

Diss. ETH No. 18883

Untersuchung der lokalen Gasphase in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

GABRIEL ANTON SCHULER

Dipl. Masch. Ing. ETH-Zürich

geboren am 14.06.1979

von Schwyz

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Alexander Wokaun, Referent

Prof. Dr. Detlef Günther, Korreferent

Dr. Felix N. Büchi, Korreferent

2010

Zusammenfassung

Die Entwicklung der lokalen Gasanalyse stellt neben den konzeptuellen Aspekten eine hauptsächlich experimentell ausgerichtete Arbeit zur in-situ Charakterisierung von Polymerelektrolyt-brennstoffzellen dar. Der Schwerpunkt der Arbeit lag neben der Entwicklung neuer Messkonzepte und deren technischen Realisierung beim Einsatz der neuen Methode zur Untersuchung der lokalen Membrandegradation. Die erstmalig gezeigte Messung der lokalen diffusiven und konvektiven Membranpermeation zeigte den dominanten Einfluss lokaler Membrandefekte auf das Degradationsverhalten von Brennstoffzellen. Diese Erkenntnis trägt allgemein zum besseren Verständnis degradierender Membranen, sowie zur Erklärung widersprüchlicher Membrandegradationsresultate der Literatur bei.

Im Kapitel 1 werden die allgemeinen Grundlagen der Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEBZ) erläutert. Dies umfasst neben den Erklärungen des Funktionsprinzips, der thermodynamischen Grundlagen und den wichtigsten Verlustmechanismen auch einen Überblick der Einzelkomponenten einer Brennstoffzelle.

Das Kapitel 2 behandelt aufbauend auf den im Kapitel 1 erläuterten Eigenschaften der Membran die wichtigsten bekannten Aspekte der Membrandegradation. Dieses Kapitel zeigt die Schwierigkeiten der in-situ Charakterisierung der Membrandegradation, sowie die teilweise widersprüchlichen Erkenntnisse der Literatur. Die Permeation der Reaktandengase stellt eine der wenigen relevanten und zuverlässigen Indikatoren der Membrandegradation dar, was in den folgenden Kapiteln die zentrale Messgröße darstellt.

In den folgenden Kapiteln 3 und 4 werden beginnend mit den Erklärungen der Gastransportprozesse in Brennstoffzellenmembranen und dem Überblick bestehender Messmethoden zur Bestimmung der Gaspermeation die Grundlagen und das Messprinzip der gezielten lokalen diffusiven und konvektiven Online-Permeationsmessung in Brennstoffzellen erläutert.

Das Kapitel 5 beschreibt ausgehend von den konzeptuellen Messmöglichkeiten die Flexibilität der neuen lokalen in-situ Gasanalyse mittels Massenspektrometrie. Zudem beinhaltet dieses Kapitel die Umsetzung und den Aufbau der Messmethode für Zellen technischer Größe mit realen Flussfelddimensionen. Durch den Vergleich mit elektrochemisch gemessenen Wasserstoffpermeationswerten der Literatur konnte die hohe Sensitivität der lokalen Gasanalyse mit guter Übereinstimmung aufgezeigt werden. Im Weiteren unterstreichen die allgemeinen Messresultate der lokalen Konzentrationsmessung trockener und feuchter Gasspezies die hohe Flexibilität der lokalen Gasanalyse mittels Massenspektrometrie.

Im Kapitel 6 folgen die Anwendungen der lokalen Gasanalyse zur Untersuchung der Membrandegradation. Beginnend mit dem Konzept zur Degradationsuntersuchung wird die systematische Charakterisierung der Membrandegradation vorgestellt. Aus diesem Konzept werden in dieser Arbeit die Untersuchungen, welche Zellen technischer Größe erfordern, dargestellt. Das Permeationsverhalten und die Detektierbarkeit lokaler Membrandefekte werden durch Modellporenuntersuchungen erläutert. Diese Messungen zeigen den Einfluss der Elektroden auf die Gesamtpermeatmenge sowie die unterschiedliche, von der Porenposition abhängige lokal detektierbare Per-

meatkonzentration. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen werden die Resultate lokaler diffusiver und konvektiver Permeationsmessungen von Versuchen unter beschleunigten Membrandegradationsbedingungen interpretiert. Die Interpretation der lokalen Permeationsmessungen in Kombination mit Fluoridemissionsmessungen, post mortem Elektronenmikroskopie und Erkenntnissen aus mechanischen Zugversuchen degradierter Membranen erlaubt die Identifikation der Dominanz lokaler Membrandefekte. Diese Erkenntnisse werden anschliessend durch die zusammenfassende Darstellung der Tendenzen des Degradationsverlaufs dargestellt, welche Erklärungen zu widersprüchlichem Degradationsresultaten der Literatur liefern.

Im abschliessenden Ausblick werden die möglichen Optimierungen des Gasanalyse-Systems sowie ein Ausblick mit Ideen zukünftiger Anwendung der lokalen Gasanalyse erläutert.

Abstract

The development and application of the local gas analysis for the online characterization of polymer electrolyte fuel cells is a mainly experimental task. Beside the development of new measurement concepts and the measurement hardware, the second focus of this work is the application of the gas analysis to investigate local membrane degradation. This includes the concept and demonstration of separate diffusive and convective measurements of membrane gas permeation. These detailed permeation measurements allow for the identification and investigation of the dominant influence of local defects on the degradation behaviour of fuel cell membranes. The results support a better understanding of fuel cell membrane degradation and give reasons for contradictory membrane degradation behaviour in the literature.

Chapter 1 covers the fundamental basics of polymer electrolyte fuel cells. This includes the general principle, thermodynamic background and the most important sources of losses which affect the overall efficiency. The explanation of the major hardware components and their main functions complete this introductory chapter.

Based on the basics from the first chapter, the main characteristics of polymer electrolyte membranes and their different aspects of degradation are elucidated in chapter 2. This chapter shows the complexity of in-situ membrane degradation characterization and the problem of contradictory published results in the literature. The measurement of membrane gas permeation is one of the relevant and reliable indicators of membrane degradation and therefore represents the main measurement parameter in the following chapters.

Chapter 3 start with an overview of gas transport mechanisms in membranes and explains existing principles of gas permeation measurement methods. In comparison to that, the concept of the new local diffusive and convective online membrane permeation measurement is introduced in chapter 4.

Beside local membrane permeation investigation, the local gas analysis shows high flexibility for various fuel cell characterization techniques. Chapter 5 demonstrates this flexibility with the concepts for the different measurement methods and the realization of local online gas analysis by mass spectrometry in cells of technical size with relevant flow field dimensions. The high accuracy of the gas analysis is shown by the comparison and good agreement with hydrogen permeation data measured electrochemically in the literature. In addition, the results of online concentration measurement of dry and humid gas species underline the flexibility of the new mass spectrometer based system.

Chapter 6 comprises the application of gas analysis to investigate local membrane degradation. The conceptual overview represents the path of the systematic membrane degradation investigation. Based on this general concept, the tasks covering measurements with cells of technical size are outlined in this work. The permeation behaviour and the accuracy of local membrane defect detection are explained by model pore experiments. The results of these measurements show the influence of the electrodes on permeation behaviour and the different, pore position dependent detection of local permeate concentration. Based on these insights, diffusive and convective per-

meation measurements from accelerated membrane degradation tests are explained. These local permeation measurement data in conjunction with fluoride emission measurement, post mortem electron microscopy and mechanical tensile tests of degraded membranes allow for the identification of the dominant influence of local membrane defects. These findings are summarized in the general temporal behaviour of membrane degradation, which explains different contradictory membrane degradation results in the literature.

The concluding outlook includes possible optimization steps of the gas analysis system and ideas concerning future local online gas analysis applications in polymer electrolyte fuel cells.

Danksagung

An dieser Stelle möchte den vielen Personen danken, welche mich während meiner Dissertation am Paul Scherrer Institut (PSI) unterstützten. Besonders danken möchte ich Herrn Prof. Wokaun, Herrn Günther Scherrer und Felix Büchi, welche mir die Möglichkeit gaben diese spannende Dissertation am Labor für Elektrochemie des Paul Scherrer Instituts zu verfassen. Speziell erwähnen möchte ich den grossen Einsatz meines Betreuers und Leiters der Gruppe Brennstoffzellen-Systeme, Felix Büchi, welcher mir viel Freiheit beim Aufbau und der Realisation der lokalen Gasanalyse erlaubte, als kompetenter Ansprechpartner zur Seite stand und stets offen für neue und unkonventionelle Ideen war.

Der gesamten Gruppe Brennstoffzellen-Systeme danke ich für die interessanten wissenschaftlichen Gruppensitzungen, welche als Plattform Synergien aufzeigten und interessante, lehrreiche fachliche Diskussionen ermöglichten. Ein grosser Dank geht an Thomas Gloor, welcher mich im Betrieb und Umbau des Brennstoffzellenprüfstandes, sowie den Fluoridmessungen unterstützte. Meinen Vorgängern Stefan Freunberger und Mathias Reum danke ich für die Unterstützung, den Einstieg und die praktischen Tipps im Umgang mit Brennstoffzellen. Für seinen intuitiven Spürsinn und die Erfahrung in der Fehlersuche, sowie die Organisation spannender Gruppenausflüge danke ich Marcel Hofer. Ebenso danke ich Jérôme Bernard für seine Hilfe in regelungstechnischen Fragestellungen. Reto Flückiger danke ich für die Unterstützung in Latex-Fragen sowie die Möglichkeit an Messkampagnen der Grossforschungsanlagen am PSI teilzunehmen.

Folgenden Fachspezialisten im Bereich der Massenspektrometrie sowie von Teilkomponenten des Gasanalyseprüfstandes möchte ich für Ihre unkomplizierte und kompetente Unterstützung danken: Herrn Marco Gianini von der Firma Pfeiffer, Jörg Wambach, Jörg Schneebeil, Herrn Rudolf Hugi, Herrn Peter Rüttimann und Herrn Fredy Vogel. Ein weiterer Dank geht an die vielen Fachkräfte der Werkstätten, insbesondere an Marcel Hottiger und Andreas Bracher welche durch ihre unkomplizierte und termingerechte Teilefertigung auch zeitkritische Experimente ermöglichten. Für die finanzielle Unterstützung des Aufbaus der lokalen Gasanalyse geht ein grosser Dank ans Bundesamt für Energie.

Im Weiteren möchte ich dem Labor für Elektrochemie danken, insbesondere für die Elektronenmikroskopie Franziska Simmen und Patrik Ruch, für die Laserperforation Bernhard Seyfang und Herrn Vitaly Guzenko (LMN), für den Support bei den Zugversuchen Frank Wallasch, Lorenz Gubler und Régis Müller (Universität Basel).

Ein grosser Dank geht an meine Eltern und meine Freundin, welche mich mental nach den erfolglosen Testversuchen in der Anfangsphase, der nachfolgenden zeitintensiven Messphase, sowie in persönlichen und beruflichen Ziele immer unterstützten.

Motivation

Das tägliche Leben der zivilisierten Gesellschaften ist durch die hohe und flexible Mobilität geprägt. Die schweizerische Energiestatistik [1] zeigt, dass fast ein Drittel des Energieverbrauchs auf die Mobilität entfällt. Der Grossteil des Energiebedarfs dieser Mobilität wird mit fossiler Primärenergie gedeckt. Der bewährte und zuverlässige Verbrennungsmotor erlaubt flexible Mobilität zu heutzutage verhältnismässig günstigen Kosten aufgrund der Verfügbarkeit günstiger fossiler Energie. Nachteilig ist jedoch der schlechte Wirkungsgrad dieser konventionellen Antriebssysteme sowie die Emission von Treibhausgasen. Die Abbildung 1 illustriert dies durch die Gegenüberstellung von Fahrzeugen mit konventionellem Verbrennungsmotor und Fahrzeugen mit elektrischem Antriebsstrang. Basierend auf synthetischen Fahrzyklen kann der Energiebedarf für 100km berechnet werden. Aus der Praxis ist bekannt, dass solche Fahrzyklen den effektiven Verbrauch unterschätzen, weshalb der errechnete Verbrauchswert um 10% erhöht wurde, was für den in Abbildung 1 aufgeführten Mittelklassewagen einen Energieverbrauch von 55MJ pro 100km ergibt. Unter der Berücksichtigung der aufgelisteten Antriebswirkungsgrade resultieren Unterschiede bezüglich der im Speichersystem mitgeführten Energie von mehr als Faktor 5 zwischen den verschiedenen Antriebskonzepten. Zurückgerechnet auf den Energiebedarf unter Berücksichtigung der Reformation des Erdöls bei Verbrennungsmotoren, der Elektrolyse und Kompression des Wasserstoffs bei Brennstoffzellen sowie der Ladewirkungsgrade bei Batteriefahrzeugen resultiert ein Unterschied im Energiebedarf von Faktor 5, was im schlechten Gesamtwirkungsgrad von weniger als 20% für die Verbrennungsmotoren und einem deutlich höheren Wirkungsgrad bei Brennstoffzellen und Batteriefahrzeugen ersichtlich ist. Über die Details der sinngemässen Ermittlung der Wirkungsgrade kann diskutiert werden, was zu leichten Verschiebungen der Verhältnisse führen kann, jedoch die Gesamttrangliste der Wirkungsgrade nicht ändert.

Ein weiterer Aspekt stellt die klimarelevante Kohlendioxidemission dar, welche für elektrische Fahrzeuge bei Verwendung des Stroms aus erneuerbaren Quellen CO₂-frei sein kann und für Verbrennungsmotoren mehr als 20kg CO₂/100km beträgt. Dies zeigt, dass im Sinne der effizienten und nachhaltigen Energienutzung die Elektrifizierung des Antriebsstrangs unumgänglich ist.

Im Vergleich zwischen Brennstoffzellen und Batteriesystemen ist zusätzlich die Energiespeicherung zu berücksichtigen. Basierend auf der Annahme einer Reichweite von 500km sind dazu in Tabelle 2 die benötigten Energiemengen dargestellt. Im nachfolgenden Vergleich der Energiedichte, des resultierenden Gewichts des Speichersystems und der Betankungszeit zeigen sich trotz der sehr guten Wirkungsgrade die Nachteile von Batteriefahrzeugen. Für eine Reichweite von 500km sind in Batteriefahrzeugen Lithiumbatterien der heutigen Technologie mit einem Gesamtgewicht von fast der Hälfte des ursprünglichen Fahrzeuggewichts nötig. Dies illustriert die geringe Energiedichte und die daraus resultierende eingeschränkte Reichweite in Verbindung mit langen Ladezeiten.

Demgegenüber steht die Brennstoffzelle mit dem Vorteil des verhältnismässig geringen Speicherweights und der schnellen Betankungszeit. Dieser Vergleich zeigt, dass die Brennstoffzelle trotz des geringeren Wirkungsgrades im Vergleich mit Batteriefahrzeugen deutliche Vorteile bezüglich

der Energiespeicherung mit kurzen Betankungszeiten und akzeptablen Reichweiten besitzt.

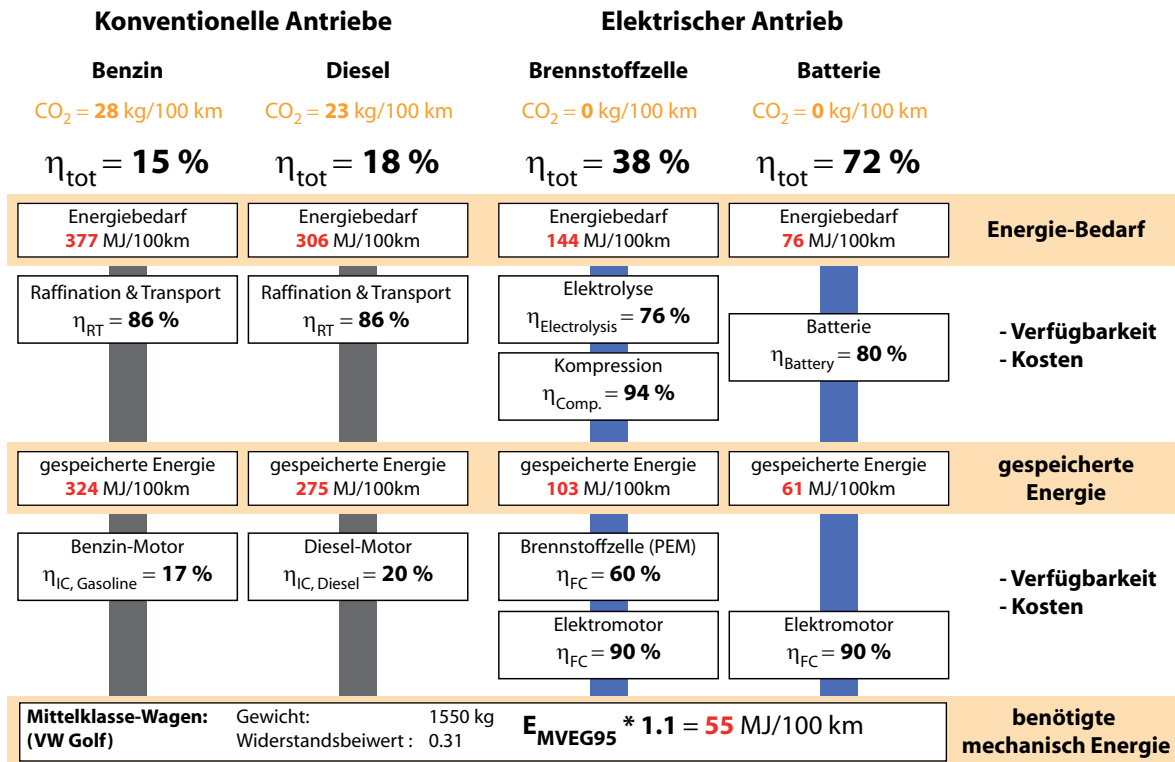


Abbildung 1: Vergleichende Übersicht des Energieverbrauchs verschiedener Antriebskonzepte. Angepasst aus [2].

Brennstoffzelle	Batterie	
103 MJ/100km 515 MJ/ 500km	61 MJ/100km 305 MJ/ 500km	Mitgeführte Energie
120 MJ/ kg	0.43 MJ/ kg	Energiedichte
190 kg (Druckspeicher @ 700bar)	706 kg	Gewicht inkl. Tank und System
3 bis 5 min	2 to 6 h	Betankungszeit

Abbildung 2: Vergleich Energiedichte.

Trotz dieser Vorteile sind Brennstoffzellenfahrzeuge noch nicht kommerziell erhältlich, was einerseits an der fehlenden Wasserstoffinfrastruktur und andererseits durch die beschränkte Lebensdauer von Brennstoffzellensystemen unter realen Lastbedingungen [3] begründet ist. Die protonenleitende Membran in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen ist eine der Kernkomponenten welche lebensdauerbestimmend ist und deren Degradationsverhalten bis heute nicht vollständig erklärbar ist. Bestehende in-situ Charakterisierungstechniken der Membrandegradation basieren auf elektrischen oder elektrochemischen Messmethoden mit eingeschränkter lokaler Analysefähigkeit. Obwohl die Gasphase eine bedeutende Stellung und relevante Funktion innerhalb der Brennstoffzelle einnimmt, stellt deren in-situ Untersuchung einen bisher vernachlässigten Aspekt dar.

Diese Ausgangssituation motivierte die Entwicklung der lokalen Gasanalyse zur flexiblen in-situ

Untersuchung der Gasphase. Die konzeptuelle Entwicklung der Methode zeigte neben der Untersuchung der Membrandegradation das breite Anwendungsfeld der lokalen in-situ Charakterisierung von Brennstoffzellen mittels Gasanalyse. Neben der technischen Realisierung des komplexen Aufbaus der lokalen Gasanalyse wurden im Rahmen von beschleunigten Degradationsversuchen die dominanten Einflüsse lokaler Membrandegradationseffekte durch die Messung der diffusiven und konvektiven Membranpermeation identifiziert, was zu einem erheblich besseren Verständnis widersprüchlicher Resultate der Literatur führt.

Neben der Untersuchung lokaler Membrandegradation besitzt die lokale Gasanalyse weiteres Potenzial zur neuartigen in-situ Charakterisierung von Einzelkomponenten im Brennstoffzellenbetrieb. Dies umfasst die lokale Massenflussmessung zur Beschreibung des Flussfeldverhaltens im realen Betrieb, in-situ Charakterisierungen des Permeationsverhaltens von Gasdiffusionsschichten sowie die Messung der Degradation kohlenstoffgeträgerter Katalysatoren.

Dies zeigt, dass die in dieser Arbeit entwickelte Methodik zur lokalen Gasanalyse die flexible in-situ Charakterisierung von Brennstoffzellen ermöglicht.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	III
Danksagung	V
Motivation	VI
1 Grundlagen der Brennstoffzelle	5
1.1 Funktionsprinzip	5
1.2 Thermodynamik	7
1.3 Überspannungen	9
1.3.1 Aktivierungsüberspannung	9
1.3.2 Ohmsche Überspannung	10
1.3.3 Konzentrationsüberspannung	11
1.4 Wirkungsgrade	12
1.5 Brennstoffzellen-Komponenten	12
1.5.1 Polymer-Elektrolyt-Membran	12
1.5.2 Katalysatorschicht	15
1.5.3 Gasdiffusionsschicht	16
1.5.4 Flussfeldplatten	16
2 Degradation von Polymerelektrolytmembranen	19
2.1 Mechanische Degradation	19
2.1.1 Ablauf mechanischer Degradation	19
2.1.2 Mechanische Membranoptimierungen	20
2.2 Thermische Degradation	21
2.3 Chemische Degradation	21
2.3.1 Chemische Zersetzung	21
2.3.2 Radikalbildung	22
2.3.3 Chemische Membranoptimierungen	23

2.4	Kombinierte Membrandegradation	23
3	Gastransport in PEBZ-Membranen	27
3.1	Eigenschaften der Permeationsmatrix	27
3.2	Lösungsdiffusion in dichten Membranen	28
3.3	Poröse Membranen	28
3.3.1	Knudsendiffusion	29
3.3.2	Viskoser Fluss	29
3.4	Permeationskennwerte	30
3.5	Transportprozessbereiche	31
4	In-situ Charakterisierung der Membrandegradation	33
4.1	Strukturelle Veränderungen alternder Brennstoffzellenmembranen	33
4.2	Permeationsmessung an dichten Membranen	35
4.3	Permeationsmessung an porösen Membranen	37
4.4	Beschleunigte Standard-Degradationszyklen	39
5	Lokale Gasanalyse	41
5.1	Flexibilität der lokalen Gasanalyse	41
5.1.1	Gasanalyse in 3 Dimensionen	41
5.1.2	In-situ Gasphasenzusammensetzung entlang des Flussfeldkanals	42
5.1.3	In-situ Komponentencharakterisierung mittels Indikatorgas	42
5.1.4	Ex-situ Komponentencharakterisierungen	45
5.2	Gasanalyse mittels Massenspektrometer	45
5.2.1	Anforderungen an das Gasanalyzesystem	46
5.2.2	Standard Gasanalysesysteme	46
5.2.3	Konzept der lokalen Gasphasenuntersuchung	48
5.3	Experimentelle Realisierung	51
5.3.1	Brennstoffzellen-Prüfstand	51
5.3.2	Brennstoffzelle	52
5.3.3	Gasentnahme	54
5.3.4	Kapillarheizung	60
5.3.5	Rezipient	62
5.3.6	Vakuumsystem	63
5.3.7	Massenspektrometer	64
5.4	Charakterisierung des Gasanalysesystems	68
5.4.1	Systemanalyse	68
5.4.2	Beeinflussung der Brennstoffzelle durch die Gasanalyse	69
5.4.3	Qualität der Gasentnahme	70

5.4.4	Empfindlichkeit und Nachweisgrenze	78
5.4.5	Kalibration	80
5.5	Lokale Gasanalyse im Messbetrieb	84
5.5.1	Membranpermeationsmessung ohne Elektroden	85
5.5.2	Lokale Helium-Permeationsmessung im Leerlaufbetrieb	85
5.5.3	Lokale Gasspezieskonzentrationsmessung im Lastbetrieb	87
5.5.4	Lokale Permeationsmessung im Lastbetrieb	89
5.5.5	Lokale Indikatorgaszumischung	91
5.5.6	Lokale Stromdichtemessung	93
6	Lokale Gasanalyse zur Untersuchung der Membrandegradation	95
6.1	Konzept	95
6.2	Initiale Heliumpermeation	98
6.2.1	Gastransport-Modell	98
6.2.2	Abschätzung der Transportwiderstände	99
6.3	Modellporen-Messungen	102
6.3.1	Modellporenerstellung	103
6.3.2	Modellporenmembran ohne Elektroden	106
6.3.3	Modellporenmembran mit Gasdiffusionsschichten	109
6.3.4	Übersicht der Einflüsse während lokaler Permeationsmessungen	111
6.4	Grenzen der lokalen Permeationsmessung	113
6.5	Membrandegradationsuntersuchung	117
6.5.1	Lokale Heliumpermeation	118
6.5.2	Elektronenmikroskopie	125
6.5.3	Fluoridemissionen	128
6.5.4	Mechanische Membraneigenschaften	131
6.6	Degradationsmechanismus	136
7	Schlussfolgerung und Ausblick	139
7.1	Erreichte Ziele der lokalen Gasanalyse	139
7.1.1	Aufbau der lokalen Gasanalyse	139
7.1.2	Charakterisierung der Membrandegradation	140
7.2	Ausblick	140
	Anhang	143
	Publikationen	145
	Literaturverzeichnis	146

Kapitel 1

Grundlagen der Brennstoffzelle

1.1 Funktionsprinzip

Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, welcher die chemisch gespeicherte Energie eines Brennstoffs in elektrische Energie umwandelt. Auf atomarer Ebene betrachtet bildet die Differenz der Bindungsenergie des Brennstoffs zur Bindungsenergie der Produktstoffe die freiwerdende Energie. Im Gegensatz zu Verbrennungsprozessen, welche chemisch gespeicherte Energie in Wärme wandeln, finden in der Brennstoffzelle zwei örtlich getrennte Halbzellenreaktionen statt, die es erlauben die freiwerdenden Elektronen aus der anodischen Oxidation des Brennstoffes zu nutzen bevor die kathodische Reduktion und damit die Elektronenpaarbindung bei der Produktspeziesbildung erfolgt.

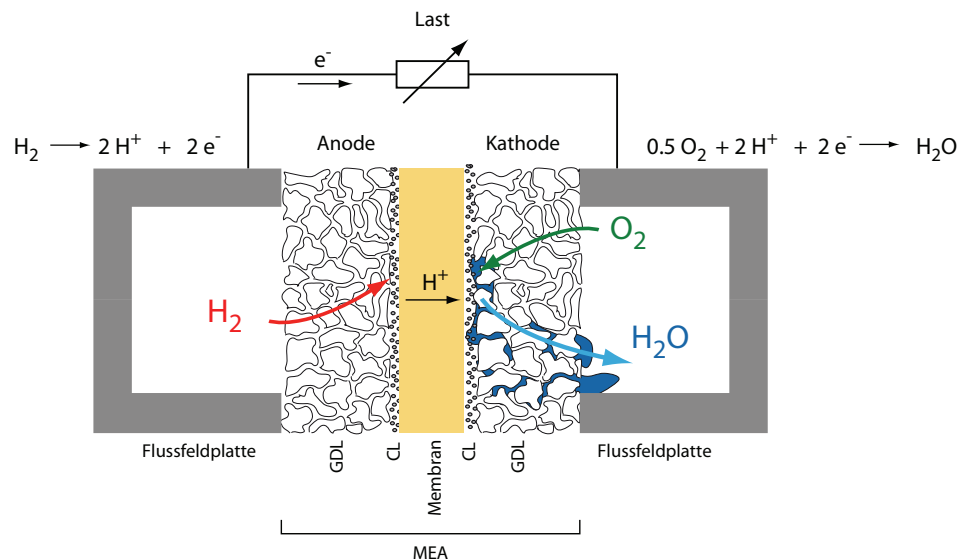


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEBZ). Zellkomponenten: Gasdiffusionsschicht (GDL, gas diffusion layer), Katalysatorschicht (CL, catalyst layer), Membran-Elektroden-Einheit (MEA, membrane-electrode-assembly). Funktionen: Anodenseitige Oxidation von Wasserstoff, Elektronentransport (e^-) über externen Stromkreis unter Verrichtung elektrischer Arbeit, Protonentransport (H^+) durch die Polymer-Elektrolyt-Membran, Sauerstoffreduktion und Bildung des Produktwassers auf der Kathodenseite.

Die Abbildung 1.1 zeigt die Einzelkomponenten und das Funktionsprinzip der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEBZ). Eine Einzelzelle besteht aus der Polymerelektrolytmembran, den anoden- und kathodenseitigen Katalysatorschichten, Gasdiffusionsschichten und Flussfeldplatten. Auf der Anodenseite wird Wasserstoff aus Speichertanks durch die Kanäle der Flussfeldplatten und die Gasdiffusionsschicht zur Katalysatorschicht transportiert. Analog wird kathodenseitig die Katalysatorschicht mit reinem Sauerstoff aus Speichertanks oder Sauerstoff aus der Umgebungsluft versorgt.

Anodenseitig wird Wasserstoff oxidiert (Gl.1.1), was zur Freisetzung der zwei Bindungselektronen (e^-) und zwei Protonen (H^+) führt. Die Protonen werden durch die protonenleitende Polymerelektrolytmembran zur Kathode transportiert. Die freiwerdenden Elektronen werden aufgrund der elektrisch isolierenden Polymerelektrolytmembran über den externen Stromkreis zur Kathodenseite geführt und können dabei als elektrischen Strom genutzt werden.

Auf der Kathodenseite bilden die Protonen, Elektronen und der Sauerstoff im Rahmen der Sauerstoffreduktion Wasser (Gl.1.2). Das kathodenseitig gebildete Produktwasser wird über die Gasdiffusionsschichten und die Flussfeldkanäle abtransportiert. Die Kombination der beiden Halbzellenreaktionen bildet die in Gleichung 1.3 gezeigte Gesamtreaktion. Der Vergleich der Standardbindungsenthalpien (Tab.1.1) der Reaktanden und Produktspezies zeigt die freiwerdende Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion einer H_2 - O_2 -Brennstoffzelle unter der Annahme gasförmiger Produktspezies.



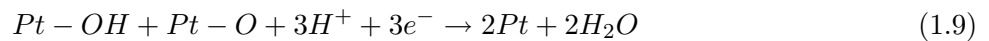
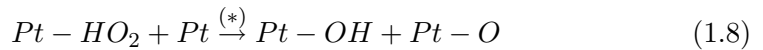
Standardbindungsenthalpie	
H-H	432 kJ/mol
O=O	494 kJ/mol
H-O	460 kJ/mol
Reaktionsenthalpie	
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$	-241 kJ/mol

Tabelle 1.1: Standardbindungsenergien und Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Gesamtreaktion der H_2 - O_2 -Brennstoffzelle [4,5].

In Wirklichkeit sind die beiden Halbzellenreaktionen der Anode (Gl.1.1) und Kathode (Gl.1.2) komplexer und bestehend jeweils aus verschiedenen Teilreaktionsschritten. Dies umfasst die Adsorption der Reaktandenspezies auf dem Katalysator, den Ladungstransfer unter allfälliger Bildung von Zwischenspezies sowie die Desorption der Produktspezies. Für die Wasserstoffoxidation ist die Adsorption an zwei benachbarten Platin-Zentren (Pt) in Gleichung 1.4 dargestellt, welche durch den nachfolgenden Ladungstransfer und die anschließende Desorption in Gleichung 1.5 gezeigt ist.



Da die Sauerstoffreduktion die geschwindigkeitslimitierende Reaktion in Brennstoffzellen darstellt, liegt der Forschungsschwerpunkt hauptsächlich auf dieser Halbreaktion. Je nach Adsorptionsstufe sind verschiedene Reaktionspfade möglich. Stellvertretend wird in den Gleichungen 1.6 bis 1.9 ein möglicher Reaktionspfad vorgestellt [6], wobei der geschwindigkeitslimitierende Schritt mit (*) gekennzeichnet ist.



Der Vergleich der Zwischenstufen der anodenseitigen und kathodenseitigen Halbzellenreaktion illustriert anschaulich die deutlich komplexere Sauerstoffreduktion auf der Kathodenseite.

1.2 Thermodynamik

Die Energieumwandlung durch die beiden Halbzellenreaktionen wird durch die Thermodynamik beschrieben. Die Enthalpieänderung einer Reaktion beschreibt die maximale freiwerdende Wärmeenergie, welche jedoch nicht vollumfänglich in elektrische Arbeit gewandelt werden kann. Das elektrische Arbeitspotenzial wird durch die Änderung der Gibbschen freien Energie beschrieben (Gl.1.10), welche sich aus der Enthalpie und Entropie bei gegebener Systemtemperatur berechnen lässt.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.10)$$

Die maximale elektrische Arbeit des Systems (ΔW_e) entspricht betragsmässig der Gibbschen freien Energie (Gl.1.11). Durch das Faraday'sche Gesetz (Gl.1.12), welches die Ladungsmenge und die Stoffmenge in Relation setzt, kann das Potenzial einer elektrochemischen Reaktion berechnet werden (Gl.1.13). Dabei bezeichnet n die Stoffmolmenge und z die Ionenwertigkeit, respektive die ausgetauschten Elektronen.

$$\Delta W_e = -\Delta G = Q \cdot E \quad (1.11)$$

$$Q = zFn \quad (1.12)$$

$$E = \frac{-\Delta G}{zFn} = \frac{-\Delta g}{zF} \quad (1.13)$$

Unter Standardbedingungen resultiert für die Gesamtreaktion einer PEBZ (Gl.1.3) das Standardpotenzial von 1.229V unter Berücksichtigung des höheren Heizwertes und 1.185V wenn die Produktspezies gasförmig vorliegen (Tab.1.2). Aufgrund dieser maximalen Zellspannungen werden in realen Anwendungen mehrere Zellen in einem Stapel in Serie geschaltet, um die Gesamtspannung des Stapels der jeweiligen Anwendung anzupassen.

	Δh^0 [kJ/mol]	Δs^0 [J/mol/K]	Δg^0 [kJ/mol]	E_0 [V]
H ₂	0	130.68	0	
O ₂	0	205.14	0	
H ₂ O flüssig	-285.83	69.91	-237.16	1.229
H ₂ O gasförmig	-241.82	188.83	-228.61	1.185

Tabelle 1.2: Thermodynamische Daten der H₂-O₂ Brennstoffzellenreaktion [5].

