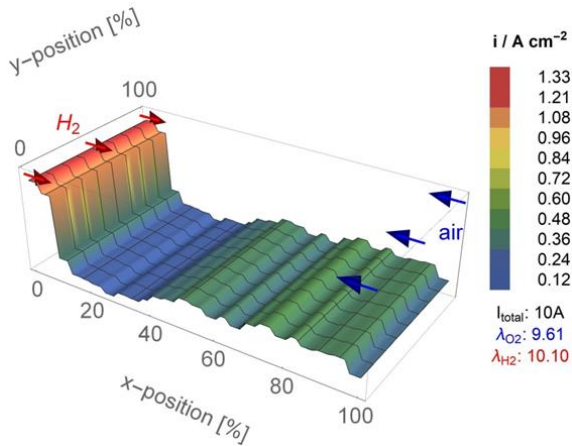


Abb. 09: Stromdichteverteilung bei 0,55 V in der along-the-channel-Testzelle nach 200 Gaswechselzyklen,
 $T=55^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{DP A/C}} = 55^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ bara}$, $0,7 \text{ nl}_{\text{H}_2}/\text{min}$, $1,6 \text{ nl}_{\text{Luft}}/\text{min}$

Die lokal gemessene elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) nach 300 Gas-Wechselzyklen zeigt einen Trend (siehe schwarze Trendlinie in Abb. 10:), welcher der Stromproduktion entspricht. Aufgrund technischer Limitierung des Mehrkanalpotentiostaten können diese ECSA-Messungen nur qualitativ bewertet werden. So scheint die Kathode in dem Bereich zwischen Segment #3-#8 am stärksten gealtert zu sein.

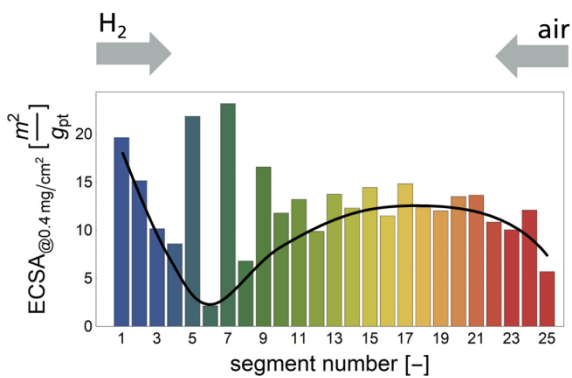


Abb. 10: Lokal gemessene elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) der Kathode nach 200 Gas-Wechselzyklen.

Weitere Messungen mit einem alternativen MEA-Typ bestätigen die bislang gefundene Alterungscharakteristik, wobei zu erwähnen ist, dass dieses Material beständiger ist und die oben erwähnten Effekte erst nach mehreren Hundert Gas-Wechselzyklen in dem Maße auftreten. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt exemplarisch die Stromdichteverteilung bei BOL und einer Zellspannung von 0.65 V, wieder mit einer abnehmenden Stromproduktion entlang des Sauerstoffkonzentrationsgradienten.

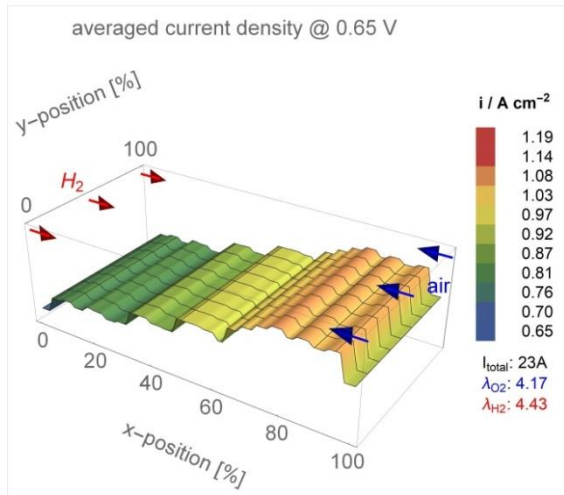


Abb. 11: Stromdichteverteilung bei 0,65 V in der along-the-channel-Testzelle begin-of-test (BoT), $T=60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{DP A/C}} = 55^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ bara}$, $0,7 \text{ nl}_{\text{H}_2}/\text{min}$, $1,6 \text{ nl}_{\text{Luft}}/\text{min}$

Nach 500 Gas-Wechselzyklen zeigt sich der stärkste Einbruch der Stromproduktion wieder in der Nähe des Anodeneinlasses, ebenfalls mit dem Phänomen des guten Wasserstoff-Einlassegments (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Die Stromproduktion im Allgemeinen ist aber selbst nach 500 Zyklen nicht so stark degradiert wie bei den Messungen mit dem anderen MEA-Typ.

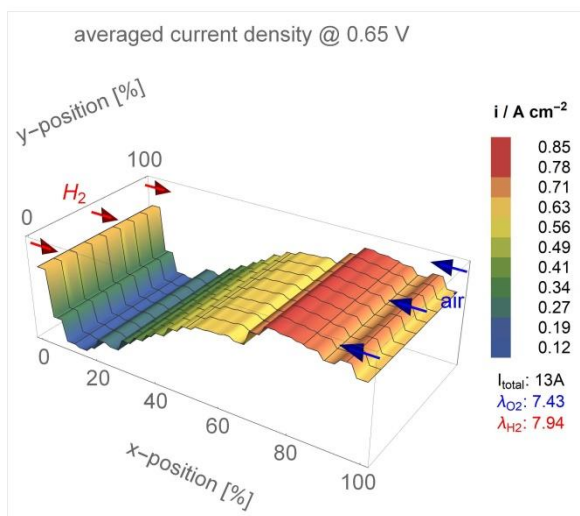


Abb. 12: Stromdichteverteilung nach 500 Zyklen bei 0,65 V in der along-the-channel-Testzelle begin-of-test (BoT), $T=60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{DP A/C}} = 55^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ bara}$, $0,7 \text{ nl}_{\text{H}_2}/\text{min}$, $1,6 \text{ nl}_{\text{Luft}}/\text{min}$

Die ortsaufgelöste elektrochemisch-aktiven Oberfläche (ECSA) ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** nach unterschiedlich vielen Gas-Wechselzyklen gezeigt. Die Trendlinien sind gefittete Polynom-Funktionen 4. Grades zur besseren Visualisierung. Wieder zeigt sich der stärkste ECSA-Verlust in der Nähe des Wasserstoffeinlasses.

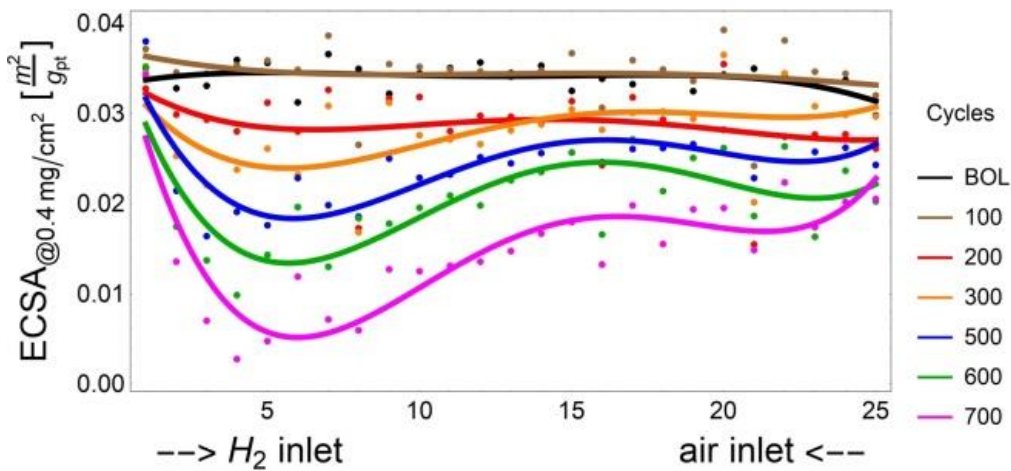


Abb. 13: Lokaler ECSA-Verlauf während der Alterungsmessung durch Gas-Wechselzyklen.

Mittels ortsaufgelöster Grenzstromdichtemessung bei unterschiedlichen Betriebsdrücken kann der Massentransportverlust in einen Druck-abhängigen Widerstand (R_{MC}) und einen druckunabhängigen Widerstand (R_{Kn}) zerlegt werden. Es zeigt sich, dass der druckabhängige Widerstand mit der Stromdichte korreliert, sprich zum Kathodenauslass abnimmt (Abb. 14:). Ein höherer druckabhängiger Widerstand bei höherer Stromdichte lässt auf einen starken negativen Einfluss der Wasserproduktion auf die Stromproduktion schließen. Da laut Theorie nur die molekulare Diffusion, welche in großen Poren stattfindet, druckabhängig ist, müsste daraus eine erhöhte Sättigung der porösen Struktur bei höherer Stromdichte abgeleitet werden. Da bei Grenzstromdichtemessungen nur mit stark verdünntem Sauerstoff (<4% in N₂) gemessen wird, welche zu geringen Stromdichten führt, sollte sich die Poren-Sättigung nur geringfügig ändern und somit keine großen Einfluss haben. Unter der Annahme, dass sich auf der Nanoskala durch Wasserbildung Ionomerstrukturen ändern, können auch Grenzflächenwiderstände wie bspw. der Übergang vom Ionomer zum Pt-Partikel diesen Effekt verursachen. Diese Grenzflächenwiderstände werden in der Literatur bislang zu den druckunabhängigen Widerständen gezählt, was sicherlich richtig ist, solange Wasser keinen Einfluss auf die Beschaffenheit der Grenzfläche hat. Wären diese Grenzflächenwiderstände aber nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch der Ionomerstruktur, welche sich durch Wassereinlagerung ändert, hätte die Wasserbildung durch Stromproduktion zur Folge, dass dieser Widerstand aufgrund falscher Modellannahmen dem druckabhängigen Widerstand zugeordnet wird.

Unabhängig von der oben diskutierten Problematik zu Grenzflächenwiderständen ist an dieser Stelle aber entscheidend, dass sich dieser druckabhängige Widerstand nach 500 Zyklen kaum verändert hat (Abb. 15:).

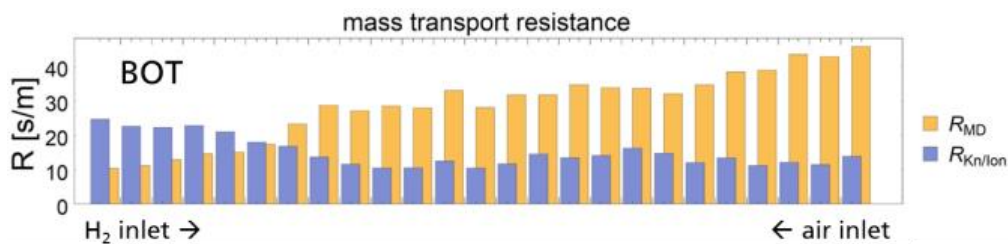


Abb. 14: Ortsaufgelöste Analyse des Transportwiderstands bei BOT.

Interessant allerdings ist der starke Einfluss von Gas-Wechselzyklen auf den druckunabhängigen Widerstand. Dieser setzt sich zusammen aus der Diffusion in kleinen Poren in der Katalysatorschicht (Knudsen-Diffusion), Diffusion im Ionomer, welches die Kohlenstoffmatrix benetzt und Grenzflächeneffekte beim Übergang von Sauerstoff ins Ionomer bzw. Sauerstoff zum Pt-Partikel. Dabei muss allerdings die Annahme getroffen werden, dass die im Experiment gewählten Druckniveaus nur die Sauerstoffkonzentration ändern und nicht etwa Feuchte-/Wassereffekte nach sich ziehen (siehe Diskussion oben). Die Messungen zeigen einen starken Anstieg des druckunabhängigen Widerstandes, insbesondere nahe dem Wasserstoffeinlass.

