

Jahresbericht/Schlussbericht 2006, 7. Dezember 2006

Analyse der vorzeitigen Alterung des PEM-Stacks im LEV SAM

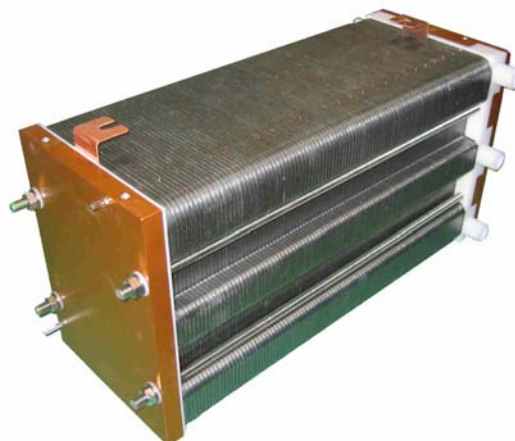
Autor und Koautoren	Michael Höckel, Martin Ruge
beauftragte Institution	Hochschule für Technik und Informatik
Adresse	Quellgasse 21, 2501 Biel
Telefon, E-mail, Internetadresse	+41 32 321 64 16, michael.hoeckel@hti.bfh.ch, www.hti.bfh.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	101460 / 151713
Dauer des Projekts (von – bis)	1.10.2005 – 31.1.2006

ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel des Projektes ist die Ermittlung des Ist-Zustandes des 2004 gebauten Brennstoffzellen-Stapels, sowie die Beurteilung des Performanceverlustes und die Diskussion von Verbesserungsvorschlägen zur Reaktivierung des Stapels.

Der 6 kW Brennstoffzellenstapel für den LEV-SAM hat innerhalb von 2 Jahren ein erheblichen Leistungsverlust zu verzeichnen. Von anfänglichen 6,25 kW Stapelleistung waren nach 2 Jahren Betrieb nur noch 2,0 kW übrig geblieben. Dieser Leistungsverlust beruht darauf, dass die einzelnen Brennstoffzellen deutlich an Spannung im Betrieb verloren haben. Interessanterweise erfolgte der Performance-Verlust schubweise, so dass die grössten Einbussen nach längeren Stillstandszeiten des Stapels auftraten.

Die Untersuchungen am Stapel ergaben, dass die Performance-Verluste aufgrund von Verschmutzungen auftraten, die durch eine ungenügend gute Dichtung zwischen dem Kühlwasser und der Zellen hervorgerufen wurden. Diese erhöhte Undichtheit führte bei diesem Stapel auch zum starken Austrocknen der Membran wenn er lange ungenutzt war.



6kW Brennstoffzellenstapel

Projektziele

An der Berner Fachhochschule in Biel wurde unter diverser Forschungs- und Wirtschaftspartnern ein Brennstoffzellen-Batterie-System entwickelt und in das Leichtelektromobil SAM der Firma CREE integriert werden. Der eingebaute Brennstoffzellenstapel, mit einer elektrischen Leistung von 6000 W, zeigte eine sehr schnelle Alterung. Innerhalb von 2 Jahren (bei ca. 300 Betriebsstunden Nutzungsdauer) fiel die maximale Ausgangsleistung von 6000W auf 2000W, dass bedeutet ein Leistungsverlust von 66%. Das Fahrzeug stand während dieser zwei Jahre vorwiegend und wurde nicht bewegt. Die Performanceverluste des Stapels traten vorwiegend zwischen den relativ grossen Betriebspausen auf. Diese hohe Performanceeinbusse ist bei dieser Art von Membranen nicht Stand der Technik. Selbst bei 1000 Betriebsstunden liegen die zu erwartende Leistungseinbussen eher bei 10-15%.