Die Betriebtemperatur und die Reaktandengasdrücke von PEBZ sind typischerweise ca. 70°C und 1 bis 3 bar. Die Gleichungen 1.14 beschreiben die Änderung des Potenzial mit der Temperatur. Für die H₂-O₂-Brennstoffzelle resultiert damit $\frac{\partial E^0}{\partial T} = -0.85 \text{ mV/K}$.

$$\left. \frac{\partial E^0}{\partial T} \right|_p = \frac{\Delta S}{zF} \quad E^0(T) = E^0 + \frac{1}{zF} \int_{T^0}^T \Delta S dT \quad (1.14)$$

Analog ändert sich das Potenzial mit der Aktivität der Reaktanden, was durch die Nernst'sche Gleichung (Gl.1.15) beschrieben wird.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_{i,\text{produkte}}^{\nu_i}}{\prod a_{i,\text{reaktanden}}^{\nu_i}} \quad (1.15)$$

Das Potenzial bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck lässt sich durch die Kombination der Gleichungen 1.14 und 1.15 berechnen:

$$E(T, p_i) = E^0 + \frac{1}{zF} \int_{T^0}^T \Delta S dT - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_{i,\text{produkte}}^{\nu_i}}{\prod a_{i,\text{reaktanden}}^{\nu_i}} \quad (1.16)$$

$$(1.17)$$

Approximativ kann die temperaturinduzierte Potenzialänderung linear und die Aktivitäten für ideale Gase durch das Verhältnis des Partialdrucks zum Standarddruck ($a_i = p_i/p_0$, [5]) beschrieben werden, was für die H₂-O₂-Brennstoffzelle beim Betrieb unter 100°C und dem Produktwasser in flüssiger Form mit $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ zur Gleichung 1.18 führt.

$$E(T, p_i) = E^0 + \frac{\Delta S}{zF} (T - T_0) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (1.18)$$

1.3 Überspannungen

Die im vorangehenden Kapitel beschriebene thermodynamische Spannung wird im realen Brennstoffzellenbetrieb aufgrund verschiedener irreversibler Verluste verringert. Dies führt zu lastabhängigem Strom-Spannungs-Verhalten von PEBZ, was aus der Polarisationskurve in Abbildung 1.2 ersichtlich ist. Die aktuelle Zellspannung ergibt sich aus der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung bei gegebener Temperatur und gegebenen Partialdrücken der Reaktandengaspezies, welche durch die Gesamtaktivierungsüberspannung (η_a), die ohmsche Überspannung (η_{ohm}) und die Konzentrationsüberspannung (η_{konz}) verringert wird (Gl.1.19). Die Gesamtaktivierungsüberspannung setzt sich aus der anodenseitigen und kathodenseitigen Aktivierungsüberspannung zusammen ($\eta_a = \eta_{anod} + \eta_{kath}$).

$$U = E - \eta_a - \eta_{ohm} - \eta_{konz} \quad (1.19)$$

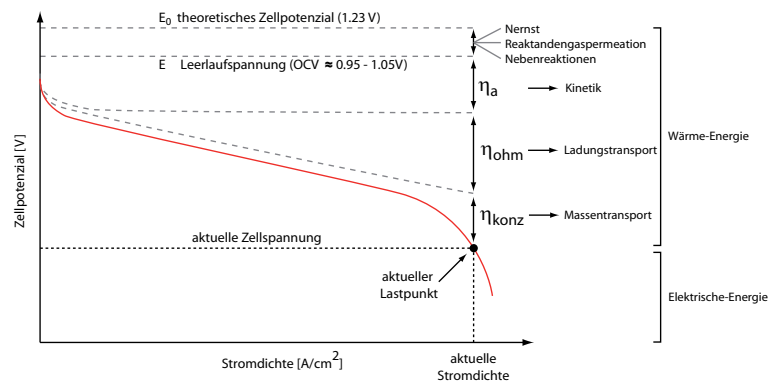


Abbildung 1.2: Charakteristische Polarisationskurve einer Brennstoffzelle mit den verschiedenen Spannungsverlusten, welche zu Abweichungen von der thermodynamischen Spannung führen: Summe der kathodischen und anodischen Aktivierungsüberspannung (η_a), ohmsche Überspannung (η_{ohm}) und Konzentrationsüberspannung (η_k). Angepasste Darstellung aus [7,8].

1.3.1 Aktivierungsüberspannung

Für eine allgemeine Reaktion (Gl.1.20) finden im Gleichgewichtszustand sowohl die Vorwärts wie Rückwärtsreaktion in gleichem Masse statt.



Beide Reaktionsrichtungen besitzen eine Reaktionsrate, welche von der jeweiligen Aktivierungsenergie abhängig ist. Dabei setzt sich die Aktivierungsenergie aus einer chemischen Energieschwelle (Adsorption/ Desorption) und einer elektrischen Energieschwelle aufgrund der Ausbildung des Galvanipotenzials (ϕ) zwischen Elektrode und Elektrolyt zusammen. Die Summe beider Aktivierungsenergien bildet die elektrochemische Energieschwelle, welche folglich potenzialabhängig ist. Die Gleichungen 1.21 und 1.22 zeigen die potenzialabhängigen Reaktionkonstanten beider Richtungen.

$$k_f = k^0 \exp \left[\frac{(-\Delta G_f(\phi))}{RT} \right] \quad (1.21)$$

$$k_b = k^0 \exp \left[\frac{-\Delta G_b(\phi)}{RT} \right] \quad (1.22)$$

Dabei bezeichnet k_0 die potenzialunabhängige Reaktionskonstante unter Gleichgewichtspotenzialbedingungen, R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur. Aus dem Faradayschen Gesetz, den Reaktionskonstanten k_f und k_b resultiert nach der Subtraktion der Stromdichten der Vorwärts- und Rückwärtsreaktion die Butler-Vollmer Gleichung (Gl.1.23).

$$j = j_f - j_b = j_0 \left[e^{\frac{\alpha z F \eta_a}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F \eta_a}{RT}} \right] \quad (1.23)$$

Die Butler-Vollmer-Gleichung gilt für alle elektrochemischen Einzelschrittreaktionen, respektive für Kombinationen von Teilreaktionen mit signifikantem geschwindigkeitslimitierendem Schritt einer einzelnen Teilreaktion [5]. Dabei bezeichnet j_0 die Austauschstromdichte. Die Butler-Vollmer Gleichung gilt grundsätzlich für beide Halbzellenreaktionen der PEBZ. Die Austauschstromdichten in PEBZ unter Standardbedingungen liegen für die Wasserstoffoxidation auf Platin (Pt) bei 10^{-3} A/cm² und für die Sauerstoffoxidation bei 10^{-9} A/cm². Aufgrund der um Größenordnungen höheren Austauschstromdichte wird die anodenseitige Überspannung deshalb meist vernachlässigt.

Bei geringen Überspannungen ($\eta_a < 15$ mV) kann mittels Taylorentwicklung gezeigt werden, dass die Butler-Vollmer-Gleichung durch die Gleichung 1.24 approximiert werden kann und einen linearen Zusammenhang zwischen Überspannung und Stromdichte aufweist.

$$j = j_0 \frac{z F \eta_a}{RT} \quad (1.24)$$

Bei hohen Überspannungen ($\eta_a > 50$ mV), wie sie an der Kathode auftreten, kann der zweite Term der Gleichung 1.23 vernachlässigt werden, was zur Tafel-Approximation der Butler-Vollmer-Gleichung führt (Gl.1.26).

$$\eta_a = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln(j_0) + \frac{RT}{\alpha z F} \ln(j) \quad (1.25)$$

$$\eta_a = a + b \cdot \ln(j) \quad (1.26)$$

Damit lassen sich Austauschstromdichten und Ladungstransferkoeffizienten aus der halblogarithmischen Darstellung der Stromdichte und Überspannung ermitteln (Gl.1.26). Die Tafelgleichung illustriert die geringe Zunahme der Überspannung bei hohen Stromdichten, wie sie in Abbildung 1.2 dargestellt ist.

1.3.2 Ohmsche Überspannung

Wie aus Abbildung 1.2 ersichtlich ist steigt die ohmsche Überspannung (η_{ohm}) mit zunehmender Stromdichte an. Die ohmsche Überspannung setzt sich aus dem elektrischen (ASR_e) und ionischen

(ASR_{ion}) Widerstand zusammen (Gl.1.27). ASR bezeichnet den flächenspezifischen Widerstand (area specific resistance [Ωcm^2]) welcher sich aus dem Leitungsquerschnitt (A), der Leitungslänge (L) und der Leitfähigkeit (σ) zusammensetzt (Gl.1.28). Der elektrische Anteil ergibt sich aus den Widerständen der Katalysatorschicht, Gasdiffusionsschicht und der Flussfeldplatten und ist zirka eine Größenordnung kleiner als der ionische Widerstand der Polymerelektrolyt-Membran. Die Leitfähigkeit der besten zur Zeit verfügbaren Polymer-Elektrolyt-Membranen beträgt zirka 10 S/m , was bei einer Stromdichte von 1 A/cm^2 und einer $25\mu\text{m}$ dicken Membran zu einer Überspannung von 25mV führt. Da die Leitfähigkeit der Membran stark von der Befeuchtung abhängig ist, nimmt die ohmsche Überspannung nur unter Annahme konstanter Befeuchtung linear zu, wie dies in Abbildung 1.2 dargestellt ist.

$$\eta_{ohm} = j \cdot ASR_e = j \cdot [ASR_{elec} + ASR_{ion}] \quad (1.27)$$

$$ASR = A \cdot R = A \cdot \frac{L}{A\sigma} = \frac{L}{\sigma} \quad (1.28)$$

1.3.3 Konzentrationsüberspannung

Die Konzentrationsüberspannung widerspiegelt die Effekte limitierender Reaktandengasversorgung bei hohen Stromdichten von mehr als zirka 1 A/cm^2 . Der Reaktandentransport wird signifikant durch die Eigenschaften der Gasdiffusionsschicht und Katalysatorschicht beeinflusst. Zudem ist bei höheren Stromdichten eine erhöhte Produktspezieskonzentration vorhanden, was die Transportwiderstände der Elektrode erhöht. Der Einfluss verminderter Reaktandengaskonzentration in der Katalysatorschicht wirkt sich auf das Gleichgewichtspotenzial (Nernst, Gl.1.15) und die Reaktionskonstante (Butler-Volmer, Gl.1.23) aus.

Der diffusive Reaktandengastransport in der Elektrode stellt den Haupttransportwiderstand der Reaktandengase dar und wird durch die Gleichung 1.29 beschrieben.

$$n_{diff} = -D_{eff} \frac{c_{R,ch} - c_{R,cl}}{\delta} \quad (1.29)$$

Dabei bezeichnen $c_{R,ch}$ und $c_{R,cl}$ die Reaktandenkonzentration im Flussfeldkanal, respektive an der Katalysatorschicht. Die Anwendung des Faradaygesetzes unter Annahme verschwindender Reaktandenkonzentration in der Katalysatorschicht führt zur Grenzstromdichte j_{lim} .

$$j_{lim} = zFD_{eff} \frac{c_{R,ch}}{\delta} \quad (1.30)$$

Aus der Nernstschen Gleichung (Gl.1.15) und der Butler-Volmer Gleichung (Gl.1.23) lässt sich jeweils ein Term für die Konzentrationsüberspannung herleiten [5], welche zusammen die gesamte Konzentrationsüberspannung bilden (Gl.1.31). Da in realen Brennstoffzellen oft höhere Konzentrationsüberspannungen vorliegen wird die Konstante c oft auch empirisch ermittelt.

$$\eta_{konz} = \left(\frac{RT}{zF} \right) \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \ln \frac{j_{lim}}{j_{lim} - j} = c \cdot \ln \frac{j_{lim}}{j_{lim} - j} \quad (1.31)$$

1.4 Wirkungsgrade

Bezüglich den Wirkungsgraden muss zwischen dem thermodynamischen, den überspannungsinduzierten und dem Wirkungsgrad der Brennstoffausnutzung unterschieden werden. Die Gleichungen 1.32 und 1.33 zeigen die thermodynamischen Wirkungsgrade der Brennstoffzelle und den Carnot-Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschinen (WKM). Dabei bezeichnet ΔG und ΔH die Differenz der Gibbschen freien Energie, respektive die Enthalpiedifferenz. Bei der Berechnung des Carnotwirkungsgrades bezeichnet T_L das tiefere und T_H das höhere Temperaturniveau des Prozesses. Im direkten Vergleich der Brennstoffzelle und der Wärmekraftmaschine besitzt die Brennstoffzelle einen deutlich höheren thermodynamischen Wirkungsgrad bei tiefen Temperaturen, welcher unter der Annahme des tieferen Temperaturniveaus von 273.15 K der WKM bei zirka 700°C verschwindet.

$$\text{Brennstoffzelle : } \eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1.32)$$

$$\text{Carnot WKM : } \eta_{th} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1.33)$$

Neben dem thermodynamischen Wirkungsgrad müssen für die Berechnung des Gesamtwirkungsgrades die Überspannungsverluste (Gl.1.34) und die Brennstoffausnutzung (Gl.1.35) berücksichtigt werden. Wobei \dot{n}_{bs} die zugeführte Menge Brennstoff in mol/s und λ die Stöchiometrie bezeichnet. Dabei beinhalten die Überspannungsverluste die kinetischen, die Konzentrations- und die ohmschen Spannungsverluste. Für ein Brennstoffzellensystem führt dies zum Gesamtwirkungsgrad (Gl.1.36), welcher je nach Architektur der realen Systeme zwischen 40% und 65% liegt.

$$\eta_v = \frac{V}{E} \quad (1.34)$$

$$\eta_{bs} = \frac{i/(zF)}{\dot{n}_{bs}} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.35)$$

$$\eta_{tot} = \eta_{th} \cdot \eta_v \cdot \eta_{bs} = \frac{\Delta g}{\Delta h_{HHV}} \cdot \frac{V}{E} \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (1.36)$$

1.5 Brennstoffzellen-Komponenten

Im Folgenden werden die Hauptkomponenten von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen mit den wichtigsten Eigenschaften erläutert. Aufgrund des Fokus der nachfolgenden Kapitel wird der Schwerpunkt auf die Membran gelegt. Schematisch sind die verschiedenen Komponenten in Abbildung 1.1 dargestellt.

1.5.1 Polymer-Elektrolyt-Membran

Die Polymerelektrolyt-Membran bildet das zentrale Element zwischen der anoden- und kathoden-seitigen Halbzellenreaktion. Die Membran erfüllt dabei folgende Funktionen:

- 1) Protonenleitung

- 2) elektrische Isolation der anoden- und kathodenseitigen Elektroden
- 3) Separation der Reaktandengase
- 4) chemische Stabilität unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen

Es existieren mehrere Membrantypen die sich in die Klassen der nicht fluorierten, teilfluorierten und perfluorierten Polymere einordnen lassen. Aufgrund der sehr guten chemischen Stabilität sind kommerziell praktisch nur teil- und perfluorierte Membranen erhältlich. Eine gute Übersicht der verschiedenen Membranklassen bieten Yang [9] und Doyle [10].

Ein gut ionenleitendes Polymer muss hauptsächlich zwei Eigenschaften aufweisen: Fixierte geladene Zentren und freies Porenvolumen. Die geladenen Zentren bilden mit ihren entgegengesetzten Ladungen temporäre Bindungsstellen für die zu transportierenden Ionen. Höhere Anzahl dieser Ladungszentren führt zu höherer Leitfähigkeit, aber auch geringerer mechanischer Festigkeit der Membran. Das freie Porenvolumen, welches in praktisch allen Polymeren existiert bildet die Transportpfade der Ionen.

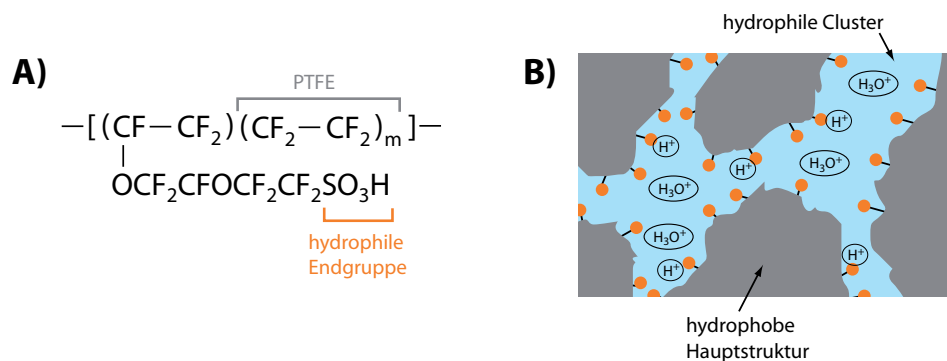


Abbildung 1.3: Molekulare und mikroskopische Struktur der Nafion (DuPont) Membran mit hydrophober Hauptkette aus Polytetrafluorethylen (PTFE) und Seitenketten mit Sulfonsäureendgruppe.

Die bekannteste und bestcharakterisierte Membran heisst mit Markennamen Nafion und wird von DuPont [11] hergestellt. Nafion ist ein perfluoriertes, teilkristallines Polymer mit hoher temperatur- und chemischer Stabilität. Die Hauptstruktur von Nafion besteht aus hydrophobem Polytetrafluorethylen (PTFE) und Seitenketten mit hydrophilen, sulfonierten Endgruppen (Abb.1.3A).

In der Literatur sind mehrere Strukturmodelle für Nafion vorgestellt. Der zentrale Punkt aller Modelle stellen die ionischen Gruppen und deren Ausbildung eines protonenleitenden Porennetzwerks dar, welches signifikante Mengen Wasser aufnimmt und dadurch hohe Protonenleitfähigkeit ermöglicht (Abb.1.3B). Die ersten Strukturuntersuchungen gehen auf Hsu und Gierke [12] zurück, welche hydrierte, protonenleitende Cluster mit einem Durchmesser von 40-50 Å identifizierten. Im Folgenden werden die wichtigsten Eigenschaften von Nafion zusammengefasst. Eine ausführliche Übersicht der Eigenschaften von Nafion ist in Mauritz und Moore zu finden [13].

Äquivalenzgewicht

Das Äquivalenzgewicht (EW, equivalent weight) beschreibt die Gramm trockenen Polymers pro Sulfonsäure-Gruppe. Niedriges Äquivalenzgewicht bedeutet einen hohen Anteil ionischer Endgruppen und demzufolge hohe Protonenleitfähigkeit. Jedoch nimmt die mechanische Festigkeit des Polymers bei höherem Äquivalenzgewicht ab. Die Gleichung 1.38 beschreibt den Zusammenhang zwischen der Hauptkettenlänge und dem Äquivalenzgewicht. Für das Standardäquivalenzgewicht von 1100 g/mol führt dies zu $m=6.5$ (Abb.1.3A) was aufzeigt, dass zwischen zwei Seitenketten zirka 14 CF_2 Einheiten bestehen.

Das Äquivalenzgewicht dient zur einfachen Bestimmung der Sulfonsäurekonzentration (Gl.1.39) aus der Dichte von trockenem Nafion (ρ_{dry} , Gl.1.37).

$$\rho_{\text{dry}} = 1970 \text{ kg/m}^3 \quad (1.37)$$

$$EW = 100m + 446 \quad (1.38)$$

$$c_{\text{SO}_3^-} = \frac{\rho}{EW} \quad (1.39)$$

Typenbezeichnung

Die Typenbezeichnung von Nafion-Membranen besteht aus dem Buchstaben N für Nafion und einer nachfolgenden dreistelligen Zahl (Nxxx), welche das Äquivalenzgewicht (EW), die Membrandicke (δ), sowie bei neueren Generationen den Hinweis auf chemisch stabilisierte Endgruppen darstellen. Die Zahl bezeichnet die Summe aus Äquivalenzgewicht $\cdot 0.1$ plus die Membrandicke in mil (1mil=1/1000 inch = 25.4 μm). Demzufolge wird eine Nafion Membran mit 50 μm Dicke und Äquivalenzgewicht von 1100g/mol mit N112 bezeichnet.

Bei neueren Generationen mit stabilisierten Endgruppen wurde die erste Ziffer durch eine 2 ersetzt, was für eine Membran mit EW1100 und $\delta=50\mu\text{m}$ zur Typenbezeichnung N212 führt.

Nafion ist mit verschiedenen Äquivalenzgewichten zwischen EW1500 und EW800 erhältlich, wobei EW1100 als Standard bezeichnet werden kann. Die lieferbaren Membrandicken umfassen 1mil, 2mil, 5mil und 7mil.

Wassergehalt und Leitfähigkeit

Durch die hydrophilen Endgruppen der Seitenkette kann Nafion bedeutende Mengen Wasser aufnehmen. Der Wassergehalt wird praktischerweise in Anzahl Wassermoleküle (λ) pro Sulfonsäuregruppe (SO_3^-) angegeben. Die Gleichung 1.42 beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt und der Befeuchtung für Nafion N117 bei 30°C nach Springer [14]. Dabei stellt $a_{\text{H}_2\text{O}}$ die Wasseraktivität respektive die relative Feuchte (Gl.1.41) dar, welche durch den vorliegenden Wasserpartialdruck und den Sättigungsdruck (Gl.1.40) bei gegebener Temperatur definiert ist. Die Abbildung 1.4 zeigt den damit ermittelten Wassergehalt welcher bei gesättigten Bedingungen zu einem Wassergehalt von $\lambda=14$ führt. Für übersättigte Bedingungen sind Wassergehalte von bis zu $\lambda=22$ möglich, welche durch die Gleichung 1.43 beschrieben werden [14].

$$p_{\text{sat}} = 10^{(-2.1794+0.02953 \cdot T - 9.1837 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1.4454 \cdot 10^{-7} \cdot T^3)} [\text{bar}] \quad (1.40)$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{sat}}} \quad (1.41)$$

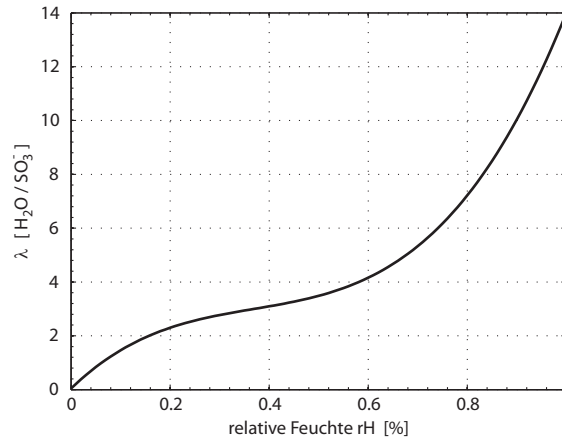


Abbildung 1.4: Wassergehalt (λ) in Nafion pro Sulfonsäuregruppe ($\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-$) für N117 bei 30°C in Abhängigkeit der relativen Feuchte rH [14].

$$0 < a_{\text{H}_2\text{O}} < 1 : \lambda = 0.043 + 17.81a_{\text{H}_2\text{O}} - 39.85a_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 36a_{\text{H}_2\text{O}}^3 \quad (1.42)$$

$$1 < a_{\text{H}_2\text{O}} < 3 : \lambda = 14 + 1.4(a_{\text{H}_2\text{O}} - 1) \quad (1.43)$$

Nach dem Modell von Springer [14] lässt sich die Leitfähigkeit, welche linear vom Wassergehalt abhängig ist, aus λ und der Temperatur berechnen. Unter üblichen Betriebsbedinugnen resultieren für Nafion Leitfähigkeiten von zirka 10 S/m.

Durch das Äquivalenzgewicht (EW) und den Wassergehalt λ ist der absolute Wassergehalt $c_{\text{H}_2\text{O}}$ berechenbar (Gl.1.44).

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \lambda \frac{\rho}{EW} \quad (1.44)$$

Durch die bedeutende Aufnahme von Wasser quillt Nafion um bis zu 20% [15]. Der Wasseranteil wirkt im Polymer als Weichmacher, was die mechanische Festigkeit signifikant beeinflusst [16]. Durch die Quellung wird neben den mechanischen Eigenschaften auch die Gasseparation beeinflusst, was zu höherer Reaktandengaspermeation unter feuchten Betriebsbedingungen führt (vgl. Kap.5.5.2).

1.5.2 Katalysatorschicht

In der Katalysatorschicht finden die Halbzellenreaktionen der Brennstoffzelle statt. Bei der Optimierung der Katalysatorschicht sind eine hohe Austauschstromdichte (j_0) sowie hohe Reaktionsoberfläche pro geometrischer Zellfläche relevant. Die Katalysatorschicht ermöglicht die sogenannte Dreiphasenanbindung des Katalysators. Dies umfasst elektrische Kontaktierung zum externen Stromkreis, ionische Anbindung für den Protonentransport sowie den Kontakt zur Gasphase um

die Zuführung von Reaktandengas zum Katalysator zu ermöglichen. Als Katalysatormaterial wird aufgrund der hohen Austauschstromdichten Platin oder Platinlegierungen verwendet [17]. Aus Kostengründen kommen kohlenstoffgeträgerte Katalysatoren zum Einsatz, die einen Träger aus Kohlenstoff und Platin-Nanopartikel an der Oberfläche besitzen. Zur ionischen Anbindung und um den Gastransport zu ermöglichen besteht die Katalysatorschicht zusätzlich aus einem porösen Ionomernetzwerk. Die gesamte Katalysatorschicht weist eine Dicke von 10 bis $50\mu\text{m}$ auf. Die Katalysatorschichten können im Herstellungsprozess der Membran-Elektroden-Einheit (MEA, Membrane Electrode Assembly) entweder direkt auf die Membran oder auf die Gasdiffusionsschicht aufgebracht werden [18]. Die direkte Aufbringung auf die Membran führt zu besserer ionischer Anbindung zwischen Katalysatorschicht und Membran, was im andern Fall durch zusätzliche Heisspressvorgänge verbessert werden muss.

1.5.3 Gasdiffusionsschicht

Die Gasdiffusionsschicht (GDL, gas diffusion layer) ermöglicht den Reaktandengastransport zur Katalysatorschicht, den Abtransport der Produktspezies, sowie die elektrische Verbindung zwischen Katalysator und externem Stromkreis. Zudem muss die GDL unter den mechanischen Anpressdrücken der Flussfeldplatten ausreichend dimensionsstabil sein sowie ausreichende chemische Stabilität aufweisen.

Handelsübliche Gasdiffusionsschichten bestehen aus Kohlenstofffasern, die entweder in einem aus kurzen Fasern in zufälliger Richtung orientiert ein Gelege bilden oder in gewobener Form richtungsorientiert vorliegen. Die Dicke einer GDL beträgt je nach Typ zwischen $150\text{-}350\mu\text{m}$. Unkomprimierte Gasdiffusionsschichten weisen eine Porosität von 70-80% auf. Die mittlere Porengröße in üblichen Gasdiffusionsschichten beträgt zirka $20\mu\text{m}$. Durch eine Imprägnierung mit Polytetrafluorethylen (PTFE) wird die Gasdiffusionsschicht hydrophobiert, was zu verbessertem Abtransport des kathodenseitigen Produktwassers führt. Um den elektrischen Kontakt zur Katalysatorschicht zu verbessern wird teilweise eine zusätzliche, ebenfalls hydrophobe mikroporöse Schicht (MPL, micro porous layer) mit einer Dicke von $10\text{-}50\mu\text{m}$ auf die Gasdiffusionsschicht aufgebracht.

Die gezielte Charakterisierung und Optimierung der GDL-Eigenschaften hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen und stellt einen wichtigen Aspekt der Brennstoffzellenforschung dar. Für ausführlichere Beschreibungen der GDL bietet Cindrella [19] einen guten Überblick.

1.5.4 Flussfeldplatten

Die Hauptfunktionen der Flussfeldplatten sind die uniforme Verteilung der Reaktandengase über die gesamte aktive Zellfläche, sowie der Abtransport des Produktwassers. Im weiteren stellen die Flussfeldplatten den elektrischen Kontakt zwischen Gasdiffusionsschicht und externem Stromkreis her und beinhalten in Systemen mit mehr als 1kW Leistung meist Kühlwasserkanäle zur Abführung der Verlustwärme. In realen Anwendungen werden die Flussfeldplatten eines Brennstoffzellenstapels in bipolarer Bauweise ausgeführt. Dies bedeutet, dass die eine Seite einer Flussfeldplatte die kathodenseitige Reaktandengasversorgung der ersten Zelle sicherstellt, während die andere Seite der gleichen Platte die Flussfeldkanäle der anodenseitigen Reaktandengasversorgung der nachfolgenden Einzelzelle aufweist. Aufgrund dieser Bauweise werden Flussfeld-

platten in Brennstoffzellenstapel meist Bipolarplatten genannt. Die Reaktandengasverteilung kann mit unterschiedlichen Konzepten gelöst werden. Dies reicht von serpentinartig geführten Einzelkanälen über mehrere parallele Kanäle bis zu Flussfeldstrukturen ohne durchgehenden Kanal. Eine Übersichtliche Zusammenstellung üblicher Flussfeldstrukturen und Anordnungen ist in Li [20] zu finden.

Bei der Materialwahl von Bipolarplatten spielen die elektrische Leitfähigkeit, ausreichende mechanische Festigkeit, geringe Reaktandengaspermeation, chemische Stabilität sowie die Herstellungsprozesse zur Einbringung der Kanalstrukturen eine entscheidende Rolle. Die Flussfeldplatten realer Anwendungen weisen eine Dicke von zirka 2mm auf. Flussfeldplatten werden aus Graphit, Metall oder als Polymer-Graphit Kompositen hergestellt. Aufgrund der chemisch inerten Eigenschaften werden Polymer-Graphit Komposite trotz der geringeren elektrischen Leitfähigkeit gegenüber Metall am häufigsten eingesetzt.

Kapitel 2

Degradation von Polymerelektrolytmembranen

Polymerelektrolytmembrane können grundsätzlich bezüglich den drei Hauptfunktionen Protonenleitung, Gasseparation und elektrische Isolation der Elektroden Degradationserscheinungen aufweisen. Verminderte Protonenleitung kann durch den Verlust protonenleitenden ionischen Gruppen oder durch Besetzung der aktiven ionenleitenden Zentren durch Kationen aus Verunreinigungen erfolgen [21]. Obwohl die verminderte Protonenleitfähigkeit zu höheren Membranwiderständen führt und Leistungseinbussen bewirkt, kann die verminderte Reaktandengasseparation als die lebensdauerbestimmende Hauptdegradationserscheinung bezeichnet werden. In realen Anwendungen stellt eine stark verminderte Gasseparationseigenschaft aufgrund des direkten Kontaktes der Reaktandengase und dem Vorhandensein des Katalysators neben den Leistungseinbussen ein Sicherheitsrisiko dar. Als Begleiterscheinung weist eine Membran mit verminderter Gasseparationseigenschaft häufig auch verminderte elektrische Isolation auf, was zu lokalen Leckströmen führt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Fokus auf die Degradation der Gasseparationseigenschaften gelegt. In der Literatur wird generell zwischen mechanischer, thermischer und chemischer Degradation [22,23] unterschieden, welche im Folgenden in Bezug auf die Degradation der Gasseparationseigenschaft von Polymerelektrolytmembranen erläutert werden.

2.1 Mechanische Degradation

Unter mechanischer Degradation werden die Bildung lokaler Defektstellen (Poren, Risse) aufgrund verschiedener Membrandeformationen bezeichnet. Mechanische Degradation kann bei der Membranherstellung, der Fertigung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) oder während des Brennstoffzellenbetriebs auftreten [24]. Im Folgenden werden nur die brennstoffzellenbetriebsinduzierten Effekte betrachtet.

2.1.1 Ablauf mechanischer Degradation

Durch die Montage der MEA zwischen den Bipolarplatten kann die Membran in einer Brennstoffzelle als lokal eingespanntes Element zwischen Kanal- und Rippenstruktur bezeichnet werden. Die

im Betrieb zur Protonenleitfähigkeit nötige Befeuchtung lässt die eingespannte Membran lokal unterschiedlich quellen, was zu mechanischer Membranbeanspruchung führt. Zudem resultieren im realen Brennstoffzellenbetrieb je nach Lastbetriebspunkt unterschiedliche Membranbefeuchtung, was zu Quell- und Schrumpfvorgängen der Membran führt und diese ebenfalls mechanisch beansprucht [25,26].

Eine zweite Art mechanischer Beanspruchung der Membran resultiert aus dem nötigen Anpressdruck der Gasdiffusionsschichten, um die Kontaktwiderstände zur Flussfeldplatte zu minimieren. Dieser Anpressdruck wird über die Gasdiffusionsschichten auch auf die Membran übertragen und kann zu Membranfließen und Membrandünnung führen. Weitere analoge, mechanisch beanspruchte Membranzonen befinden sich am Rand der aktiven Zellfläche im Bereich der Dichtung.

Die dritte Quelle mechanischer Beanspruchung stellen hohe Differenzdrücke zwischen Anode und Kathode dar, welche im Bereich des Flussfeldkanals auf die Membran wirken.

Analog wie bei der feuchteinduzierten mechanischen Degradation finden temperaturinduzierte Dimensionsänderungen der Membran statt, welche im relevanten Temperaturbereich bis 100°C im Vergleich zu feuchteinduzierten Dimensionsänderungen vernachlässigbar sind [27].

Die mechanischen Materialeigenschaften von Nafion Membranen werden durch die Temperatur und die Feuchtebedingungen signifikant beeinflusst. Ex-situ Zugversuche illustrieren dieses Verhalten und zeigen eine deutliche Abnahme des Elastizitätsmoduls sowie des linear elastischen Bereichs mit steigender Feuchte und steigender Temperatur [16].

2.1.2 Mechanische Membranoptimierungen

Mechanische Degradation stellte in vielen älteren Polymerelektrolytmembrantypen die Hauptproblematik frühzeitiger Membranausfälle unter 1000 Betriebsstunden dar [22]. Der Einsatz dünnerer Membranen mit einer Dicke zwischen $18\mu\text{m}$ und $50\mu\text{m}$ erhöht einerseits die Leistungsdichte, bringt jedoch auch erhöhtes mechanisches Degradationspotential mit sich. Mechanische Verstärkung bei gleichzeitig verminderter Membranquellung wurde durch die Verbundmembranen erreicht. Diese Membranen trennen die mechanische von der ionenleitenden Funktion, um bessere mechanische Stabilität zu erreichen. Als Beispiel dieser Verbundmembranen können die von der Firma Gore entwickelten mit Nafion impregnierten, Primea Membranen genannt werden [28].

Eine weitere Optimierung von Membranen in realen Brennstoffzellenanwendungen stellt die Randverstärkung dar, welche die mechanisch stark beanspruchten Zonen im Bereich der Dichtung mit zusätzlichen Polymerfolien verstärkt.

Neben den eigentlichen Membranoptimierungen kann die mechanische Beanspruchung durch systemtechnisch gedrosselte Lastdynamik und die Begrenzung der maximalen Betriebstemperatur entschärft werden. Auf diese Weise können zyklisch wechselnde Feuchtebedingungen bei hohen Temperaturen und die daraus resultierende mechanische Beanspruchung limitiert werden.

