



# LEBENSDAUER LIMITIERUNGEN VON BRENNSTOFFZELLEN-MEMBRANEN: MECHANISMEN, METHODEN UND INNOVATIONEN

## Jahresbericht 2007

Autor und Koautoren	Lorenz Gubler, Günther G. Scherer
beauftragte Institution	Paul Scherrer Institut
Adresse	5232 Villigen PSI
Telefon, E-mail, Internetadresse	056 310 2673 / 056 310 2362, <a href="mailto:lorenz.gubler@psi.ch">lorenz.gubler@psi.ch</a> / <a href="mailto:guenther.scherer@psi.ch">guenther.scherer@psi.ch</a> , <a href="http://www.psi.ch">www.psi.ch</a> / <a href="http://ecl.web.psi.ch">ecl.web.psi.ch</a>
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	102245
BFE-Projektleiter	Michael Spirig
Dauer des Projekts (von – bis)	1.Sept.2007 – 31.Aug.2010
Datum	22.Nov.2007

### ZUSAMMENFASSUNG

Das Projekt ‚Lebensdauer Limitierungen von Brennstoffzellen-Membranen‘ ist eine Doktorarbeit, die am PSI stattfinden soll im Rahmen des vom BFE unterstützten ‚PSI Membran‘ Programmes zur Entwicklung neuartiger Brennstoffzellen-Membranen.

Die Dissertation ist seit Projektbeginn ausgeschrieben und es wurden bereits verschiedene Bewerber evaluiert, doch konnte sie Stellung bisher nicht besetzt werden.

Im Rahmen einer 6-monatigen Diplomarbeit konnten Vorversuche zum Problemkreis ‚Membranalterung‘ durchgeführt werden. Ein Thema der Arbeit bestand darin, PSI Membranen (vernetzte und unvernetzte) und kommerzielle Membranen (Nafion® 112) bei Bedingungen erhöhter chemischer und mechanischer Beanspruchung in der Brennstoffzelle zu betreiben. Das Ziel hierbei war, eine beschleunigte Alterung herbeizuführen, um bereits nach einigen hundert Stunden Aussagen machen zu können über die Stabilität der Membranen. Bei ‚normalen‘ Betriebsbedingungen können Lebensdauertests mehrere tausend Stunden dauern, ein hoher Durchsatz an Proben ist somit nicht möglich, was wiederum zu langen Innovationszyklen führt.

Der Kontakt und Gedankenaustausch mit Fachkollegen auf internationalen Tagungen und Workshops hat gezeigt, dass die Alterung von Brennstoffzellen-Komponenten ein vielbeachtetes Thema ist und zahlreiche Arbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt werden. An den internationalen Konferenzen werden stets eigene Themenblöcke zur Alterung von Membran, Katalysatoren, usw. gebildet. Seit 3 Jahren gibt es sogar eine eigene Tagung ‚Fuel Cells – Durability & Performance‘. Das PSI ist aktiv vertreten in dem EU Projekt CARISMA, wo es um Alterung und Materialien für höhere Betriebstemperaturen (120 – 180 °C) geht.

## Projektziele

Gegenwärtig ist die kommerzielle Einführung der Polymerelektrolyt Brennstoffzellen-Technologie u.a. limitiert durch die hohen Kosten der Membran-Elektroden Einheit und deren ungenügende Langzeitstabilität. Die Membran unterliegt dabei verschiedenen Degradationsmechanismen, chemischen und mechanischen, in der Zelle.

Die PSI Membran ist eine auf Basis des Strahlenpropfens hergestellte Elektrolyt-Membran. In der Brennstoffzelle erreicht eine Styrol basierte PSI Membran eine Lebensdauer von mehreren tausend Stunden unter sationären Bedingungen. Die Lebensdauer ist jedoch geringer unter dynamischen Bedingungen, z.B im Start-Stopp Betrieb. Eine neue Generation von PSI Membranen mit höherer Langzeitstabilität auf Basis von Alpha-Methylstyrol ist gegenwärtig in Entwicklung.