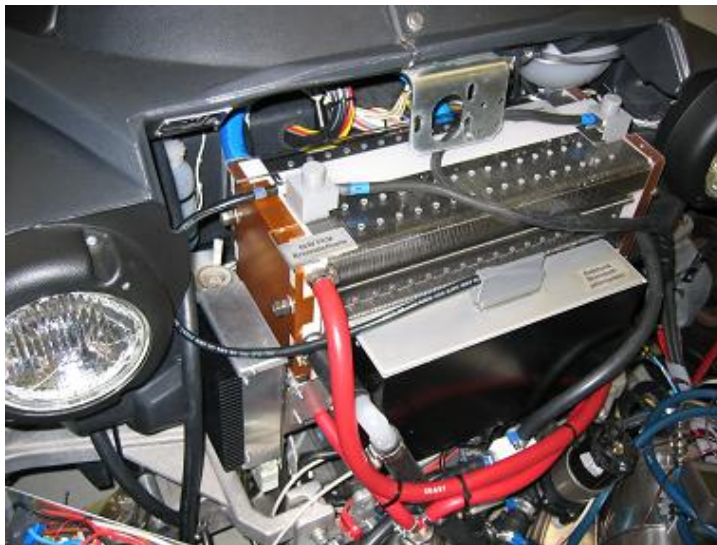


Fig.1 Übersicht über die Einbauposition des Stapels im BZ-Fahrzeug SAM

Das Projektziel ist es zu ermitteln aus welchen Gründen diese Performanceverluste zwischen den Betriebspausen des Stapels auftraten. Des Weiteren sind Strategien zu erarbeiten die eine erneute vorzeitige Alterung der elektrochemischen Komponenten (Speziell der Membran) verhindern.

Durchgeführte Arbeiten

AUFNAHME DES ZUSTANDES BRENNSTOFFZELLENSTAPELS

Der Brennstoffzellenstapel erreichte im Feb. 2004 auf dem HTI-Teststand die Auslegungsleistung von 6000 W. Im Mai 2004 wurde der Stapel in das Fahrzeug eingebaut. Durch Verzögerungen an der Fertigstellung des Leistungswandlers wurde das BZ-System erst im Herbst 2004 in Betrieb genommen. Als der Stapel im Dez. 2004 wieder auf dem Prüfstand getestet wurde, erreichte der Stapel nur noch eine Leistung von 3600 W. Im März 2005 wurden nur noch 2700 W erreicht und nun im Dezember 2005 gerade noch 2000 W, siehe Fig. 2.