2.2 Thermische Degradation

Die thermische Degradation beschreibt die durch erhöhte Temperaturen stattfindende Zersetzung des Polymers. Für Nafion Membranen spielt die thermische Zersetzung zu eine untergeordnete Rolle. Thermogravimetrische ex-situ Analysen von Nafion zeigen neben dem Wasserverlust bis zu Temperaturen von 275°C unabhängig von der vorliegenden Atmosphäre (N₂, Luft oder H₂) bis auf den Wasserverlust keine Zersetzung des Polymers [29,30,31]. Die normale Betriebstemperatur von Polymerelektrolytbrennstoffzellen mit Nafion Membranen liegt unter 100°C. Die maximale Betriebstemperatur beträgt aufgrund der zur Ionenleitfähigkeit notwendigen Befeuchtung 120°C [30]. Thermische Degradation aufgrund der katalytischen Verbrennung permeierter Reaktandengase ist bei neuen Membranen auszuschliessen, da die freiwerdende Energie im Vergleich zur normalen wirkungsgradbedingten Verlustenergie im Brennstoffzellenbetrieb deutlich unter 1% liegt [32]. Lokale thermische Membrandzersetzung durch katalytische Reaktandengasverbrennung ist nur in degradierenden Membranen mit lokalen Defekten möglich.

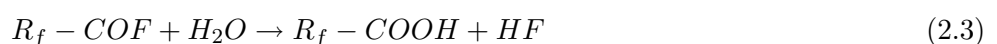
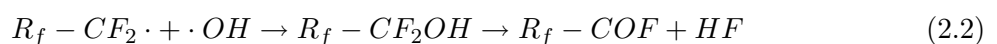
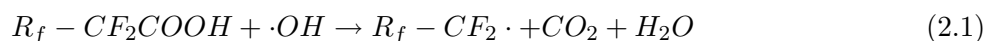
Die thermische Membrandegradation wird generell aufgrund des genannten geringen Einflusses als zusätzlicher Degradationsbeschleunigungsfaktor bei defektbehafteten Membranen und nicht als Hauptdegradationspfad betrachtet.

2.3 Chemische Degradation

Die chemische Degradation von Polymerelektrolytmembranen hängt stark vom jeweiligen Membrantyp und den gewählten Betriebsbedingungen ab. Im Folgenden werden nur die perfluorierten Membranen betrachtet, da diese Membrantypen den Standard in realen Brennstoffzellenanwendungen darstellen.

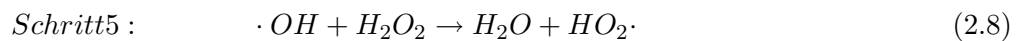
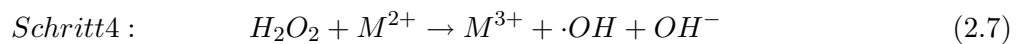
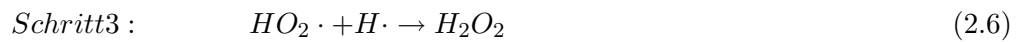
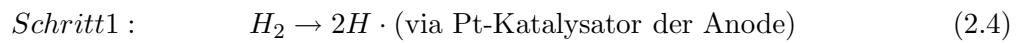
2.3.1 Chemische Zersetzung

In der Literatur werden verschiedene chemische Degradationmechanismen und Abläufe [33,34,35] vorgeschlagen. Die Gemeinsamkeit aller in der Literatur vorgestellten chemischen Degradationspfade ist die Bildung reaktiver Sauerstoffradikale (Hydroxylradikale $HO\cdot$, Perohydroxylradikale $HOO\cdot$), welche die Polymerketten an den aus der Membranherstellung übrigbleibenden, nicht-fluorierten Endgruppen (Carboxylgruppen, $-COOH$) zersetzen. Stellvertretend zeigen die Reaktionsgleichungen 2.1 bis 2.3 den von Curtin [34] vorgeschlagenen Membrandzersetzungsprozess der unfluorierten Endgruppen. Wie aus diesem Mechanismus ersichtlich ist, wird in Gleichung 2.3 wieder eine Carboxylendgruppe gebildet, was die Ausgangslage für erneute Degradation bis zur kompletten Zersetzung einzelner Polymerketten ermöglicht.



2.3.2 Radikalbildung

Unklarheit bezüglich der chemischen Degradation besteht vor allem in der Bildung der reaktiven Sauerstoffradikale. In der Literatur wird zwischen direkter und indirekter Radikalbildung unterschieden. Als nötige Voraussetzung der Radikalbildung gelten das Vorhandensein des Platin-katalysators und beider Reaktandenspezies. Die indirekte Radikalbildung, welche erstmals von LaConti [22] vorgestellt wurde, erfolgt über die Bildung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Zwischenspezies. Dieser Mechanismus beschreibt die Bildung von Wasserstoffperoxid auf dem Platin-katalysator der Anode (Gl.2.4-2.5) und die nachfolgende Radikalbildung durch Reaktionen mit Metallverunreinigungen (Gl.2.7; M^{2+} : Fe^{2+}, Cu^{2+}, \dots) welche bei Verwendung von metallischen Brennstoffzellensystemkomponenten in Spurenkonzentrationen vorhanden sind.



Die Wasserstoffperoxidbildung ist nicht auf die Anode beschränkt. Wasserstoffperoxid entsteht auch an der Kathode durch die Nebenreaktion (Gl.2.10, 2-Elektronen-Reaktion) der Sauerstoffreduktion (Gl.2.9, 4-Elektronen-Reaktion) [36]. Aufgrund der Potenzialabhängigkeit der Peroxidbildung (Gl.2.10), des Kathodenpotenzials und der effizienten 4-Elektronen-Reaktion (Gl.2.9) wird die kathodenseitige H_2O_2 -Bildung im Vergleich zur permeationsinduzierten Degradation als weniger bedeutend betrachtet [37].



Neuere Untersuchungen zeigen die Möglichkeit der direkten Radikalbildung an Platinkatalysatoren, welche durch Modellrechnungen [38] und experimentelle Untersuchungen [39] gestützt werden.

Die chemische Membrandegradation ist stark potenzialabhängig und zeigt unter OCV-Bedingungen (open-circuit-voltage, stromloser Betrieb) deutlich erhöhte Raten [32,40]. Bezüglich der Degradationslokalisierung ist unklar, inwiefern die Anoden-, die Kathodenseite oder eine Kombination beider Seiten den Degradationsschwerpunkt darstellt [24,23]. Der Betrieb bei geringer Befeuchtung gilt allgemein als degradationsfördernd, obwohl die Ursachen nicht vollständig geklärt sind. Aufgrund der geringeren Reaktandengaspermeation bei geringer Befeuchtung steht die erhöhte Degradation unter diesen Bedingungen in Widerspruch mit der permeationsinduzierten, chemischen Degradation. Einen signifikanten Einfluss bezüglich dieses Widerspruchs scheint die Degradation des Platinkatalysators und dessen Migration in die Membran zu haben. Neuere Untersuchungen zeigen wie durch Platin in der Membran und die Reaktandengaspermeation das Potenzial lokal im Bereich erhöhter Wasserstoffperoxidbildung liegt und die Degradation forciert

[40]. Trotz dieser neuen Erkenntnisse sind die effektiven chemischen Degradationsmechanismen noch nicht eindeutig und ohne Widersprüche erklärbar.

Zusammenfassend kann als gesichert betrachtet werden, dass die chemische Membrandegradation unabhängig von den verschiedenen Pfaden der Radikalbildung wesentlich von den Reaktandengaspermeationen durch die Membran [32,37,41] und die Zelltemperatur [42] abhängig ist. Als allgemein akzeptiert gelten die höhere chemische Degradation im Betrieb mit reinen Reaktandengasen, hohen Drücken und hohen Temperaturen. Demgegenüber stehen die noch nicht vollständig erklärbaren Einflüsse des Potenzials und der Befeuchtung [43].

2.3.3 Chemische Membranoptimierungen

Um die Membranzersetzung durch Radikale zu mindern wurden Polymere mit stabilisierten Endgruppen durch zusätzliche Fluorierungsschritte im Membranherstellungsprozess [34] entwickelt. Weitere Verbesserungen bezüglich chemischer Degradation wurden durch die Integration von Ce^{2+} oder Mn^{2+} basierten Radikalzersetzungsschichten in die Membranelektrodenheit erreicht [44] was zu einer zehnfach geringeren Degradation unter OCV-Bedingungen führte [45].

2.4 Kombinierte Membrandegradation

Die Schwierigkeit der gezielten Untersuchung der Membrandegradation liegt in den vielseitigen, gekoppelten Einflüssen der Betriebsbedingungen auf die lokalen Membraneigenschaften. In Abbildung 2.1 sind die wichtigsten Zusammenhänge der Membrandegradation bezüglich der Gas-separationseigenschaft im Verlauf der Brennstoffzellenlebensdauer als kontinuierlicher Prozess schematisch dargestellt.

Die Grundparameter der Membrandegradation werden durch die Brennstoffzellenkomponenten (A), deren Herstellungsprozesse und der Brennstoffzellenmontage festgelegt. Durch die Wahl der Betriebsbedingungen (C) wird die Membranstruktur lokal und integral beeinflusst. Die Zelltemperatur, die lokalen Partialdruckgradienten über die Membran, die Reaktandengasbefeuchtung und die lokale Stromdichteverteilung bilden die Hauptbetriebsparameter. Die bezüglich Membrandimension, Phasenanteile (Polymerphase, Wasserphase, Porenphase), Porosität und Tortuosität veränderte Membranstruktur (D1) bestimmt die mechanischen (D2) sowie die Gastransporteigenschaften (D3) der Membran. Die Betriebsbedingungen bilden die Triebkräfte der verschiedenen Membrandegradationspfade (E). Diese Triebkräfte forcieren einzelne Degradationspfade direkt (1) oder indirekt (2) über die Membraneigenschaften (D2-D3). Die Kombination aus Triebkraft (1) und Membraneigenschaften (3,4) bestimmt das Degradationspotenzial, respektive den Anteil der einzelnen Membrandegradationspfade (E). Die Auswirkungen der Gesamtmembrandegradation zeigen sich integral wie auch lokal anhand möglicher struktureller Änderungen wie Membrandünnung, Poren, Rissen oder der veränderten chemischen Membranzusammensetzung (F).

Als Beispiel resultiert durch den lokalen Totaldruckgradienten zwischen Anode und Kathode, sowie den mechanischen Membraneigenschaften ein Teil der lokalen mechanischen Membranbeanspruchung.

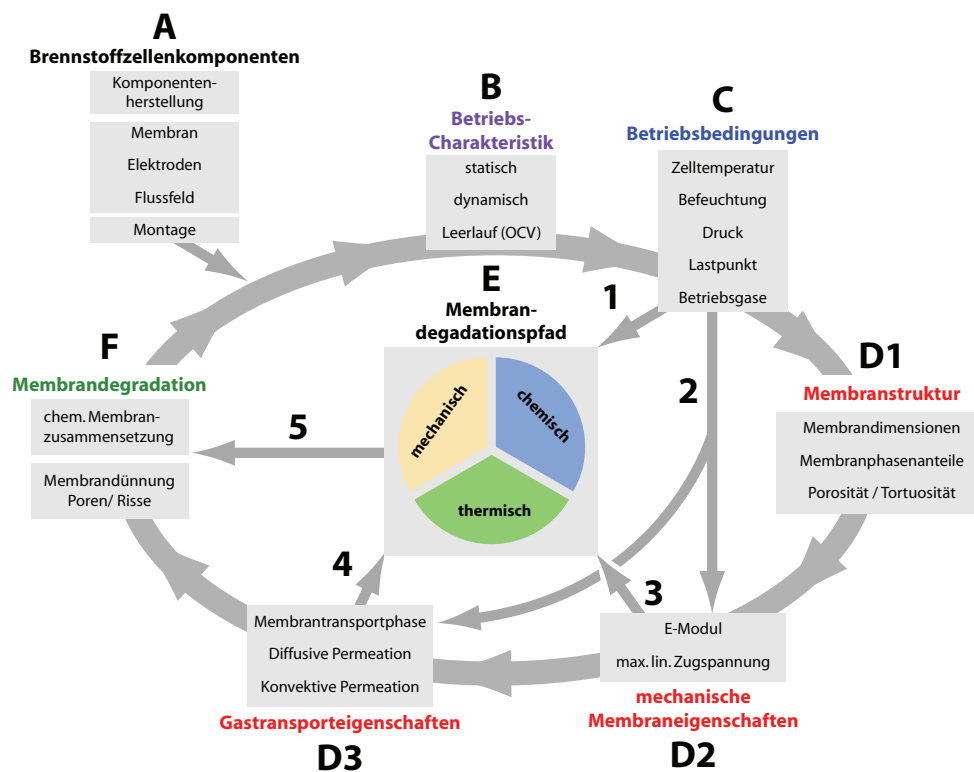


Abbildung 2.1: Schematische Übersicht der Degradationseinflüsse bezüglich der Gasseparationsfunktion von Polymerelektrolytmembranen.

Ein Beispiel für die Betriebsbedingungsabhängigkeit der chemischen Degradation ist durch die gaspermeationsinduzierte Radikalbildung via Wasserstoffperoxid gegeben, dessen Triebkraft durch den Reaktandenpartialdruckgradienten definiert ist.

Der gesamte Degradationsablauf bildet einen kontinuierlichen Prozess, der durch Variation der Betriebsbedingungen und degradationsbedingte Einflüsse seinen lokalen und zeitlichen Verlauf ändert. In realen Anwendungen ist davon auszugehen, dass sich die Gewichtung der verschiedenen Degradationspfade (E) im zeitlichen Verlauf verschiebt. Es ist zu bemerken, dass die Abbildung 2.1 durch die isolierte Illustration der Membrandegradation eine Vereinfachung der realen Situation darstellt. In Realität sind zusätzliche degradationsrelevante Einflüsse durch die parallele Degradation der restlichen Zell- und Systemkomponenten zu erwarten. Als Beispiel kann hier die Katalysatordegradation genannt werden, welche durch Katalysatorauflösung und Migration die lokale chemische Degradation (vgl. Chemische Degradation, S.21) beeinflussen. Einen Überblick der Zusammenhänge zwischen Degradationsverhalten verschiedener Zellkomponenten ist in der Literatur zur Brennstoffzellendegradation zu finden [43,46].

Die vielseitigen Einflussfaktoren der verschiedenen Degradationspfade erschweren die gezielte Degradationscharakterisierung, was sich in der bedingten Vergleichbarkeit, sowie teilweise widersprüchlicher Erkenntnissen verschiedener Degradationsuntersuchungen aus der Literatur wieder spiegelt. Dies ist neben dem grundsätzlich langsamen Degradationsverhalten ein Faktor, der bei der eindeutigen Identifizierung des Hauptmembrandegradationspfades Schwierigkeiten bereitet. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Degradationsverhalten von Brennstoffzellen gesamtheitlich als kontinuierlicher Prozess mit wechselndem Anteil der verschiedenen Degradationspfade und deren unterschiedlichen lokalen Triebkräften verstanden werden muss. Diese

Tatsachen führten zu deutlich unterschiedlichem Degradationsverhalten zwischen Laborexperimenten und realem Brennstoffzellenbetrieb in Prototypenanwendungen [46]. Um die Aussagekraft der Degradationsuntersuchungen realitätsnaher Brennstoffzellen technischer Grösse zu erhöhen sind neben lokalen in-situ Charakterisierungsmethoden die Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen chemischer und mechanischer Degradation sowie die Erfassung des zeitlichen Degradationsverlaufs bei genau spezifizierten Betriebsbedingungen entscheidend.

Kapitel 3

Gastransport in PEBZ-Membranen

Gastransportprozesse in Membranen werden durch die Eigenschaften der permeierenden Gasspezies, der Membraneigenschaften (Permeationsmatrix) und der vorliegenden Betriebsbedingungen beeinflusst. In der Literatur existieren zahlreiche Modelle die den Stofftransport in Membranen beschreiben [47]. Dies reicht von reinen Strukturmodellen über halbempirische Modell bis zu rein empirischen Modellansätzen. Am meisten verbreitet sind halbempirische Modelle, welche die verschiedenen Transportprozesse mit vereinfachten Annahmen abbilden. Dieses Kapitel beschreibt neben den Eigenschaften der Permeationsmatrix die Grundtransportprozesse und deren Geltungsbereiche mit halbempirischen Modellansätzen.

3.1 Eigenschaften der Permeationsmatrix

Eine Brennstoffzellenmembran muss im Betrieb als eine Komponente mit dynamisch änderbaren Eigenschaften verstanden werden, was sich besonders auf das Gastransportverhalten auswirkt. In diesem Abschnitt wird die in der Brennstoffzelle montierte Membran als Permeationsmatrix bezeichnet, da sich die Permeationseigenschaften sowohl durch die Membraneigenschaften wie auch durch die Einbau- und Betriebsbedingungen ergeben. Die Einflussparameter können in folgende Gruppen eingeteilt werden: Betriebsparameter, Messzelle und Degradation. Die Betriebsbedingungen können in die allgemeinen Betriebsparameter (Zelltemperatur, Gasdrücke, Gasbefeuchtung) sowie die lokalen Betriebsparameter (lokale Stromdichte, lokale Feuchtebedingungen, lokale Temperatur) unterteilt werden. Die allgemeinen und die lokalen Betriebsparameter definieren lokal die drei Phasenanteile (Polymerphase, Wasserphase, Porenphase) der Membran, welche sich sowohl innerhalb der aktiven Fläche sowie bezüglich der Kanal-Steg-Dimension ändern können. Als Beispiel sei hier der Einfluss durch die befeuchtungsinduzierte Quellung von Nafionmembranen erwähnt, welche in ex-situ Versuchen eine Dickenzunahme von bis zu 20% aufweisen können [15]. Neben den Betriebsbedingungen beeinflussen auch die verwendete Messzelle, respektive die Brennstoffzellenkomponenten die Permeationsmatrix durch die lokalen Montagekräfte und die resultierende Einspannsituation. Diese lokalen Kräfte werden durch die geometrischen Dimensionen der Kanal-Steg Struktur des Flussfeldes sowie die mechanischen Eigenschaften der Gasdiffusionsschichten bestimmt. Als letzter Faktor bestimmt auch die lokale mechanische, chemische und thermische Degradation die Phasenanteile und Struktur der Permeationsmatrix. Diese Situation erklärt, warum Vergleiche von Permeationsdaten in der Literatur sehr schwie-

rig sind und häufig signifikante Abweichungen aufweisen. Dies liegt einerseits an unterschiedlichen Zuständen der lokalen Permeationsmatrix, andererseits an der Berechnung triebkraft- und flächenspezifischer Permeationskennwerte. Um die verschiedenen Einflüsse der Permeationsmatrix auf die Gastransporteigenschaften zu verstehen wird im Folgenden der Gastransport in dichten und porösen Membranen erläutert.

3.2 Lösungsdiffusion in dichten Membranen

In einer dichten Membran, welche nur Poren mit kleineren Durchmessern als der Moleküldurchmesser der Reaktandengasspezies enthält, ist der Gastransport nur durch Lösungsdiffusion möglich. Dies ist ein vierstufiger Transportprozess bestehend aus Adsorption auf der Feedseite, Lösung in der Membran, Diffusion durch die Membran und der permeatseitigen Desorption. In einer dichten Membran kann die Lösungsdiffusion sowohl in der Polymerphase wie auch in der Wasserphase stattfinden.

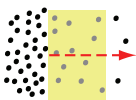
	Transportmechanismus	Bereichsgrenze	Transport-Matrix	Transportgleichung
Diffusion	Lösungs-Diffusion: 	$d_{pore} < d_{molekül}$	Polymer-Phase $\xi_{polymer}$ P	4 Stufen Prozess - Adsorption - Lösung - Diffusion - Desorption $\dot{n}''_{SD_{pi}} = -\xi_{polymer} \cdot S_{pi} \cdot D_{pi} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial z}$
			Wasser-Phase ξ_{H_2O} W	$\dot{n}''_{SD_{H_2O,i}} = -\xi_{H_2O} \cdot S_{H_2O,i} \cdot D_{H_2O,i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial z}$

Abbildung 3.1: Gastransport in porenfreien Membranen.

Die Abbildung 3.1 zeigt den halbempirischen Ansatz der Lösungsdiffusion in beiden Membranphasen unter folgenden Annahmen: 1) keine chemische Reaktion der Permeatspezies entlang des Transportpfades; 2) keine Kopplung zwischen der Lösungsdiffusion verschiedener Permeatspezies; 3) Gültigkeit des Henry'schen Gesetztes für die Sorption der Permeatspezies in der Membran; 4) Permeatspezies mit idealem Gasverhalten. Unter Vernachlässigung von Katalysatormigration, welche zu chemischen Reaktionen innerhalb der Membran führen können, ist die Annahme 1 erfüllt. Die Annahme 2 ist mit Ausnahme des Befeuchtungseinflusses ebenfalls erfüllt, wobei die Faktoren der Phasenanteile ($\xi_{polymer}, \xi_{H_2O}$) die Befeuchtung und Quelleffekte der Membran berücksichtigen. In Abbildung 3.1 bezeichnet \dot{n}'' den flächenspezifischen Molenstrom durch Lösungsdiffusion, $S_{x,i}$ den Sorptionskoeffizienten der Gasspezies i in der Phase x und $D_{x,i}$ den Diffusionskoeffizienten der Gasspezies i in der Phase x . Wie diese Gleichungen zeigen, bildet nach dem Fick'schen Diffusionsansatz [48,47] der Partialdruckgradient über die Membran ($\partial p_i / \partial z$) die Triebkraft der Lösungsdiffusion.

3.3 Poröse Membranen

Das Permeationsverhalten poröser Membranen wird durch die Parameter der porösen Struktur und die Betriebsbedingungen bestimmt. Die Strukturparameter umfassen die Porosität, Tortuosität, Porengrößenverteilung, Porenkonnektivität, Porenorientierung, Porenform und Porenoberfläche [49]. Im Rahmen des halbempirischen Ansatzes wird die Struktur vereinfacht nur durch

den Mittelwert der Porosität und Tortuosität beschrieben. Die Porosität bezeichnet das Verhältnis zwischen Porenvolumen und Gesamtvolumen (GL.3.1). Die Tortuosität stellt die effektive Porenlänge (L_{eff}) in Relation zur Membrandicke (δ), respektive der kürzesten Porenverbindung zwischen beiden Membranoberflächen (GL.3.2).

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{pore}}}{V_{\text{tot}}} \quad (3.1)$$

$$\tau = \frac{L_{\text{eff}}}{\delta} \quad (3.2)$$

$$\lambda_{\text{mean},i} = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \sigma p_m} \rightsquigarrow \lambda_{\text{mean},i} \approx \frac{16 \cdot \eta(T)}{5 \cdot \pi \cdot p_m} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot R \cdot T}{2 \cdot M_i}} \quad (3.3)$$

$$p_{\text{mean}} = \frac{p_1 + p_2}{2} \quad (3.4)$$

$$Kn = \frac{\lambda_{\text{mean},i}}{D_{\text{pore}}} \quad (3.5)$$

Durch die Betriebsbedingungen und die Art der Gasspezies ist die mittlere freie Weglänge λ_{mean} der permeierenden Spezies bestimmt (Gl.3.3). Diese bezeichnet die Wegstrecke, welche Gaspartikel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen zurücklegen. Die mittlere freie Weglänge lässt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus dem mittleren Druck p_m (Gl.3.4), dem Stossquerschnitt der Gasmoleküle (σ) und der Temperatur berechnen [4]. Eine einfachere Abschätzung der mittleren freien Weglänge ist über die dynamische Viskosität (η) gegeben [50]. Die Knudsenzahl Kn (Gl.3.5), welche die mittlere freie Weglänge in Relation zur Porengröße setzt, ist ein charakteristisches Mass für die Art des vorliegenden Gastransports, welche in die Knudsendiffusion und den viskosen Fluss unterteilt werden.

3.3.1 Knudsendiffusion

Die Abbildung 3.2 zeigt die Bedingungen der Knudsendiffusion. Diese Art von Gastransport liegt vor, wenn der Porendurchmesser im Bereich zwischen dem Moleküldurchmesser der Permeatspezies ($d_{\text{pore}} > d_{\text{molekül}}$) und der mittleren freien Weglänge ($d_{\text{pore}} < \lambda_{\text{mean}}$; $Kn > 1$) liegt. Die zwei Bedingungen beschreiben die Tatsache, dass bei der Knudsendiffusion innerhalb der Pore Molekül-Porenwand-Interaktionen dominieren und Molekül-Molekül-Interaktionen vernachlässigbar sind. Daraus ergibt sich die Unabhängigkeit der Knudsendiffusion einer Permeatspezies von anderen Gasspezies einer Mischung. Die Knudsendiffusion ist leicht molmassenselektiv und besitzt als Triebkraft den Partialdruckgradienten ($\partial p_i / \partial z$). Obwohl die Knudsendiffusion grundsätzlich stark von den geometrischen Eigenschaften der Porenstruktur abhängig ist, werden die Struktureigenschaften im Sinne des vereinfachten, halbempirischen Ansatzes durch die gemittelten Werte der Porosität und Tortuosität für Poren mit glatten Oberflächen im knudsenrelevanten Porengrößenbereich beschrieben (vgl. Abb.3.2, ϵ_{KD} , τ_{KD})[47].

3.3.2 Viskoser Fluss

Falls in einer porösen Struktur die mittlere freie Weglänge $\lambda_{\text{mean},i}$ kleiner als der vorliegende Porendurchmesser ist ($Kn < 1$) finden innerhalb der Pore Molekül-Molekül-Interaktionen häufiger statt als Molekül-Porenwand-Interaktionen, was das charakteristische Merkmal des viskosen

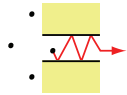

	Transportmechanismus	Bereichsgrenzen	Transportmatrix	Transportgleichung
Diffusion	Knudsen Diffusion: 	$d_{pore} > d_{molekül}$ $d_{pore} < \lambda_{mean}$	$\frac{\epsilon_{KD}}{\tau_{KD}}$ 	$\dot{n}_{KD_i}'' = -\frac{4}{3} \cdot \frac{\epsilon_{KD}}{\tau_{KD}} \cdot \frac{d_{poreKD_i}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T \cdot M_i}} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial z}$

Abbildung 3.2: Knudsendiffusion in porösen Membranen.

Flusses darstellt. Unter der Annahme glatter Porenoberfläche und laminarer Strömung kann der Volumenstrom der Pore nach Hagen-Poiseuille berechnet werden. Die Abbildung 3.3 zeigt schematisch den viskosen Fluss in einer Pore. In der dargestellten Formel zur Berechnung des gemittelten viskosen Flusses werden der Porenanteil und die Poreneigenschaften vereinfacht durch die Porosität und Tortuosität im viskosen Porengrößenbereich (ϵ_{vF}, τ_{vF}) berücksichtigt [47]. Da der viskose Fluss nicht speziesspezifisch ist, muss bei Betrachtung von Gasmischungen zur Berechnung des viskosen Flusses einer Spezies i der prozentuale, feedseitige Anteil x_i berücksichtigt werden. Der Totaldruckgradient bildet die Triebkraft des viskosen Flusses. Die Druckabhängigkeit der Dichte und die Triebkraft führen zur quadratischen Druckabhängigkeit des viskosen Flusses (Gl.3.6).

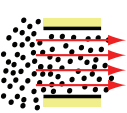

	Transportmechanismus	Bereichsgrenzen	Transportmatrix	Transportgleichung
Konvektion	Viskoser Fluss: 	$d_{pore} > \lambda_{mean}$	$\frac{\epsilon_{vF}}{\tau_{vF}}$ 	$\dot{n}_{vFi}'' = -\frac{\epsilon_{vF}}{\tau_{vF}} \cdot \frac{p_{mean} \cdot d_{porevF}^2}{32 \cdot \eta \cdot R \cdot T} \cdot \frac{\partial p_{tot}}{\partial z} \cdot x_{i,feed}$

Abbildung 3.3: Viskoser Fluss in porösen Membranen unter gegebenem Totaldruckgradient.

$$\dot{n}'' = \frac{\epsilon_{vF}}{\tau_{vF}} \cdot \frac{d^2}{64 \cdot \eta \cdot R \cdot T} \cdot \frac{(p_1^2 - p_2^2)}{\delta} \cdot x_{i,feed} \quad (3.6)$$

3.4 Permeationskennwerte

Absolute Permeationsdaten verschiedener Membrantypen sind aufgrund der verschiedenen Permeationszellen und Betriebsbedingungen schwierig vergleichbar. Deshalb werden häufig flächen- und triebkraftspezifische integrale Kennwerte berechnet. Als Vergleichskennwert der diffusiven Permeation kann die in Gleichung 3.7 gezeigte diffusive Permeabilität berechnet werden. Diese kann je nach Membrantyp nur die Lösungsdiffusion bei dichten Membranen oder die Kombination aus Lösungsdiffusion und Knudsendiffusion in mesoporösen Membranen einschliessen.

$$P_{i,diff} = \frac{\dot{n}_{diff} \cdot \delta}{A \cdot \Delta p_i} \quad [mol/m/s/Pa] \quad (3.7)$$

Analog zur diffusiven Permeation kann theoretisch auch für makroporöse Membranen die konvektive Permeabilität berechnet werden (Gl.3.8), welche ebenfalls die flächen- und triebkraftspezifische konvektive Permeation darstellt. Um die korrekte konvektive Permeabilität zu berechnen

muss prinzipiell die immer auftretende parallele diffusive Permeation subtrahiert werden, was messtechnisch nicht immer möglich ist und erhöhten Messaufwand erfordert (vgl. Kap.4.3). Aufgrund dieser Einschränkung wird in der Literatur häufig nur eine allgemeine Permeabilität berechnet, welche diffusive wie auch konvektive Anteile einschliesst und nur bezüglich der diffusiven Triebkraft referenziert wird. Als Folge davon ist der Begriff Permeabilität in der Literatur häufig unklar definiert, was dem ursprünglichen Ziel der einfacheren Vergleichbarkeit nicht entspricht.

$$P_{i,konv} = \frac{\varepsilon_{vF}}{\tau_{vF}} \cdot d^2 = \frac{\dot{n}_{konv} \cdot \delta \cdot 64 \cdot \eta \cdot R \cdot T}{A \cdot (p_1^2 - p_2^2) \cdot x_{i,feed}} \quad [m^2] \quad (3.8)$$

3.5 Transportprozessbereiche

Die verschiedenen Bereiche der Transportprozesse lassen sich anhand der Porengrösse übersichtlich darstellen. Die Abbildung 3.4 zeigt die verschiedenen Gastransportprozesse im Porengrössenbereich von $0.1nm$ bis $30\mu m$ für die Gasspezies Stickstoff, Sauerstoff, Helium und Wasserstoff. Die Poren werden bezüglich ihres Durchmessers als Makroporen ($> 50nm$), Mesoporen ($2 < d_{pore} < 50nm$) oder Mikroporen ($< 2nm$) bezeichnet. Der obere Porengrössenbereich der Lösungsdiffusion ist durch den Moleküldurchmesser gegeben. Der mit steigender Porengrösse anschliessende Knudsenbereich wird durch die mittlere freie Weglänge (λ_{mean}) begrenzt. Aufgrund der Druck-, Temperatur und Speziesabhängigkeit von λ_{mean} ist die obere Grenze der Knudsendiffusion mit dem für Brennstoffzellen relevanten Druck- und Temperaturbereich eingezeichnet. Der Übergangsbereich zwischen Knudsendiffusion und viskosem Fluss liegt für die dargestellten Gasspezies zwischen 50 und $500nm$.

Um die Porengrössenskala mit Brennstoffzellenkomponenten in Relation zu setzen sind die folgenden brennstoffzellenrelevanten Grössenordnungen angegeben: A) freies Volumen in Nafion (N212,[51]); B) Grösse der ionenleitenden Clusterstrukturen in Nafion [53,9]; C) mittlere Porengrösse mikroporöser Schichten der MEA [52]; D) mittlere Porengrösse von Standardgasdiffusionsschichten (Toray,TGP-H-060,[54]).

Als weitere Grössenrelation sind die Filtrationsstufen der Wasseraufbereitung mittels Membranverfahren angegeben. Dabei stellt die Mikrofiltration den Rückhalt von Algen, Trübungen, Bakterien und suspendierten Partikel sicher und führt zu nicht entkeimtem Brauchwasser. Die Ultrafiltration ermöglicht den Rückhalt verschiedener Makromoleküle, Viren und Kolloiden, was die Herstellung von keimfreiem Trinkwasser ermöglicht. Durch eine nachfolgende Nanofiltrationsstufe, welche eine Barriere für organische Verbindungen und zweiwertige Ionen darstellt, ist die Herstellung von teilentsalztem Wasser möglich.

Diese Grössenordnungsvergleiche zeigen, das Polymerelektrolytmembrane wie Nafion nur bedingt als dichte Membranen bezeichnet werden können.

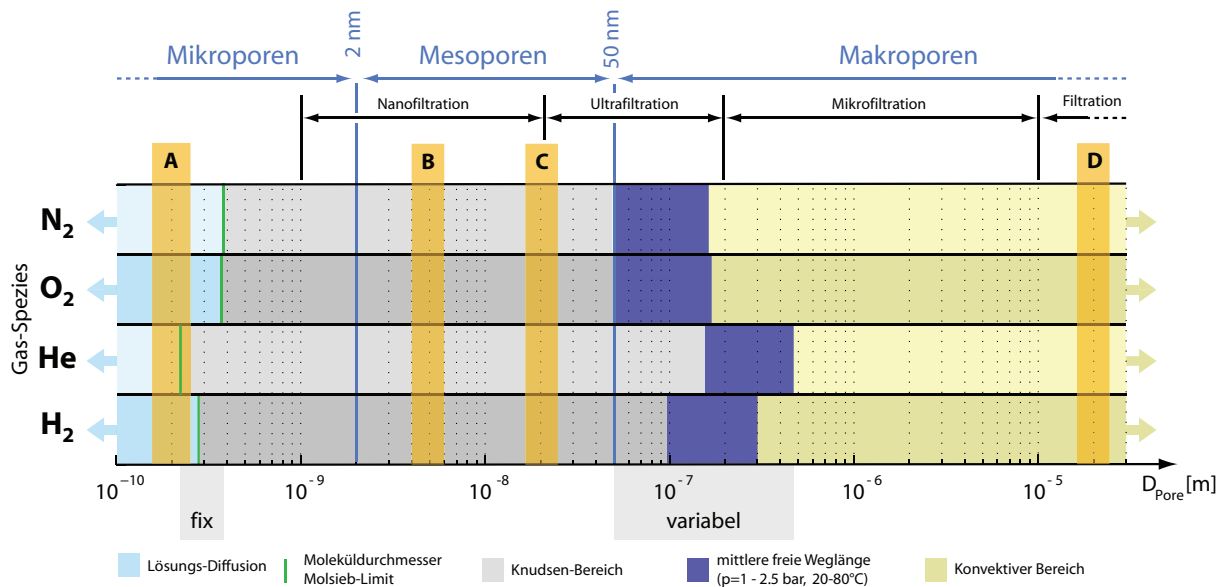


Abbildung 3.4: Porengrößenordnung und Transportprozessbereiche der für die lokale Gasanalyse relevanten Gasspezies inklusive Größenordnungsrelationsbereiche der Filtration und der relevanten Brennstoffzellenkomponenten: A) freies Volumen in Nafion (N212, [51]); B) Ionecluster in Nafionmembranen [12]; C) mittlere Porengröße der Mikroporösen Schicht [52]; D) mittlere Porengröße der Gasdiffusionsschicht (Toray TPG-H-060, [52]).