Die Katalysatordegradation über Pt-Auflösung und Agglomeration führen zu weniger Reaktionszentren und somit zu einem lokal erhöhten Sauerstofftransport-Widerstand wie in der Literatur vielfach zitiert.

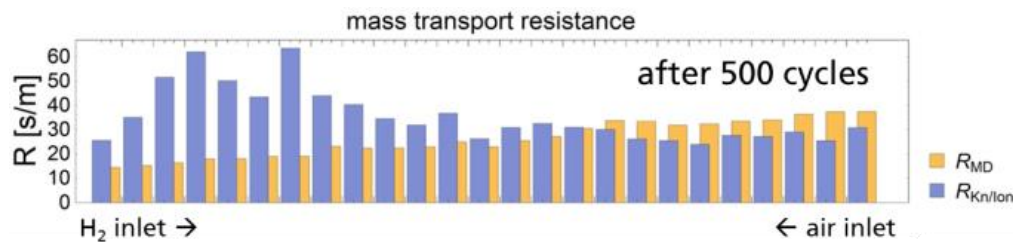


Abb. 15: Ortsaufgelöste Analyse des Transportwiderstands nach 500 Gaswechselzyklen

Des Weiteren zeigen die Grenzstromdichtemessungen mit zunehmender Alterung eine zunehmende Wasserstoffperoxid-Bildung, welche durch eine Stromdichteabnahme in der Polarisationskurve bei Verringerung der Spannung zu beobachten ist. Eine Zunahme der H₂O₂-Bildung kann durch eine verringerte Pt-Dispersion aufgrund Agglomeration erklärt werden.

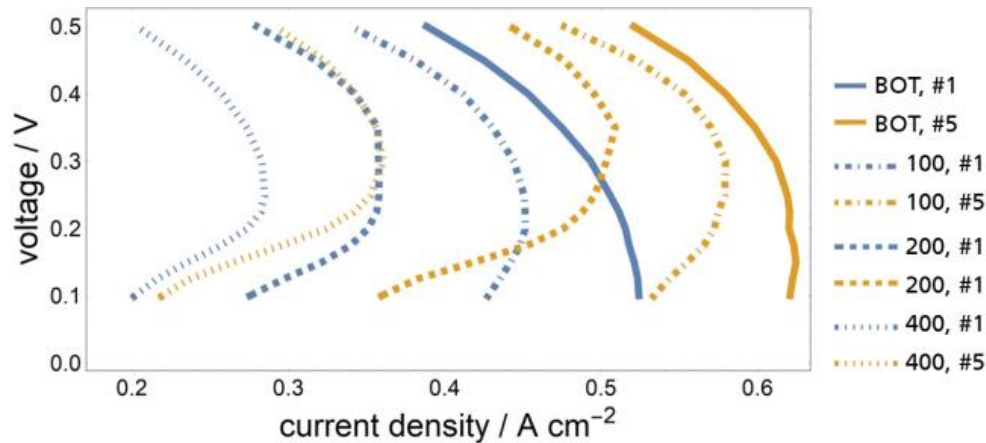


Abb. 16: Ausgewählte Polarisationskurven (Segment #1 & #5) während der Grenzstromdichtemessung nach BOT, 100, 200, 400 Zyklen

Eine ECSA-Analyse der Anode zeigt, weshalb das Segment am Anodeneinlass kaum Degradation zeigt. Segment #1 hat eine 6-fach höhere ECSA im Vergleich zu den anderen Segmenten.

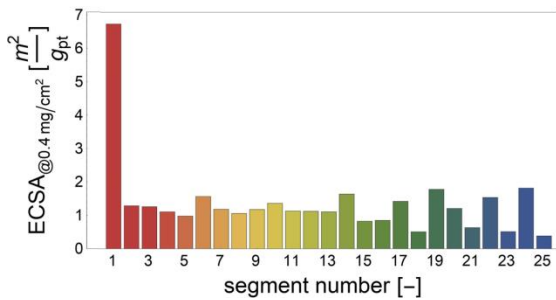


Abb. 17: Lokal gemessene elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) der Anode

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse

Die hier vorgestellten Messungen zeigen nicht das Verhalten, welches durch theoretische Überlegungen vorhergesagt wurde. So zeigt sich, dass neben der Kathode auch die Anode unter den Gaswechselzyklen degradiert. Diese Alterung ist nicht kathodenseitig auf den Anodenauslass beschränkt, sondern sehr stark im Anodeneinlassbereich. Analysen der lokalen ECSA-Veränderung und des Massentransportwiderstands lassen deutlich auf einen Verlust von aktiven Katalysatorzentren aufgrund von Platinagglomeration durch Ostwaldreifung und Koaleszenz schließen. Diese Katalysatoralterung verhindert den Betrieb der Zelle bei hohen Feuchten, da diese sofort zur sogenannten Flutung neigt.

Ein elektrochemisch-physikalischer Mechanismus in Bezug zur dynamischen Potentialbildung verursacht durch die Luft-Wasserstofffront während der Gas-Wechselzyklen, welcher die lokal gemessenen Phänomene (Ein-/Auslass, Anode/Kathode) erklärt, konnte auch nicht in Zusammenarbeit mit unseren kanadischen Partnern entwickelt werden.

2.3.4 MEA-Herstellung

Das wesentliche Ziel der Arbeiten am Fraunhofer ISE war die Untersuchung des Einflusses von Ionomergehalt und Platinbeladung auf die Leistung und Alterung. Als Referenzprozess wurde Siebdruck etabliert. Dafür wird zunächst eine Katalysatorpaste aus Pt/C (Katalysatorpulver), Ionomer und Lösemittel hergestellt. Diese wird mittels Siebdruck zu einer Katalysatorschicht auf eine Dekalfolie (Transferfolie) verdrückt und getrocknet. Die Trockenschichtdicke eines Siebdruckvorgangs beträgt ca. 2-3 μm . Um bei konstantem Pt/C-Verhältnis eine höhere Katalysatorbeladung zu erreichen wurden typischerweise vier Schichten aufeinander gedruckt. Dieses Vorgehen wurde sowohl für homogene Katalysatorschichten als auch für Katalysatorschichten mit Ionomer- oder Pt-Gradienten gewählt (Abb. 18:).

Fraunhofer hat im Projekt DEKADE bis zu 300 MEAs mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt und In-Situ charakterisiert (Abb. 19:).

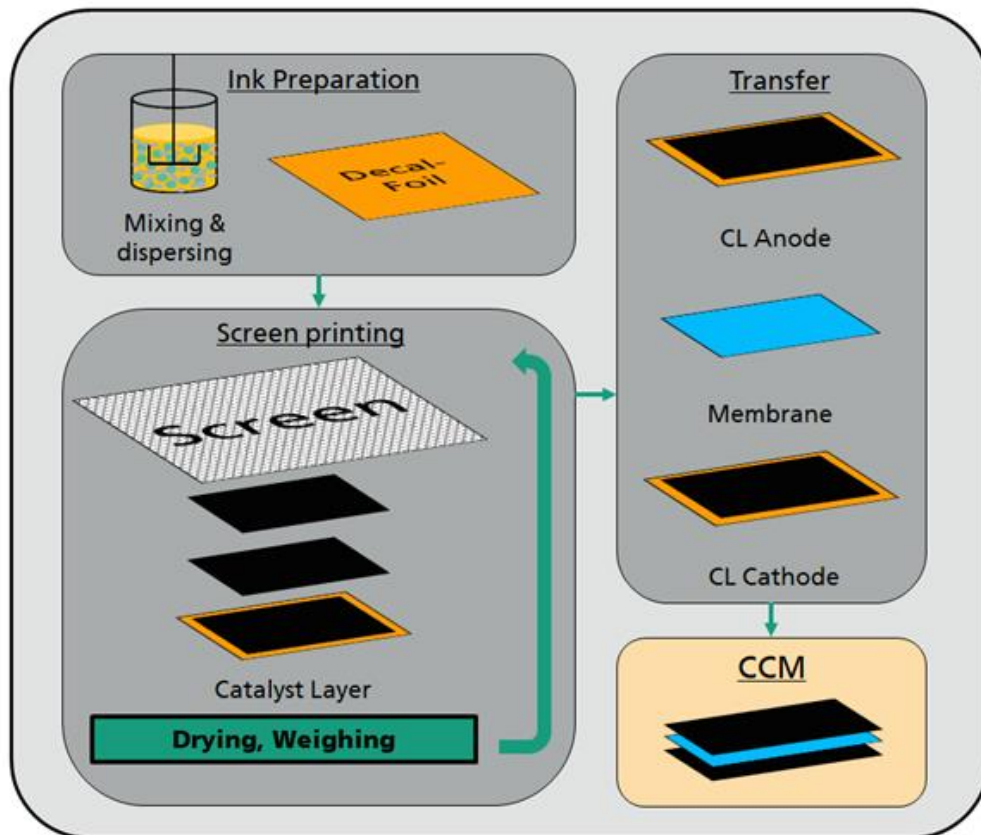


Abb. 18: Herstellung von CCMs am Fraunhofer ISE mittels Siebdruck. Die Katalysatorbeladung wird mittels Wiegen ermittelt.

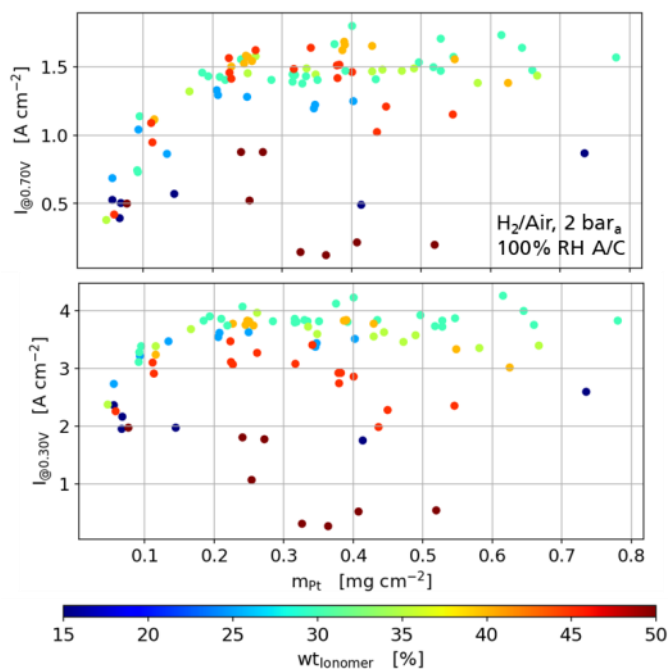


Abb. 19: Stromdichte an zwei Betriebspunkten bei unterschiedlicher Pt-Beladung (auf der Kathode) und unterschiedlichen Ionomergehalten. Die MEAs wurden am Fraunhofer ISE mittels Siebdruck hergestellt.

Zunächst wurden homogene Katalysatorschichten mit einem Ionomer-zu-Kohlenstoff-Verhältnis (I/C) von 0,29 – 1,67 und Platinbeladungen zwischen 0,05 und 0,8 $mg\ cm^{-2}$

produziert. Anschließend wurden Gradienten hergestellt, um den Zusammenhang zwischen Protonenleitung und Gasdiffusion zu verstehen. Der Schichtaufbau wird in Abb. 20: dargestellt.