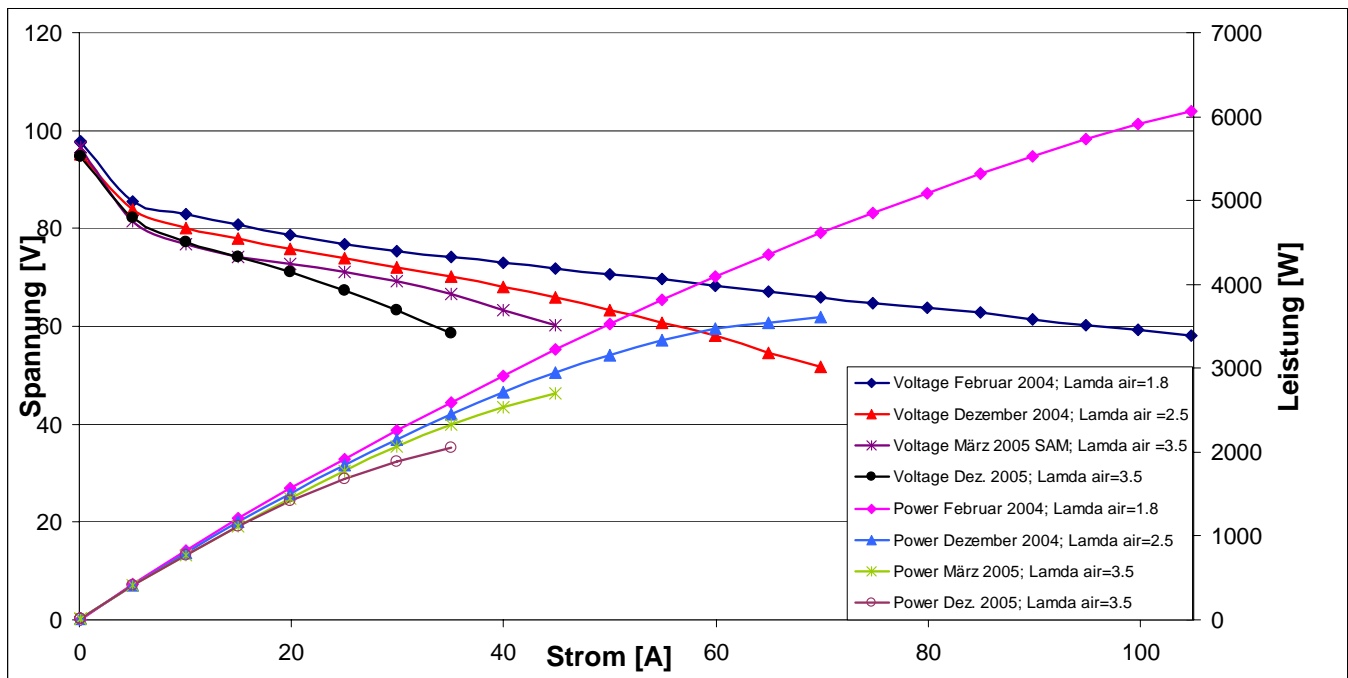


Fig.2 Performanceverlust der Strom-Spannungskurve sowie der Leistungskurve des Stapels im Verlauf von 2 Jahren

Die Performanceeinbuße des Stapels ist sehr ungewöhnlich, da eine normale Zell-Alterung über diesen Zeitraum höchstens zu einigen hundert Watt Verlusten geführt hätte. Wenn diese aufgetretene erhöhte Alterung nicht an den elektrochemischen Komponenten liegt, dann muss das Problem an der Konstruktion der Zelle oder des Stapels liegen.

ERMITTLUNG DES SCHADENSPROFILS ÜBER DEM STAPEL

Als erstes wurde der Stapel ausgemessen. Die Länge des Stapels betrug an den vier Ecken:

Oben luftseitig	: 428,4 mm
Oben wasserstoffseitig	: 427,3 mm
Unten luftseitig	: 427,6 mm
Unten wasserstoffseitig	: 426,4 mm

Der Stapel war unten etwas stärker zusammengeschraubt als oben. Des Weiteren zeigten sich leichte Korrosionsspuren an den Aluminium Endplatten und sehr leichte Rostspuren an den Gewindestangen.

In einem zweiten Schritt wurde die Leerlaufspannung am Stapel ermittelt. Die Stapelleerlaufspannung betrug 94,8 V. Da der Stapel 100 Zellen aufweist, beträgt die mittlere Zellspannung genau 0,948 V. Die grösste und die kleinste Spannungen betragen 0,985 V und 0,878 V, damit herrscht eine grosse Streuung. Bei der in Betriebnahme des Stapels im Feb. 2004 wurden 97,6 V gemessen.

Die flexible Graphitschicht ist im Bereich der Befeuchtungsfläche nicht genügend hoch komprimiert worden (siehe). Somit weist der Stapel eine Undichtigkeiten vom Kühlwasserkreislauf zum Luftkreislauf auf. Diese undichten Stellen sind unter anderen der Grund für die starke Leistungsreduktion.