Kapitel 4

In-situ Charakterisierung der Membrandegradation

Die im Kapitel 3 vorgestellte Kombination verschiedener Degradationspfade zeigt die Komplexität der Membrandegradation im Bezug auf die Gasseparationsfunktion in Brennstoffzellen. Neben den degradationsbedingten, strukturellen Veränderungen der Membran beschreibt dieses Kapitel die Messmethoden zur Charakterisierung abnehmender Gasseparation von Brennstoffzellenmembranen. Von besonderer Bedeutung ist die Gaspermeationsmessung, welche direkt die Qualität der Gasseparationsfunktion einer Membran widerspiegelt und die Auswirkungen der chemischen, mechanischen wie auch thermischen Membrandegradation beinhaltet. Das detaillierte Verständnis der Permeationsprozesse alternder Membranen, sowie deren Interpretation bezüglich lokalen strukturellen Veränderungen bilden die Hauptelemente der in-situ Charakterisierung. Aufgrund der Vor- und Nachteile verschiedener Standardmessmethoden wird die optimale Kombination sowie die nötigen Erweiterungen bestehender Messmethoden zur detaillierten Charakterisierung der Permeation degradierender Brennstoffzellenmembranen vorgestellt.

4.1 Strukturelle Veränderungen alternder Brennstoffzellenmembranen

Die chemisch, mechanisch und thermisch induzierten strukturellen Veränderungen von Brennstoffzellenmembranen äussert sich in Form der Gasseparationsfunktion. Dies beinhaltet grundsätzlich die Membrandünnung und die Erhöhung der Porosität. Die Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Einfluss von Membranstrukturveränderungen auf die Gasseparationsfunktion. Die Unterscheidung zwischen Membrandünnung und Porenbildung ist bedeutend, da diese unterschiedliche Triebkräfte und unterschiedliches Potenzial für weitere Reaktandengaspermeation und somit weitere Degradationsprozesse aufweisen. Membrandünnung führt aufgrund des erhöhten Partialdruckgradienten zu steigender diffusiver Permeation. Erhöhte Porosität kann je nach Porengrößenverteilung und vorliegender mittlerer freier Weglänge der Gassepezies zu erhöhter diffusiver oder konvektiver Permeation führen. Beide Arten struktureller Membranveränderungen können innerhalb der aktiven Zellfläche sowohl lokal begrenzt wie auch über die ganze aktive Fläche verteilt auftreten. Die Kombination aus Membranstrukturparametern und lokalen Triebkräften

bestimmt die Permeationsanteile der verschiedenen Gastransportprozesse und die Gesamtpermeation. Die Abbildung 4.1 zeigt schematisch, wie eine Membran mit gegebenen Strukturparametern abhängig von den lokalen Permeationstriebkräften unterschiedliche Gesamtpermeationsraten aufweisen kann.

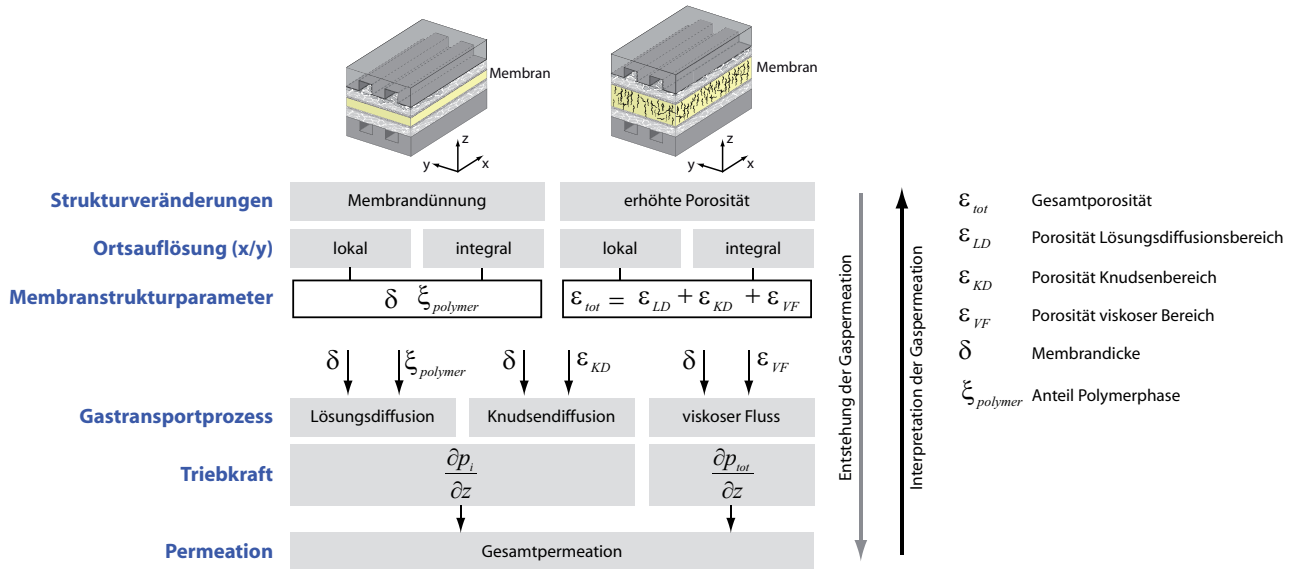


Abbildung 4.1: Auswirkungen verschiedener struktureller Degradation auf die Gasseparationsfunktion von Polymerelektrolytmembranen.

Zur Charakterisierung struktureller Veränderungen der Membran durch Permeationsmessungen muss die Darstellung in Abbildung 4.1 von unten nach oben gelesen werden. Dies zeigt, dass schon im ersten Schritt die lokalen Triebkräftebedingungen während der Permeationsmessung bekannt sein müssen. In Realität treten auch bei Messungen unter anoden- und kathodenseitigem Gleichdruck immer geringe lokale Totaldruckgradienten auf, welche je nach Porengrößenverteilung undefinierte Permeationsbedingungen darstellen. Solche lokalen Totaldruckgradienten bei gleichen Betriebsdrücken am Zellausgang treten besonders im Gegenstrombetrieb aufgrund der Totaldruckabnahme entlang des Kanals auf (vgl. Abb.4.2).

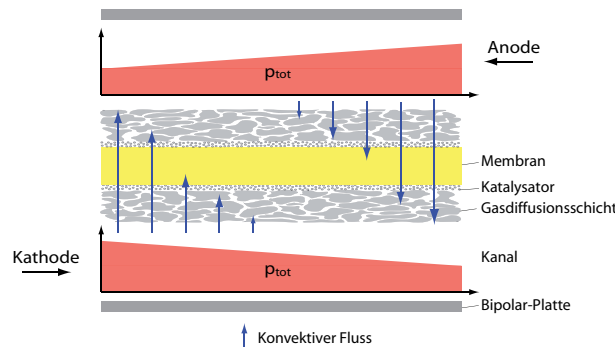


Abbildung 4.2: Situation der Totaldruckgradienten entlang eines Brennstoffzellenkanals bei Gegenstrombetrieb der Reaktandengase.

Zudem wird deutlich, dass die integral gemessene Gesamtpermeation degradierender Membranen

zu unklaren Aussagen führen kann, da die Permeationsanteile lokalen wie auch globalen Effekten zugeschrieben werden können. Beispielsweise ist es möglich, dass eine uniforme Membrandünnung und eine lokal erhöhte Porosität unter gegebenen Bedingungen zu gleich grossen integral gemessenen Gesamtpermeationswerten führen. Um Permeationsdaten degradierender Membranen zu interpretieren ist deshalb eine lokale Permeationsmessung unumgänglich. Im Weiteren muss aus diesem Grund bei der Permeationsmessung zwischen diffusivem und konvektivem Gastransport unterschieden werden.

Trotz dieser Tatsache wird in der Literatur die Permeation meist integral und unter Gleichdruckbedingungen gemessen, was bei Membranen mit rein diffusivem Gastransport zu interpretierbaren und vergleichbaren Daten führt, bei porösen Membranen mit konvektivem Gastransport jedoch unklare und undefinierte Ergebnisse liefert. Eine exakte anteilmässige Permeatzuordnung der drei Transportprozesse (Lösungsdiffusion, Knudsendiffusion, viskoser Fluss) ist aufgrund der gleichen Triebkraft bezüglich der diffusiven Prozesse schwierig und messtechnisch schwer umsetzbar. Aus diesem Grund wurde die Unterscheidung zwischen diffusiver und konvektiver Permeation fokussiert, welche eine grobe, jedoch relevante Interpretation der Membranveränderung und allfälliger Poren sowie der damit verbundenen Membrandegradationspotenziale erlaubt.

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Standardmessmethoden zur Permeationsbestimmung dichter Membranen mit rein diffusivem Gastransport, sowie den Vorschlag zur Messung degradierenden, respektive porösen Membranen mit kombiniertem diffusivem und konvektivem Gastransport.

4.2 Permeationsmessung an dichten Membranen

Die Permeationsmessung an dichten Membranen hat zum Ziel den ausschliesslich diffusiven Gastransport verschiedener Gasspezies unter den relevanten Betriebsbedingungen zu charakterisieren. Messtechnisch stellt die Permeationsmessung dichter Membranen geringere Anforderungen, da konvektiver Gastransport aufgrund der Porengrössen nicht möglich ist und deshalb keine Trennung der Gastransporttriebkkräfte zur Interpretation nötig ist. In Abbildung 4.3 sind die wichtigsten Messmethoden zur diffusiven Membranpermeationsmessung dargestellt.

Bei den Methoden A und B wird das Permeat über die Druckerhöhung bei konstantem Volumen (A) oder über den Volumenstrom bei konstantem Druck (B) bei gegebenem Totaldruckgradienten ($p_1 > p_2$) gemessen. Um mechanische Membranschädigung aufgrund des Totaldruckgradienten zu vermeiden wird permeatseitig eine poröse Stüttschicht eingebaut. Messtechnisch bietet die Druckmessung den Vorteil, der exakten Permeatmengenbestimmung bei geringen Permeatströmen. Im Gegensatz dazu wird die Volumenstrommessung meist erst ab Permeationströmen von mehr als $0.3\text{cm}^3/\text{min}$ eingesetzt [55].

Weitverbreitet ist das sogenannte Time-lag [56,48,57] Messverfahren welches die parallele Messung der Löslichkeit und des Diffusionskoeffizienten mittels permeatseitiger Druckmessung ermöglicht. Die ausschliessliche Lösungsdiffusion als Gastransportprozess ist eine notwendige Voraussetzung dieses Verfahrens. Qualitätsbestimmend ist bei diesem Verfahren neben der Druckmessung auch die vorgängige Bestimmung des permeatseitigen Volumens, was bei der Verwendung genormter Permeationsmesszellen entfällt [58]. Obwohl diese Messmethode zur Permeationsbestimmung an Nafionmembranen eingesetzt wurde [59] ist der Einsatz dieser Messmethode

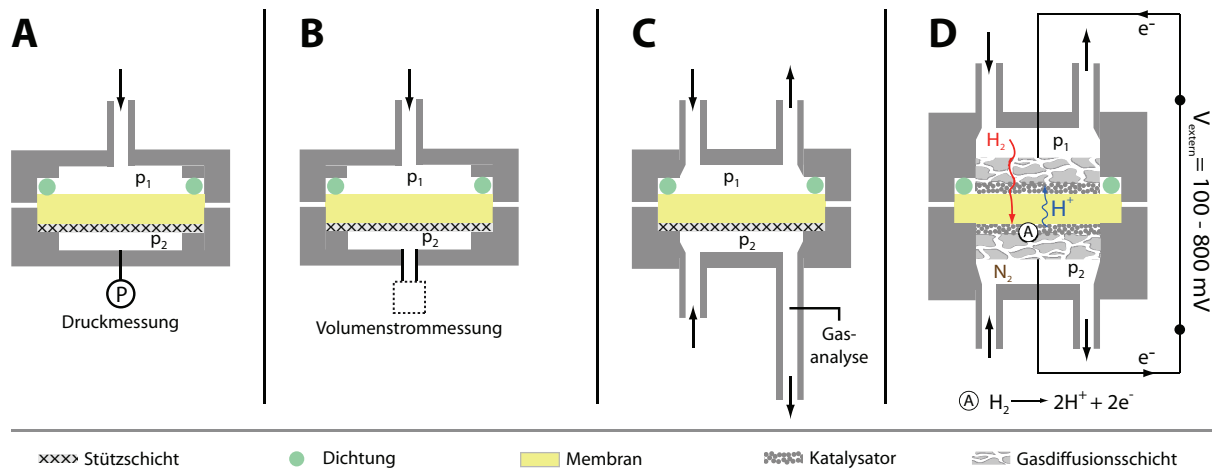


Abbildung 4.3: Messmethoden zur Bestimmung der Gaspermeation in Membranen. Angepasst und erweitert aus [55]. A: Permeationszelle mit permeatseitiger Druckmessung bei konstantem Volumen; B: Permeationszelle mit permeatseitiger Volumenmessung bei konstantem Druck; C: Permeationszelle mit permeatseitiger Gasanalyse; D: Elektrochemische Wasserstoff-Permeationszelle.

bei Betrachtung der Größenordnungen der Clusterstrukturen in Nafion (vgl. Abb.3.4) und der grundsätzlich nicht vollständig ausschließbaren Knudsendiffusion fragwürdig. Die Messmethoden A und B werden industriell zur ex-situ Bestimmung des diffusiven Gastransports in Standardpermeationszellen eingesetzt. Für den Einsatz zur Charakterisierung der Membrandegradation in Brennstoffzellen sind diese ex-situ Methoden jedoch nicht geeignet, da diese keine Trennung der verschiedenen Transportprozesse erlauben.

Die Methode C bestimmt die Permeation mittels Gasanalyse auf der Permeatseite. Die Gasanalyse ermöglicht die speziessensitive, parallele Messung der Permeation. Zudem sind Messungen ohne Totaldruckgradienten möglich, was den Einsatz einer permeatseitigen Stützschrift nicht zwingend nötig macht. Der messtechnische Aufwand zur permeatseitigen Speziesdetektion ist im Vergleich zu den Varianten A und B deutlich höher.

Für Brennstoffzellen stellt die elektrochemische Permeationsmessung (D) die Standardmethode dar. Sie ermöglicht eine einfache in-situ Gaspermeationsmessung in realen Brennstoffzellen [18]. Die Brennstoffzellenanode wird dazu mit Wasserstoff und die Brennstoffzellenkathode mit reinem Stickstoff betrieben. Durch die Membran permeierter Wasserstoff wird durch ein extern angelegtes, konstantes Potenzial auf der Brennstoffzellenkathodenseite oxidiert. Die Protonen bilden anschliessend auf der Brennstoffzellenanode wieder Wasserstoff. Der zur Konstanthaltung der Spannung nötige Strom entspricht der Summe aus Wasserstoffpermeationsstrom und Membranleckstrom. Zur exakten Messung wird sequenziell bei verschiedenen angelegten Potenzialen im Bereich zwischen 100-800mV gemessen. Der reine Wasserstoffpermeationsstrom wird durch den y-Achsenabschnitt des extrapolierten linearen Bereichs der Messkurve ermittelt (Abb.4.4, i_{perm}). Über das Faraday-Gesetz lässt sich aus dem reinen Permeationsstrom die Wasserstoffpermeatmenge bestimmen. Die Steigung der Messkurve in Abbildung 4.4 entspricht dem inversen elektrischen Membranwiderstand, welcher als zusätzliches Membranintegritätskriterium betrachtet werden kann.

Die Vorteile der elektrochemischen Permeationsmessung sind die einfache in-situ Messmöglichkeit mit geringen Hardwareanforderungen, sowie die parallele Messung des elektrischen Mem-

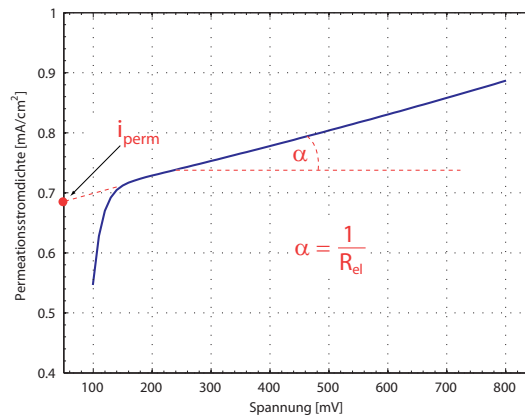


Abbildung 4.4: Messkurve der elektrochemischen Permeationsmessung zur Ermittlung der Wasserstoffpermeation i_{perm} .

branwiderstandes. Als Nachteile können die zur Messung nötige reine Stickstoffatmosphäre an der Brennstoffzellenkathode und die damit verbundenen langen Spülzeiten genannt werden. Typischerweise sind dazu je nach Teststandanordnung und Gasbefeuchtungsapparaturen Spülzeiten von 30-60 Minuten nötig. Im Weiteren sind die Katalysatorschichten bei der elektrochemischen Permeationsmessung ein aktives Element. Dies hat zur Folge, dass diese Messmethode auf den Bereich der aktiven Zellfläche beschränkt ist und zellausgangsseitige, permeationsrelevante Effekte nur in unbestimmtem Umfang messbar sind. Zudem wirkt sich eine mögliche Degradation des Katalysators direkt auf die Permeationsmessung aus.

Bei der elektrochemischen Messmethode sind die Spülzeiten unumgänglich, was den online Einsatz dieser Methode verhindert. Prinzipbedingt ist aus Abbildung 4.3 nur die Variante C zur online Permeationsmessung erweiterbar. Dazu muss ein inertes Permeationsindikatorgas zugefügt werden, da permeiertes Reaktandengas in unbestimmtem Umfang mit dem Reaktandengas der Permeatseite reagiert und demzufolge nicht vollständig detektierbar ist.

Zusammenfassend sind zur in-situ Messung dichter, undegradierter Brennstoffzellenmembranen die Varianten C und D (Abb.4.3) geeignet. Obwohl die Variante C messtechnisch deutlich aufwendiger ist, kann sie mittels Permeationsindikatorgas zur Onlinepermeationsmessung erweitert werden (vgl. Kap.4.3).

4.3 Permeationsmessung an porösen Membranen

Die Permeationsmessung poröser Membranen gestaltet sich deutlich schwieriger, da je nach lokalem Totaldruckgradient sowohl diffusiver wie auch konvektiver Gastransport auftreten können. Die Trennung zwischen diffusiver und konvektiver Permeation stellt erhöhte Anforderungen an die Permeationsmessanordnung. Messtechnisch kann diese Trennung durch die gezielte Variation der Triebkraft des viskosen Gastransports, das heißt des Totaldruckgradienten erfolgen. Dies erfordert in Permeationsmesszellen die sequenzielle Messungen mit Totaldruckgradienten in beide Richtungen. Aus den in Abbildung 4.3 dargestellten Messprinzipien erlauben nur die Varianten C und D diese Messungen mit umkehrbaren Totaldruckgradienten.

Wie im Abschnitt 4.1 erläutert wurde, ist zur detaillierten Beurteilung der strukturellen Mem-

brandegradation zusätzlich die lokale Permeationsmessung nötig, da sowohl integrale wie auch lokale Effekte gleiche Gesamtpermeation bei unterschiedlicher Strukturveränderung ergeben können. Zur lokalen in-situ Permeationsmessung ist aus den in Abbildung 4.1 dargestellten Messmethoden prinzipbedingt nur die Variante C erweiterbar. Die Varianten A und B scheiden aufgrund der nötigen abgeschlossenen permeatseitigen Volumen aus, während die lokale Permeationsmessung mit der Methode D aufgrund der unsegmentierten, elektrisch leitenden Gasdiffusionsschicht experimentell schwierig umsetzbar ist.

Analog zur Permeationsmessung dichter Membranen (Kap.4.2), sind mit der Messmethode C Onlinemessungen auch bei porösen Membranen durch den Einsatz eines inerten Indikatorgases möglich. Die Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen den prinzipiellen Aufbau der lokalen Onlinemessung mittels Messmethode C für poröse Membranen zur Bestimmung des diffusiven und konvektiven Gastransports. Bei dieser Methode wird Helium als Indikatorgas auf der Wasserstoffseite beige mischt. Die Abbildung 4.5 zeigt die kathodenseitig gemessene rein diffusive Heliumpermeation bei einem Totaldruckgradienten von der Kathode zur Anode. Die anschließende Messung der kombinierten diffusiven und konvektiven Permeation mit Totaldruckgradienten von der Anoden- zur Kathodenseite ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Um die zwei Messresultate zu interpretieren wird als Referenzzustand die Messbedingung mit kombinierter Diffusion und Konvektion bei einem Totaldruckgradienten von der Anode zur Kathode gewählt. Dazu werden folgende Annahmen getroffen: 1) konstante, druckunabhängige Löslichkeit des Indikatorgases in der Membran (niedrige Konzentrationen in der Membran, [47]); 2) vernachlässigbarer Einfluss der um 7% kleineren mittleren freien Weglänge der Permeatspezies unter den konvektiven Bedingungen. Durch die Skalierung der gemessenen diffusiven Permeation (Gl.4.1, 4.2) und anschließenden Subtraktion von der kombinierten Messung (Gl.4.3) lässt sich die rein konvektive Permeation ermitteln.

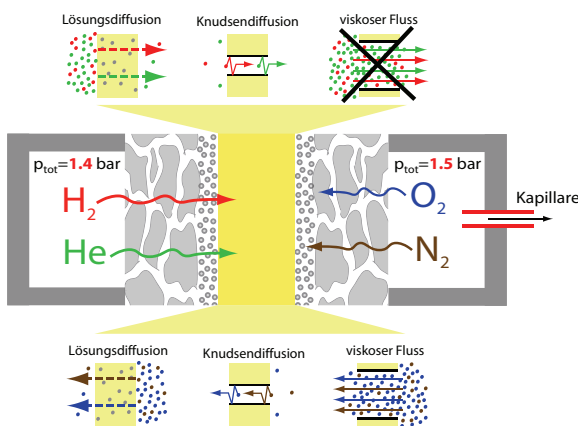


Abbildung 4.5: Messbedingungen zur diffusiven Membranpermeationsmessung mit Helium als anodenseitiges Permeationsindikatorgas.

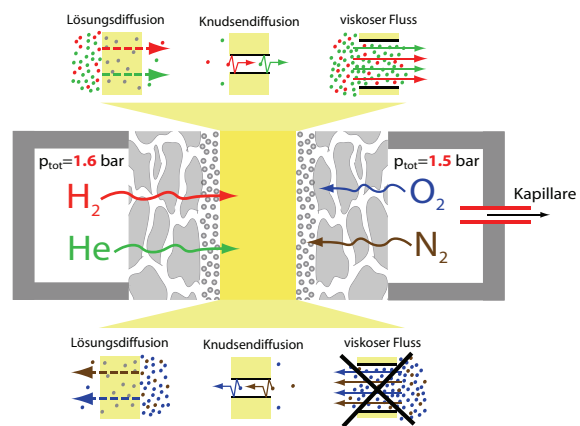


Abbildung 4.6: Messbedingungen zur kombinierten diffusive und konvektive Messung der Membranpermeation mit Helium als anodenseitiges Permeationsindikatorgas.

$$\dot{n}_{\text{diff}} \left(\frac{p_a}{p_k} = \frac{1.4}{1.5} \right) = P_{\text{He,diff}} \cdot \frac{\Delta p_{\text{He}}}{\delta} = P_{\text{He,diff}} \cdot \frac{x_{\text{He}} \cdot 1.4E5[\text{Pa}]}{\delta} \quad (4.1)$$

$$\dot{n}_{\text{diff,skaliert}} \left(\frac{p_a}{p_k} = \frac{1.6}{1.5} \right) = P_{\text{He,diff}} \cdot \frac{1.6E5[\text{Pa}]}{1.4E5[\text{Pa}]} \quad (4.2)$$

$$\dot{n}_{\text{konv}} \left(\frac{p_a}{p_k} = \frac{1.6}{1.5} \right) = \dot{n}_{\text{diff-konv}} \left(\frac{p_a}{p_k} = \frac{1.6}{1.5} \right) - \dot{n}_{\text{diff,skaliert}} \left(\frac{p_a}{p_k} = \frac{1.6}{1.5} \right) \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet in Gleichung 4.1 p_a und p_k die anoden- und kathodenseitigen Totaldrücke, δ die Membrandicke, Δp_{He} die Partialdruckdifferenz über die Membran und x_{He} den Molenanteil Helium auf der Feedseite.

Es ist zu erwähnen, dass in realen Brennstoffzellenstapeln die konvektive Permeation durch die zeitliche Druckabnahme oder den Druckanstieg bei einseitiger Überdrucksituation als Degradationsindikator verwendet wird. Diese Messung beschränkt sich aufgrund der permeatseitigen grossen Volumen und den geringen Totaldruckgradienten auf die Detektion grosser konvektiver Membrandefekte. Zudem beeinträchtigen Ventil- oder Systemleckagen bei längeren Messzeiten die Messgenauigkeit in unbekanntem Umfang. Deshalb kann dieses Art von Permeationsmessung poröser Membranen nur als grobe Messmethode dienen, welche keine gezielten Rückschlüsse auf die Membranstruktur zulassen. Im Weiteren ist der Vergleich solcher Resultate aus verschiedenen Brennstoffzellenstapeln ungenau, da das exakte permeatseitige Volumen meist nicht bekannt ist und keine Unterscheidung zwischen diffusiver und konvektiver Permeation möglich ist.

4.4 Beschleunigte Standard-Degradationszyklen

Membrandegradationsvorgänge sind typischerweise langsam und zeigen unter realen Betriebsbedingungen ihre Auswirkungen erst nach mehreren hundert bis tausend Betriebsstunden. Um die Testzeiten zu verringern werden beschleunigte Membrandegradationszyklen verwendet. Dabei wird eine möglichst selektive Forcierung respektive Unterdrückung einzelner Degradationspfade (vgl. Kap. 2) angestrebt. Die vom amerikanischen Department of Energy (DoE) vorgeschlagenen beschleunigten Degradationszyklen [60] sind weitverbreitet und als Quasistandard akzeptiert. Für die Charakterisierung der Membrandegradation besteht je ein beschleunigter Testzyklus zur mechanischen und zur chemischen Membrandegradation, welche in den Tabellen 4.1/4.2 beschrieben sind. In den Betriebsbedingungen dieser Standardzyklen widerspiegeln sich die allgemein anerkannten Beschleunigungsfaktoren der einzelnen Degradationspfade (vgl. Kap.2).

Der chemische Degradationszyklus (Tab.4.1) forciert die Membrandegradation mittels hoher Temperatur, geringer Befeuchtung, forcierter Reaktandengaspermeation sowie hohem Potential unter OCV-Bedingungen. Dabei wird die Membrandegradation durch kontinuierliche OCV-Spannungsaufzeichnung sowie die in zyklischen Intervallen durchgeführte integrale Fluoridemissionsmessung, Wasserstoffpermeationsmessung und Membranwiderstandsmessung beschrieben.

Die mechanische Degradation wird über feuchteinduzierte Quell- und Schrumpfyklen der Membran unter inertem Reaktandengasbetrieb mit Luft forciert. Im Zweiminutenintervall wird zyklisch zwischen den Taupunkten 0°C und 90°C gewechselt. Durch die tägliche Gaspermeationsmessung wird die Membranintegrität gemessen, wobei dies durch die vorgeschlagene Permeationsmessmethode nur als rudimentäre Membranintegritätsmessung bezeichnet werden kann.

Testbedingungen	konstant OCV	Analysen	Intervall	Zielgrösse
Zellgrösse	25 -50 cm^2	Fluorid-Emission	mind. alle 24h	-
Testzeit	200h	Wasserstoffpermeation	alle 24h	$\leq 20mA/cm^2$
Temperatur	90°C	Leerlaufspannung (OCV)	kontinuierlich	Abnahme $\leq 20\%$
Feuchte	Anode/Kathode 30%/30%	Hochfrequenzwiderstand	alle 24h	-
Reaktandengase	Wasserstoff/Luft		(@0.2A/ cm^2)	
equiv. virt. Lastpunkt	0.2A/ cm^2			
Stöchiometrie	Anode/Kathode 10/10			

Tabelle 4.1: Standard Testzyklus des Department of Energy (DOE) zur beschleunigten chemischen Membrandegradation [60].

Testbedingungen	Feuchtezyklus unter Inertbedingungen
Zellgrösse	25 -50 cm^2
Testzeit (Stopkriterium)	Permeation $> 10scm$ oder > 20000 Zyklen
Temperatur	80°C
Feuchte (T_{dp})	0°C (2min), 90°C (2min)
Gase	Luft/Luft
Gasversorgung	beidseitig $2l_n/min$
Druck	1bar _{abs}
Analysen	
Permeationsmessung (Differenzdruckmethode [60])	alle 24h $\leq 10scm$

Tabelle 4.2: Standard Testzyklus des Department of Energy (DoE) zur beschleunigten mechanischen Membrandegradation [60].

Diese Testzyklen wurden hauptsächlich zur einfachen, vergleichbaren Charakterisierung neuer Membranmaterialien konzipiert. Die Messgrössen dieser zwei Degradationszyklen, illustrieren die Relevanz der Gaspermeation als eindeutigen Indikator der Membrandegradation. Als Nachteil dieser Standard-Testzyklen kann die integrale Charakterisierung ohne Berücksichtigung lokaler Membrandefekte und die fehlende direkte Korrelation, respektive der unbekannte effektive Degradationsbeschleunigungsfaktor im Vergleich zu realen Betriebsbedingungen genannt werden. Zudem ist trotz des standardisierten chemischen Degradationszyklus die Vergleichbarkeit der Permeationsdaten aufgrund der ungenau definierten Triebkraftbedingungen und der fehlenden lokalen Permeationsmessung schwierig. Damit in Zukunft die Relevanz der Degradationspfade unter kombinierten Betriebsbedingungen beurteilt werden kann ist die detaillierte lokale Messung der diffusiven und konvektiven Permeation im zeitlichen Verlauf erforderlich, was die Notwendigkeit des Einsatzes einer lokalen online Gasanalyse unterstreicht.

Kapitel 5

Lokale Gasanalyse

Dieses Kapitel beschreibt die Entwicklung der Messmethoden zur lokalen Gasphasenuntersuchung und gliedert sich in die Erläuterung der Messkonzepte, der Auswahl des Messprinzips, die Komponentenkonzepte und die experimentelle Umsetzung. Die Beschreibung der Messmethode auf konzeptueller Ebene wurde bewusst in den Vordergrund gestellt, um die Vielseitigkeit der lokalen Gasanalyse für flexible Charakterisierungsmöglichkeiten von Polymerelektrolytbrennstoffzellen und deren Einzelkomponenten zu illustrieren. Die Analysefähigkeit des Gesamtsystems wird im letzten Teil dieses Kapitels anhand von Referenzmessungen erläutert, was das Potenzial der lokalen Gasanalyse unterstreicht.

5.1 Flexibilität der lokalen Gasanalyse

Die Flexibilität der lokalen Gasanalyse zeigt sich durch die Möglichkeit von ex-situ und in-situ Messungen unter verschiedenen Betriebsbedingungen. Dabei liegt der Fokus von in-situ Messungen bei der Charakterisierung von Komponentenkombinationen (z.B. Flussfeld und Gasdiffusionsschichten) unter verschiedenen stationären und dynamischen Betriebsbedingungen. Die stationären Betriebsbedingungen beinhalten den Stillstand, den Leerlauf und den Betrieb unter konstanten Lastbedingungen. Dynamische Betriebszustände umfassen den Startvorgang, den zyklischen Lastbetrieb sowie den Stopvorgang. Neben den in-situ Untersuchungen ermöglichen ex-situ Messungen initiale und post mortem Charakterisierungen des gasspeziesrelevanten Betriebsverhaltens von Einzelkomponenten unter realitätsnahen Bedingungen.

5.1.1 Gasanalyse in 3 Dimensionen

Flexible Untersuchungsansätze der lokalen Gasphase erfordern Analysemöglichkeiten an verschiedenen Positionen innerhalb der Brennstoffzelle. Die Abbildung 5.1 zeigt schematisch für die in-situ Messungen die Analysepositionen in 3 Dimensionen. Dabei stellt die erste Dimension in x-Richtung die Analysemöglichkeit entlang des Kanals dar (A1.1, A1.2). Die y-Richtung bezeichnet die Gasanalysemöglichkeit benachbarter Kanäle (A1.1, A2.1; A1.2, A2.2) und die dritte Dimension in z-Richtung stellt die analogen Analysemöglichkeiten der Kathodenseite (K1.i, K2.i) dar. Die Kombination der Gasanalysemöglichkeiten in x-, y- und z-Richtung ermöglicht Charakterisierungsmethoden welche in drei Gruppen gegliedert sind: die in-situ Gasphasenzusammensetzung

entlang des Flussfeldkanals, die in-situ Komponentencharakterisierung mittels Indikatorgas und die ex-situ Komponentencharakterisierung.

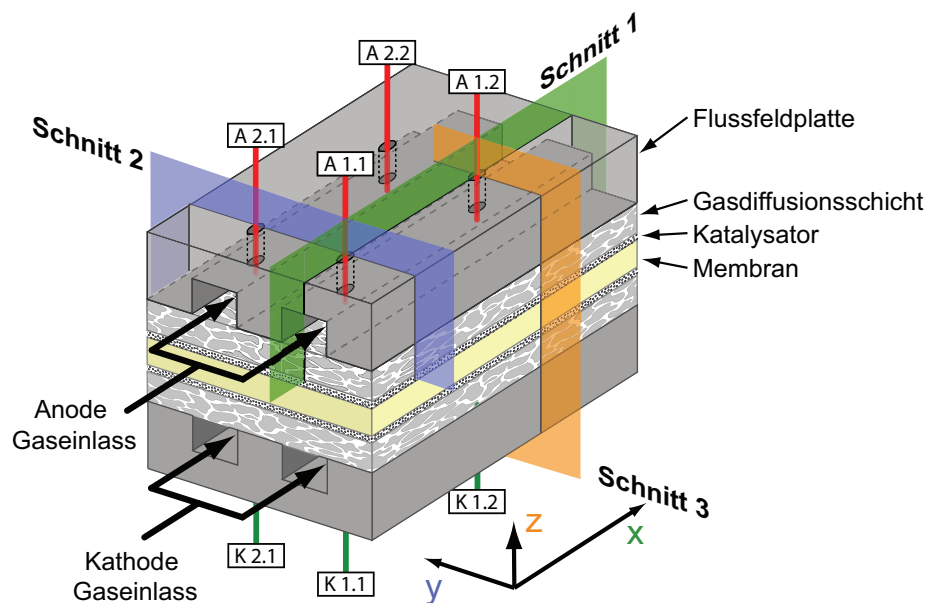


Abbildung 5.1: Gasanalysestellen in 3 Dimensionen.