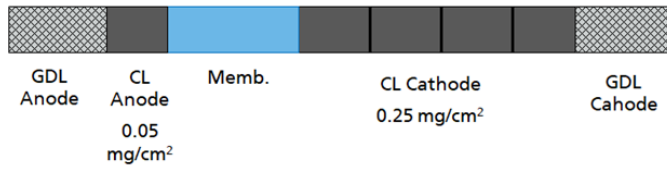


Abb. 20: Aufbau einer siebgedruckten MEA des Fraunhofer ISE

Dabei lieferte der Projektpartner Greenerity dem Fraunhofer ISE eine anodenseitig mit $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ Pt beschichteten Membran die das Fraunhofer ISE kathodenseitig bedruckte.

Die betrachteten Ionomer-Gradienten zeigt Abb. 21:.

Ionomer wt [%]				Pt _{load} [mg/cm ²]
50	30	30	25	0,25
50	30	30	15	0,25
40	30	30	25	0,25
50	30	15	15	0,25

Abb. 21: Variation von Ionomergehalten in den vom Fraunhofer ISE vier aufeinander gedruckten Katalysatorschichten (links: an der Membran, rechts: zur GDL)

Außerdem wurden folgende Pt-Gradienten betrachtet:

Pt _{load} [mgPt/cm ²]	Pt/C wt [%]				I/C ratio [-]
0,25	60	40	40	40	0,71
0,25	40	40	40	60	0,71
0,12	60	0	0	0	0,71
0,12	0	0	0	60	0,71

Abb. 22: Pt-Gradienten in der Kathoden-Katalysatorschicht

2.4 Ex-Situ Charakterisierung

Ziel dieses Arbeitspakets war die ex-situ-Charakterisierung der produzierten Katalysatorschichten. Der Fokus dabei lag auf der Vermessung der Schichthöhe und Mikroskopie. Dazu wurden ein Rasterelektronenmikroskop (REM) und ein Focussed Ion Beam Scanning Electron Microscope (FIB-SEM) des Fraunhofer ISE genutzt.

Mit Hilfe der REM-Aufnahmen wurde das Verständnis für unsere Druckprozesse und ihre Effekte auf die Schichtstruktur geschaffen. Um die gewünschte Platinbeladung zu erzielen, wurden einzelne Katalysatorschichten mittels Siebdruck aufeinander gedruckt. Daher war es wichtig, die Interaktion zwischen den einzelnen Katalysatorschichten zu verstehen und wie diese Druckprozesse die Grenzschichten beeinflussen. Deswegen wurden REM-Aufnahmen von drei aufeinander gedruckten Katalysatorschichten gemacht und analysiert (Abb. 23:).

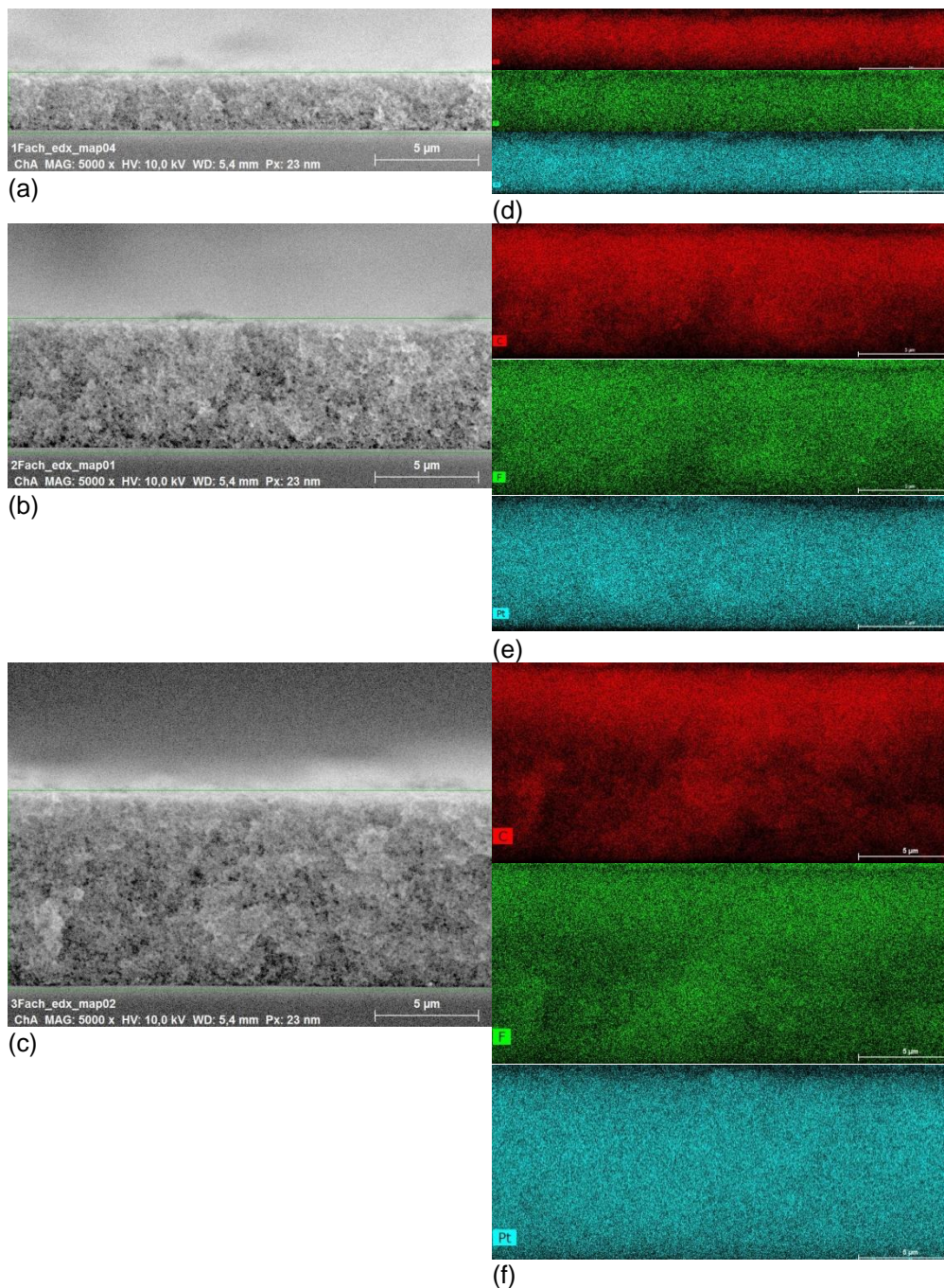


Abb. 23: REM-/EDX-
Aufnahmen von drei aufei-
nander siebgedruckten Kataly-
satorschichten des Fraun-
hofer ISE. Der Ionomergehalt
beträgt jeweils 30 wt%, die
Pt-Beladung 0,08 mg/cm² für
eine Schicht (a), 0,180
mg/cm² (b) für zwei Schich-
ten und 0,271 mg/cm² für
drei Schichten (c). In der
rechten Spalte werden je-
weweils die Elementverteilung
aus den korrespondierenden
EDX-Aufnahmen gezeigt mit
Kohlenstoff (rot), Fluor
(grün) und Platin (türkis).

Abb. 23: zeigt keine sichtbaren Grenzschichten für eine, zwei oder drei aufeinander gedruckten Katalysatorschichten. Die korrespondierenden EDX-Aufnahmen (Energy Dispersive X-Ray) zeigen ebenfalls eine homogene Verteilung der Elemente C, F und Pt unabhängig von der Anzahl der aufeinander gedruckten Katalysatorschichten. Focused Ion Beam-Rasterelektronen-Mikroskopie (FIB-SEM) wurde genutzt, um die Strukturen von homogenen und mit Ionomer Gradienten versehenen Katalysatorschichten zu untersuchen. Die ausgewählten Katalysatorschichten hatten eine Platinbeladung von 0,25 mg cm⁻². Der Ionomer-Gradient betrug 50/30/15/15 wt% vom Membran-Interface zum GDL-Interface die Katalysatorschicht mit homogenem Ionomergehalt hatte 30 wt% Ionomer in jeder Schicht. Die Segmentierung wird in Abb. 24: gezeigt.

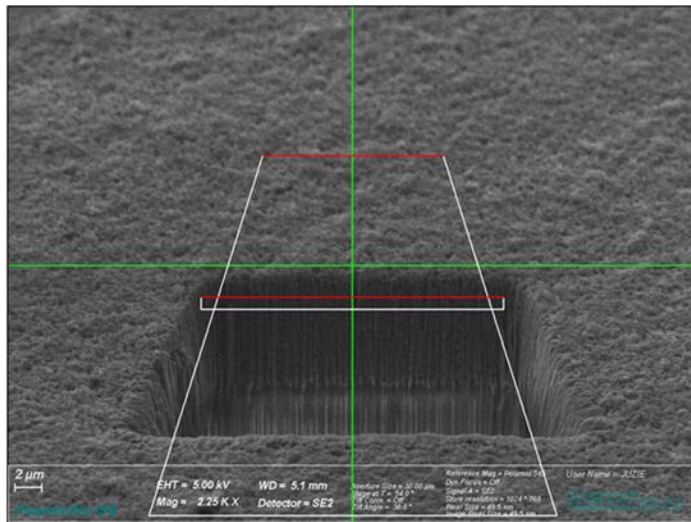


Abb. 24: Segmentierung der Katalysatorschichten im FIB-SEM

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

Mit dem FIB-SEM konnten die lokalen Strukturen über die Höhe der Katalysatorschicht betrachtet werden (Abb. 25:).

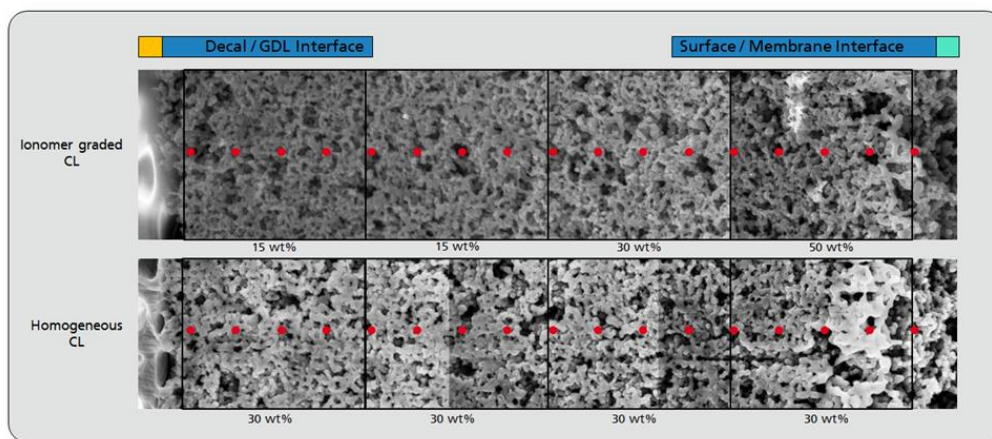


Abb. 25: 2D-Wiedergabe der mit FIB-SEM ausgewerteten Orte über die Höhe der Katalysatorschichten. Oben: Katalysatorschicht mit Ionomergradient. Unten: Homogene Katalysatorschicht.

Mit Hilfe von Energy Dispersive X-Ray-Auswertungen (EDX) wurde die Elementzusammensetzung in den Katalysatorschichten erfasst (Abb. 26:): Das Pt/F-Verhältnis in der Katalysatorschicht mit Ionomer-Gradienten zeigt die erwartete Abnahme von GDL hin zur Membran. In der homogenen Katalysatorschicht wurden kleine Veränderungen festgestellt, die sich durch den Lösemiteleintrag einer frisch gedruckten Schicht in die untere, bereits getrocknete Schicht erklären lassen.