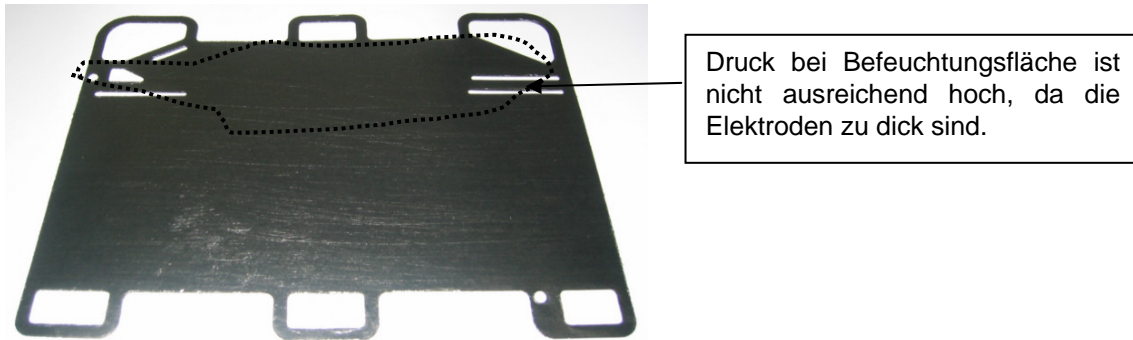


Fig.3 : Problemzone bei den Grafitdichtschichten

Im Teststand wird der Stapel fest an ein Kühlmittelkreislauf angeschlossen. Bei längeren Stillstandszeiten wurde beobachtet, dass das Niveau des Kühlmittels fiel. Anschliessende Untersuchungen ergaben eine Wasserleckage von der Kühlmittelseite zur Luftseite. Das Wasser sammelte sich an der kathodischen Zellseite und kann so Verschmutzungen in ionischer Form in die Zelle eintragen.

UNTERSUCHUNG AUF ELEKTRISCHE LECKSTRÖME

Der Stapel wurde auf elektrische Leckströme untersucht. Es wurden keine elektrischen Leckströme aufgezeigt. Die einzelnen Zellen des Stapels verhalten sich gegen die nächste Zelle elektrisch sehr gut isoliert. Auch die Endplatten sind gegenüber dem Zellenstapel gut isoliert.

DEMONTAGE DES STAPELS

Der Stapel wurde vorsichtig demontiert und die einzelnen Zellen genau betrachtet. An den Zellen konnten keine äusserlichen Hinweise auf Defekte oder Probleme erkannt werden. Drei Membran-Elektroden-Einheiten wurden separiert und an die Herstellerfirma zur genaueren Untersuchung zurückgesendet.

ALTERNATIVE MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEITEN DEFINIEREN

Eines der Hauptprobleme der Zelle ist es, dass die Elektroden der Membran-Elektroden-Einheiten nicht genau in die Elektrodenaschen der Flussfeldplatten passen. Diese Taschen sind um ca. 0,1 mm zu wenig tief. Entweder muss die Elektrode um 0,1 mm dünner gefertigt werden, oder aber die Membran muss um 0,1 mm dicker gemacht werden. In Zusammenarbeit mit dem Lieferant der Membran-Elektroden-Einheiten wurde eine Lösung für dieses Problem gesucht. Die Elektrodendicke wurde gleich gelassen, aber die überstehenden Membranränder wurden von beiden Seiten mit einer 0,05 mm dicken Schutzfolie verstärkt. So dass die Membran nun um 0,1 mm dicker wird.

MONTAGE DES NEUEN STAPELS

Alle Einzelkomponenten der Zellen ausser den Membran-Elektroden-Einheiten wurden gereinigt und für die Wiederverwendung vorbereitet. Es wurde nun beschlossen alle Dichtungselemente neu zu fertigen, um so sicher zu gehen, dass eine optimale Dichtheit des Stapels und aller Zellen erreicht

wird. Bei der Montage des Stapels wurden die neuen Membran-Elektroden-Einheiten mit einem Verstärkungsrand der Membran eingebaut. Fig.4 zeigt die neue Membran-Elektroden-Einheit mit dem Verstärkungsrand auf der linken Seite und auf der rechten Seite die alte Membran-Elektroden-Einheit ohne Verstärkungsrand.