Die Zielsetzung der Arbeit ist, **Membran-Degradationsmechanismen** zu ermitteln und zu bestimmen, wie die Schädigungsrate von Betriebsbedingungen und Membranzusammensetzung abhängt. Diese Quantifizierung der Degradationsprozesse erlaubt es, **beschleunigte Alterungsversuche** an Membranen durchzuführen und damit den Probendurchsatz deutlich zu erhöhen. Damit werden die Innovationszyklen signifikant kürzer. Die Entwicklung von Methoden umfasst ferner **Post-Mortem Diagnostik**, um das Ausmass der Membran degradation qualitativ und quantitativ in einer Auflösung im Millimeterbereich, was den Dimensionen des Flussfeldes entspricht, zu bestimmen.

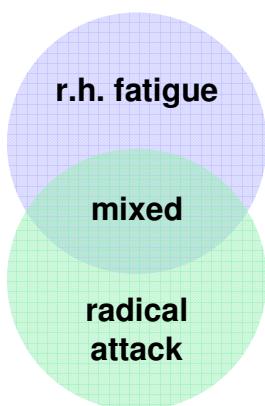
## Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Aufgrund der noch nicht erfolgreichen Besetzung der Doktorandenstelle haben sich die auf dieses Projekt bezogenen Arbeiten auf Vorarbeiten im Rahmen einer Diplomarbeit beschränkt. Der Titel der Arbeit lautet 'Untersuchungen zur Degradation von strahlengepropften Membranen in der Polymer-elektrolyt-Brennstoffzelle' [1]. Zwei Teilaspekte der Alterung der am PSI entwickelten strahlengepropften Membranen wurden darin untersucht:

1. Untersuchung verschiedener Degradationsmechanismen unter Bedingungen beschleunigter Alterung
2. Lokale Charakterisierung der Membranalterung in Bereichen, die Kanal und Steg zugeordnet werden können

### 1. Untersuchung verschiedener Degradationsmechanismen

Im Betrieb einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle treten verschiedene Degradationsmechanismen gleichzeitig auf. Aufgrund dessen ist es schwierig, wenn nicht unmöglich, den Einfluss verschiedener Mechanismen unter gewöhnlichen Betriebsbedingungen zu differenzieren. Die Idee der beschleunigten Alterung beinhaltet den Ansatz, die Mechanismen separat unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen. Die wesentlichen Formen der Alterung sind mechanisch induzierte und chemisch induzierte Modi (Fig. 1).



**r.h. cycling fatigue:** periodic membrane hydration and drying in the fuel cell leads to periodic stresses and strains in the polymer. This fatigue type phenomenon can lead to loss of membrane integrity and, eventually, membrane failure through pinhole or crack formation.

**radical attack:** the presence of  $H_2$ ,  $O_2$  and a Pt catalyst in the membrane electrode assembly (MEA) leads to the formation of aggressive species ( $HO^\bullet$  /  $HOO^\bullet$  radicals), which attack the polymer and lead to chemical degradation of the membrane.

Fig. 1: Untersuchte Degradationsmechanismen in der Brennstoffzelle.

Die Schädigung von PSI Membranen und Nafion® 112 als Standard in Membran-Elektroden Einheiten und in Einzelzellen wurde unter Verwendung verschiedener Testprotokolle untersucht. Die chemische Alterung erfolgt bei Leerlaufspannung, wo eine stärkere Alterung beobachtet wird als unter Stromfluss. Die mechanische Beanspruchung wurde durch Aufbringen von feucht-trocken Zyklen realisiert, um die Membran periodischen Druck- und Zugbelastungen auszusetzen. Ferner wurde die Kombination beider Mechanismen untersucht.

Die chemisch induzierte Alterung einer vernetzten PSI Membran war deutlich niedriger als die einer unvernetzten Membran. Dieses Ergebnis bestätigt die Beobachtung bei Langzeittests unter 'normalen', weniger aggressiven Bedingungen, dass vernetzte Membranen deutlich länger halten als unvernetzte.

Bei der mechanisch induzierten Degradation durch feucht-trocken Zyklen versagte die unvernetzte PSI Membran nach ~500 Zyklen aufgrund von Rissbildung. Die vernetzte PSI Membran und Nafion® 112 hingegen überlebten die 500 h Betriebszeit / ~2'500 Zyklen unbeschadet.