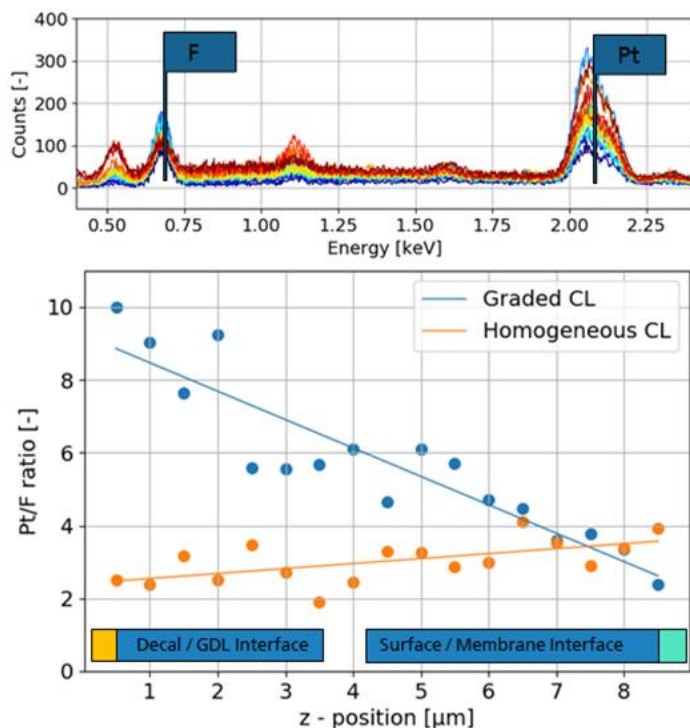


Abb. 26: EDX-Analyse einer Katalysatorschicht mit Ionomer-Gradient (blau) sowie einer homogenen Katalysatorschicht (orange) hinsichtlich des Pt/F-Verhältnisses.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

2.5 In-Situ-Charakterisierung

Das Charakterisierungsprotokoll zielt darauf ab, das Verhalten der unterschiedlichen CCMs hinsichtlich der Effekte unterschiedlicher Gasfeuchten zu verstehen. Es wurden vollständige Polarisationskennlinien aufgenommen und zusätzlich in jedem Lastpunkt die Impedanz gemessen. Diese Charakterisierung wurde zu Testbeginn (Begin of Test, BoT) und nach Abschluss des Tests (End of Test, EoT) durchgeführt, wobei eine Schnellalterung stattfand, um das Alterungsverhalten aufzunehmen (Abb. 27:).

Break-In, Cell Conditioning	
BoT Characterization	Polarization Curves (wet, dry), Cyclic Voltammetry, Linear Sweep Voltammetry, Impedance Spectroscopy, Limiting Current Measurement
Accelerated Catalyst Degradation	3000 Rect. Cycles 0.6 – 1.0 V (1s/1s), H ₂ /N ₂ T = 90°C, RH = 100%
Cyclic Voltammetry	
Accelerated Support Degradation	2h Steady State – 1.3 V H ₂ /N ₂ T = 80°C, RH = 100%
EoT Characterization	

Abb. 27: Charakterisierungsprotokoll des Fraunhofer ISE zur Untersuchung der Katalysatorschichten hinsichtlich ihres Betriebsverhaltens (in-situ)

2.5.1 Reproduzierbarkeit der CCM-Herstellung

Im Vorfeld der Untersuchungen hinsichtlich der Effekte von Gradienten in der Katalysatorschicht wurde die Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses sowie der Charakterisierung am Fraunhofer ISE nachgewiesen: Abb. 28: und Abb. 30: zeigen die Polarisationskennlinien bei feuchten und trockenen Bedingungen verschiedener CCMs mit unterschiedlichen Pt-Beladungen und unterschiedlichen I/C-Verhältnissen. Abb. 29: und Abb. 31: zeigen die korrespondierenden HFR-Messungen während der Polarisationskennlinien.

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse

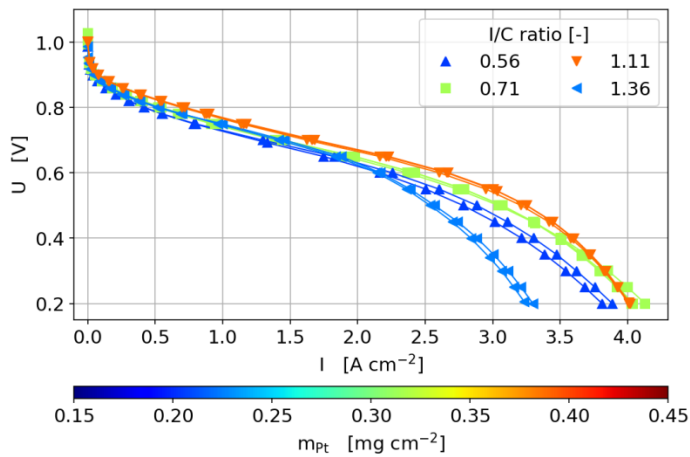


Abb. 28: Polarisationskennlinien von CCMs mit unterschiedlichen Pt-Beladungen und I/C-Verhältnissen unter feuchten Bedingungen; H₂/Luft, 2 bara, 80°C, RH An/Ca 100%

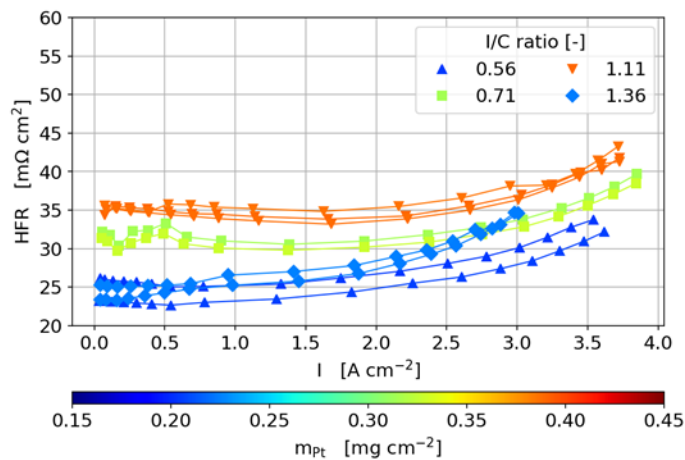


Abb. 29: HFR von CCMs mit unterschiedlichen Pt-Beladungen und I/C-Verhältnissen unter feuchten Bedingungen; H₂/Luft, 2 bara, 80°C, RH An/Ca 100%

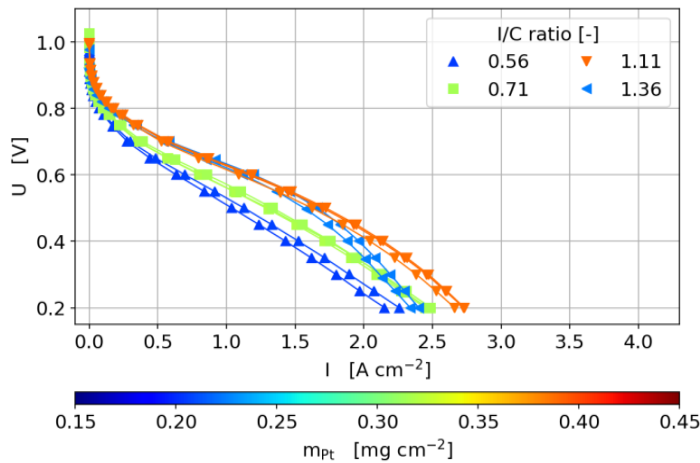


Abb. 30: Polarisationseigenschaften von CCMs mit unterschiedlichen Pt-Beladungen und I/C-Verhältnissen unter trockenen Bedingungen; H₂/Luft, 1,5 bara, 80°C, RH An/Ca 40%

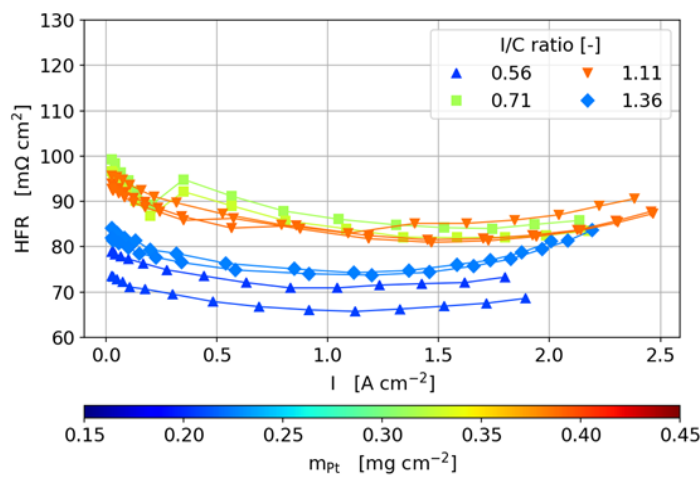


Abb. 31: HFR von CCMs mit unterschiedlichen Pt-Beladungen und I/C-Verhältnissen unter trockenen Bedingungen; H₂/Luft, 1,5 bara, 80°C, RH An/Ca 40%

2.5.2 Vergleich von Ionomer-Gradienten

Die ersten Ionomer-Gradienten wurden aufgrund der Erfahrungen mit den homogenen Ionomer-Gehalten ausgewählt. Zunächst stand das Verständnis für die Grenzschichten der Katalysatorschicht zur Membran sowie zur GDL im Fokus. Abb. 32, Abb. 33, Abb. 34: und Abb. 35: zeigen die Ergebnisse mit den ersten Gradienten von 50/30/30/25 und 40/30/30/25. Man erkennt, dass die Reduktion des Ionomer-Gehalts zur Membranseite von 50 % auf 40% einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Leistung bei trockenen Bedingungen hat und keinen Einfluss bei feuchten Bedingungen.