5.1.2 In-situ Gasphasenzusammensetzung entlang des Flussfeldkanals

Die lokale in-situ Gasanalyse entlang des anoden- und kathodenseitigen Flussfeldkanals ermöglicht die Messung der Gaszusammensetzung an definierten Stellen entlang eines einzelnen Flussfeldkanals (vgl. Abb.5.2). Dies kann zur Charakterisierung der Kombination von gegebenem Flussfeld und Gasdiffusionsmedien unter verschiedenen Betriebspunkten dienen. Unter verschiedenen Betriebsbedingungen sind neben dem Lastniveau vor allem die Reaktandengasspezies, die Stöchiometrie, der Totaldruck sowie die Temperatur zu verstehen. Die Messung des lokalen Wasserdampfgehalts ermöglicht Rückschlüsse auf den Reaktionsumsatz sowie den lokalen Feuchtezustand und das Transportverhalten von Membran und Gasdiffusionsschichten. Diese Messmöglichkeiten komplettieren die elektrischen Standardmessungen und können zur Validierung und dem besseren Verständnis numerischer Simulationen wertvolle Beiträge leisten.

Neben den Hauptreaktionen der Anoden- und Kathodenseite können auch gasförmige Produkte von Nebenreaktionen lokal untersucht werden. Interessant ist beispielsweise die kathodenseitige Degradation kohlenstoffgeträger Katalysatoren anhand der lokalen Kohlendioxidkonzentration unter forcierten Degradationsbedingungen.

5.1.3 In-situ Komponentencharakterisierung mittels Indikatorgas

Die Zumischung eines inerten Indikatorgases ermöglicht in-situ die Charakterisierung der Gastransporteigenschaften von Zellkomponenten unter realen Betriebsbedingungen. Dabei wird zwischen integraler und lokaler Indikatorgaszumischung unterschieden.

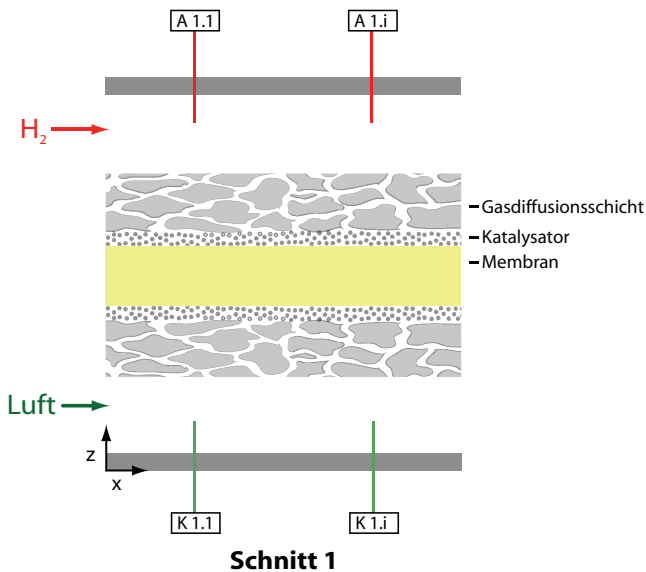


Abbildung 5.2: Messung der Gasspezies entlang des Kanals. Ai.i und Ki.i bezeichnen die anoden- respektive kathodenseitigen Analysestellen. Die Zuordnung der Schnittansicht ist in Abb.5.1 ersichtlich.

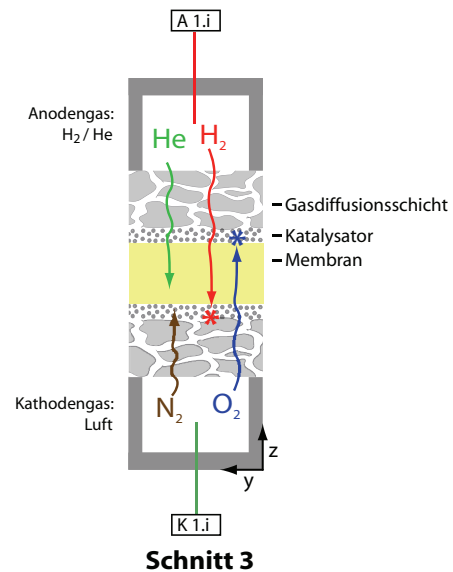


Abbildung 5.3: Messung der Membranpermeation mittels inertem Permeationsindikatorgas. Ai.i und Ki.i bezeichnen die anoden- respektive kathodenseitigen Analysestellen. Die Zuordnung der Schnittansicht ist in Abb.5.1 ersichtlich.

Integrale Indikatorgaszumischung

Die integrale Indikatorgaszumischung ermöglicht die Messung der Gasseparationseigenschaften der Membran (vgl. Abb.5.3). Das Vorhandensein der Katalysatorschichten hat zur Folge, dass ein unbekannter Anteil des permeierten Reaktandengases mit dem vorliegenden Betriebsgas der Permeatseite reagiert und zur Detektion nicht mehr zur Verfügung steht. Deshalb wird ein Inertgas (z.B. Helium) als Permeationsindikator eingesetzt. Dieses Indikatorgas wird der anoden- oder kathodenseitigen Gasversorgung integral vor der Brennstoffzelle zugemischt. Anschliessend werden auf der gegenüberliegenden Seite der Brennstoffzellenmembran die Indikatorgasspuren detektiert. Dadurch lassen sich unter verschiedenen Betriebsbedingungen die lokalen Gaspermeationseigenschaften der Membran initial sowie im Verlauf fortschreitender Degradation in-situ messen. Vorteilhaft im Vergleich mit elektrochemischen Membranpermeationsmessungen [18] ist die Möglichkeit der on-line Permeationsmessung im Reaktandengasbetrieb ohne Betriebsgaswechsel zu inerten Gasen. Zudem ist die Permeationsmessung mittels Indikatorgas von anderen, alternden Brennstoffzellenkomponenten (z.B. Katalysator) entkoppelt und vereinfacht die Interpretation und Aussagekraft der Messdaten. Ein weiterer Vorteil ist die vollständige Detektion lokaler Randdefekte am Brennstoffzellausgang, welche mittels elektrochemischer Wasserstoffpermeationsmessung (vgl. Kap.4.2) nur teilweise und in unbekanntem Umfang detektierbar sind.

Lokale Indikatorgaszumischung

Die lokale Indikatorgaszumischung dient der Charakterisierung der Membranintegrität, des Flussfeldes und der Gasdiffusionsmedien. Das inerte Indikatorgas wird lokal einem Flussfeldkanal zugemischt und anschliessend an verschiedenen Positionen entlang verschiedener Flussfeldkanäle detektiert (vgl. Abb.5.4). Im Folgenden werden drei Messmöglichkeiten der lokalen Indikatorgas-

zumischung vorgestellt.

Gastransporteigenschaften auf Kanal-Steg Ebene: Durch die Messung der Indikatorgas-konzentration im Nachbarkanal der Zumischungsstelle lässt sich die Permeationscharakteristik der Gasdiffusionschicht im Betrieb unter verschiedenen Bedingungen messen (vgl. Abb.5.4). Damit lassen sich verschiedene Kombinationen von Flussfeldern und Gasdiffusionschichten in-situ charakterisieren. Besonders interessant sind Messungen in Modellflussfeldern mit einzeln einstellbaren Totaldruckbedingungen benachbarter Kanäle. Dies erlaubt unter der Flussfeldrippe die Simulation des diffusiven oder konvektiven Gastransports unter realen Brennstoffzellenbedingungen zur Optimierung und Abstimmung der Flussfeldgeometrie mit den Eigenschaften der Gasdiffusionschicht. Es ist zu betonen, dass es sich bei diesen Permeationsmessungen um gasspeziesselektive Messungen handelt, was zusätzliche Informationen bezüglich der Permeationscharakteristik der Materialien im Betrieb messbar macht. In diesem Sinne sind vergleichende Permeationsmessungen mit Gasen unterschiedlicher Löslichkeit in Wasser durch produktwassergesättigte Gasdiffusionsschichten oder befeuchtete Membranen für das wichtige Verständnis des Wasserhaushaltes in Brennstoffzellen von Bedeutung.

Lokale Gasflussmessung: Reale Brennstoffzellensysteme weisen mehrere miteinander kommunizierende Systeme von Gasführungskanälen auf. Auf der Ebene des Brennstoffzellenstapels sind dies die miteinander verbundenen Gaszu- und Abführungskanäle der verschiedenen Einzelzellen und auf Zellebene die parallelen Flussfeldkanäle welche die Reaktandengase uniform über die gesamte aktive Fläche einer Zelle verteilen (vgl. Abb.5.6). Neben der Gasverteilung ermöglichen diese Kanäle auch den Abtransport des gasförmigen und kondensierten Produkt- und Befeuchtungswassers. Kondensiertes Wasser kann die fluiddynamischen Eigenschaften eines Kanals verändern und die grundsätzlich als uniform ausgelegte Gasverteilung paralleler Kanalsysteme auf Stapel- und Zellebene negativ beeinflussen. Die Messung des lokalen gasförmigen Massenflusses ermöglicht die Bestimmung der Uniformität der Gasverteilung. Die lokale Zumischung einer definierten Menge Indikatorgas und die anschließende Konzentrationsmessung mittels lokaler Gasanalyse ermöglicht die Ermittlung des lokalen Massenflusses aller trockenen wie auch feuchten, gasförmigen Spezies (Abb.5.5). Um exakte Gasflussmessungen durchführen zu können, muss ein möglicher Abfluss des lokal zugemischten Indikatorgases zwischen Zumischstelle und Detektionsstelle vermieden werden. Dies bedingt, dass die Messpositionen entweder ausserhalb der aktiven Fläche der Brennstoffzelle gewählt werden (Abb.5.5A), oder die lokale Blockierung der Gasdiffusionschicht (Abb.5.5B) um Indikatorgasverlust durch die Gasdiffusionsschicht in Nachbarkanäle zu vermeiden. Damit kann die Uniformität der Gasverteilung in Flussfeldern mit parallelen oder auch komplexeren Flussfeldstrukturen untersucht werden (vgl. Abb.5.6B,C).

Analog kann dieses System auch für die Massenflussmessung einer Zelle in einem Stapel eingesetzt werden, um die Uniformität der Gasverteilung auf Stapelebene zu untersuchen.

Lokale Membranpermeationsmessung: Die lokale Membranpermeation kann sowohl durch integrale wie auch lokale Indikatorgaszumischung erfolgen. Bei der lokalen Membranpermeationsmessung mittels lokaler Indikatorgaszumischung wird sequenziell an verschiedenen

Positionene lokal Indikatorgas einem einzigen Flussfeldkanal zugemischt und am integralen, ausgangsseitigen Gasport der Permeatseite detektiert. Dies kann beispielsweise durch lokale Heliumzumischung auf der Anodenseite und die integrale Heliumspurendetektion auf der Kathodenausgang erfolgen. Durch den Wechsel der Zumischstelle und am Zellausgang detektierte Indikatorgasmenge kann die lokale Permeation interpretiert werden.

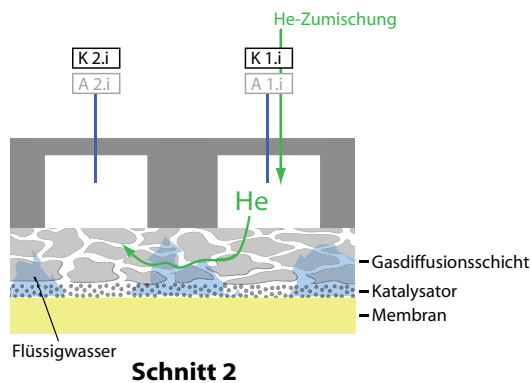
Von den vorgestellten Methoden zur in-situ Komponentencharakterisierung mittels Indikatorgas wurde der Fokus auf die Messung der lokalen Membranpermeation mittels integraler Indikatorgaszumischung gelegt, welche im Kapitel 6 erläutert wird. Die Machbarkeit und das Potenzial der Messung der Gastransporteigenschaften auf Kanal-Steg Ebene, sowie die lokale Gasflussmessung demonstrieren erste Beispielmessungen, welche im Kapitel 5.5.5 ersichtlich sind.

5.1.4 Ex-situ Komponentencharakterisierungen

Im Rahmen von ex-situ Untersuchungen kann die Gasanalyse lokal wie auch integral zur Bestimmung der Gaspermeationseigenschaften von Einzelkomponenten eingesetzt werden. Beispiele dafür sind initiale Membranpermeationsmessungen in Permeationszellen, integrale und lokale Bipolarplattenpermeationsmessungen sowie lokale Lecktests von Einzelzellen oder ganzen Stapeln. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Messungen mit Standardpermeationsmessmethoden oder Standardlecktestverfahren [61,62] werden diese Messmethoden hier nicht weiter beschrieben.

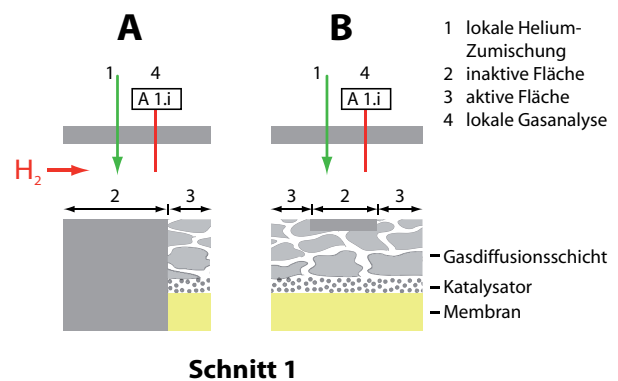
5.2 Gasanalyse mittels Massenspektrometer

Gasanalysen können grundsätzlich mit verschiedenen Messprinzipien erfolgen. Beginnend mit einem Überblick der wichtigsten Anforderungen an das System zur lokalen Gasanalyse in PE-Brennstoffzellen werden wichtige Messprinzipien beleuchtet und daraus das bestgeeignete Messprinzip konzeptuell abgeleitet.



Schnitt 2

Abbildung 5.4: Messung der lokalen Permeabilitätseigenschaften der Gasdiffusionsschicht im Betrieb mittels lokaler Indikatorgaszumischung. Die Zuordnung der Schnittansicht ist in Abb.5.1 ersichtlich.



Schnitt 1

Abbildung 5.5: Messung der Uniformität der Gasverteilung paralleler Flussfeldkanäle im Betrieb mittels lokaler Indikatorgaszumischung. A: Gasflussmessung ausserhalb der aktiven Zellafläche; B: Gasflussmessung innerhalb der aktiven Zellafläche. Die Zuordnung der Schnittansicht ist in Abb.5.1 ersichtlich.

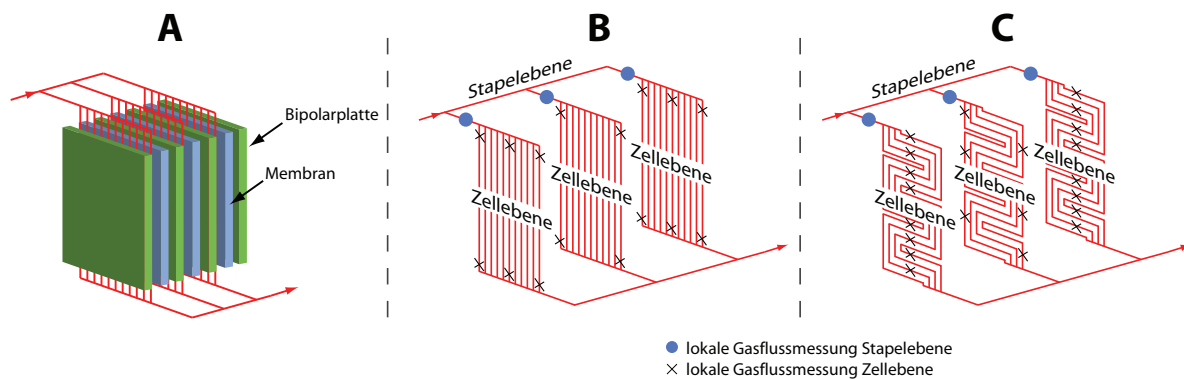


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der kommunizierenden Kanalsysteme für das anoden- oder kathoden-seitige Gassystem. Beispielhafte Positionen der lokalen Gasflussmessung auf Stapel- und Zellebene zur Charakterisierung der Uniformität der Gasversorgung sind markiert. A: Darstellung einer Gasversorgung im Stapel; B: Beispiel mit paralleler Flussfeldgeometrie; C: Beispiel mit Serpentinflussfeldgeometrie.

5.2.1 Anforderungen an das Gasanalysessystem

Die Anforderungen an ein flexibles Gasanalysessystem für Brennstoffzellen sind vielseitig. Im Folgenden werden die wichtigsten technischen Hauptanforderungen kurz erläutert.

Das Gasanalysessystem soll die integrale wie auch lokale Gasanalyse ermöglichen. Die Gasspezieskonzentrationen einzelner Flussfeldkanäle sollen lokal messbar sein. Elektrische, thermische und mechanische Beeinflussung der Brennstoffzelle durch die Gasanalyse müssen vermieden oder auf ein unkritisches Niveau beschränkt sein. Das eingesetzte Messprinzip muss bei üblichen Brennstoffzellenbetriebsdrücken von 1 bis 2.5 bar einsatzfähig, gasmatrixverträglich sowie kalibrationsstabil sein. Die zu detektierenden Gasspezies sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Helium und Wasserdampf. Bezüglich der Gasmatrixverträglichkeit sind insbesondere Messungen bei hohem Wasserdampfanteil und die Messung von Gasmischungen mit hohem Anteil brennbarer Gasspezies zu beachten. Die Nachweisgrenzen sollen generell für Indikatorgasspuren im einstelligen ppm-Bereich, für die Reaktandengase bei 100ppm liegen. Im Weiteren müssen die maximal benötigten Analysezeiten die Charakterisierung des stationären wie auch dynamischen Brennstoffzellenbetriebs ermöglichen. Das Gesamtanalyse-system muss fahrbar sein, damit dieses intern an verschiedenen Brennstoffzellenprüfständen am Paul Scherrer Institut wie auch extern in Projekten mit Industriepartnern einsetzbar ist.

5.2.2 Standard Gasanalyse-systeme

In der Literatur sind nur wenige Gasphasenuntersuchungen an Brennstoffzellen publiziert. Besonders rar sind Untersuchungen der lokalen Gasphase. Die Gasanalyse an Brennstoffzellen kann bezüglich der zu messenden Parameter, dem Zugang zur Gasphase, dem zugrunde liegenden Messprinzip und der Grösse der untersuchten Brennstoffzelle klassifiziert werden. Bezüglich des Zuganges zur Gasphase kann bei Analysesystemen zwischen der direkten Sensorintegration in der Brennstoffzelle und optischen sowie gasextrahierenden Systemen unterschieden werden.

Die direkte vollständige Integration eines Sensors ist aufgrund des benötigten Bauvolumens meist schwierig. Aus diesem Grunde sind in der Literatur nur Systeme zur lokalen Feuchtemessung erwähnt, welche trotz Miniaturisierung verhältnismässig viel Platz einnehmen und nicht flexibel

in der Brennstoffzelle zu integrieren sind [63,64]. Deshalb wird im folgenden der Schwerpunkt auf optische und gasextrahierende Systeme gelegt.

Optische Systeme sind aufgrund der benötigten geometrischen Dimensionen tendenziell ebenfalls schwierig zu integrieren, ohne wesentliche Beeinflussung der Brennstoffzellenfunktion in Kauf zu nehmen. Deshalb wurden optische Systeme hauptsächlich an kleinen Laborzellen oder Halbzellen verwendet [65-66]. Die Messziele reichen bei diesen Systemen von Katalysatorreaktionsuntersuchungen mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)[65], Laser Absorptions-Spektroskopie (TDLA, tunable diode laser absorption, [67]) für Gasspeziesanalysen bis zu Gas-transportuntersuchungen mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF, laser induced fluorescence, [68]) oder Partikelgeschwindigkeitsmessungen (PIV, particle image velocimetry, [69,66]).

Im Gegensatz zu optischen Systemen haben gasextrahierende Systeme den Vorteil der grundsätzlich geringeren geometrischen Dimensionen der Gasentnahmestelle, was die Flexibilität bei der Integration in die Brennstoffzelle deutlich erhöht. Zudem können extrahierende Systeme prinzipiell mit mehreren verschiedenen Analysesystemen kombiniert werden. Nachteilig ist die Tatsache, dass die extrahierte Analysegasmenge sehr gering sein muss, um die Beeinflussung der Brennstoffzelle auf ein vernachlässigbares Minimum zu beschränken. Dieses Kriterium macht den Einsatz gasextrahierender Systeme in Kombination mit optischen Messprinzipien schwierig. Klassische Gasanalyseysteme mit geringem Analysegasverbrauch sind die Gaschromatographie (GC) und die Massenspektrometrie (MS).

Die differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) [70,71] war die erste in der Literatur aufgeführte Gasanalysemethode an elektrochemischen Labor- oder Halbzellen. Diese Systeme werden zur Gasspeziesdetektion eingesetzt, wobei die elektrochemischen Komponenten und das Massenspektrometer durch eine gaspermeable Membran getrennt sind. Später wurde die direkte Kopplung einer Brennstoffzelle mit einem Massenspektrometer von Wasmus im Jahre 1995 [72] vorgestellt. Die gleiche Messtechnik wurde ein Jahr später von Wang [73] ebenfalls an Brennstoffzellen unter dem Namen Echtzeit-Massenspektrometrie eingesetzt. Beide Arbeiten fokussierten auf die integrale Analyse nicht kondensierbarer Gasspezies. Fünf Jahre später publizierte Mench die erste gaschromatographische Messung des Wasserdampfgehalts einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle [74]. Aufgrund der vergleichsweise langen GC-Analysezeiten [75] und der Komplexität gaschromatographischer Messung kondensierbarer Gasspezies rückte aber die massenspektrometrische Messung vermehrt in den Vordergrund. Zwei Jahre nach der gaschromatographischen Messung präsentierte erneut die Gruppe von Mench die Messung der lokalen Wasserdampfkonzentration mittels Massenspektrometer [76, 77]. In diesem System wurde die lokale Messung durch sequenzielle, manuelle Verschiebung der Gasentnahmekomponenten erreicht, was für den Betrieb unter realen Bedingungen stark einschränkend ist. Eine der fortschrittlichsten massenspektrometerbasierten Systeme zur lokalen Gasanalyse wurde von Partridge [78] im Jahr 2006 eingesetzt. Dieses Massenspektrometersystem wurde ursprünglich zur lokalen Untersuchung von Katalysatoren in automobilen Abgassystemen am Oak Ridge National Laboratory entwickelt und anschliessend für den Einsatz an Festoxid- und PE-Brennstoffzellen angepasst. Dieses Entnahmesystem zur lokalen Gasanalyse wurde zu einem kommerziell erhältlichen Produkt weiterentwickelt und wird unter dem Namen SpacyMS von der Firma Hiden Analytical vertrieben [79]. Das System ist auf die lokale Gasextraktion zur Analyse von Hochtemperaturprozessen wie der Festoxidbrennstoffzelle ausgelegt und benötigt deshalb aufgrund des Prozess-

temperaturniveaus keine zusätzlich beheizte Gasentnahmestrecke. Aus diesem Grund eignet sich dieses Gasentnahmesystem nicht für Messungen kondensierbarer Gasspezies in Niedertemperaturanwendungen wie der PE-Brennstoffzelle, welche im Temperaturbereich bis 90°C betrieben wird.

Zusammenfassend stellen gasextrahierende Massenspektrometersysteme die flexibelste Lösung für lokale Gasphasenanalyse in PE-Brennstoffzellen dar. Trotz der grundsätzlich besseren Nachweisgrenze von GC-Systemen bietet ein MS-System entscheidende Vorteile bezüglich der verhältnismässig unkomplizierten Messung kondensierbarer Gasspezies, des geringen Kalibrationsaufwandes und der hohen Flexibilität. Diese Flexibilität zeigt sich vor allem beim geringen Aufwand bezüglich der Wahl, respektive Erweiterung der zu analysierenden Gasspezies und der vergleichsweise schnellen Messzeit. Obwohl MS-basierte Systeme zur lokalen Gasanalyse an PE-Brennstoffzellen schon vorgestellt wurden, besteht Verbesserungspotenzial bei der Anpassung und Kombination der MS-Hauptkomponenten, sowie dem Einsatz in realitätsnahen Brennstoffzellen. Bestehende Systeme fokussierten meist nur kleine Modellbrennstoffzellen im Labormaststab mit vereinfachten lokalen Gasentnahmebedingungen. An Zellen technischer Grösse wurden zur lokalen Analyse vereinfachte Gasentnahmebedingungen durch Flussfelder mit Einzel- oder Doppelserpentinegeometrie [76,77] aber auch durch Flussfelder mit vergrößerten Kanaldimensionen [76] erreicht, wodurch die Zellcharakteristik stark beeinflusst wird und deutlich vom Verhalten realer Systeme abweichen kann. Diese Tatsache unterstreicht den Bedarf eines flexiblen massenspektrometerbasierten Systems zu lokaler Gasanalyse an Zellen technischer Grösse mit realen Flussfelddimensionen und Geometrien zur realitätsnahen Charakterisierung der lokalen Gasphase in PE-Brennstoffzellen.

Versuchsmessungen der Gasphase am Zellausgang mit einem Standardmassenspektrometersystem des Typs Omnistar GSD-301-0 der Firma Pfeiffer haben gezeigt, dass sich die gewünschte Flexibilität und Genauigkeit der Analyse kondensierbarer und nicht kondensierbarer Gasspezies nur durch die optimierte Anpassung der Hauptsystemkomponenten erreichen lässt. Besonders wichtig sind die Anpassungen und Optimierungen der vollständig beheizten Gasentnahme, des Massenspektrometers und des Vakuumsystems an die vergleichsweise rauhen Analysebedingungen der Brennstoffzelle. Deshalb wurde entschieden ein Gasanalyse-System aus Einzelkomponenten aufzubauen und optimal an die Brennstoffzellenbedingungen anzupassen. Im Folgenden wird das Konzept sowie die experimentelle Umsetzung dieses lokalen Gasanalyse-Systems erläutert.

5.2.3 Konzept der lokalen Gasphasenuntersuchung

Der Aufbau des gesamten Gasanalyse-Systems teilt sich in die drei Bereiche Konzept, Komponenten und Betrieb auf. Die sorgfältige konzeptuelle Ausarbeitung der Systemkonfiguration dieser Bereiche ist aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung von Komponenten- und Betriebsparametern entscheidend für die resultierende Systemflexibilität und Qualität. In Abbildung 5.7 sind die 3 Bereiche für die Ebene der Brennstoffzelle (A), Gasentnahme (B) und Massenspektrometer (C) dargestellt. Die Pfeilverbindungen dieser Abbildung bezeichnen die gegenseitigen Interaktionen zwischen Bereichselementen und Ebenen.

Die konzeptuelle Ebene des Brennstoffzellenbetriebs (Abb.5.7,A1) umschreibt in welchen Betriebsbedingungen die lokale Gasanalyse ermöglicht werden soll. Bezüglich den Betriebsbedingungen wird zwischen normalem Brennstoffzellenbetrieb und Komponentencharakterisierung unter-

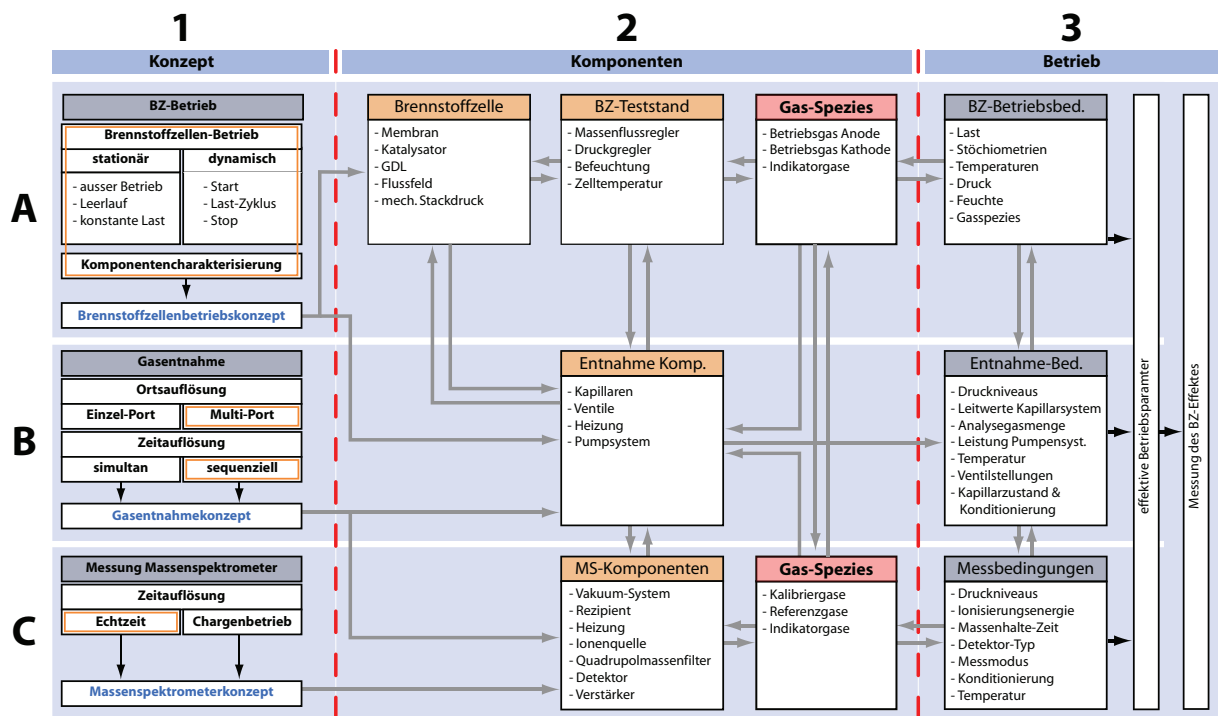


Abbildung 5.7: Strukturierung der Hauptkomponenten des Gasanalyseteststandes bezüglich Konzeptwahl, Komponentenauslegung und Anpassung an die jeweiligen Betriebsbedingungen.

schieden. Der eigentliche Brennstoffzellenbetrieb umfasst den stationären und dynamischen Lastbetrieb unter verschiedenen Betriebsbedingungen. Die Ebene der Komponentencharakterisierung deckt die in-situ und ex-situ Charakterisierungen von Komponenten welche nicht im Brennstoffzellenbetrieb stattfinden ab. Dies umfasst nicht lastbetriebsfähige Betriebssituationen zur Charakterisierung von Modellkomponenten mit reduzierter Funktion, fehlenden Teilkomponenten oder inerten Betriebsgasen (z.B. in-situ Membranpermeationsmessung ohne Gasdiffusionschichten). Das Konzept der Gasentnahme (Abb.5.7,B1) lässt sich mit den Attributen Orts- und Zeitauflösung beschreiben. Bezüglich der Ortsauflösung sind Einzelportmessungen und lokale Multiportmessungen denkbar. Die Zeitauflösung beschreibt ob das Analysegas mehrerer Entnahmestellen simultan oder sequenziell entnommen wird.

Die Zeitauflösung der lokalen Messenspektrometermessung beschreibt, ob in Echtzeit kontinuierlich gemessen wird oder die Gasanalysen im sequenziellen Chargenbetrieb durchgeführt werden (Abb.5.7,C1). Für eine hohe Flexibilität müssen sowohl der eigentliche Brennstoffzellenbetrieb wie auch die Komponentencharakterisierung unterstützt werden. Um den technischen Aufwand zu beschränken musste die Flexibilität auf der Gasentnahme- und Massenspektrometerebene limitiert werden. Dazu wurden folgende drei Konzeptvarianten erstellt:

Variante I: Simultane Echtzeitmultiportanalyse

Funktion: Die Analysegas mengen werden an allen lokalen Gasports gleichzeitig entnommen und simultan mittels Massenspektrometer analysiert.

Vorteil: Direkte, lokal aufgelöste Messung im stationären und dynamischen BZ-Betrieb ohne nachfolgende Kombination zeitlich versetzter Messequenzen.

Nachteil: Hoher technischer Aufwand, da mehrere Massenspektrometer nötig sind.

Variante II: Simultane Chargenmultiportanalyse

Funktion: Die Analysegas Mengen werden simultan an allen lokalen Gasports entnommen und mit geeigneter Ventilkombination in der Gasentnahmestrecke gespeichert. Anschließend werden die gespeicherten Analysegas Mengen mit einem Massenspektrometer sequenziell im Chargenbetrieb analysiert.

Vorteil: Simultane, lokale Analyse mit einem Massenspektrometer.

Nachteil: technisch aufwendige Gasentnahme mit vielen Ventilen, welche bezüglich Analysegas Mengen, Dichtheit und Konditionierung schwierig zu erfüllende Anforderungen aufweisen. Die Messung dynamischer Betriebsbedingungen mit vollständiger Ortsauflösung ist nur bedingt möglich.

Variante III: Sequenzielle Echtzeitmultiportanalyse

Funktion: Sequenziell wird jeweils das Gas einer lokalen Gasentnahmestelle analysiert. Die Kombination der einzelnen Gasportmesssequenzen ermöglicht die vollständige lokale Auflösung im stationären BZ-Betrieb.

Vorteil: geringe Komplexität der Gasentnahme, vollständige lokale Auflösung im stationären BZ-Betrieb, geringe Kosten.

Nachteil: Dynamische Prozesse nur lokal messbar.

Die vollständigste Charakterisierung der lokalen Gasphase in Brennstoffzellen würde eine simultane Echtzeitmultiportanalyse darstellen. Eine solche Lösung ist jedoch aus finanziellen wie auch technischen Gründen nicht anzustreben, da mehrere parallel betriebene Massenspektrometer benötigt würden. Die nachfolgende, einfachere Stufe bildet die simultane Multiport Gasanalyse mit Chargenbetrieb des Massenspektrometers. Diese Variante hat den Vorteil des gleichen Informationsgehalts im stationären Betriebszustand wie die Variante I. Aufgrund der Dichtheits- und Volumenanforderung der benötigten Ventile ist der technische Aufwand dieser Gasentnahmestrecke ebenfalls überdurchschnittlich hoch. Neben dem schlechteren Aufwand-Nutzenverhältnis der Varianten I und II hat auch die erste Offertphase gezeigt, dass mit den zur Verfügung stehenden finanziellen Mitteln maximal eine sequenzielle Multiportgasentnahme mit Echtzeitanalyse möglich ist.