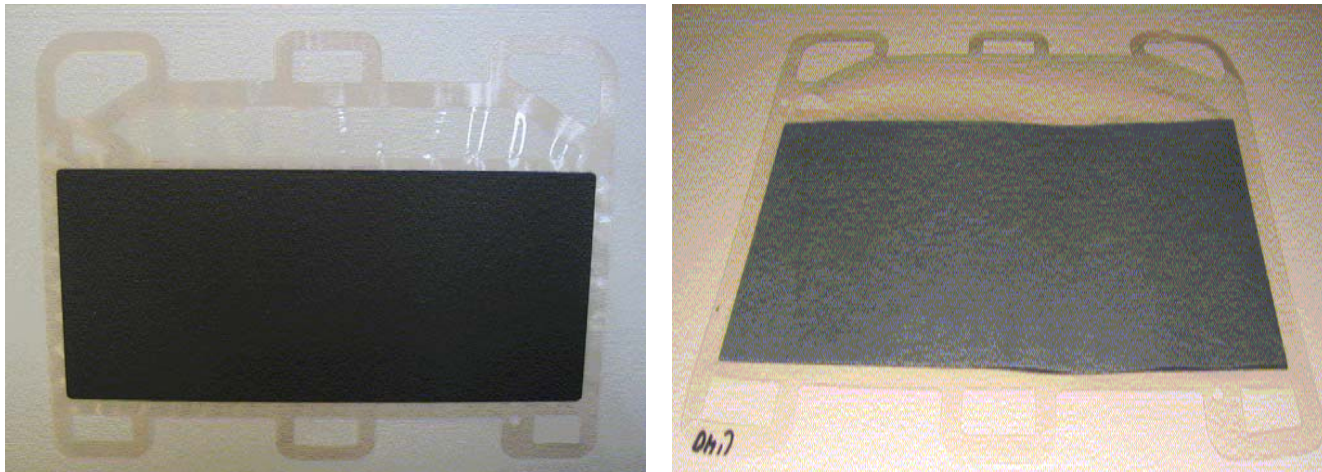


Fig.4 : Membran-Elektroden-Einheit mit Verstärkungsrand (links) und ohne Verstärkungsrand (rechts)

Der Aufbau einer einzelnen Zelle aus der 6-kW PEM Brennstoffzelle wird in Fig.5 ersichtlich. Die Luft Platte hat eine Nut für die Elastomerdichtung. Somit ist die Position der Elastomerdichtung bestimmt und bereitet keine Probleme beim Einbau. Nach der Einlage der Elastomerdichtung wird die Membran-Elektroden-Einheiten aufgelegt. Eine optische Kontrolle nach der Einlage der MEA ist unerlässlich. Die Wasserstoffplatte wird nun auf die MEA gestapelt. Als letzter Schritt wird die flexible Graphitschicht aufgestapelt. Die Einzelzelle ist somit abgeschlossen und eine weitere Zelle kann aufgebaut werden.