Bei der Kombination beider Mechanismen überlebte die vernetzte PSI Membran als einzige die 500 h Testzeit (~2'500 Zyklen), sowohl die unvernetzte PSI Membran als auch Nafion® 112 versagten bereits nach kurzer Zeit nach 100 bzw. 150 Stunden (Fig. 2). Dieses Ergebnis ist ermutigend, zeigt es doch, dass eine sorgfältig optimierte PSI Membran unter gewissen Bedingungen länger halten kann als die kommerzielle Nafion® 112 Membran.

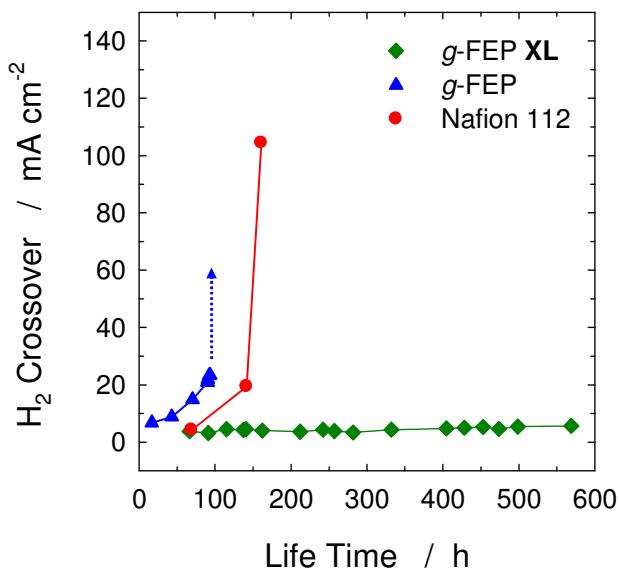


Fig. 2: Beschleunigte Alterung (kombinierte chemische-mechanische Beanspruchung) von verschiedenen Membranen in Membran-Elektroden Einheiten in Einzelzellen. Zelltemperatur: 80 °C, Reaktanden: H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub>, Gasdruck: 3 bar<sub>a</sub>, Befeuchtungszyklen 0% (2 min) / 100 % (2 min). g-FEP Membranen sind am PSI entwickelte Styrol basierte strahlengepropfte Membranen, unvernetzt (blaue Dreiecke) und vernetzt (XL = vernetzt) (grüne Rauten). Vergleich mit Nafion® 112 (rote Kreise) als Standard. Aufgetragen ist die H<sub>2</sub>-Permeation, ein Mass für die Güte der Membran, als Funktion der Betriebsdauer. Die steil ansteigenden Kurven markieren Membranversagen aufgrund von Loch oder Rissbildung.

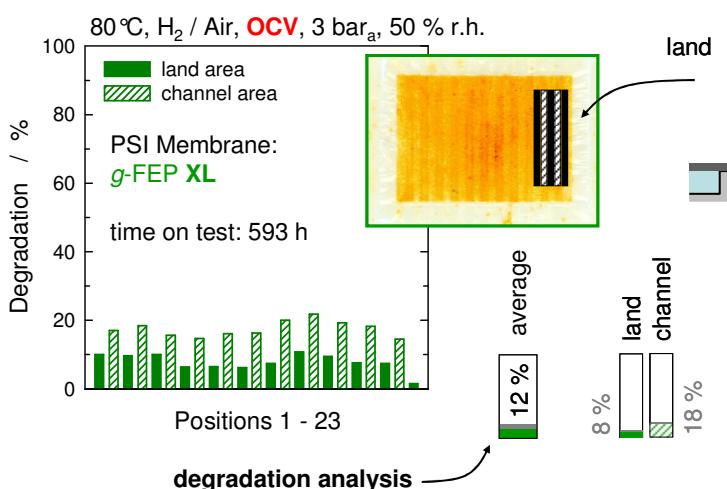


Fig. 3: Lokal aufgelöste *post mortem* Analyse einer bei Leerlaufspannung künstlich gealterten Membran mittels Infrarot-Spektroskopie. Membranzonen, die Kanal- und Stegbereichen des Flussfeldes zugeordnet werden können, wurden mit einer Schlitzblende maskiert.