Die Hauptaufgabe der Umsetzung der sequenziellen Echtzeitmultiportanalyse besteht in der Optimierung und Anpassung der brennstoffzellenseitigen Gasentnahmebedingungen an die analyseseitigen Entnahmeparameter. Die verschiedenen Brennstoffzellenbetriebsbedingungen haben wesentlichen Einfluss auf die Komponentenebene der Brennstoffzelle, des Brennstoffzellenteststandes aber auch auf die Ebene der Gasentnahme und die Massenspektrometeranalyse (vgl. Abb.5.7, A2, B2, C2). Stellvertretend für diese Interaktionen wird im Folgenden der Zusammenhang von brennstoffzellen- und analyseseitigen Entnahmebedingungen für den stationären Lastbetrieb erläutert.

Brennstoffzellenseitig definiert der stationäre Lastbetrieb die Gasspezies sowie die Reaktandengasmengen die Entnahmebedingungen. Durch die Wahl der Befeuchtungs- und Zelltemperatur ist

zusätzlich der absolute Massenstrom durch die Brennstoffzelle festgelegt. Der resultierende Volumenstrom, sowie das Verhältnis zwischen kondensierenden und nichtkondensierenden Gasspezies ergeben sich durch die Festlegung des Druckniveaus. Der Flussfeldtyp und die Kanaldimensionen ergeben die Geschwindigkeitsverteilung im Flussfeld und den resultierende Druck an den lokalen Gasentnahmestellen. Damit sind die brennstoffzellenseitigen lokalen Gasentnahmebedingungen (Gasspezies, Temperatur, Befeuchtung, Druck) definiert (Abb.5.7,A3). Die Dimensionen und die Temperatur der Gasentnahmestrecke sowie das Pumpvermögen des Vakuumsystem definieren die analyseseitigen Entnahmeparameter (Abb.5.7,B3) sowie die resultierende Kapillarspülzeit. Die Abstimmung der analyseseitigen auf die brennstoffzellenseitigen Entnahmebedingungen bestimmt schliesslich die effektive Analysegasmenge. Diese muss aufgrund der Beeinflussung des Brennstoffzellenbetriebs möglichst klein sein und trotzdem im optimalen Messbereich der Massenspektrometerkomponenten liegen. Die effektiv nutzbaren Betriebsparameterbereiche der Brennstoffzelle, des Brennstoffzellenteststandes, der Gasentnahmestrecke und des Massenspektrometers definieren die effektive Flexibilität im Messbetrieb. Erschwerend ist die Tatsache, dass auch im stationären Brennstoffzellenbetrieb Druckschwankungen auftreten, welche die Entnahmebedingungen sowie die Entnahmemenge temporär beeinflussen. Solche Schwankungen müssen zwingend innerhalb der jeweiligen erlaubten Betriebsparameterbereiche des Massenspektrometers liegen. Dieses Beispiel illustriert die vielseitigen Interaktionen der verschiedenen Bereiche und Ebenen, sowie die Notwendigkeit einer optimalen Anpassung der Einzelkomponenten, was mit einem Standardmassenspektrometersystem nicht ohne signifikante Einschränkungen der Flexibilität zu erreichen ist.

5.3 Experimentelle Realisierung

Die Realisierung des Gasanalyzesystems erfordert verschiedene Komponenten, um eine Einzelzelle unter realitätsnahen Bedingungen zu betreiben und die im Kapitel 5.1 konzeptuell beschriebenen Messmethoden umzusetzen. Die in Abbildung 5.9 gezeigte Anlage kann wie in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt in die drei Bereiche Brennstoffzellenteststand, lokale Gasanalyse und Gasversorgung unterteilt werden. Die folgenden Unterkapitel beschreiben in der Reihenfolge des Analysegaspfades die wichtigsten Komponenten inklusive deren Aufbau und Funktionen.

5.3.1 Brennstoffzellen-Prüfstand

Der Brennstoffzellenprüfstand (Abb.5.8) stellt den an die Gasanalyse angepassten Prüfstand dar. Die Kopplung der lokalen Gasanalyse mit der Brennstoffzelle stellt erhöhte Anforderungen an die Regel- und Messgenauigkeiten der Komponenten des Brennstoffzellenprüfstandes. Deshalb wurde ein bestehender Standardprüfstand konzeptuell optimiert, erweitert und neu aufgebaut. Der Brennstoffzellenteststand besteht aus der Reaktandengaskonditionierung (Abb.5.8, Pos.1-3), der Druckregelung (Abb.5.8, Pos.4,5,7), der Zelltemperaturregelung (Abb.5.8, Pos.9) und einer elektronischen Last (Abb.5.8, Pos.8). Die Reaktandengaskonditionierung beinhaltet die Reaktandengasregelung der trockenen Gase mittels thermischen Massenflussreglern (Brooks 5850S) inklusive allfälliger globaler Zumischung der Indikatorgase, sowie die Befeuchtung mittels temperaturgeregelten, gasdurchströmten Wasserreservoirs (Abb.5.8, Pos.2). Die befeuchteten Gase

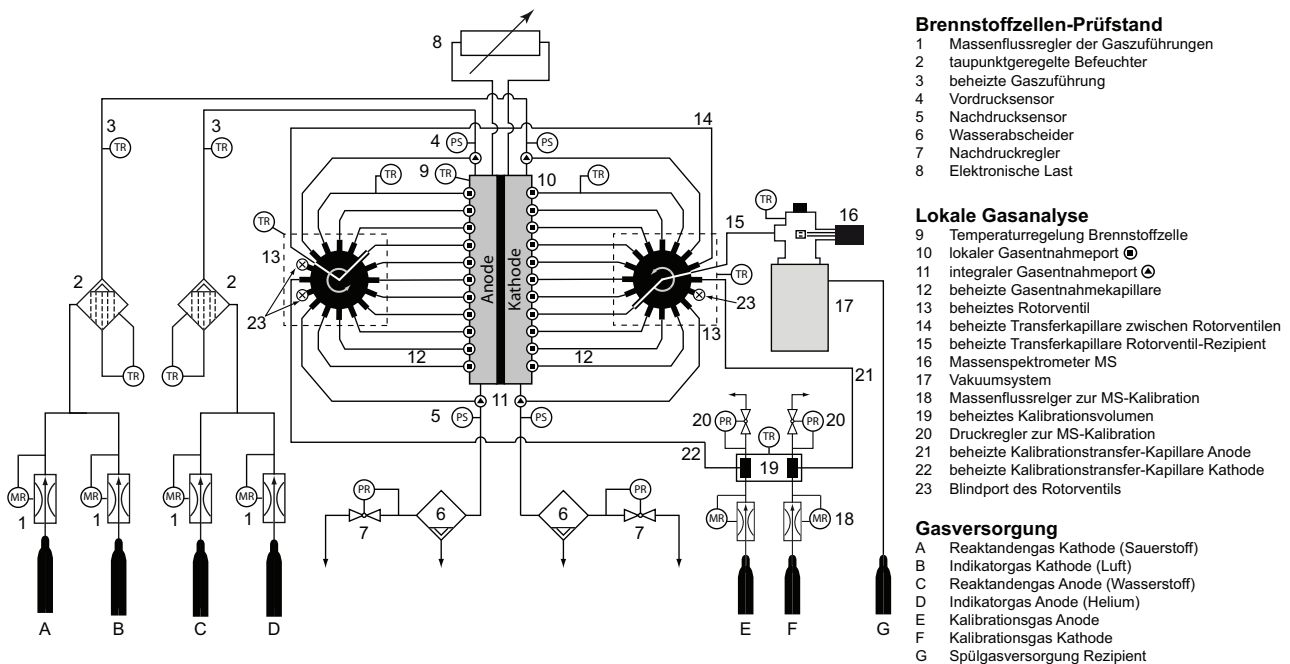


Abbildung 5.8: Überblick der Gesamtanlage zur lokalen Gasanalyse in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen.

werden über beheizte Transferleitungen (Horst 822018) zum Gaseinlass der Brennstoffzelle geleitet. Das Gasdruckniveau wird am Zellausgang nach den Wasserabscheidern (Abb.5.8, Pos.6) mit analog gesteuerten Vordruckreglern (Abb.5.8, Pos.7; Brooks, 5866) kontrolliert. Um den effektiven Druckverlust in der Zelle zu messen sind am Brennstoffzellenein- und ausgang auf der Anoden- und Kathodenseite zusätzliche Drucksensoren installiert (Abb.5.8, Pos.4,5; Bürkert, 522 954). Diese erlauben die Einstellung des Anoden- und Kathodentotaldruckniveaus für Permeationsmessungen unter diffusiven oder konvektiven Permeationsbedingungen (vgl. Kap.4.3). Die Temperatur der Brennstoffzelle wird durch einen externen, mit Wasser betriebenen Thermostaten (Thermo, Haake B5) geregelt. Die elektronisch gesteuerte Last (Abb.5.8, Pos.8; Höcherl & Hackl, ZS3606) ist mit einer DC-Spannungsversorgung ausgerüstet um die Einzelzelle auch bei niedrigen Spannungsniveaus mit hohen Stromdichten betreiben zu können. Die Steuerung und Datenaquisition des Teststandes wurde mit LabView V8.2 (National Instruments) umgesetzt.

5.3.2 Brennstoffzelle

Die verwendete Brennstoffzelle zur lokalen Gasanalyse ist eine lineare Zelle technischer Größe mit einer aktiven Fläche von 200cm^2 und realitätsnahen Kanalquerschnittsdimensionen. Die Zelle besteht aus eloxierten Aluminiumendplatten welche die mechanische Zellverspannung sowie die Zellbeheizung ermöglichen (Abb. 5.10). Die Integration der Heizkanäle in die Endplatte und die Temperaturregelung mit dem externen Thermostaten ermöglicht eine schnelle Temperaturregelung bei uniformer Temperaturverteilung entlang der Zelle. Die Endplatten beinhalten zudem die Bohrungen und Montagehilfen für die lokalen Gasentnahmeports. Die vergoldeten Kupferstromsammler der lokalen Stromdichtemessung sind auf den Endplatten abgestützt und durch nichtleitende Polyamidschrauben fix verbunden. Um eine mögliche elektrische Kontaktierung auszuschliessen befindet sich zwischen der Endplatte und den Stromsammlern zusätzlich zur vor-

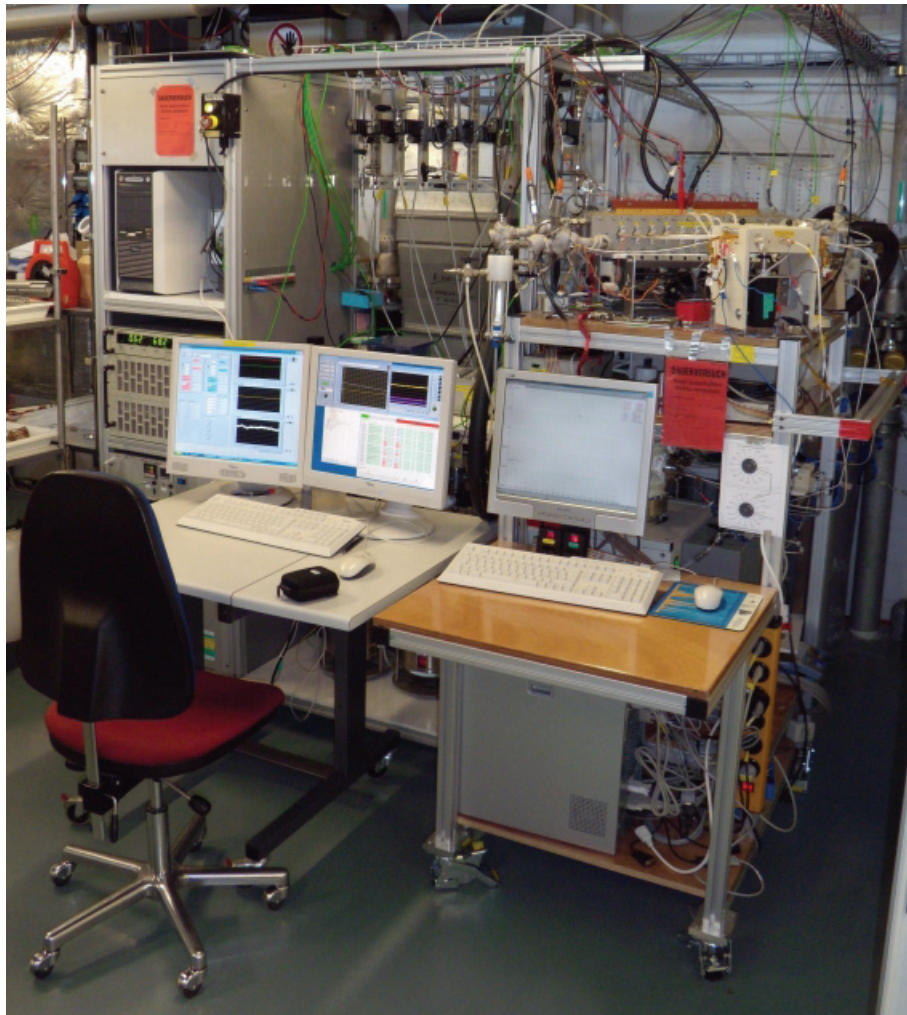


Abbildung 5.9: Überblick der Gesamtanlage zur lokalen Gasanalyse.

handenen Eloxalschicht der Endplatten eine $12\mu\text{m}$ dicke Mylarfolie (DuPont) . Die 2mm dicken Flussfeldplatten, welche aus Sigracet BMA5 (SGL Carbon) geätzt sind, werden ebenfalls direkt mittels Polyamidsenkschrauben auf den vergoldeten Kupferstromsammlern befestigt. Diese Konstruktion mit verschraubten Stromsammlern und Flussfeldplatten erlaubt einen einfachen und schnellen Ausbau der Membran-Elektroden-Einheit. Für das Flussfeld wurde die in Abbildung 5.12 dargestellte Geometrie mit 28 linearen Kanälen der Dimension $0.5\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ gewählt. Die Flussfeldplatten beinhalten lokale Gasentnahmestellen in zwei benachbarten Kanälen an jeweils 11 Positionen entlang des Flussfeldes. Eine Vitonflachdichtung (Maagtechnic, 196789) stellt die Gasdichtheit sicher.

Die anoden- und kathodenseitigen Elektroden bestehen aus gewobenen Kohlenstoffgasdiffusionsmedien des Typs ETEK Elat (A6STDSI V 2.1) mit mikroporöser Schicht und einer Platinkatalysatorbeladung von $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$. Als Membranmaterialien wurden Nafion N112 und N211 (DuPont) eingesetzt, welche durch eine $12\mu\text{m}$ Mylarfolie (DuPont) ausserhalb der aktiven Fläche verstärkt sind. Alle Nafion N112 Membranen wurden zur Reinigung während 12 Stunden bei Raumtemperatur in 2 molarer Salpetersäure eingelegt und anschliessend mehrmals mit ultrareinem Wasser (ELGA, Purelab ultra) gespült bis der pH-Wert mit dem des deionisierten Wassers

übereinstimmte. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass auch die länger gelagerten N112 Membranen unter gleichbleibenden Bedingungen in feuchtem Zustand eingebaut wurden. Die Nafion N211 wurden ohne Reinigungsschritte trocken eingebaut, da diese Membran im Lieferzustand mit zwei Schutzmembranen abgedeckt ist und deshalb uniforme Einbaubedingungen ohne zusätzliche Reinigung ermöglichte. Auf einen Heisspressvorgang zur Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit zwischen Membran und Katalysatorschicht wurde zur besseren Trennung von Membran und Elektroden für post mortem Untersuchungen der Membranen verzichtet. Die Kompression der Gasdiffusionsschichten ($d_{\text{initial}}=0.35\text{mm}$) wurde durch Abstandhalter aus Teflon (DuPont, $d=0.25\text{mm}$) auf 71% der Initialdicke eingestellt. Neue Membran-Elektroden-Einheiten wurden vor den Messungen während 12 Stunden unter Standardbetriebsbedingungen ($T_{\text{cell}}=60^\circ\text{C}$; relative Feuchte $rH_{a,k}=64\%$, $p_{a,k}=1.5\text{bar}$; $\lambda_{H_2}=1.5$, $\lambda_{Luft}=2$; $i=0.35\text{ A/cm}^2$) konditioniert.

Zur lokalen Stromdichtemessung wurde das Konzept der Halbsegmentierung [80] angewendet. Dieses Konzept verfolgt die Segmentierung der Stromsammler auf einer Seite der Membran ohne vollständige Segmentierung der Flussfeldplatte (Abb.5.10, Anodenseite). Zusätzlich wurden auf der Rückseite des Flussfeldes der segmentierten Seite an den Stromsegmentenden lokale Nuten der Dimension $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ im Bereich der aktiven Fläche eingefügt um die Querbeeinflussung benachbarter Segmente zu verringern. Nach Berechnungen und dem erfolgreichen Einsatz dieser Halbsegmentierung in einer linearen Brennstoffzelle durch Freunberger [81] beträgt der relative Fehler der Stromdichtemessung bei einer Segmentbreite von 40mm zirka 1% und ist demzufolge vernachlässigbar. Die Messung der lokalen Stromdichte erfolgt durch die segmentweise Strommessung mit Hallsensoren (LEM Schweiz [82], LAH 25-NP) und nachfolgender sequenzieller Datenaquisition (National Instruments, NI6033E). Die Stromsammler wurden aus sauerstofffreiem, hochleitendem Kupfer (OFHC, oxygen free high conductivity) gefertigt und vergoldet (Haftschicht: $10\mu\text{m}$ Nickel; $3\mu\text{m}$ Gold) .

5.3.3 Gasentnahme

Der Hauptvorteil des aus Einzelkomponenten aufgebauten Analysesystems ist die Flexibilität, welche vor allem beim Gasentnahmekonzept zum Tragen kommt. Grundsätzlich muss ein Gasentnahmesystem die Möglichkeit bieten, eine einzelne Entnahmestelle zu selektieren und das Analysegas von der Brennstoffzelle kontinuierlich unter definierten, konstanten Bedingungen zum Massenspektrometer zu zuleiten. Durch die verschiedenen Strömungleitwerte der Gasentnahmestrecke erfolgt die nötige Druckreduktion vom BZ-Betriebsdruck (1 bis 2.5 bar) auf den Analyse- druck des Massenspektrometers (vgl. Abb.5.8). Die Hauptdruckreduktion kann an verschiedenen Positionen innerhalb des Gasentnahmesystems erfolgen und beeinflusst die Entnahmedynamik und die Gasentnahmemenge im Messbetrieb. Der Gasanalyseteststand ist deshalb für ein Doppelinlasssystem vorbereitet, um sowohl Messungen mit hoher Dynamik (differenziell gepumpter Einlass) als auch Messungen mit minimaler Analysegasmenge (Direkteinlass) zu ermöglichen (Abb.5.13). In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Komponenten der Gasentnahmestrecke beschrieben. Alle Hauptkomponenten beider Einlasssysteme sind bis auf die für den differenziellen Einlass abgestimmten Rotorventile vorhanden. Obwohl in dieser Arbeit nur der Direkteinlass benutzt wurde, werden im folgenden auch die Komponenten des differenziell gepumpten Einlasses erwähnt.

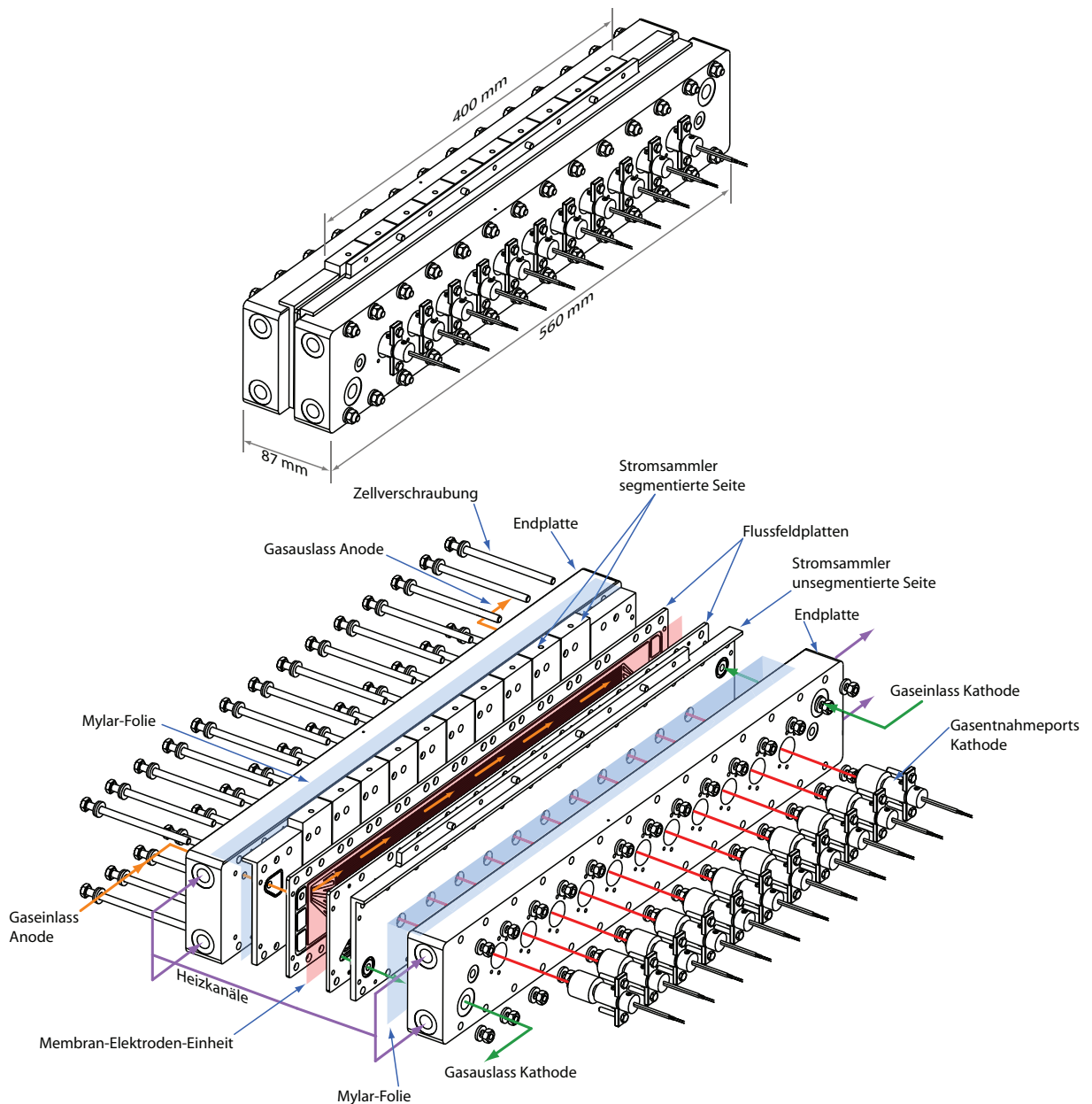


Abbildung 5.10: Lineare Brennstoffzelle mit lokalen Gasentnahmeports im Gegenstrombetrieb der Reaktandengase (nur kathodenseitige Gasports sichtbar). Oben: lineare Brennstoffzelle montiert. Unten: Komponentenübersicht der linearen Brennstoffzelle.

Direkteinlass

Die Gasentnahmestrecke des Direkteinlasses teilt sich in zwei Kapillarstücke auf. Die erste Kapillarstrecke stellt durch die Wahl eines kleinen Kapillarinne Durchmesser die Hauptdruckreduktion zwischen der Brennstoffzelle und dem Rezipienten sicher (Abb.5.8, Pos.12). Die zweite Kapillare zwischen Rotorventil und Rezipient besitzt einen deutlich grösseren Durchmesser um den Strömungswiderstand der Kapillare im molekularen Strömungsbereich zu verringern und die Kapillarspülzeit kurz zu halten (Abb.5.8, Pos.15). Im grössten Teil der gesamten Entnahmestrecke herrschen molekulare Strömungsbedingungen ($Kn > 0.5$) was geringe Entnahmegasmengen im Mikroliterbereich pro Minute ermöglicht, jedoch den Strömungswiderstand und die benötig-

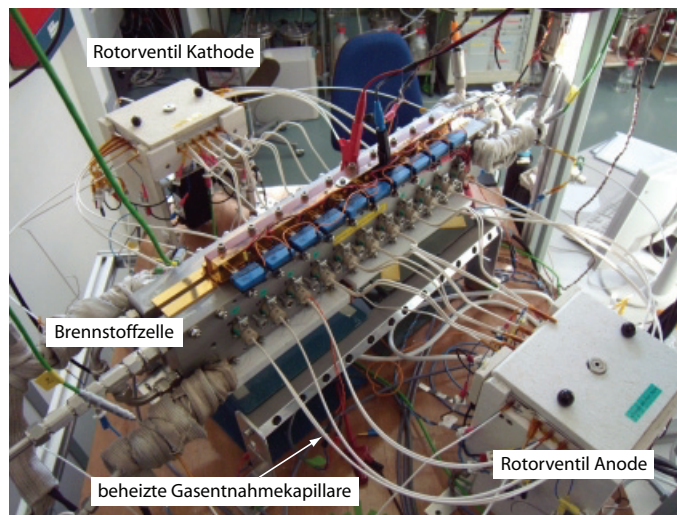


Abbildung 5.11: Brennstoffzelle mit lokaler Gasentnahmestrecke der Anoden- und Kathodenseite.

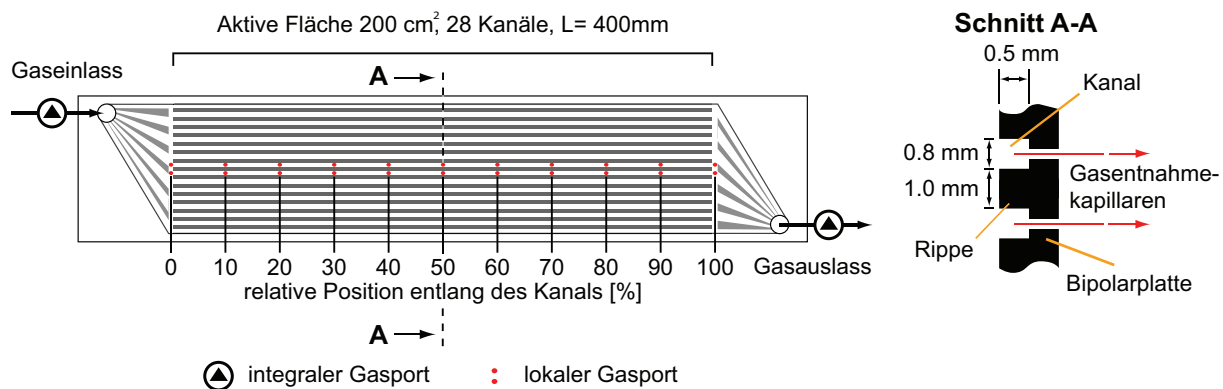


Abbildung 5.12: Schematischer Querschnitt der Gasentnahme (rechts) inklusive Gasentnahmepositionen entlang des Flussfeldkanals (links).

te Kapillarspülzeit erhöht. Aufgrund der molekularen Strömungsbedingungen in den Kapillaren kann eine gewisse Entmischung der verschiedenen Gasspezies stattfinden. Aus diesen Gründen ist der Direkteinlass besonders für die lokale Gasanalyse mit minimaler Gasentnahmemenge bei Untersuchungen mit geringer Gasphasendynamik geeignet.

Die Kapillardimensionen der gesamten Gasentnahmestrecke sind so gewählt, dass im Gasanalysebetrieb unter Brennstoffzellenbetriebsdrücken von 1 bis 2.5 bar sowohl brennstoffzellenseitige Druckschwankungen wie auch durch den Schaltvorgang zwischen verschiedenen Kapillaren induzierte Druckschwankungen im Rezipienten innerhalb des Betriebsdruckbereichs der Massenspektrometerkomponenten ($1\text{E-}6\text{mbar}$ - $1\text{E-}5\text{mbar}$) liegen. Die geeigneten Kapillardimensionen wurden experimentell mit der beheizten Gasentnahmestrecke (120°C) und Kombinationen unterschiedlicher Kapillardimensionen ermittelt. Die besten Ergebnisse bezüglich Kapillarspülzeit und Rezipientendruckniveau wurden mit den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Kapillaren erzielt. Die anodenseitige Gasentnahmestrecke wird über das Rotorventil der Kathodenseite zum Massenspektrometer geführt und benötigt deshalb eine zweite Transferkapillare. Die effektiven Entnahmemengen und Kapillarspülzeiten werden im Kapitel 5.4.2 erläutert und in Relation zu den Betriebsgasmengen gesetzt.

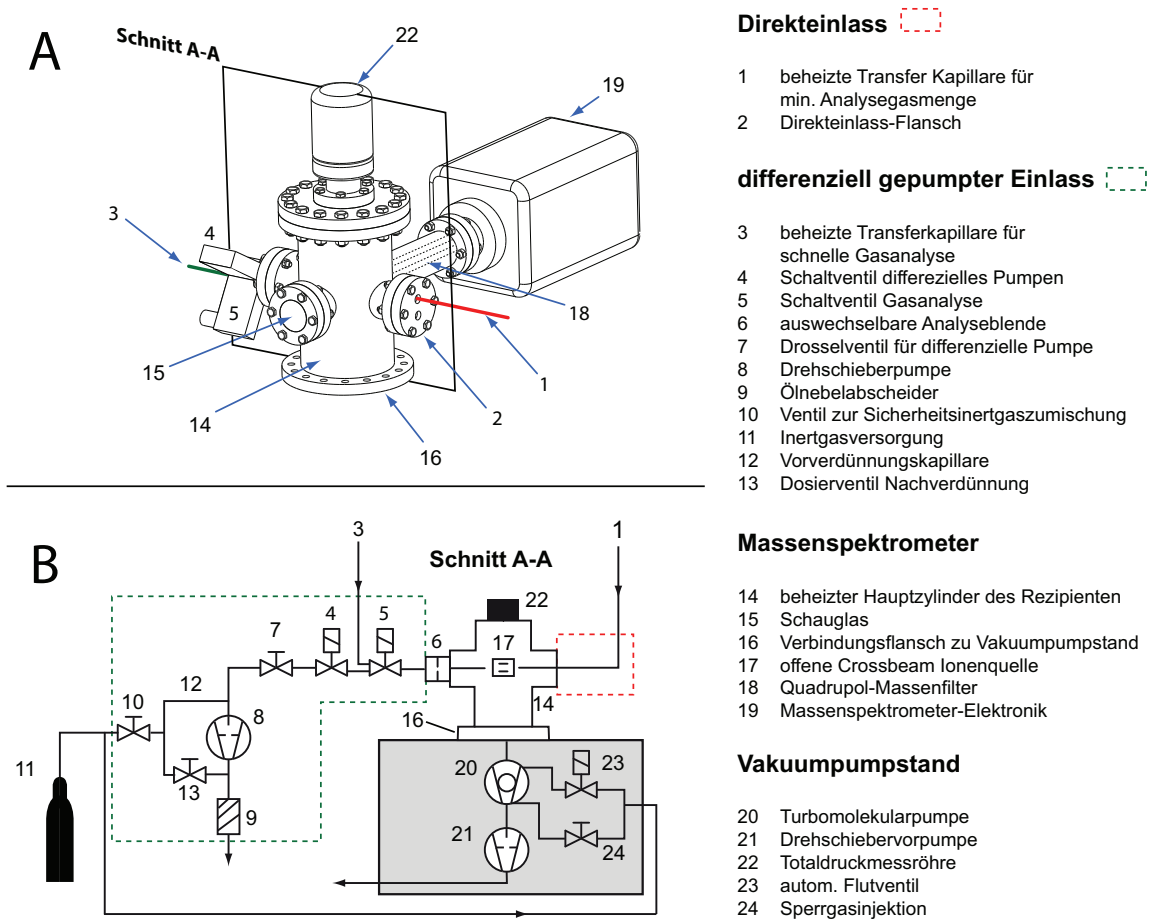


Abbildung 5.13: Übersicht differenzieller und direkter Gaseinlass mit Rezipient und Vakuumpumpstand.

Kapillardimensionen	Position in Abbildung 5.8	Durchmesser [μm]	Länge [m]	Kapillartyp
Entnahmekapillare	12	50	1.25	SGE, 0624635
Transferkapillare 1	14	150	0.80	SGE, 062472
Transferkapillare 2	15	150	1.60	SGE, 062472

Tabelle 5.1: Kapillardimensionen der Gasentnahmestrecke. Anodengasentnahmestrecke bestehend aus: Entnahmekapillare, Transferkapillare 1 und 2; Kathodengasentnahmestrecke bestehend aus: Entnahmekapillare und Transferkapillare 2.

Differenziell gepumpter Einlass

Dieses Entnahmekonzept ist für dynamische Messungen bei erhöhter Entnahmegasmenge vorgesehen. Die Hauptdruckreduktion erfolgt erst kurz vor dem Rezipienten. In den Gasentnahmekapillaren zwischen Brennstoffzelle und Massenspektrometer herrschen laminare Strömungsbedingungen, was die Kapillarspülzeit im Vergleich zum Direkteinlass bei vergleichsweise hoher Entnahmegasmenge verringert. Die Hauptdruckreduktion erfolgt in einer Blende welche sich am Eingang des Rezipienten befindet (Abb.5.13, Pos.6; Pfeiffer, GES052). Vor der Blende befindet sich ein Ventil (Abb.5.13, Pos.5; Pfeiffer, GES052) um den Durchgang zur Druckreduktionsblende ein- respektive auszuschalten. Die externe Öldrehschieberpumpe (Abb.5.13, Pos.8; Pfeiffer, Duo

5M) saugt kontinuierlich zirka 3-4 sccm/min Gas aus der Brennstoffzelle und kann mit dem elektronischen Ventil (Abb.5.13, Pos.4; Pfeiffer, GES052) eingeschaltet werden. Um die Saugleistung der externen Drehschieberpumpe den Brennstoffzellenbetriebsbedingungen anzupassen ist ein manuelles Drosselventil (Abb.5.13, Pos.7; Pfeiffer, EVN116) vor der Drehschieberpumpe platziert. Der differenzielle Einlass ist zusätzlich für Messungen mit explosiven Gasen mit einer Inertspülgasversorgung (Abb.5.13, Pos.10) ausgestattet. Dies umfasst die Stickstoffzumischung durch eine Kapillare (Abb.5.13, Pos.12) vor der Drehschieberpumpe und die Spülung des ausgangsseitigen Drehschieberpumpengehäuses vor dem Ölnebelabscheider (Abb.5.13, Pos.9; Pfeiffer, ONF16), um zündfähige Gaskonzentrationen zu vermeiden. Obwohl noch keine Erfahrung mit dem differenziell gepumpten Einlass gesammelt werden konnte, hat dieses Einlasssystem erhebliches Potential für dynamische Messungen.