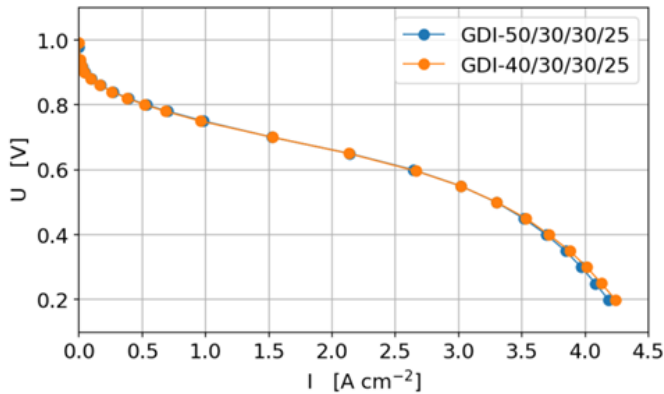


Abb. 32: Polarisationskennlinien von CCMs aus 4 aufeinander gedruckten Katalysatorschichten mit Ionomer-Anteilen von 50/30/30/25 (blau) und 40/30/30/25 (orange) (jeweils Membran zu GDL); 100 % r.H., 80°C, 2 bara, Kathode 0,25 mg_{Pt}/cm², Anode 0,05 mg_{Pt}/cm²

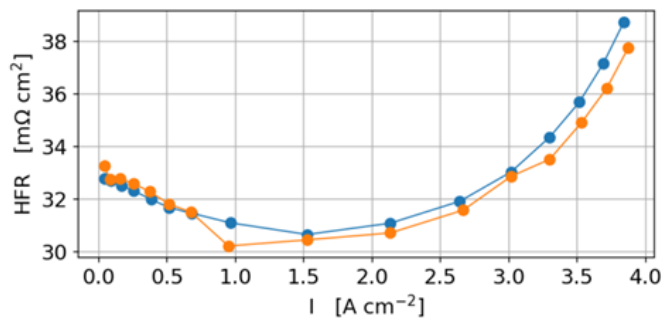


Abb. 33: HFR von CCMs aus 4 aufeinander gedruckten Katalysatorschichten mit Ionomer-Anteilen von 50/30/30/25 (blau) und 40/30/30/25 (orange) (jeweils Membran zu GDL); 100 % r.H., 80°C, 2 bara, Kathode 0,25 mg_{Pt}/cm², Anode 0,05 mg_{Pt}/cm²

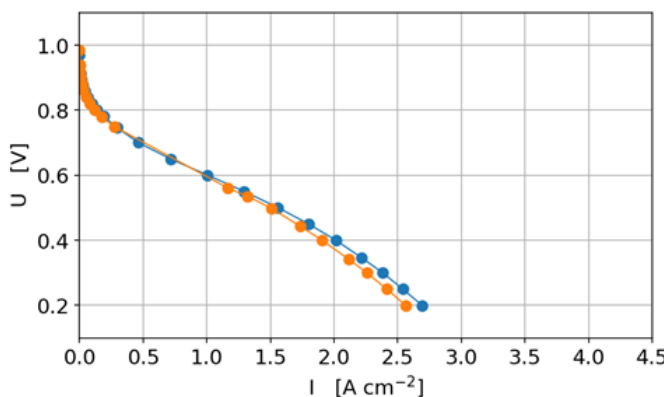


Abb. 34: Polarisationskennlinien von CCMs aus 4 aufeinander gedruckten Katalysatorschichten mit Ionomer-Anteilen von 50/30/30/25 (blau) und 40/30/30/25 (orange) (jeweils Membran zu GDL); 40 % r.H., 80°C, 1,5 bara, Kathode 0,25 mg_{Pt}/cm², Anode 0,05 mg_{Pt}/cm²

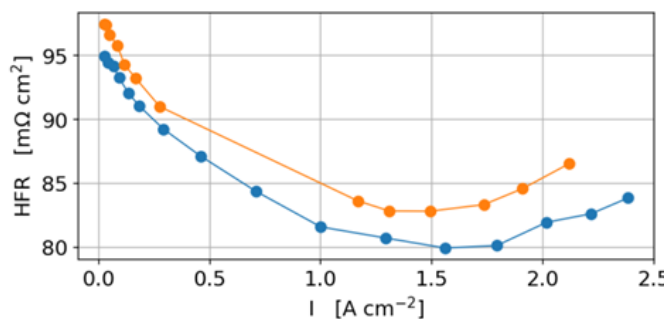


Abb. 35: HFR von CCMs aus 4 aufeinander gedruckten Katalysatorschichten mit Ionomer-Anteilen von 50/30/30/25 (blau) und 40/30/30/25 (orange) (jeweils Membran zu GDL) 40 % r.H., 80°C, 1,5 bara, Kathode 0,25 mg_{Pt}/cm², Anode 0,05 mg_{Pt}/cm²

Allerdings zeigt sich ein Leistungsgewinn, wenn der Ionomer-Gehalt an der GDL-Seite der Katalysatorschicht reduziert wird (Abb. 36.; Abb. 37:). Dieser Leistungsgewinn wird insbesondere bei hohen Stromdichten im Bereich der Massentransport-Limitierung

festgestellt. Daher wird angenommen, dass die Gasdiffusion stärker limitierend wirkt als der Protonentransport.

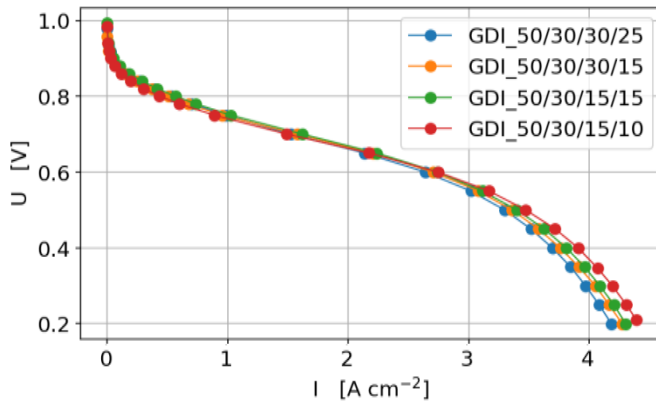


Abb. 36: Polarisationskennlinien von CCMs aus 4 aufeinander gedruckten Katalysatorschichten mit Ionomer-Anteilen von 50/30/30/25 (blau), 50/30/30/15 (orange) und 50/30/15/15 (grün), 50/30/15/10 (rot) (jeweils Membran zu GDL); 100 % r.H., 80°C, 2 bara, Kathode 0,25 mg_{Pt}/cm², Anode 0,05 mg_{Pt}/cm²

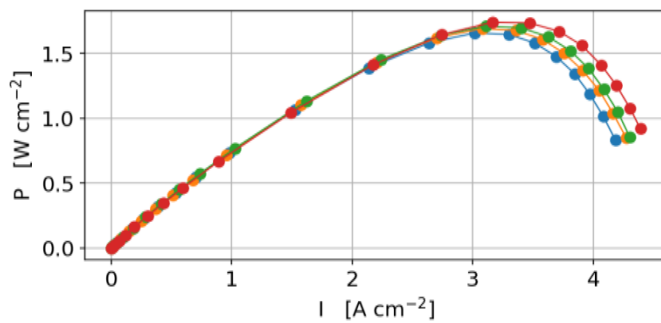


Abb. 37: Leistungskennlinien von CCMs aus 4 aufeinander gedruckten Katalysatorschichten mit Ionomer-Anteilen von 50/30/30/25 (blau), 50/30/30/15 (orange) und 50/30/15/15 (grün), 50/30/15/10 (rot) (jeweils Membran zu GDL); 100 % r.H., 80°C, 2 bara, Kathode 0,25 mg_{Pt}/cm², Anode 0,05 mg_{Pt}/cm²

Um diesen Effekt des Diffusionswiderstands auf die Leistung detaillierter zu untersuchen, wurde ein Vergleich von Ionomer-Gradient 50/30/15/15 (durchschnittlicher Ionomer-Gehalt von 27,5 %) und zwei homogenen Katalysatorschichten mit Ionomer-Gehalten von 25 % und 30% durchgeführt (Abb. 38.; Abb. 39: und Abb. 40:). Mit Ionomer-Gradient wird ein höherer Grenzstrom erreicht als mit den homogenen Ionomer-Gehalten. Die Variation der Gasfeuchte zeigt, dass ein hoher Ionomer-Gehalt an der der Membran zugewandten Seite eine bessere Membrananbindung der Katalysatorschicht erzielt. Schließlich korreliert der Knudsen-Diffusionswiderstand mit dem Ionomer-Gehalt der der GDL zugewandten Seite der Katalysatorschicht (Abb. 40:): die Katalysatorschicht mit Ionomer-Gradienten ist vorteilhaft.

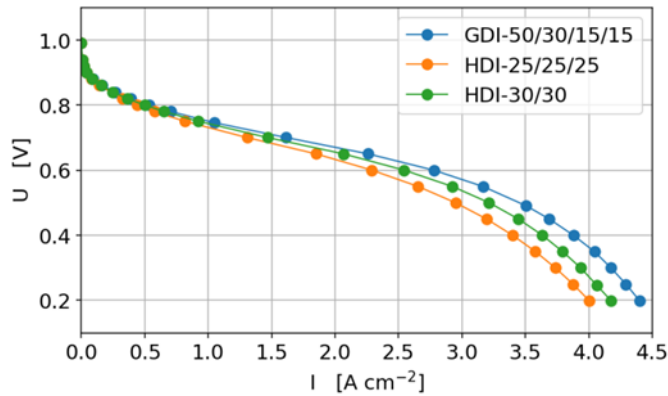


Abb. 38: Polarisationen von CCMs aus aufeinander gedruckten Katalysatorschichten mit Ionomeranteilen von 50/30/15/15 (blau) und homogenen Ionomeranteilen von 25/25/25 (orange) und 30/30 (grün) (jeweils Membran zu GDL) bei 100 % r.H.

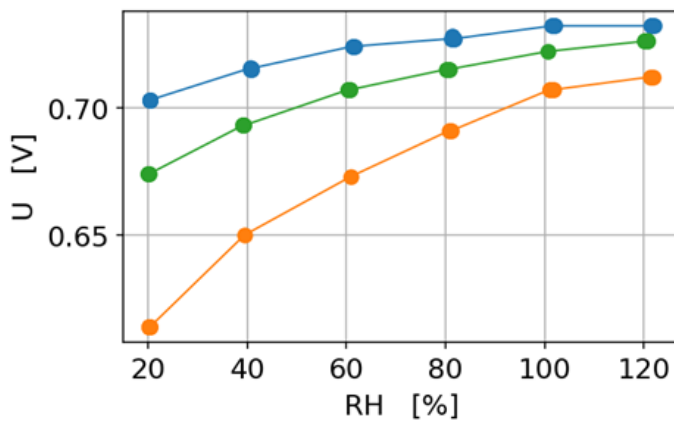


Abb. 39: Spannung bei $1,0\ A\ cm^{-2}$ von CCMs aus aufeinander gedruckten Katalysatorschichten mit Ionomeranteilen von 50/30/15/15 (blau) und homogenen Ionomeranteilen von 25/25/25 (orange) und 30/30 (grün) (jeweils Membran zu GDL) bei verschiedenen relativen Gasfeuchten

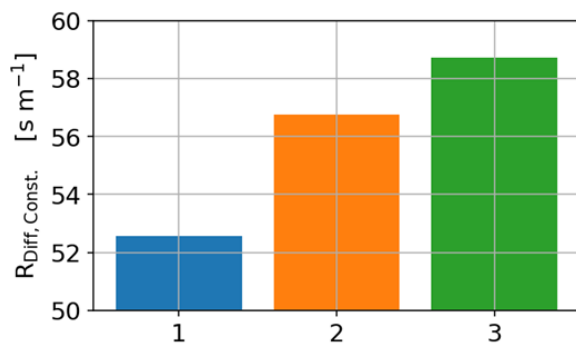


Abb. 40: Diffusionswiderstand von CCMs aus aufeinander gedruckten Katalysatorschichten mit Ionomeranteilen von 50/30/15/15 (blau) und homogenen Ionomeranteilen von 25/25/25 (orange) und 30/30 (grün) (jeweils Membran zu GDL) bei 100 % r.H.

2.5.3 Vergleich von Platin-Gradienten

Um den Einfluss von Gradienten in der Katalysatorschicht hinsichtlich der Katalysatorbeladung zu untersuchen, wurden zunächst Platin-Gradienten mit 40 und 60 wt% Pt/C hergestellt und charakterisiert (Abb. 41: und Abb. 42:). Die Gesamtbeladung der jeweiligen Schichten beträgt dabei $0,25\ mg_{Pt}/cm^2$ mit einem I/C Verhältnis von 0,71 in jeder Druckschicht.