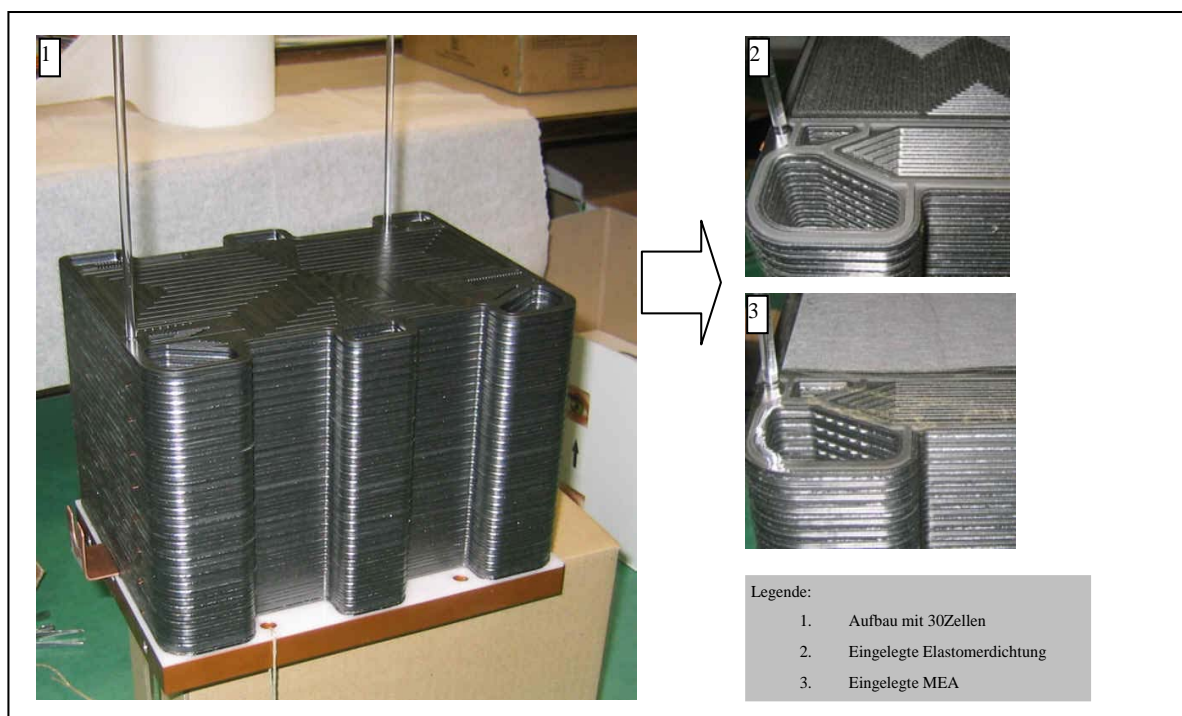


Fig.5 : Montage des Stapels mit neuen Membran Elektrodeneinheiten

Nationale Zusammenarbeit

Im Projekt gab es keine nationale Zusammenarbeit.

Internationale Zusammenarbeit

Die Firma Umicore AG aus Hanau (Deutschland) arbeitet als Sponsor und Lieferant der Membran-Elektroden-Einheiten in dem SAM-Projekt mit der HTI zusammen. Die Firma Umicore AG erhielt eine Probe des Produktwassers (Anodenseitig) und eine Probe des Kühlwassers sowie 3 ausgebaute Membran-Elektroden-Einheiten, welche sie in Ihren Labors untersucht haben. Ausser dem Vorhandensein von Schimmelpilzen im Produktwasser konnte keine Auffälligkeit ermittelt werden. Die Firma Umicore AG hat sich freundlicher wiese bereiterklärt die neuen Membran-Elektroden-Einheiten mit Verstärkungsrand kostenlos zur Verfügung zu stellen.

Bewertung 2006

Als Ergebnis der Untersuchung ergab sich, dass das Hauptproblem in dem Dichtungssystem des Stapels liegt. Die Vertiefungstaschen in den Graphitflussfeldplatten, in die die Elektroden der Membran-Elektroden-Einheiten liegen, sind zu wenig tief. Hierdurch kann die flexible Dichtung nicht optimal dichten, da sie nicht genügend stark zusammengepresst wird. Dies führt einerseits dazu, dass Kühlwasser in die Gaszellen der Brennstoffzellen gelangen kann. Dies wiederum führt zu einer Verschmutzung der Membran. Verschmutzungen des Kühlwassers gelangen so in die Zelle was zu einer kontinuierlichen Verunreinigung und Performanceeinbußen führen.

Die Undichtheit der flexiblen Graphitschicht führte zu einem weiteren Problem. Wenn der Brennstoffzellenstapel längere Zeit ungenutzt herumsteht, kann er austrocknen. Je schneller er austrocknen kann, um so eher werden die Membranen beschädigt. Beim Austrocknen der Membran schrumpft die Membran in der Länge. Da die Membran aber durch die Flussfeldstruktur eingeklemmt ist kann sie sich nicht frei bewegen und so spannt sich die Membran, bis sie sogar überdehnt wird. Hierbei können kleinste Risse oder Mikrolöcher entstehen. Als Folge dieser Mikrolöcher verliert die Zelle deutlich an Leerlaufpotential und sie benötigt eine höhere Gasstöchiometrie.

Beim Stapel wurden neue Membran-Elektroden-Einheiten eingebaut. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Gasdiffusions-Elektroden um 0,1 mm weniger gegenüber der Membranen überstehen. Dies wird durch eine zusätzliche Verstärkungsfolie erreicht, die auf beiden Seiten der Membranränder aufgeklebt werden. Hierdurch können die Flussfeldplatten an den Rändern besser zusammengepresst werden und die Zelle wird dadurch besser gedichtet.

Nach der Inbetriebnahme des Stapels muss darauf geachtet werden, dass der Stapel regelmässig in Betrieb genommen wird, so dass er allzeit genügend feucht bleibt. Idealerweise sollte der Stapel jede Woche eine Stunde in Betrieb genommen werden.

Referenzen

- [1] Michael Höckel, Andrea Vezzini, Martin Ruge: ***A Fuel Cell Hybrid Electric Vehicle for two Passengers***, Fuel Cell Forum 2004 Lucern.