## 2. Lokale Charakterisierung der Membranalterung in Kanal- / Stegbereichen

In diesem Teil der Arbeit wurde die Degradation von unter verschiedenen Bedingungen künstlich gealterten Membranen lokal mittels Infrarot-Spektroskopie untersucht (*post mortem* Analyse), in Bereichen, die Kanälen und Stegen des Flussfeldes zugeordnet werden können. Beim Betrieb unter Leerlaufspannung wurde eine stärkere Degradation im Kanalbereich festgestellt (Fig. 3), was möglicherweise mit besserem Gaszutritt in dieser Zone erklärt werden kann. Bei Bedingungen mit hohem Stromfluss kann der umgekehrte Fall beobachtet werden, d.h. die Degradation in den Stegen zugeordneten Bereichen der Membran ist höher. Eine spekulative Erklärung hierfür könnte die unterschiedliche Stromdichte über Kanal und Steg sein, und damit unterschiedliche lokale Wasserkonzentration.

## Nationale Zusammenarbeit

Die Gruppe Brennstoffzellen des PSI arbeitet auf wissenschaftlicher Ebene in verschiedener Hinsicht mit der ETH Zürich zusammen. In Kollaboration mit dem 'Laboratorium für Anorganische Chemie (LAC)' (Prof. Koppenol) werden im Rahmen einer Doktorarbeit grundlegende Untersuchungen zur Degradation von Polymerelektrolyten und Modellmolekülen untersucht. Ferner wurden und werden immer wieder Praktika, Semester- und Diplomarbeiten durchgeführt.

Das PSI ist überdies vernetzt mit weiteren akademischen Institutionen (Zürcher Hochschule Winterthur, Berner Fachhochschule für Technik und Informatik) und industriellen Partnern (CEKA, MES-DEA). Im soeben angelaufenen Projekt 'go.PEF-CH' werden im Rahmen von zwei Doktorarbeiten zusammen mit CEKA und MES-DEA Degradation unter Anwendungs-relevanten Bedingungen untersucht.

## Internationale Zusammenarbeit

Die Vorarbeiten zu diesem Projekt wurden in Diplomarbeit in Verbindung mit der Fachhochschule Amberg-Weiden (Deutschland) (Prof. Kurzweil) durchgeführt [1].

Das PSI ist beteiligt an dem EU-Projekt CARISMA (Koordination: Dr. Deborah Jones, Université Montpellier 2). Dieses Koordinationsprojekt ist ein Forum für die Integration von Forschungsaktivitäten hinsichtlich der Entwicklung von Hochtemperatur (120 – 180 °C) Membran-Elektroden Einheiten für Polymerelektrolyt Brennstoffzellen. Das Projekt ist dieses Jahr gestartet (Kickoff-Meeting in CNRS, Paris). Es folgten anschliessend diverse Workshops (Grenoble, Paris, Stuttgart) zur Diskussion von Schwerpunktsthemen. CARISMA ist eine nützliche und lohnende Plattform, um sich mit Vertretern und Experten der Brennstoffzellentechnologie aus dem akademischen und industriellen Umfeld in Europa auszutauschen.

Ferner arbeitet das PSI in verschiedenen Bereichen mit internationalen Partnern zusammen, sowohl bei der Materialentwicklung (Japanese Atomic Energy Agency) als auch im Bereich Diagnostik (z.B. Nissan Motor Co.).

## Bewertung 2007 und Ausblick 2008

**Erfolge:** Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden wertvolle Ergebnisse erhalten, die als Vorarbeiten für die Dissertation dienen.

**Misserfolge:** Die Doktorandenstelle konnte bisher nicht besetzt werden.

Das primäre Ziel für 2008 ist, die Kandidatensuche aktiver zu gestalten, um das Projekt möglichst bald starten zu können.

## Referenzen

- [1] M. Schisslbauer: **Untersuchungen zur Degradation von strahlengepropfeten Membranen in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle**, Diplomarbeit, Labor für Elektrochemie, Paul Scherrer Institut, Villigen PSI, Schweiz / Fachhochschule Amberg-Weiden, Deutschland, 2007.