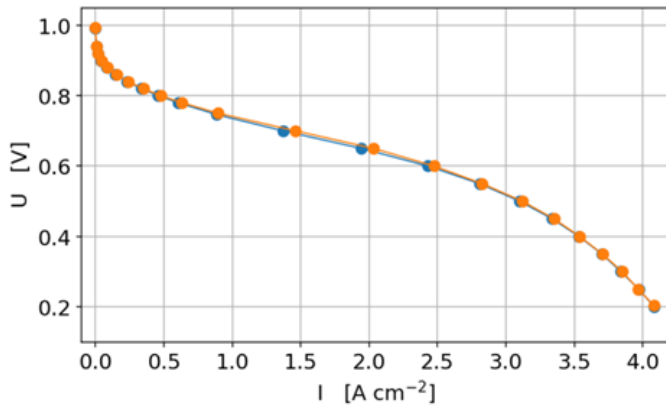


Abb. 41: Polarisationskennlinien von Pt-Gradienten bei 100 % relativer Feuchte auf Anode und Kathode mit Pt/C-Verhältnissen von 40/40/40/60 (orange) und 60/40/40/40 (blau) jeweils von Membran zu GDL.

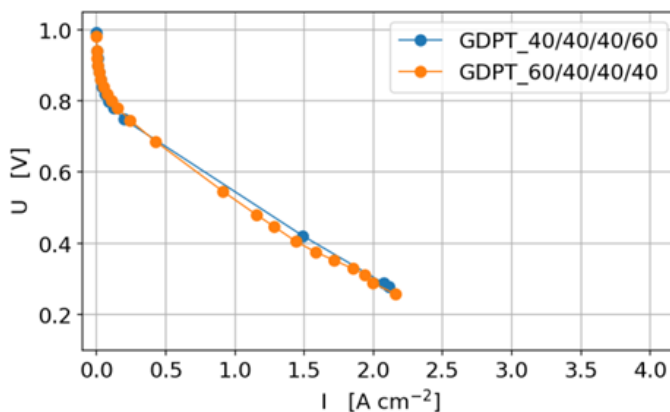


Abb. 42: Polarisationskennlinien von Pt-Gradienten bei 40 % relativer Feuchte auf Anode und Kathode mit Pt/C-Verhältnissen von 40/40/40/60 (orange) und 60/40/40/40 (blau) jeweils von Membran zu GDL.

Die Polarisationskennlinien zeigen keine Effekte zwischen den Pt/C-Verhältnissen von 40 und 60 wt%. Dies kann durch die geringe Dicke der Katalysatorschicht von ca. 8 μm erklärt werden in Kombination mit einer Katalysatorbeladung von $0,25 \text{ mg cm}^{-2}$, die zu hoch ist, um Effekte der Gradienten zu zeigen.

Daher wurden in einem weiteren Versuch extreme Gradienten hergestellt mit unbeladenen Katalysatorschichten. So wurden vier Katalysatorschichten aufeinander gedruckt mit Katalysatorbeladungen von insgesamt $0,12 \text{ mg cm}^{-2}$. Die Gradienten wiesen Pt/C-Verhältnisse von 0/0/0/60 und 60/0/0/0 von Membran zu GDL auf. Die Abb. 43; Abb. 44; Abb. 45; und Abb. 46: zeigen die Charakterisierungsergebnisse.

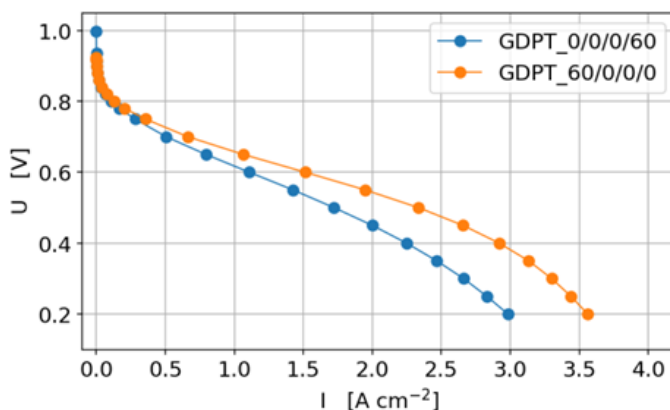


Abb. 43: Polarisationskennlinien von extremen Pt-Gradienten bei 100 % relativer Feuchte auf Anode und Kathode mit Pt/C-Verhältnissen von 0/0/0/60 (blau) und 60/0/0/0 (orange) jeweils von Membran zu GDL.

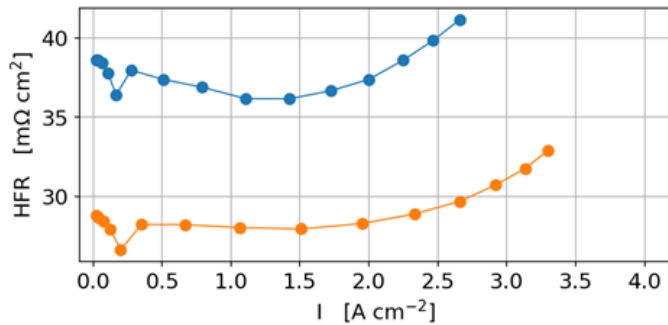


Abb. 44: HFR von extremen Pt-Gradienten bei 100 % relativer Feuchte auf Anode und Kathode mit Pt/C-Verhältnissen von 0/0/0/60 (blau) und 60/0/0/0 (orange) jeweils von Membran zu GDL.

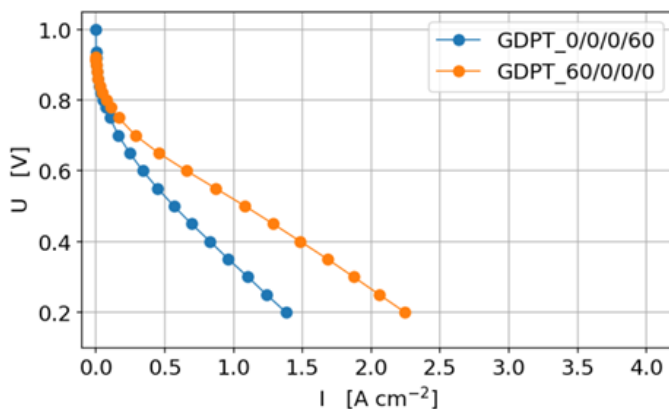


Abb. 45: Polarisationskennlinien von extremen Pt-Gradienten bei 40 % relativer Feuchte auf Anode und Kathode mit Pt/C-Verhältnissen von 0/0/0/60 (blau) und 60/0/0/0 (orange) jeweils von Membran zu GDL.

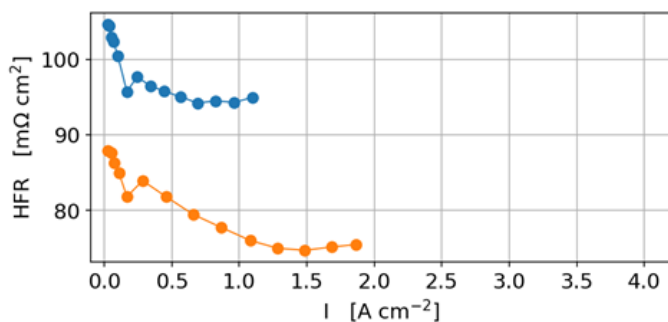


Abb. 46: HFR von extremen Pt-Gradienten bei 40 % relativer Feuchte auf Anode und Kathode mit Pt/C-Verhältnissen von 0/0/0/60 (blau) und 60/0/0/0 (orange) jeweils von Membran zu GDL.

Für die Katalysatorschicht mit Platin an der der Membran zugewandten Seite zeigte sich im feuchten Betrieb ein Leistungsgewinn im Ohm'schen Bereich (Abb. 43:), der mit dem niedrigen HFR korrespondiert (Abb. 44:). Dementsprechend scheint ein kürzerer Weg für die Protonen bis zur Reaktionszone eine Leistungserhöhung zu bewirken. Also ist die Protonenleitung gegenüber der molekularen (Sauerstoff-)Diffusion durch die Katalysatorschicht limitierend.

Der Vergleich mit den Charakterisierungsergebnissen für die trockenen Bedingungen bestätigt diese Hypothese: Durch die reduzierte protonische Leitfähigkeit des Ionomers zeigen sich die Leistungsverluste unter trockenen Bedingungen noch stärker für längere protonische Pfade zur Reaktionszone. Die verringerte Leitfähigkeit zeigt sich ebenfalls im gemessenen HFR (Abb. 45:; Abb. 46:).

2.6 Modellierung

Zur umfassenden theoretischen Beschreibung der experimentell gemessenen Daten wurden zwei verschiedene Modellansätze herangezogen. Für die Interpretation von ortsaufgelösten Impedanzspektren wurde ein analytisches Modell implementiert, welches die verschiedenen zur Impedanz beitragenden Prozesse mit wenig Rechenleistung aufschlüsseln kann.

Um den Zusammenhang der morphologischen Eigenschaften der MEA mit der Leistung der Zelle zu analysieren, wurde ein numerisches Performancemodell entwickelt, welches dominierende Verlustmechanismen berücksichtigt und in der Lage ist, beispielsweise den Einfluss von Ionomer- und Platingradienten wiederzugeben. Beide Modelle werden im Folgenden vorgestellt.

2.6.1 Analytisches Impedanzmodell

Zur Interpretation von lokal gemessenen Impedanzspektren an der oben beschriebenen „along-the-channel“-Testzelle wurde ein von Kulikovskiy et al.^{1, 2, 3} veröffentlichtes analytisches Modell in die Simulationsumgebung implementiert. Dieses Modell beschreibt in einem gewissen Betriebsfenster (geringe Stromstärken) sehr gut die komplexen Zusammenhänge zwischen in-plane- und through-plane-Effekten, welche sich in den Impedanzspektren widerspiegeln. A. Kulikovskiy^{1, 2, 3} ist es gelungen, trotz der gegenseitigen Kopplung der ablaufenden Elektrodenprozesse analytische Gleichungen zu den einzelnen Impedanzbeiträgen herzuleiten (Abb. 47:). Analytische Modelle reduzieren den rechenintensiven Overhead drastisch und eignen sich somit hervorragend, um in effiziente Fitroutinen eingebunden zu werden.

- Negligible steady-state gradients in the CCL

- $\leq 100 \text{ mA/cm}^2$

- Faradaic and proton transport impedance

- $J_{0,1}$: Bessel function 1th/2nd

- Impedance due to oxygen transport in CCL

$$J \ll \min \left\{ j_p = \frac{\sigma_p b}{l_c}, j_{ox} = \frac{4FD_{ox}c_1}{l_c} \right\}$$

$$Z_{\alpha+p} = \frac{l_c}{\sigma_p} \left(\frac{2}{\beta \zeta} \right) \frac{J_1(\zeta)Y_0(\phi) - J_0(\phi)Y_1(\zeta)}{J_0(\phi)Y_0(\zeta) - J_0(\zeta)Y_0(\phi)}$$

$$\phi = \exp\left(\frac{\beta}{2}\right) \zeta, \quad \zeta = \frac{2}{\beta} \sqrt{\frac{j_0 l_c}{\sigma_0 b} - 1 - \frac{\omega C_{dl} l_c^2}{\sigma_0}}$$

$$Z_{ox} = \frac{b(1 - \tilde{Z}_W)}{j_0 \left(\tilde{Z}_W - \frac{\omega^2}{\omega_{ox}^* \omega_0^*} + i\omega \left(\frac{1}{\omega_{ox}^*} + \frac{1}{\omega_0^*} \right) \right) \left(1 + \frac{i\omega}{\omega_{ox}^*} \right)}$$

$$\omega_0^* = \frac{j_0}{4FC_1 l_c}, \quad \omega_{ox}^* = \frac{j_0}{C_{dl} b l_c}, \quad \tilde{Z}_W = \frac{\tanh\left(\sqrt{(j_0 + i4FC_1 l_c(\omega))/j_{ox}}\right)}{\sqrt{(j_0 + i4FC_1 l_c(\omega))/j_{ox}}}$$

Abb. 47: Lokale Impedanzbeiträge nach Kulikovskiy et al.^{1, 2, 3}

¹ Kulikovskiy, A., Shamardina, O. A model for PEM fuel cell impedance: Oxygen flow in the channel triggers spatial and frequency oscillations of the local impedance. Journal of the Electrochemical Society 162, F1068-F1077 (2015).