Gasentnahmeport

Der Gasentnahmeport ist eine der Kernkomponenten der Gasentnahmestrecke, da die konstruktive Ausführung und die Qualität dieses Bauteils entscheidend die erreichbare Messqualität und Flexibilität beeinflusst. Die Funktionen des Gasports beinhalten grundsätzlich die Führung und Positionierung der Kapillaren, welche zur Gasextraktion oder Indikatorgaszumischung (vgl. Kap.5.1.2-5.1.3) benutzt werden können. Der Gasentnahmeport ermöglicht die demontierbare, gasdichte, elektrisch isolierende Verbindung zwischen Entnahmekapillare und Brennstoffzellenflussfeld mit geringem mechanischem Anpressdruck. Um die Messung kondensierender Gasspezies zu ermöglichen ist zusätzlich die vollständige, konstante Beheizung der Entnahmegaskapillare notwendig. Diese Beheizung ist möglichst nahe zur Entnahmeposition der Brennstoffzelle mit vernachlässigbarem Wärmeübertrag zur Flussfeldplatte und unter minimalem Platzbedarf kostengünstig im Gasport zu integrieren.

Die Abbildung 5.14 zeigt das Schnittbild des Doppelkapillargasports. Die zwei Kapillaren des Doppelkapillargasports ermöglichen den Zugang zur Gasphase zweier benachbarter Flussfeldkanäle (vgl. Abb.5.12, Schnitt A-A). Grundsätzlich können die zwei Kapillarezugänge zur Gasphase durch den differenziell gepumpten Einlass und den Direkteinlass belegt werden. Dies ermöglicht den flexiblen Wechsel zwischen den zwei Gasentnahmesystemen, welche in den zwei benachbarten Kanälen Analysegas entnehmen, oder durch 180° Rotation um die Gasportmittelachse auch im gleichen Kanal nutzbar sind. Neben der Gasentnahme können auch lokale Indikatorgaszu-

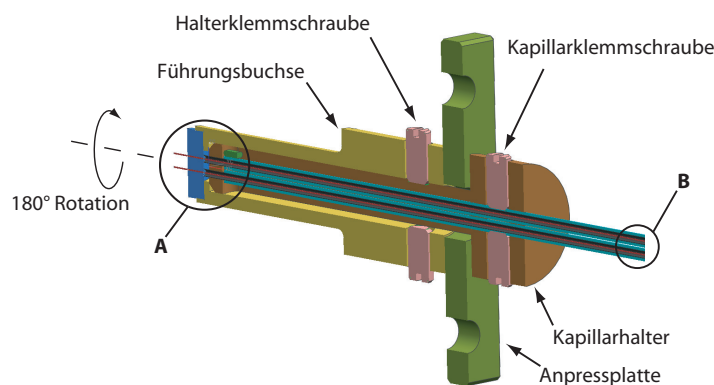


Abbildung 5.14: Schnittbild des beheizten Doppelkapillar-Gasentnahmeports.

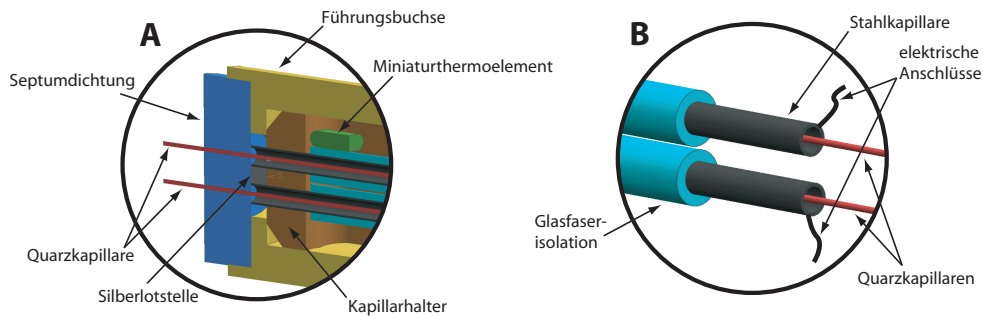


Abbildung 5.15: Detailansicht Gasportspitze A und Kapillarsituation B. Detailpositionen vgl. Abb.5.14.

mischungen anstelle der Gasentnahmekapillaren integriert werden. Auch hier ist durch die 180° Rotation flexible lokale Indikatorgaszumischung im Probekanal oder im Nachbarkanal möglich (vgl. Kap.5.5.5).

Der Gasport besteht aus den Hauptbauteilen Führungsbuchse, Kapillarhalter, Anpressplatte, Dichtung und Kapillaren. Die aus PEEK (Amsler & Frey) gefertigte Führungsbuchse übernimmt die radiale Positionierung des Gasports in der Endplatte der Brennstoffzelle, die Aufnahme der Septumdichtung (Abb.5.15A, SGE, Chromseal 9001-LL) zur Flussfeldplatte sowie die exakte Positionierung und Fixierung (Halterklemmschraube) des ebenfalls aus PEEK gefertigten Kapillarhalters. Über die zwischen Führungsbuchse und Kapillarhalter befestigte Anpressplatte wird der gesamte Gasport vertikal ausgerichtet und die Anpresskraft der Septumdichtung in die Führungsbuchse eingeleitet. Die Anpressplatte wird durch zwei Verschraubungen direkt an der Endplatte der Brennstoffzelle fixiert und ausgerichtet. Der Kapillarhalter stellt die Aufnahme und genaue Positionierung der zwei beheizten Gasentnahmekapillaren einer Entnahmeposition bereit. Die beheizten Gasentnahmekapillaren bestehen aus einer glasfaserisolierten (Federal-Mogul, Thermflex), direkt mit Strom beaufschlagten Stahlheizkapillare (Nickel-Contor, 1.4301) mit Innendurchmesser 0.5mm (Abb.5.15B). Eine Silberlotstelle an der Spitze des Gasentnahmeports stellt die elektrische Kontaktierung beider Kapillaren an der Gasportspitze sicher und schliesst den Strompfad (Abb.5.15A). Durch die Stahlkapillare werden die analysegasleitenden Kapillaren geführt, welche durch die Septumdichtung an der Gasportspitze in axialer Richtung fixiert werden (Abb.5.15, A). Die Temperaturkontrolle der Gasportbeheizung erfolgt über ein Miniaturtemperatursensor (Jumo, PT100 90.6121) an der Kapillarhalterspitze (Abb.5.15).

Für die analysegasleitenden Kapillaren wurden Quarzkapillaren verschiedener Durchmesser und Längen eingesetzt. Im Vergleich zu Stahlkapillaren sind Quarzkapillaren mit Innendurchmessern von 5 bis 530 μm erhältlich, elektrisch isolierend, deutlich flexibler bei geringem minimalem Biegeradius und einfach manuell abzulängen. PEEK-Kapillaren wären grundsätzlich eine Alternative, da sie ebenfalls nicht elektrisch leitend sind. Diese haben aber den entscheidenden Nachteil der deutlich grösseren Aussendurchmesser und der damit verbundenen geringeren Flexibilität und schwierigeren Integration im Gasport. Die kleinen Aussendurchmesser der Quarzkapillaren (0.15mm bis 0.68mm) haben den Vorteil der einfacheren Integration im Gasentnahmeport, führen aber zu geringerer mechanischen Stabilität. Die fragilen Quarzkapillaren erfordern deshalb bei der Montage sämtlicher Kapillardichtungs- und Verbindungsstellen viel Fingerspitzengefühl und Übung.

Selektion des Gasentnahmeports

Die Selektion eines Gasentnahmeports ermöglicht die im Kapitel 5.2.3 beschriebene sequenzielle Multiportgasanalyse. Die insgesamt 28 Gasentnahmestellen setzen sich aus den jeweils anoden- und kathodenseitigen 11 lokalen, 2 integralen und einem Kalibrationsport zusammen (Abb.5.8). Ventile mit 28 Schaltpositionen sind standardmässig nicht erhältlich, weshalb eine geeignete Kombination mehrerer Ventilen eingesetzt wurde. Zudem sind die weiteren Anforderungen bezüglich Temperaturbeständigkeit, Totvolumen, Leckrate, elektrischem Antrieb und Schaltzyklenzahl bei Ventilen mit mehreren Schaltpositionen kritische Faktoren. Nach den Produktdatenblätter der Hersteller gibt es kein Multipositionsventil welches die gestellten Anforderungen vollständig erfüllt. Aus diesem Grunde wurde in Zusammenarbeit mit dem Ventilhersteller Vici eine Kombination speziell angepasster 16-Port-Multipositionsventile (Vici, EMT3CDS16UWE-PSI1) ausgewählt. Dieser digital ansteuerbare Ventityp ist in der Standardkonfiguration mit 1/16“ Kapillaranschlüssen versehen, im Bereich des Rotors bis 200°C ausheizbar und besitzt eine maximale Leckrate von $10^{-7} \frac{\text{mbar}\cdot\text{l}}{\text{s}}$. Auch wenn man die grundsätzlich eher hoch angegebenen Leckraten der Hersteller beachtet ist die im Datenblatt genannte maximale Leckrate für unsere Anwendung zu hoch. Zudem enthalten diese Rotorventile ein verhältnismässig hohes internes Totvolumen. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen der Spezialkonfiguration der Ventilanpressdruck zur Verringerung der Leckrate erhöht, das interne Totvolumen zwischen zwei Gasports auf $6\mu\text{l}$ gesenkt und das Ventil für den Einbau mit vertikaler Rotorachse ausgelegt. Im Betrieb zeigte sich, dass die mittels Ventilanpassung resultierende Leckrate des Ventils deutlich unter der im Datenblatt ausgewiesenen Leckrate liegt. Für die durchgehende Beheizung im Bereich des Rotorventils wurde der Rotor inklusive der Kapillaranschlüsselemente in einer Heizbox untergebracht (Abb.5.16). Diese besteht aus einem eloxierten Aluminiumgrundkörper welcher die Klemmleisten zur Heizkapillarbefestigung enthält. Der Aluminiumgrundkörper dient zusätzlich auch als Stauraum für die aufgewickelten Entnahmekapillaren. Die gesamte Heizbox ist rundum thermisch isoliert (Schneider, Saproplan 85K 5mm) und wird mit zwei Heizelementen (EHS, SA-21-203-1) in Kombination mit einem Thermoelement (Firag, Mantelthermoelement Typ K) und einem Heizregler (Elotech, R2500) konstant auf 130°C geregelt. Die modulare Konstruktion erlaubt die seitliche Kopplung der Grundkörper mehrerer Heizboxen mittels Kopplungsstiften (Abb.5.16, rechts), was für zukünftige Erweiterungsstufen mit dem differenziell gepumpten Einlass oder der lokalen Indikatorgaszumischung interessant ist. Zur besseren Zugänglichkeit der Kapillaranschlussstellen während der Montage ist das gesamte Rotorventil vertikal verschiebbar. Alle Kapillarverbindungen zum Rotorventil sind mit temperaturbeständigen Polyimidichtungen (Vici, FS-1.2) ausgeführt. Beide Rotorventile sind mit RS-232 Schnittstellen ausgerüstet und werden mit LabView V8.2 (National Instruments) angesteuert.

5.3.4 Kapillarheizung

Die vollständige und uniforme Beheizung der Gasentnahmekapillaren verhindert die Kondensation von Wasserdampf entlang der Gasentnahmestrecke und ermöglicht die massenspektrometrische Messung der Wasserdampfkonzentration. Zusätzlich hilft die Kapillarbeheizung im Messbetrieb den Rezipientendruck konstant zu halten. Ohne Kapillarbeheizung kondensiert der Wasserdampf aufgrund der Druckreduktion in der Kapillare wobei diese nach gewisser Zeit durch das

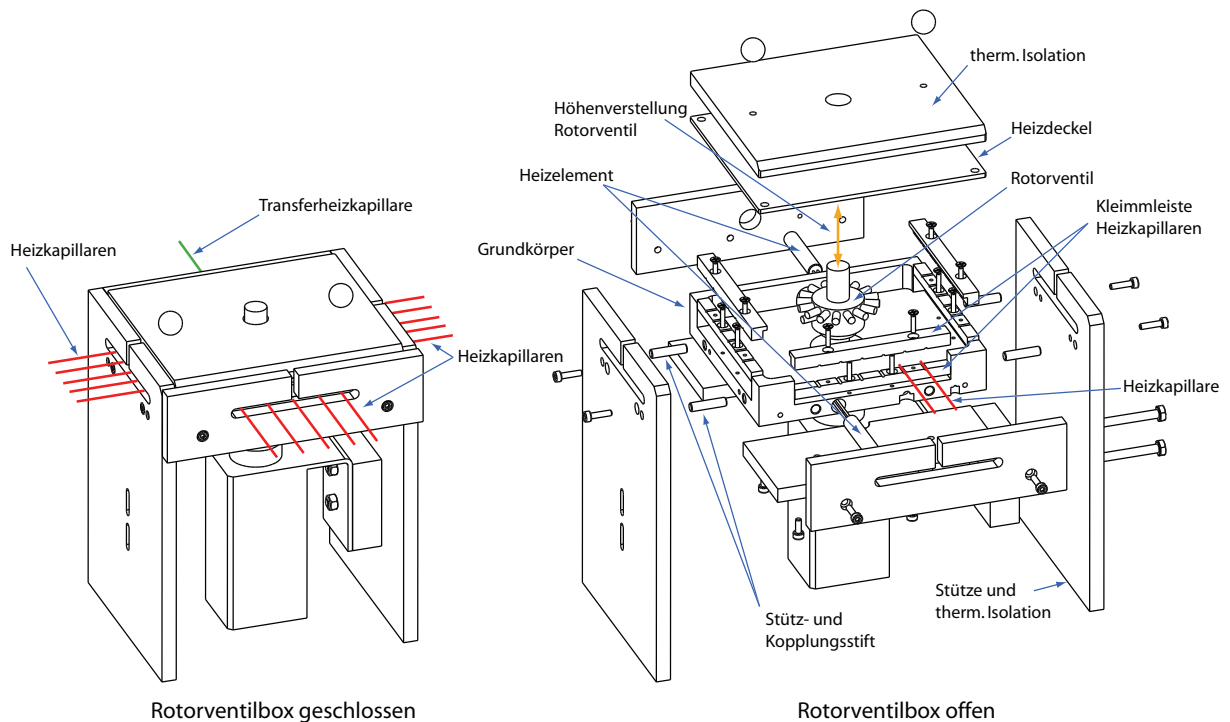
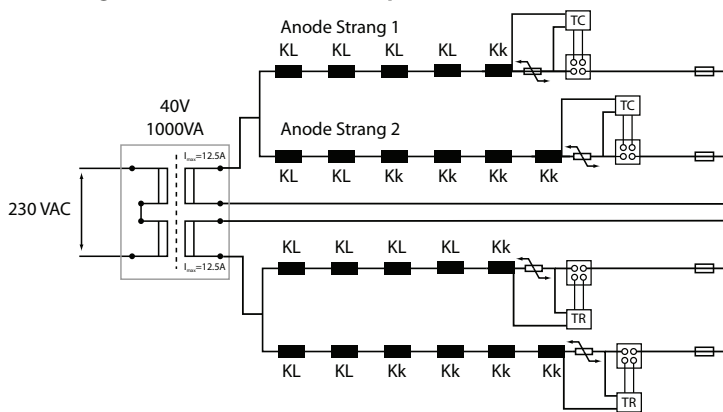


Abbildung 5.16: Übersicht beheizte Rotorventilbox.

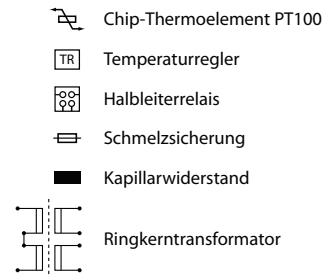
Kondensat verstopft, was zu fluktuierendem Rezipientendruck und undefinierten Massenspektrometeranalysebedingungen führt. Lokale Kondensation im BZ-Flussfeldkanal kann die Gasentnahmekapillaren ebenfalls temporär verstopfen und die Gasanalyse beeinträchtigen. Durch die effiziente Kapillarbeheizung wird das schnelle Abpumpen temporärer Kondensatverstopfungen ermöglicht.

Die durchgehende Beheizung der Analysegaskapillaren erfolgt wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben durch die direkte Beaufschlagung der Stahlkapillare, welche die Analysekapillare aus Quarz umhüllt. Die geringe Masse der Stahlkapillare ermöglicht eine sehr gezielte, lokale Beheizung der Kapillare mit geringem Wärmeeintrag in die benachbarten Bauteile. Durch die geringe Kapillarmasse kühlt die Kapillare jedoch schnell ab, was direkten Einfluss auf die Gasentnahmenge, den Rezipientendruck und die Massenspektrometermessqualität hat und deshalb eine exakte Temperaturregelung erfordert. Das in der Abbildung 5.17 dargestellte Kapillarheizschema ermöglicht die konstante und stabile Beheizung der insgesamt 30 Analysekapillaren. Die Heizkapillaren, welche einen spezifischen Widerstand von $1.66 \Omega/m$ aufweisen, teilen sich in 6 einzeln zuschaltbare Temperaturregelstrecken. Aus Sicherheitsgründen wird die Beheizung der Kapillaren durch Spannungsquellen unter 50V versorgt. Dazu wurden zwei Ringkerntransformatoren (Noratel, Ti-044243ME-ES, Ti-044257ME-ES) mit separat anschliessbaren Doppelwicklungen auf der Primär- und Sekundärseite zur Anpassung an die jeweiligen Kapillarheizstränge integriert. Die Regelung der Heizstränge übernimmt ein Mehrzonen Temperaturregler mit bistabilem Logikausgang (Elotech, R2500) welcher die nachfolgenden Halbleiterrelais (Cosmo, KSD210AC8) ansteuert. Diese Kombination ermöglicht trotz der geringen beheizten Kapillarmasse eine stabile und konstante Kapillarbeheizung.

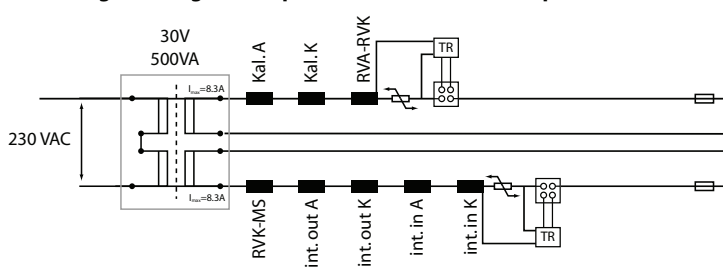
Beheizung der lokalen Gasentnahmekapillaren



Legende:



Beheizung der integralen Kapillaren und der Transferkapillaren



KL	Kapillare lang (1.0m)
Kk	Kapillare kurz (0.7m)
Kal. A	Kalibrationskapillaren Anode
Kal. K	Kalibrationskapillaren Kathode
RVA	Rotorventilbox Anode
RVK	Rotorventilbox Kathode
MS	Massenspektromeer
int. out A	integraler Gasport Anodenausgang
int. out K	integraler Gasport Kathodenausgang
int. in A	integraler Gasport Anodeneingang
int. in K	integraler Gasport Kathodeneingang

Abbildung 5.17: Übersicht der Kapillarbeheizung.

5.3.5 Rezipient

Der Rezipient ist neben dem eigentlichen Analysator und dem Vakuumsystem die Kernkomponenten der Massenspektrometers. Für die gewählte Kombination von Massenspektrometer und Ionenquelle sind keine Standardrezipienten verfügbar, deshalb wurde diese Komponente in Eigenregie konstruiert und gefertigt. Dies erlaubte die gezielte Anpassung und Optimierung des Rezipienten an die Analysekomponenten und Messbedingungen der sequenziellen Multiportanalyse. Der Rezipient ist eine Schlüsselkomponente im Gasanalysestystem, da diese das Leistungsvermögen des Vakuumsystems aber auch die Eigenschaften der massenspektrometrischen Gasanalyse wesentlich beeinflusst. Für die sequenzielle Multiportanalyse wird eine schnelle und bezüglich sämtlichen Gasanalysestpezies effiziente Konditionierung der Vakuumkammer benötigt, um Port zu Port Vermischungen und hohen Messuntergrund zu vermeiden. Der Rezipient unterstützt dies durch den gross dimensionierten, permanent auf 90°C beheizten und glasfasersolierten Hauptzylinder (Abb.5.13A, Pos.14), welcher an den Durchmesser der Turbomolekularpumpe angepasst wurde. Das verhältnismässig grosse Saugvermögen der Turbomolekularpumpe in Kombination mit der Hauptzylinderdimension optimiert zwar die Konditionierung der Vakuumkammer, verringert jedoch das Nachweisvermögen des Massenspektrometers. Um das Signal-Untergrundverhältnis zu verbessern wird das Analysegas lokal und definiert in den Ionisationsbereich der Ionenquelle eingebracht. Dazu wird die Transferkapillare des Direkteinlasses durch den Rezipientenflansch geführt und deren Spitze mit 3mm Abstand vor dem Formationsraum der Ionenquelle positioniert (S.65, Abb.5.18, Detail A). Dank den elektrisch isolierenden Eigenschaften der Quarzkapillaren ist diese Positionierung ohne Beeinflussung der Ionenquelle möglich.

Der Rezipient besteht aus rostfreiem Stahl (316L/ 1.4435), welcher anschliessend gegläht und aussen gebeizt wurde. Das eingesetzte wasserstoffarme Glühverfahren für den Rezipienten beinhaltete die einstündige Glühphase bei 950°C unter Vakuumbedingungen von 5E-5 bis 1E-4mbar und die anschliessende Abkühlphase in Stickstoffatmosphäre. Dies führt zu vermindertem Wasserstoffgehalt im Stahl und demzufolge verringertem Wasserstoffuntergrund während der Massenspektrometermessung. Sämtliche Rezipientenanschlüsse wurden mit Kompaktflanschen (CF-Typ) ausgeführt und mit Kupferdichtung (Vacom, CF OFHC-Dichtung) versehen. Vakuumfettgeschmierte, rostfreie Schrauben wurden für sämtliche durchgehenden Verschraubungen der Anschlussflansche verwendet. Zur besseren Lösbarkeit wurden für die Verbindung zur Turbomolekularpumpe, welche einen Flansch mit Sackgewinden aufweist, versilberte Schrauben (Bufab, A4 Bumax 109) verwendet.

In Abbildung 5.13A sind die Anschlussbauteile des Rezipienten ersichtlich. Auf dem unbeheizten Deckel des Rezipienten ist die kombinierte Pirani-Kaltkathoden Messröhre (Pfeiffer, PKR261) montiert, welche im Gegensatz zur Rezipiententemperatur von 90°C nur bis 55°C betrieben werden kann. Im Schnittbild der Abbildung 5.13B sind links der differenziell gepumpte Gaseinlass (Pfeiffer, GES052) und rechts der Direkteinlass ersichtlich. Nach hinten ist der Anschlussflansch für das Massenspektrometer positioniert. Dieser verlängerte Anschlussstutzen stellt die exakte Positionierung der Ionenquelle in der Mitte des Rezipientenhauptzylinders sicher. Auf der Vorderseite des Rezipienten befindet sich ein Borsilikatsichtglas (Baruvac, VPZ38) zur visuellen Kontrolle der Massenspektrometer- und Kapillarmontage, sowie zur optischen Betriebskontrolle der Ionenquelle.

5.3.6 Vakuumsystem

Das Vakuumsystem ermöglicht in einem Massenspektrometersystem den stabilen Betrieb der Ionenquelle und des Quadrupolmassenanalysators. Zusätzlich bestimmt das Vakuumsystem in Kombination mit dem Rezipienten das effektive Saugvermögen, was die Konditionierungszeit zwischen zwei Messungen der sequenziellen Multiportanalyse bestimmt. Die schnelle Konditionierung des Rezipienten wird durch den Turbopumpstand (Pfeiffer, Turbocube) ermöglicht, welcher aus einer luftgekühlten Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TSU261) und einer Drehschiebervorpumpe (Pfeiffer, Duo 5M) besteht (vgl. Abb.5.13B). Im Vergleich zum Standardmassenspektrometer (Pfeiffer, Omnistar GSD-301-0), mit welchem die Vormessungen durchgeführt wurden (vgl. Kap.5.2.2), besitzt die gewählte Turbopumpe mit 210 l/s mehr als das dreifache Stickstoffsaugvermögen. Zusätzlich ist ihre Saugcharakteristik bezüglich Helium deutlich besser als das bei den Vormessungen verwendete Standardsystem und ermöglicht deutlich schnellere Konditionierungszeiten bezüglich des Wasserdampfgehalts und leichten Gasspezies. Das Saugvermögen leichter Gasspezies kann zusätzlich durch die zuschaltbare Stickstoffsperrgasinjektion (Pfeiffer, PMZ01142; Abb.5.13B, Pos.24) der Turbopumpe erhöht werden. Zur trockenen Inertgasbelüftung des Rezipienten mit Stickstoff ist die Turbopumpe mit einem automatischen Flutventil (Abb.5.13B, Pos.23) ausgerüstet. Dadurch werden schnelle Konditionierungen nach Wartungsarbeiten der Gasentnahmestrecke ermöglicht. Messungen zur Konditionierungscharakteristik des Vakuumsystems sind im Kapitel 5.4.3 erläutert.

5.3.7 Massenspektrometer

Massenspektrometersysteme werden in der Chemie, Physik, Klimatologie, Archeologie und Biologie für vielseitige Aufgaben eingesetzt und mit anderen Analyseverfahren kombiniert. Ein Massenspektrometer besteht unabhängig vom Typ aus einer Ionenquelle, einem Massenfilter und einem Detektor [83,84,85]. Massenspektrometer werden meist nach dem Massenanalysator und der angewendeten Ionisationstechnik unterschieden. Die Hauptkenngrößen eines Massenspektrometersystems sind durch das Massenaufklärungsvermögen, den Massenbereich, den Arbeitsdruck, die Empfindlichkeit sowie den daraus resultierenden kleinsten nachweisbaren Partialdruck gegeben. Diese Kenngrößen werden detailliert im Kapitel Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen auf Seite 78 für das Gesamtsystem der lokalen Gasanalyse behandelt.

Angeführt vom Sektorfeld-Massenspektrometer stellen das Flugzeit-Massenspektrometer, das Quadrupol-Massenspektrometer und das Ionenfallen-Massenspektrometer die Massenanalysatortypen mit sinkendem Auflösungsvermögen dar. Aufgrund der vorhandenen Spezies stellt die lokale Gasanalyse in PE-Brennstoffzellen nur geringe Anforderungen bezüglich des Auflösungsvermögens (Einheitsauflösung) und des Massenbereichs (1-50amu). Zur Ionisation von Gasspezies werden Elektronenstossionisation, chemische Ionisation und Feldionisation eingesetzt, welche unterschiedliche spezifische Vorteile bezüglich der Ionisation und Fragmentierung der Gasspezies aufweisen [83,84,86]. Die Elektronenstossionisation ist die am meisten verbreitete Ionisationsart und wird generell in Restgasanalyseanwendungen eingesetzt. Wegen des vergleichsweise günstigen Aufbaus, der ausreichenden Empfindlichkeit sowie des Arbeitsdruckbereichs wurde für die lokale Gasanalyse ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) mit Elektronenstossionisation gewählt. Die Abbildung 5.18 zeigt schematisch den Aufbau des Quadrupol-Massenspektrometers. Die Hauptbestandteile im Vakuumbereich sind die Ionenquelle, das Quadrupol-Stabsystem und der Detektor. Zusätzlich befindet sich ausserhalb des Vakuumbereichs die Elektronik für den Betrieb der Massenspektrometerkomponenten sowie für die Datenaquisition. Je nach Messaufgabe werden die QMS-Komponenten speziell ausgeführt, um die Analysebedingungen zu verbessern. Die gewählte Kombination einer offenen, mit Wolfram Filamenten ausgestatteten Kreuzstrahlionenquelle (Pfeiffer, Crossbeam) mit dem Quadrupolanalysator (Pfeiffer, QMS 200M1) und kontinuierlichem Elektronenvervielfacher (Channeltron) besitzt besondere Vorteile für die Gasanalyse an PE-Brennstoffzellen, welche im Folgenden erläutert werden. Für weitere ausführlichere Informationen bezüglich der Funktionsweise der Massenspektrometerkomponenten sei auf die Fachliteratur [83,84,85,87] verwiesen.

Ionenquelle

Eine Glühkathode (Filament) emittiert Elektronen, welche beschleunigt werden und im Formationsraum der Ionenquelle mit den Analysegasmolekülen kollidieren. Durch diese Kollisionen entstehen hauptsächlich einfach positiv geladene Kationen (Gl.5.1). Mit geringerer Wahrscheinlichkeit werden auch doppelt geladenen Kationen erzeugt (Gl.5.2), welche im Spektrum beim halben Masse-Ladungsverhältnis des ursprünglichen Moleküls erscheinen (Bsp. Abb.5.22, $m/z = 22$ CO_2^{++}). Die Elektronenstossionisation zählt zu den harten Ionisationsverfahren aufgrund der mehrfach höheren Energie der Stosselektronen (70-100 eV) im Vergleich zur Bindungsenergie der Moleküle (<10 eV, [4]), was zu Fragmentierungsreaktionen (Bsp. Gl.5.3) führt. Solche Fragemen-

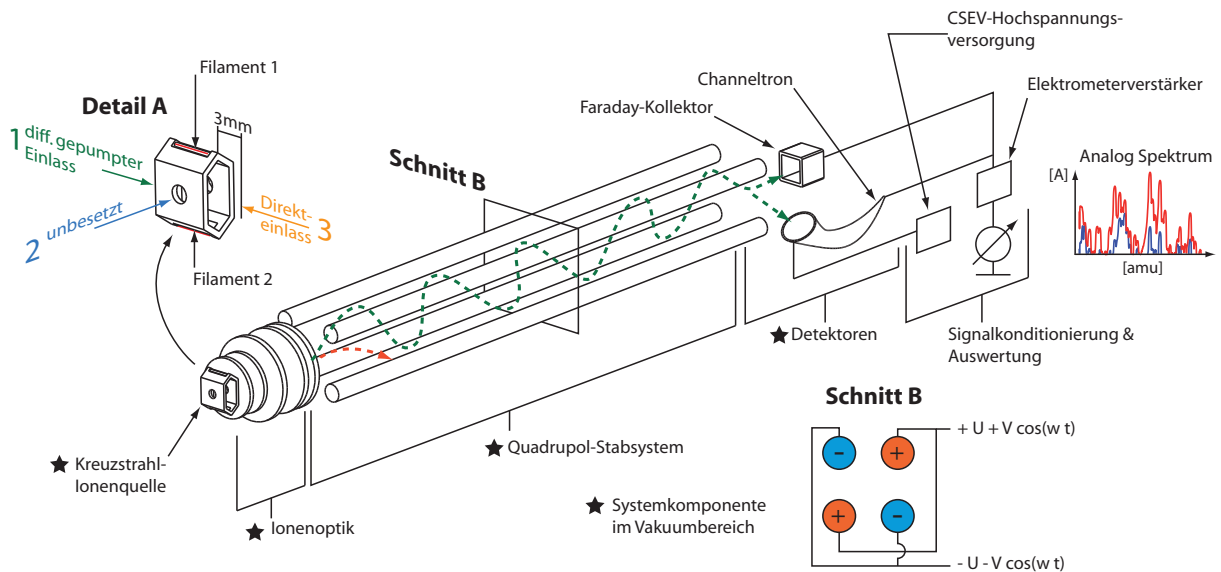
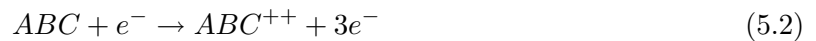


Abbildung 5.18: Funktionsprinzip des Quadrupolmassenspektrometers Pfeiffer Prisma 200M1 mit Crossbeam Ionenquelle.

tionen sind als Beispiel im Analogspektrum der Kathode im Kapitel 5.4.3 in Abbildung 5.22 bei den Massen 14 (N_2) oder 16 (O_2) ersichtliche.



Diese Bruchstückionen sind typisch für die Elektronenstossionisation und deshalb für viele Spezies tabelliert, was die Identifizierung der Gasspezies in Gemischen erlaubt. Erschwerend ist die Tatsache, dass durch die mehrfache Ionisation und die Fragmentation bei gewissen Masse-Ladungsverhältnissen Ionenströme verschiedenen Ursprungs dargestellt werden. Im Rahmen quantitativer Analysen ist deshalb je nach Gasspezies der zu analysierenden Gasmischung die Berücksichtigung der Fragmentation und eine geeignete Kalibrationsroutine notwendig. Aufgrund der vorhandenen Betriebs- und Indikatorgasspezies (H_2 , O_2 , N_2 , He) in Brennstoffzellen spielen Fragmentierungen eine untergeordnete Rolle, was die Detektion und Kalibration deutlich vereinfacht.

Der Betriebsdruckbereich der Elektronenstossionenquellen ist allgemein aufgrund der Filamentdegradation auf unter $1E-4$ mbar beschränkt. Häufig wird jedoch massenspektrometerintern mit zusätzlicher Sicherheit das Maximaldruckniveau bei $1E-5$ mbar gesetzt. Zudem ist zu beachten, dass der Zusammenhang zwischen Partialdruck und Ionenstrom unterhalb von $1E-6$ mbar streng linear ist und im Bereich zwischen $1E-6$ bis $1E-4$ mit geringen Abweichungen vom linearen Verhalten zu rechnen ist, was ebenfalls den maximalen Betriebsdruck limitiert [87]. Demzufolge wird tendenziell bei tiefen Partialdrücken gemessen, was jedoch durch die Leistung der ionenstromverstärkenden Komponenten des Massenspektrometers limitiert wird.