² Reshetyenko, T., Kulikovskiy, A. Impedance spectroscopy study of the PEM fuel cell cathode with nonuniform Nafion loading. Journal of the Electrochemical Society 164, E3016-E3021 (2017).

³ Kulikovskiy, A. A simple physics-based equation for low-current impedance of a PEM fuel cell cathode. Electrochimica Acta 196, 231-235 (2016).

$$Z_{gdl+c} = -\frac{l_t/\sigma_0}{\varphi \sin \varphi} \left(\frac{c_{i\eta_1}^0}{c_{i\eta_0}^1} \varphi^2 - 1 \right)^{-1}$$

Abb. 48: Modellierung der Sauerstoff-Oszillation in Abhängigkeit der Position entlang des Kanals

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

Abb. 49: zeigt exemplarisch die lokale Gesamtimpedanz und deren einzelnen Beiträge an unterschiedlichen Positionen in einer simulierten „along-the-channel“-Zelle. Von Zelleinlass nach Zellauslass erhöht sich aufgrund der abnehmenden Sauerstoffkonzentration der Ladungstransferwiderstand, die Massentransportwiderstände in der Katalysator- und Gasdiffusionsschicht sind hingegen lokal unabhängig. Im Gegensatz dazu erhöht sich die Kanalimpedanz rapide zum Zellauslass hin.

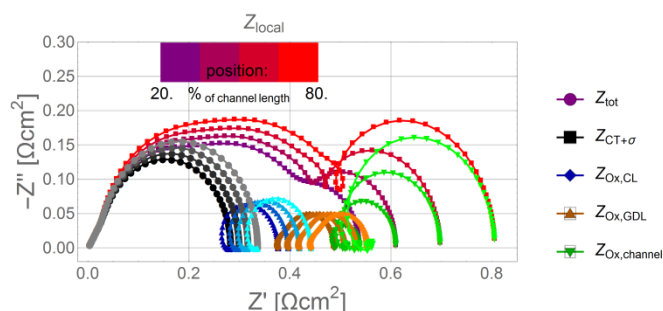


Abb. 49: Simulierte Impedanzspektren bei unterschiedlichen Positionen entlang des Gaskanals. Die Gesamtimpedanz setzt sich aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen.

Der Einfluss der Sauerstoffdiffusion in der GDL ist in Abb. 50: gezeigt. Neben dem zu erwartendem Einfluss auf die GDL-Impedanz schlägt eine Verringerung der GDL-Diffusivität auch auf eine größere Kanalimpedanz nieder. Dies lässt sich daraus begründen, dass die GDL als Transportmedium zwischen Strömungskanal und Reaktionsort liegt und somit als Vermittler der Sauerstoffkonzentrationsoszillationen im Kanal fungiert. Im einem geringeren Maße ist der Massentransportwiderstand in der Katalysator ebenfalls von der GDL-Diffusivität beeinflusst.

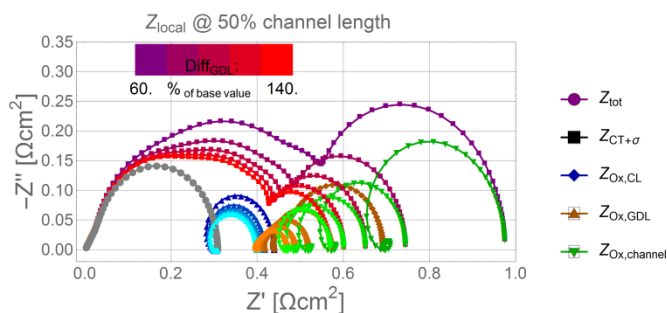


Abb. 50: Simulation des Einflusses der Sauerstoffdiffusions in der Gasdiffusionsschicht auf die lokale Impedanz, exemplarisch in der Zellmitte.

Bei einer Variation der CL-Diffusivität hingegen (Abb. 51:) variiert nur der Massentransportwiderstand in der Katalysator, Beiträge der GDL- und Kanalimpedanz bleiben unverändert.

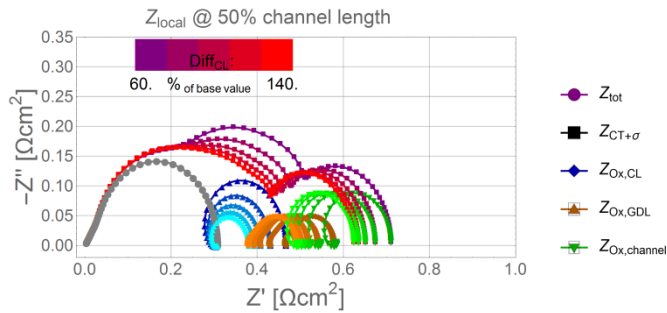


Abb. 51: Simulation des Einflusses der Sauerstoffdiffusions in der Katalysatorschicht auf die lokale Impedanz, exemplarisch in der Zellmitte.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse

Das Modell stellt insbesondere für das DEKADE-Projekt ein wichtiges Werkzeug dar, da es ohne rechenintensive Numerik (in einem gewissen Betriebsfenster) in der Lage ist, den Einfluss der Kanalimpedanz lokal zu simulieren, was für die Auswertung an der „Along-the-channel“-Zelle unerlässlich ist.

2.6.2 Leistungsmodellierung

Um die Leistung von auf unterschiedlichste Weise zusammengesetzten MEAs präzise vorherzusagen, wurde ein numerisches 1D-Performancemodell der Kathoden-Katalysatorschicht (CCL) entwickelt. Das Modell verwendet aus dem Experiment bekannte Parameter wie Betriebsbedingungen der Zelle sowie gemessene morphologische Eigenschaften, beispielsweise die elektrochemisch aktive Fläche und Materialzusammensetzung der CCL. Aus diesen werden dann experimentell nicht gemessene Parameter wie der mittlere Platin-Partikelradius, die Porosität der CCL und die Ionomer-Filmdicke am Agglomerat abgeleitet und damit die Stromproduktion in Abhängigkeit der through-plane-Position in der CCL berechnet. Dazu berücksichtigt das Modell die dominierenden Verlustmechanismen, wie sie in der aktuellen Literatur diskutiert werden:

- Aktivierungsverluste aufgrund der langsamen Reaktionskinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion
- Protonentransport in der Katalysatorschicht und die Anbindung der protonenleitenden Phase an die aktiven Zentren
- Massentransport des Sauerstoffs in der Gasphase, sprich in der Gasdiffusionsschicht (GDL+MPL) und der Katalysatorschicht
- Massentransport des Sauerstoffs in der Agglomeratstruktur. Dazu Interfaceprozesse von der Gasphase in die Ionomerphase sowie Knudsentransport in dem Ionomer/Wasser-Dünnsfilm

Für eine präzise Darstellung des Effekts morphologischer Änderungen in der CCL ist insbesondere letzterer Punkt wichtig und zeichnet das entwickelte Performancemodell aus. Das Modell orientiert sich dabei größtenteils am Modell von Hao, Moriyama, Gu und Wang (2015), erweitert dieses aber auf den eindimensionalen, through-plane-abhängigen Fall.

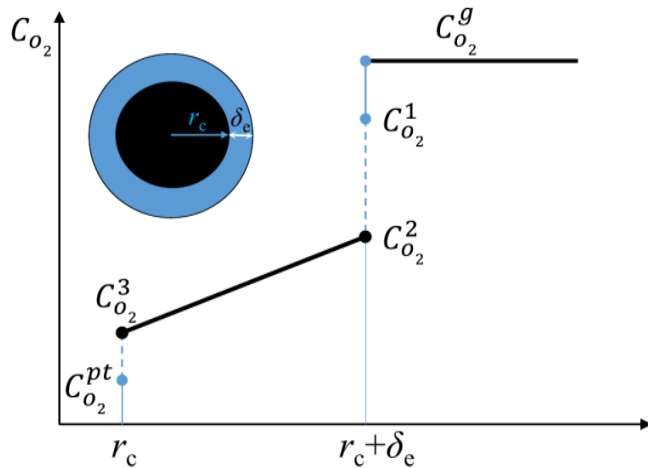


Abb. 52: Schematische Änderung der Sauerstoffkonzentration vom Porenraum bis zur Platinoberfläche aufgrund von Interface- und Transportwiderständen (aus Hao et al., JES, 162, 2015)

Abb. 52: zeigt schematisch den Unterschied zwischen der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase und derjenigen an den aktiven Zentren. Die Konzentration verringert sich durch Interfaciewiderstände an den Grenzen Porenraum/Ionomerfilm und Ionomerfilm/Platinoberfläche sowie aufgrund von Sauerstoffdiffusion durch den Film.

Die durch Filmdiffusion bedingten Transportverluste wiederum hängen maßgeblich von der Größe und Verteilung der aktiven Zentren ab. Abb. 53: zeigt den nötigen Diffusionsweg des Sauerstoffs hin zu einem Platinpartikel. Befände sich in diesem Viertelkreis die gleiche Platinmasse, aber in Form von kleineren, gleichmäßig auf dem Kohlenstoff verteilten Partikeln, könnte der Sauerstoff nahezu senkrecht durch den Ionomerfilm diffundieren und es ergäben sich in Summe kürzere Transportwege und damit geringere Verluste. Auch dieser Effekt der Katalysatorpartikelgröße und -dispersion wird im Modell berücksichtigt.

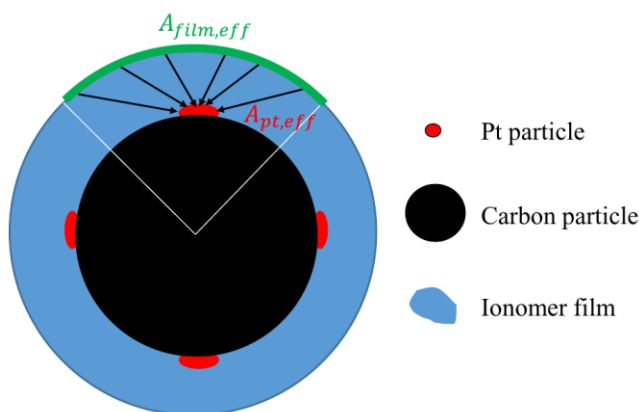


Abb. 53: Platin-Kohlenstoff-Agglomerat mit umgebenen Ionomerfilm und ange-deutetem Transportweg des Sauerstoffs hin zur Platin-oberfläche (aus Hao et al., JES, 162, 2015)

Auf diese Weise kann mit den Simulationen der Einfluss sehr subtiler morphologischer Änderungen abgebildet werden, was durch eine alleinige Betrachtung des Sauerstoffs in der Gasphase nicht möglich wäre. Abb. 54: zeigt simulierte Polarisationskurven für die in Abschnitt 2.5.2 vorgestellten Ionomergradienten 50/30/30/25, 50/30/30/15, 50/30/15/15 und 50/30/15/10 bei 100% r.H. Die Farbgebung entspricht derjenigen in Abb. 36:.

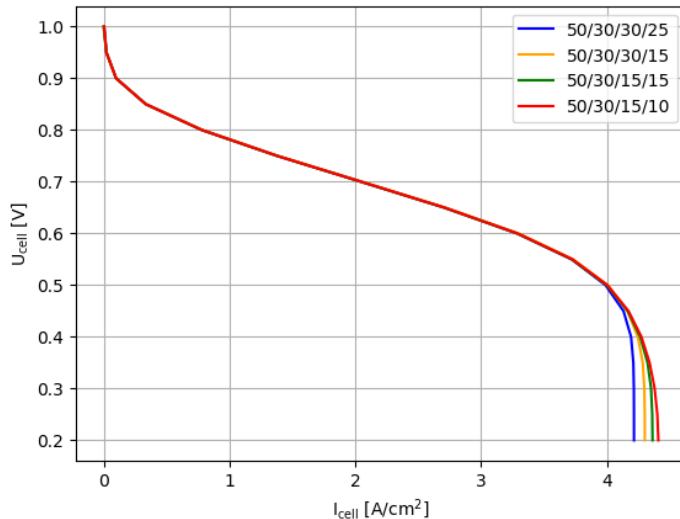


Abb. 54: Simulierte Polarisationkurven für die in Abschnitt 2.5.2 vorgestellten Ionomergradienten

Das Modell sagt das Verhalten der Zelleistung korrekt voraus. Diejenigen MEAs mit dem geringsten Anteil an Ionomer nahe der GDL weisen die höchste Leistung auf, Unterschiede sind insgesamt nur bei hohen Stromdichten zu erkennen. Die Simulationsergebnisse untermauern die Annahme, dass die Sauerstoffdiffusion der limitierende Faktor ist. Insbesondere konnte mit dem Modell gezeigt werden, dass es sich in diesem Fall um die Sauerstoffdiffusion im Ionomerfilm und nicht im Porenraum handelt.

Am Beispiel der 50/30/15/15 und 50/30/15/10 Ionomergradienten lässt sich dies nachvollziehen: Bei dem geringen Ionomergehalt von 10 bzw. 15 % nahe der GDL ist die für die Sauerstoffdiffusion verfügbare Porosität der CCL an dieser Stelle in beiden Fällen noch sehr hoch. Die Erhöhung des Ionomergewichtsanteils hat jedoch einen vergleichsweise starken Einfluss auf die Ionomerfilmdicke, zusätzlich ist die Diffusivität des Sauerstoffs im Ionomer deutlich schlechter als im offenporigen Raum. Es ist daher plausibel, dass der Sauerstofftransport im Film bei hohen Stromdichten den beobachteten Unterschied hervorruft.

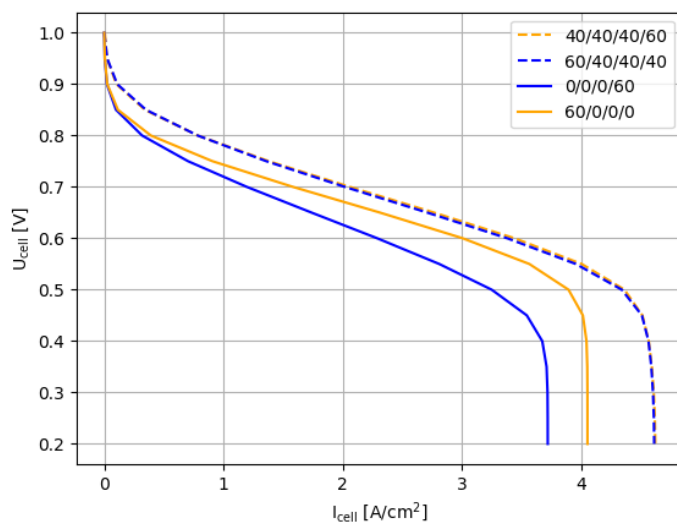


Abb. 55: Simulierte Polarisationkurven für die in Abschnitt 2.5.3 vorgestellten Platingradienten

Des Weiteren wurden Simulationen für die in Abschnitt 2.5.3 vorgestellten Platingradienten 40/40/40/60, 60/40/40/40, 0/0/0/60 und 60/0/0/0 durchgeführt, welche in Abb. 55: zusammengefasst sind. Auch hier entsprechen die Simulationsergebnisse dem im Experiment beobachteten Verhalten. Zwischen den Gradienten mit hoher Platinbeladung kann kein Unterschied festgestellt werden, während bei den extremen Gradienten

ten mit nur einer platinführenden Schicht der 60/0/0/0 Gradient mit Platin nahe der Membran die deutlich bessere Zelleistung aufweist.

Wissenschaftlich-technische
Ergebnisse und andere
wesentliche Ereignisse

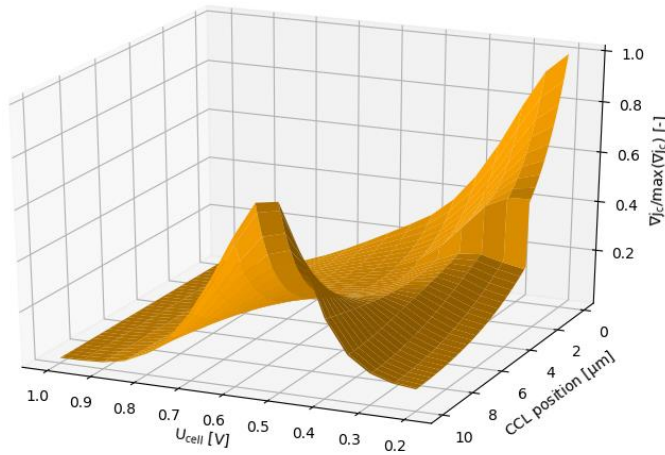


Abb. 56: Simulierte Stromgeneration in der CCL, normiert auf den maximalen Strom, bei verschiedenen Zellspannungen am Beispiel des 40/40/40/60 Platingradienten. Die CCL-Position 0 bezeichnet das GDL/CCL-Interface, bei 10 μm befindet sich die Grenze zur Membran

Neben der sehr guten Übereinstimmung der theoretischen Beschreibungen mit dem Experiment ist der hohe Mehrwert des Modells, dass mithilfe der Simulationen bestimmt werden kann, an welcher Stelle in der CCL der Strom generiert wird. Abb. 56: zeigt für den 40/40/40/60 Platingradienten exemplarisch den generierten Strom, normiert auf den maximalen Strom, für verschiedene Zellspannungen und in Abhängigkeit der Position in der CCL. Für hohe bis mittlere Spannungen (geringe Stromdichten) wird trotz der höheren Katalysatorverfügbarkeit nahe der GDL der meiste Strom nahe der Membran produziert, da hier protonische Limitierungen maßgeblich sind. Bei geringen Zellspannungen beziehungsweise hohen Zellstromdichten hingegen wird die Reaktionszone weiter in Richtung der GDL gezwungen, da die Sauerstoffabreicherung nun so stark ist, dass nicht mehr ausreichend Sauerstoff die Membranseite erreicht. Insbesondere fällt auf, dass bei hohen Stromdichten nun ein deutliches Gefälle in der Stromproduktion zwischen der mit 60 Gewichtsprozent beladenen Schicht nahe der GDL und den geringer beladenen Schichten zu sehen ist, welches bei geringeren Stromdichten kaum ausgeprägt war.

Damit kann mit dem Performancemodell für eine Vielzahl von MEA-Konfigurationen sowohl Einblick in die maßgeblichen limitierenden Prozesse als auch die lokale Stromproduktion gewonnen werden. Dies sind wertvolle Erkenntnisse für das theoretische Verständnis und damit auch für die zukünftige MEA-Entwicklung.

3

Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Ca. 94% des Projektbudgets des Fraunhofer ISE wurde für Personalkosten aufgewendet, um die geschilderten Arbeiten durchzuführen. Demgegenüber wurden geringe Mittel für Reisen (insbesondere zu den kanadischen Partnern sowie zu Konferenzen) aufgewendet. Außerdem sind Sachkosten für die Materialien zur Herstellung der CCMs sowie Labormittel angefallen. Des Weiteren wurden Mittel zur Aufrüstung einzelner Teststände benötigt, um die Charakterisierungen durchzuführen.

4 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

4.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die in DEKADE untersuchten Effekte von through-plane Ionomer- und Platin-Gradienten zielen auf eine Kostenreduktion durch effizienteren Einsatz des Edelmetall-Katalysators oder auf eine Steigerung der Lebensdauer – und somit eine Reduktion der Lebenszykluskosten. In dieser Hinsicht kann ein großes, wirtschaftliches Interesse festgestellt werden. Durch die Teilnahme des Projektpartners Greenerity war ein direkter Transfer in die deutsche Industrie gegeben.

4.2 Wissenschaftlich-Technische Erfolgsaussichten

Im Projekt konnten die Potenziale von through-plane Gradienten der kathodenseitigen Katalysatorschicht umfassend untersucht und aufgezeigt werden. Durch eine detaillierte Modellierung wurde die Basis dafür gelegt, dass weitere Effekte von innovativen Katalysatorschichtstrukturen abgeschätzt werden können.

5 Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Fortschritte auf dem Gebiet bei
anderen Stellen

Während des Vorhabens wurden keine signifikanten Fortschritte hinsichtlich der Effekte von through-plane Ionomer-Gradienten oder Platin-Gradienten mit einem zu DEKADE vergleichbaren Umfang oder Detaillierungsgrad bei anderen Stellen bekannt.

6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Erfolgte oder geplante
Veröffentlichungen

Das Fraunhofer ISE konnte zwei Veröffentlichungen zu den Projektergebnissen erreichen:

- R. Alink, R. Singh, P. Schneider, K. Christmann, J. Schall, R. Keding, N. Zamel. Full Parameteric Study of the Influence of Ionomer Content, Catalyst Loading and Catalyst Type on Oxygen and Ion Transport in PEM Fuel Cell Catalyst Layers. *Molecules*; 25 (2020), 1523.
- X.-Z. Yuan, N. Shaigan, C. Nayoze, N. Zhao, M. Dutta, C. Chuy, D. Susac, N. Zamel, T. Biggs, D. Fisher, A. Bock, P. Gazdzicki, L. Jörissen, M. Ulsh, U. Groos, F. Girard. A Review of Functions, attributes, properties and measurements for the quality control of PEM fuel cell components. Under Preparation.
-

Folgende Konferenzvorträge wurden gehalten:

- R. Alink, U. Groos. In-situ Characterization of Membrane Electrode Assemblies. F-Cell, Stuttgart, Germany, 19.09.2018.
- K. Christmann, R. Alink, U. Groos - Break-In of membrane electrode assemblies - State of knowledge and analysis of processes appearing. FDFC, Nantes, France, 14.02.2019.
- U. Groos. Latest Findings From the Canadian-German Fuel Cell Collaboration. HFC, Vancouver, Canada, 23.05.2019.
- M. Klingele, P. Schneider, R. Keding, S. Vierrath, M. Breitwieser, U. Groos. Patterns and Gradients – optimizing Fuel Cell MEA. Advanced Manufacturing and Characterization of Fuel Cells and Electrolyzers Workshop, Mansfield, Connecticut, USA, 23-24.09.2019.
- P. Schneider, N. Zamel, R. Singh, K. Christmann, R. Keding, M. Klingele. Effects of through-plane ionomer gradients in PEMFC cathode catalyst layers. Fuel Cell Conference FC³, Chemnitz, Germany, 26.11.2019.
- N. Zamel, P. Schneider, A.-C. Scherzer, R. Keding, R. Singh. Production of Catalyst Coated Membranes for Low Temperature PEM Fuel Cells. International Conference on Energy and AI, Tianjin, China, 9-11.01.2020.

Zusätzlich wurden Industrieworkshops gehalten

Es wurden keine Schutzrechte angemeldet.