Die Elektronenstossionenquellen lassen sich in die Axiale und Kreuzstrahlbauweise einteilen, wel-

che jeweils in offener oder gasdichter Ausführung erhältlich sind. Die gewählte Kreuzstrahlionenquelle (Pfeiffer, Crossbeam [85]) wird durch die Filamente vollständig beheizt und besitzt dank ihrer offenen Bauweise wenig Kondensationsoberfläche, was Wasserdampfmessungen mit geringem Messuntergrund ermöglicht. Auf eine zusätzliche mit Flüssigstickstoff betriebene Kühlfalle zur Reduktion des Wasseruntergrundes wurde aufgrund der hohen Saugleistung des Vakuumsystems verzichtet. Die Kreuzstrahlanordnung hat den weiteren Vorteil gegenüber der axialen Ionenquelle, dass die Analysegas-einbringung aus bis zu drei Richtungen (Abb.5.18, Detail A) möglich ist. In Kombination mit dem Rezipienten ermöglicht dies optimale Einlassbedingungen für den direkten wie auch den differenziell gepumpten Einlass. Die dritte Einlassrichtung ist aufgrund des Sichtfensterzugangs nicht belegt. Als Filamente werden grundsätzlich Wolfram, Rhenium oder yttriertes Iridium eingesetzt. Yttriertes Iridium Filamente haben gegenüber Reinelementfilamenten den Vorteil der geringeren Betriebstemperatur und der geringeren Empfindlichkeit gegenüber Gasgemischen mit hohem Sauerstoffanteil, was die Degradation der Filamente verringert. Grundsätzlich ist die gewählte Ionenquelle mit yttrierten Iridium Filamenten lieferbar. Der Durchmesser dieser Filamente ist fertigungsbedingt jedoch grösser als derjenige der Wolframfilamente was einen erhöhten Filamentbetriebsstrom nötig macht, der herstellerseitig nur von der Elektronik des nächstgrösseren Quadrupolanalysators unterstützt wird. Trotz den nachteiligen Eigenschaften mussten deshalb Wolframfilamente eingesetzt werden. Die Ausstattung der Kreuzstromionenquelle mit zwei unabhängigen Filamenten ermöglicht längere Standzeiten der Ionenquelle trotz der vorher erwähnten ungünstigeren Filamentmaterialwahl. Die ionisierten Gasmoleküle werden durch die Ionenoptik (Abb.5.18) beschleunigt, gebündelt und in den Quadrupolanalysator eingeschossen.

Quadrupolanalysator

Der Quadrupolanalysator besteht aus 2 zylindrischen Stabpaaren (Abb.5.18). Das eine Stabpaar wird mit einer positiven, das andere Stabpaar mit einer negativen Gleichspannung und einer jeweils überlagerten Wechsellspannung beaufschlagt (vgl. Abb.5.18, Schnitt B). Dies erlaubt, das Stabsystem als Kombination eines Tief- und Hochpassfilters bezüglich dem Masse-Ladungsverhältnis der ionisierten Gasspezies zu nutzen. Die ins Stabsystem eingeschossenen Ionen bewegen sich auf oszillierenden Pendelbewegungen durch das Stabsystem. Den Detektor erreichen nur Ionen mit dem durch die Wahl der Gleich- und Wechsellspannung des Stabsystems selektierten Masse-Ladungsverhältnis. Alle anderen Ionen kollidieren frühzeitig mit dem Stabsystem und werden neutralisiert. Die sequenzielle Einstellung des Quadrupolstabssystems auf die gewünschten Masse-Ladungsverhältnisse ermöglicht die gezielte, gestaffelte Durchleitung der Ionen verschiedener Gasspezies und den Ionenstromnachweis mit dem nachfolgenden Detektor. Der gewählte Quadrupolanalysator Prisma 200M1 (Pfeiffer) besitzt die Dimensionen $\varnothing=6\text{mm}$ $L=100\text{mm}$ und ist für die Massenanalyse von 1 bis 100 amu ausgelegt. Allgemein steigt die Güte des Quadrupol-Stabsystems mit steigendem Stabdurchmesser, grösser werdender Stablänge und steigender Frequenz des Hochfrequenzfeldes. Dies führt zu besserem Auflösungsvermögen und besserer Stabilität des Massenspektrometers. Grössere Quadrupol-Stabsysteme erfordern jedoch grösseren Aufwand zur Erzeugung des Hochfrequenzfeldes, was sich im deutlich höheren Preis solcher Systeme widerspiegelt. Der Betriebsdruckbereich des Quadrupolmassenanalysators ergibt sich aus der Bedingung des ungehinderten Durchtritts der selektierten Ionen von der Ionenquelle

zum Detektor. Dies bedingt, dass die mittlere freie Weglänge der Gasspezies deutlich grösser ist als die Länge des Quadrupolstabsystems. Das Mindestvakuum bezüglich des Quadrupolanalytators wird allgemein mit $1\text{E-}4\text{mbar}$ angegeben. Bei diesem Druckniveau beträgt die mittlere freie Weglänge von Stickstoff bei 293°K 60cm und erfüllt somit die obengenannte Anforderung. Aufgrund des Ionenquellen- und Detektorbetriebsbereichs wurde der Maximaldruck bei $1\text{E-}5\text{mbar}$ festgelegt.

Der Wechsel zum nächst grösseren Stabsystem des gleichen Herstellers hätte zwar zu 10 bis 20 fach besseren Nachweisgrenzen bei erhöhter Messstabilität und der damit verbundenen erhöhten Messflexibilität geführt. Zudem wäre der Einsatz yttrierter Filamente und eines Standardrezipienten möglich gewesen. Trotz dieser Vorteile konnte diese Konfiguration aufgrund des mehr als doppelten Grundpreis des Massenspektrometers nicht umgesetzt werden.

Detektor

Am Ende des Quadrupolmassenanalysators treffen die durchgelassenen Ionen auf einen Detektor, der den resultierenden Ionenstrom registriert und je nach Detektortyp unterschiedlich verstärkt. Das gewählte Massenspektrometer (Pfeiffer, Prisma 200M1) besitzt zwei Detektoren (Abb.5.18), welche mittels einschaltbarer Ionenstrahlableitung wahlweise selektiert werden. Die Messung mit dem Faradaykollector besitzt eine deutlich geringere Verstärkung als die Messung mit dem kontinuierlichen Sekundärelektronenvervielfacher (Channeltron). Dafür zeigt der Faradaydetektor im Vergleich zum Channeltron eine höhere Temperaturbelastbarkeit und ist weitgehend unbeeinträchtigt von Degradationserscheinungen. Aufgrund von Degradationserscheinungen des Channeltrons muss die Hochspannungsversorgung dieses Detektors in regelmässigen Abständen angepasst werden, um gleichbleibende Verstärkung der Ionenströme sicherzustellen. Die Degradation des Channeltrons nimmt mit steigendem Ionenstrom zu. Deshalb ist der Ionenstrom durch den maximalen Rezipientendruck von $1\text{E-}5\text{mbar}$ begrenzt und mit der automatischen Filamentabschaltung abgesichert. Zusätzlich zur Spannungsanpassung des Channeltrons muss für quantitative Analysen eine neue gasspezifische Kalibration durchgeführt werden. Der Ionenstrom wird nach dem Detektor mit einem empfindlichen Elektrometerverstärker (Abb.5.18) in ein proportionales Spannungssignal gewandelt und zur Darstellung der Auswertelektronik übergeben.

Kalibration

Für die Kalibration zur Durchführung quantitativer Gasanalysen wurde eine vom Brennstoffzellenbetrieb entkoppelte Kalibrationsstrecke im Massenspektrometersystem integriert (Abb.5.8, Pos.18-22, E, F). Diese besteht aus getrennten anoden- und kathodenseitigen, beheizten Kalibrationsvolumen (Abb.5.8, Pos.19) welche mit Kalibriergas durchströmt werden und über beheizte Transferkapillaren (Abb.5.8, Pos.21,22) das Kalibriergas zu den jeweiligen Rotorventilen leiten. Um identische Rezipientendruckbedingungen während der Kalibration und der Messung zu erreichen wird mit einem Vordruckregler (Abb.5.8, Pos.20; Brooks, 5866) der Kalibrationsvolumendruck justiert, bis der resultierende Rezipientendruck demjenigen unter BZ-Messbedingungen entspricht. Die Druckkontrolle während der Kalibration erfolgt mit der Totaldruckmessröhre (Abb.5.13, Pos.22; Pfeiffer, PKR261) des Rezipienten. Dieser Druckabgleich erlaubt trotz unterschiedlichen Gasentnahmepfaden während der Kalibration und der Messung identische Analyse-

dingungen im Rezipienten. Zur Vorkonditionierung des Kalibrationsvolumens kann temporär die externe Drehschieberpumpe (Abb.5.13B, Pos.8) des differenziell gepumpten Einlasses verwendet werden.

5.4 Charakterisierung des Gasanalyzesystems

In der Literatur werden zu Massenspektrometersystemen hauptsächlich die Auflösung, die Empfindlichkeit und das kleinste nachweisbare Partialdruckverhältnis verschiedener Spezies aufgelistet. Diese Angaben decken jedoch nur einen Teil der Güteangaben der lokalen Gasanalyse an Brennstoffzellen ab. In diesem Kapitel werden mit einer Systemanalyse die kritischen Punkte beleuchtet, um daraus die nötigen Charakterisierungsmessungen zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit des Gasanalyzesystems zu definieren. Anschliessend wird mittels Beispielmessungen die Analysemöglichkeit der Gesamtanlage aufgezeigt.

5.4.1 Systemanalyse

Die möglichen Beeinflussungs- und Fehlerquellen der lokalen Gasanalyse wurden im Rahmen einer Systemanalyse eruiert und sind in Abbildung 5.19 schematisch für die Teilbereiche Brennstoffzelle (A), Gasentnahme (B), Rezipient (C), Massenspektrometer (D) und Auswertung (E) dargestellt. Es wird dabei zwischen BZ-Beeinflussung durch die Gasanalysekomponenten und Messfehlern der Analysekomponenten unterschieden.

Das Mass der ungewollten Beeinflussung der Brennstoffzelle durch die Gasanalyse wird im Kapitel 5.4.2 durch thermische Messungen zur Evaluation des Wärmeeintrags durch die Heizkapillaren und die Analysegasentnahmemengen beschrieben. Die Messfehler setzen sich aus Signalrauschen und Signalverschiebungen (Offsets) zusammen. In Abbildung 5.19 wird deshalb zwischen Rausch- und Offsetquellen unterschieden. Grundsätzlich kann das Messsignal durch praktisch jede Teilkomponente des Systems mit zusätzlichem Rauschen oder einem Offset beaufschlagt werden. In Abbildung 5.19 sind die wichtigsten, signalbeeinflussenden Grössen aufgeführt. Signalrauschanteile können meist durch längere Messzeiten und der damit verbundenen grösseren Anzahl Messpunkte oder durch gezielte Hardwareoptimierung (z.B. Massenflussregleroptimierung, Optimierung der Gasentnahmetemperaturregelung, usw.) vermindert werden. Grundsätzlich schwieriger zu eruierten und vermeiden sind die Offsetfehler, welche an diversen Stellen im Gesamtsystem auftreten können. Offsetfehler können im Gesamtsystem sowohl statisch (z.B. Kalibration) wie auch dynamisch (z.B. Untergrund) sein. Die Analysequalität hängt neben der Massenspektrometermessung wesentlich von der Qualität der Gasentnahme und dem Messablauf ab, was im Kapitel 5.4.3 Qualität der Gasentnahme gezeigt wird. Die Offset-Fehlerquellen der Massenspektrometerkomponenten, welche durch die sorgfältige Kalibration kompensiert werden sind im Kapitel 5.4.5 beschrieben.

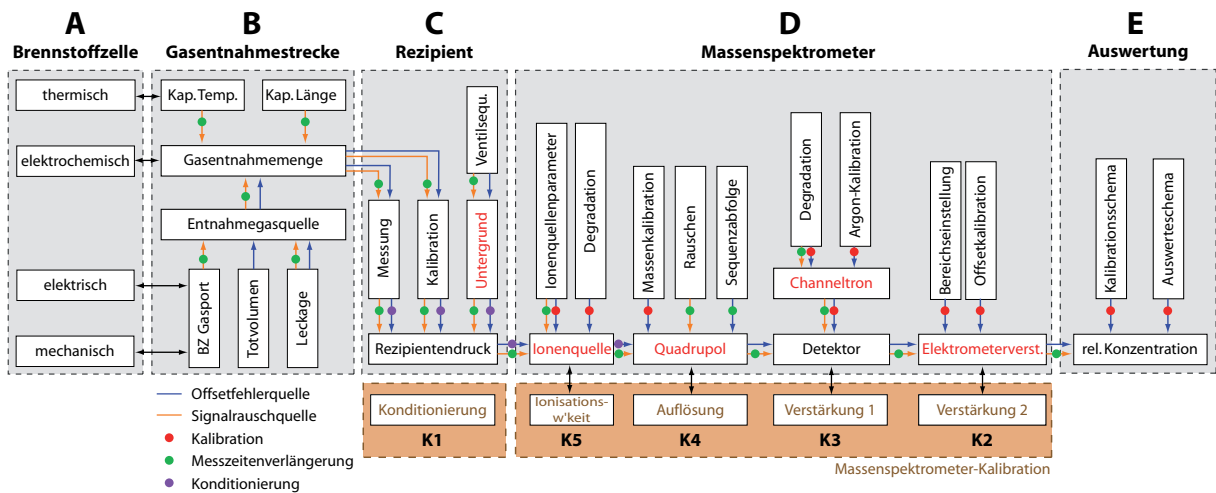


Abbildung 5.19: Übersicht der qualitätsbeeinflussenden Teilkomponenten des Massenspektrometersystems zur lokalen Gasanalyse in PE-Brennstoffzellen.

5.4.2 Beeinflussung der Brennstoffzelle durch die Gasanalyse

Thermische Beeinflussung

Die Kapillarheizung ist aufgrund der kondensierenden Gasspezies wie in Kapitel 5.3.4 beschrieben für die stabile Gasentnahme unerlässlich. Die Kapillarheizung muss ohne signifikanten Wärmeübertrag auf die Brennstoffzelle erfolgen, da durch erhöhte lokale Zelltemperatur der Feuchtehaushalt der Brennstoffzelle lokal verändert werden kann.

Der Temperatursensor zur Regelung der Kapillarheizung wurde, wie in Abbildung 5.14/5.15 ersichtlich ist, aufgrund von Montagebedingungen nicht direkt auf die Stahlkapillare, sondern auf die Glasfaserisolation der Kapillare montiert. Dies hat zur Folge, dass die Kapillarheiztemperatur nicht exakt der Regeltemperatur entspricht. Ex-situ Messungen der Kapillarheizung zeigten, dass bei einer Regeltemperatur von 120°C die Kapillartemperatur 20°C höher ist. Die höhere Kapillartemperatur ist unkritisch, da das absolute Temperaturniveau der Kapillaren lediglich auf konstantem Wert über 100°C gehalten werden muss, um nichtkondensierende stabile Entnahmebedingungen zu gewährleisten. Damit schnelle Konditionierung nach einer temporären Kapillarverstopfung mit Kondensat möglich sind, wird eine möglichst hohe Kapillarheiztemperatur angestrebt. Die obere Limite der Heiztemperatur wurde durch in-situ Messungen der Temperatur an der Flussfeldkanalwand ermittelt. Dazu wurde die Brennstoffzelle ohne Membran zusammengebaut und mit dem Thermostaten auf die Betriebstemperatur von 80°C beheizt. Ein Gasentnahmeport wurde statt mit Kapillaren mit einem Mantelthermoelement (K-Typ, Firag) ausgestattet. Dies ermöglicht die in-situ Temperaturmessung an der Innenseite der Bipolarplatte unter dem gegenüberliegenden, beheizten Gasport. Diese Messungen zeigten, dass unter einer Regeltemperatur von 120°C - 140°C nach 45 Minuten keine Flussfeldtemperaturerhöhung messbar war. Die Regeltemperatur von 160°C führt nach gleicher Konditionierungszeit zu Flussfeldtemperaturerhöhungen von 1°C. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde die Regeltemperatur der Kapillaren konservativ auf 120°C gesetzt, was einer effektiven Heizkapillartemperatur von 140°C entspricht und keinen messbaren Wärmeeintrag in die Brennstoffzelle zur Folge hat.

Entnahmegasmenge

Die Entnahmegasmenge ist vom Druckniveau der Brennstoffzelle, den Betriebsparametern, den Dimensionen der Gasentnahmestrecke, der Gasspezies und des Saugvermögens des Vakuumpumpstandes abhängig. Der Einfluss der Gasspezies entsteht durch die unterschiedliche Druckreduktion vom Brennstoffzellendruck zum Rezipientendruck in den Kapillaren und durch das gasartabhängige Saugvermögen der Turbomolekularpumpe. Die effektiven Entnahmegasmengen können über das Saugvermögens des Turbopumpstandes und die Enddruckniveaus des Rezipienten im Entnahmebetrieb abgeschätzt werden. Die Gleichung 5.4 zeigt die Berechnung des Verhältnisses zwischen Gasentnahmemenge und stöchiometrischem Gasüberschuss für den Direkteinlass. Im Zähler steht die Gasentnahmemenge, welche sich über den Rezipientendruck p_{rez} im Entnahmebetrieb und das Saugvermögen \dot{V}_s der Turbomolekularpumpe errechnen lässt. Kathodenseitig resultiert bei einem Brennstoffzellendruck von 1.5bar eine Entnahmegasmenge von $23\mu\text{l}_n/\text{min}$. Anodenseitig ist je nach Heliumzumischung mit einer Analysegasmenge zwischen 37 und $43\mu\text{l}_n/\text{min}$ zu rechnen. Diese Entnahmegasmengen sind grundsätzlich als konservativ zu betrachten, da die herstellerseitigen Angaben des Saugvermögens üblicherweise im realen Einsatz gut 10% unter dem im Datenblatt angegebenen Nennwert liegen.

Im Nenner steht der stöchiometrische Reaktandengasüberschuss am Kanalende, wobei K die Anzahl Kanäle, R die Gaskonstante, T die Temperatur, z die Ionenwertigkeit, F die Faradaykonstante, i die Stromdichte und A die aktive Fläche bezeichnet.

$$r = \frac{p_{rez} \cdot \dot{V}_s}{\frac{(\lambda-1) \cdot i \cdot A}{z \cdot F \cdot K} \cdot R \cdot T} \quad (5.4)$$

In der Tabelle 5.2 sind die Entnahmegasverhältnisse für jeweils zwei Betriebsbedingungen bei beheizter Entnahmekapillare aufgelistet. Aufgrund der fehlenden Angaben des O_2 -Saugvermögens der Turbomolekularpumpe wurde als Näherung mit dem Stickstoffsaugvermögen gerechnet. Im Sinne eines konservativen Ansatzes wurde für die anodenseitige Berechnung das höhere Saugvermögen für Helium verwendet und generell mit einer BZ-Gastemperatur bei unbeheizter Zelle von 25°C gerechnet. Die Tabelle illustriert, dass der kathodenseitige reine Sauerstoffbetrieb bezüglich dem Verhältnis r den auslegungsrelevanten Betriebszustand darstellt. Kathodenseitig wird auch unter dem konservativen Ansatz der sehr limitierenden Betriebsbedingungen ($0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$, $\lambda=1.1$) weniger als 9% des Reaktandengasüberschusses zur Gasanalyse entnommen, was bezüglich der Beeinflussung der Brennstoffzelle als tolerierbar bezeichnet werden kann. Unter normalen Brennstoffzellenbetriebsbedingungen von typischerweise $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ bei einer Stöchiometrie von 1.5 bis 2 ist die Entnahmegasmenge von weniger als 0.2% des stöchiometrischen Reaktandengasüberschusses vernachlässigbar gering (Tab.5.2). Trotz der längeren anodenseitigen Entnahmegasstrecke und dem doppelten absoluten Reaktandengasüberschuss bei gleicher Stöchiometrie ist das Entnahmegasverhältnis auf der Anoden- und Kathodenseite fast identisch, was auf die unterschiedlichen Gastransporteigenschaften der Spezies zurückzuführen ist.

5.4.3 Qualität der Gasentnahme

Die Systemanalyse zeigte, dass neben dem Massenspektrometer vor allem die Gasentnahme und der Rezipient wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Gasanalyse haben. Dies umfasst in

Entnahmegasmengeverhältnis r			
Anode	λ	i	r
$V_{s,He} = 220l_n/min$	[-]	$[\frac{A}{cm^2}]$	[%]
$p_a = 1.5bar, p_{rez} = 3.24E - 6mbar$			
H_2 Normalbedingung	1.5	1.0	0.2
H_2 lim. Bedingung	1.1	0.1	7.6
Kathode (reiner O_2-Betrieb)			
$V_{s,N_2} = 210l_n/min$	λ	i	r
$p_k = 1.5bar, p_{rez} = 1.81E - 6mbar$	[-]	$[\frac{A}{cm^2}]$	[%]
O_2 Normalbedingung	1.5	1.0	0.17
O_2 lim. Bedingung	1.1	0.1	8.3

Tabelle 5.2: Verhältnis r der Gasentnahmemenge bezüglich des Reaktandengasüberschusses am Kanalende für verschiedenen Betriebsbedingungen. $V_{s,i}$ Saugvermögen der Turbomolekularpumpe bezgl. der Spezies i, λ Stöchiometrie, i Stromdichte, $T_{Kapillare}=120^\circ C$.

Abbildung 5.19 die Bereiche B und C. Die Schwierigkeit des Betriebs der Gasentnahmestrecke und des Rezipienten während Messsequenzen besteht im Verständnis, der Relevanzabschätzung, sowie der Vermeidung von Untergrundsignalen welche bei falscher Interpretation zu Offsetfehlern führen. Die Abbildung 5.20 zeigt schematisch die verschiedenen Untergrundsignalquellen der Brennstoffzellen- und Gasanalysekomponenten.

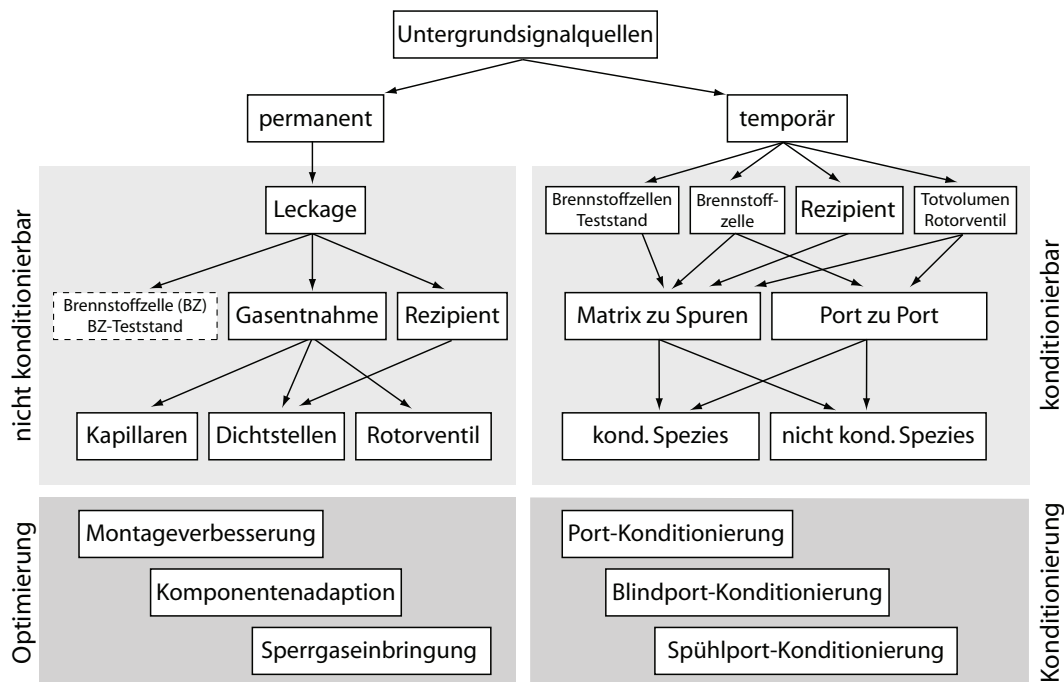


Abbildung 5.20: Schematische Darstellung und Klassifikation von Untergrundsignalquellen der lokalen Gasanalyse in Brennstoffzellen.

Eine erste Klassifizierung der Untergrundsignale ist durch den zeitlichen Verlauf gegeben. Permanente Untergrundsignale werden als Leckagen oder bei geringen Mengen als Diffusionsuntergrund bezeichnet. Leckagen können auf der Ebene des Brennstoffzellenteststandes, der Brennstoffzelle, der Gasentnahme oder dem Rezipienten auftreten. Da Brennstoffzellen meist bei einem

Druck von mehr als 1bar_{abs} betrieben werden, sind geringe Leckagen der Brennstoffzelle und des Brennstoffzellenteststandes die den BZ-Betrieb nicht stören auch gasanalyseseitig tolerierbar. Im Gegensatz dazu stören oder verunmöglichen schon geringe Leckagen im Übergangs- respektive Vakuumbereich der Gasentnahme und der Gasanalysekomponenten den exakten Analysebetrieb. Im Vergleich zu Brennstoffzellenleckagen sind folglich Leckagen der Gasentnahmestrecke und Rezipientenlecks deutlich schwieriger zu beherrschen. Besonderes Leckagepotential besitzt die Gasentnahme mit ihren zahlreichen Dichstellen und den beweglichen, dichtenden Bauteilen der Rotorventile. Aus diesem Grund wird der Fokus im Folgenden auf die Gasentnahme und den Rezipienten gelegt. Leckagen müssen durch Montageverbesserungen, geeignete Komponentenadaptation oder als letzte Möglichkeit durch Einbringung von Sperrgas optimiert werden. Mit Sperrgaseinbringung bezeichnet man die Schaffung einer lokalen Inertgasatmosphäre (z.B. Argon) im Bereich der Leckstelle. Mit dieser Massnahme gelangen durch das Leck nur inerte, die Gasanalyse nicht beeinträchtigende Gasspezies ins Analysesystem.

Im Gegensatz zu Leckagen sind temporäre Untergrundsignale durch die Wahl der Messequenzen, deren Reihenfolge und die geeignete Konditionierung der Gasentnahmekomponenten zu vermeiden oder verringern. Je nach Ursprung des Untergrundsignals resultieren unterschiedliche Konditionierungszeiten. Die korrekte Unterscheidung zwischen temporärem Untergrundsignal mit langer Zeitkonstante und einem Leck kann je nach Situation schwierig sein und erfordert Erfahrung. Zum Verständnis der unterschiedlichen Konditionierungszeiten spielen die Dynamik des Direkteinlasses, Rotorventilschaltvorgänge sowie das Leistungsvermögen des Vakuumsystems eine entscheidende Rolle, welche in den folgenden Abschnitten neben der Leckage beschrieben werden.

Leckage

Aufgrund der insgesamt 28 Gasentnahmestellen (22 lokalen, 4 integralen und 2 Kalibrationsgasports) beinhaltet das Entnahmesystem viele Dichtstellen, welche als potenzielle Leckstellen betrachtet werden müssen. Um die Dichtheit zu überprüfen wurden vergleichende Analogscans bezüglich des Massenbereichs 1-50 amu des Rotorventilblindports und des Kalibrationsports unter brennstoffzellenäquivalenten Bedingungen mit Betriebsdrücken von 1.5bar durchgeführt. Das verwendete Kalibrationsgas der Kathodenseite bestand aus 100ppm Helium, 381ppm CO_2 in synthetischer Luft (Messer, Labline). Die anodenseitig verwendete Kalibrationsgasmischung bestand aus 5.14% Helium und 102ppm N_2 in Wasserstoff (Messer, Labline). Die Abbildungen 5.21 und 5.22 zeigen die Messungen der Anoden- und Kathodenseite. Für die kathodenseitige Blindportmessung wurde nur das Rotorventil der Kathodenseite in Blindportposition gestellt. Die anodenseitige Blindportmessung erforderte das kathodenseitige Rotorventil in Transferkapillarposition und das anodenseitige Rotorventil in Blindportpositionsstellung. Diese Rotorventilschaltstellungen sind in der Übersichtsdarstellung des Gasanalyseteststandes (Abb.5.8) ersichtlich. Der grau markierte Ionenstrombereich in den Analogscans zwischen $1\text{E}-13$ und $1\text{E}-12\text{A}$ bezeichnet den unteren Betriebsbereich des Elektrometerverstärkers, in welchem grössere verstärkerbedingte Fehler auftreten.

In beiden Abbildungen zeigt der blaue Scan die Messung des Blindports und der rote Scan die Messung des Kalibrationsports. Ein Luftleck ist an den Ionenströmen der Massen 28 und 32 in den Blindport-Scans ersichtlich. Leckagen dieser Grössenordnung könnten in einer analytischen

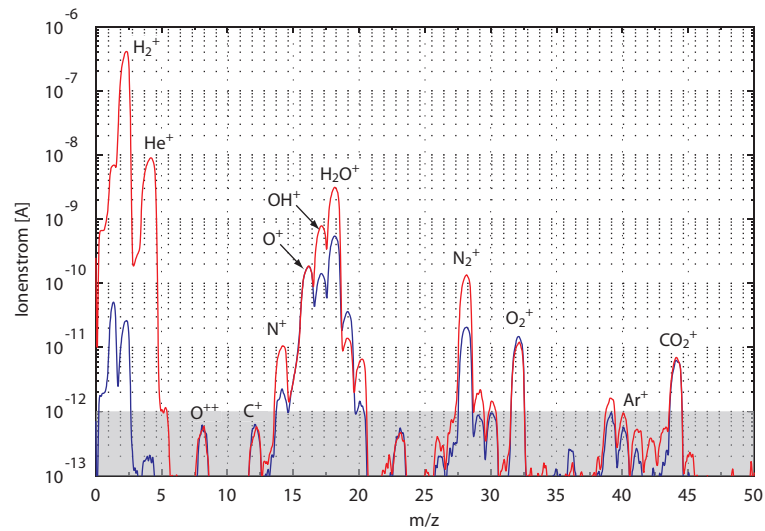


Abbildung 5.21: Analog-Scan zur Bestimmung der Leckagesituation der anodenseitigen Gasanalyse. rot: Messung Kalibrationsport; blau: Messung Blindport.

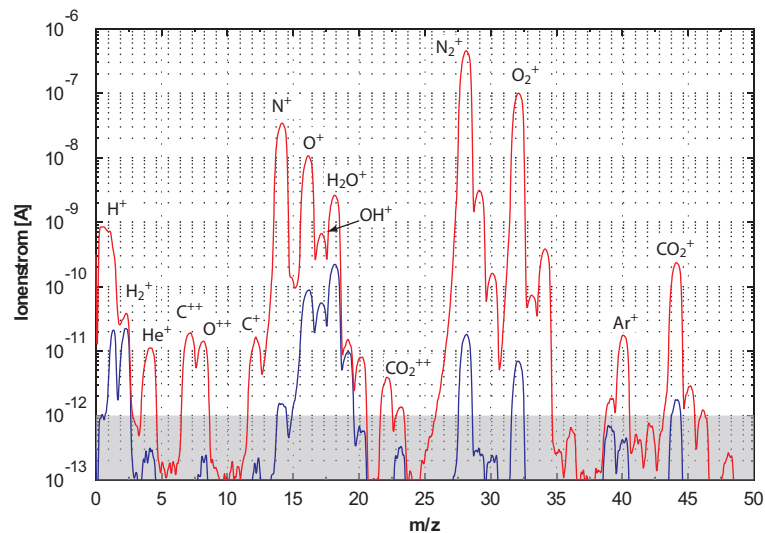


Abbildung 5.22: Analog-Scan zur Bestimmung der Leckagesituation der kathodenseitigen Gasanalyse. rot: Messung Kalibrationsport; blau: Messung Blindport.

Massenspektrometeranwendung nicht toleriert werden. Die Dichtungsstellen der Kapillarverbindungen sind hauptsächlich für diese Leckage verantwortlich. Die Problematik dieser Dichtstellen besteht in der Verwendung einteiliger Polyimidferrules welche durch Überwurfmuttern im Fitting verpresst werden. Diese Ferrule besitzen Innendurchmesser, welche trotz Herstellerempfehlung für den Einsatz der gewählten Kapillaraussendurchmesser, bei voller Ausnutzung des Ferrulefertigungstoleranzfeldes im dichtkritischen Bereich liegen. Prinzipiell kann dieser Nachteil durch erhöhte Verpressung im Ventil kompensiert werden. Die Erfahrung zeigte jedoch das durch zu hohe Verpressung die manuelle Demontage der Ferrules aus dem Rotorventil unmöglich ist. Stark verpresste Ferrules sind nur durch sorgfältiges Ausbohren des Ferrules und nachfolgende Fittingbearbeitung durch den Rotorventilhersteller möglich. Die Gasanalyse an Brennstoffzellen kann trotz dieser Leckagesituation aufgrund einer sehr selektiven Massenauswertung mit gewissen Einschränkungen eingesetzt werden.

Auf der Anodenseite sind für unsere Anwendung grundsätzlich nur die Ionenströme der Hauptmassen von H_2 , He, H_2O sowie N_2 und CO_2 interessant. Bruckstückionen werden nicht berücksichtigt. Bei den anodenseitigen Hauptgasbestandteilen H_2 und He ist der Signal-Untergrundabstand mit zirka 4 Größenordnungen für die Anwendung der lokalen Gasanalyse an PE-Brennstoffzellen unproblematisch. Kritisch sind jedoch die Signal-Untergrundabstände bei H_2O , N_2 und CO_2 , da diese Komponenten durch die Lecks aus der Umgebungsluft eingeschleust werden können. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der anodenseitigen Messungen hauptsächlich nur die Ionenströme der Gasspezies H_2 und He sowie H_2O ausgewertet. Um die Qualität der H_2O -Messung zu evaluieren wurde eine Kontrollmessung mit einem Feuchtesensor durchgeführt, welche auf Seite 83 beschrieben wird.

Kathodenseitig liegt der Fokus der Auswertung bei den Hauptmassen von H_2O , N_2 , O_2 , Ar und CO_2 . Die Signal-Untergrundverhältnisse für die Hauptkomponenten N_2 und O_2 sind mit mehr als 4 Größenordnungen wie im anodenseitigen Fall unproblematisch. Der Signal-Untergrundabstand des Indikatorgases Helium ist mit fast 2 Größenordnungen ebenfalls ausreichend. Das grundsätzlich kritischere Signal-Untergrundverhältnis der H_2O -Messung wird wie im anodenseitigen Fall durch die Evaluationsmessung mittels Feuchtesensor beschrieben (S.83).

Die selektive Massenauswertung erlaubt wie erwähnt für die meisten Gasanalysemessungen den Einsatz der bestehenden Gasentnahmestrecke trotz der erwähnten Leckage. Für zukünftige Spurengasmessung, welche ebenfalls in der Umgebungsluft vorhanden sind (z.B. CO_2 , N_2 -Permeation) ist jedoch eine zusätzliche Optimierung der Gasentnahmestrecke zu planen. Dazu kann folgende Strategie verfolgt werden: Einsatz von Kapillarverbindungselementen mit engerem Toleranzfeld bei besserer Demontagemöglichkeit (Kombination Peek-Ferrules (Vici, ZF1PK-10) mit speziellen Polyimidlinern (Vici, FS1L.2-5) und falls nötig die Einbringung von Sperrgas in der Rotorventilbox.

Dynamik des Direkteinlasses

Die Dynamik im Messbetrieb ohne die Konditionierungseinflüsse eines Ventilschaltvorgangs wurden durch Helium-Zumischexperimente gemessen. Dazu wurde unmittelbar vor dem anodenseitigen Zelleingang 10% Helium zugemischt (Brooks, 5850S) und anschliessend in der Brennstoffzelle an mehreren Positionen detektiert. Anodenseitig wurde der erste Gasport nach der Zumischposition zur Detektion verwendet. Kathodenseitig wurde das durch die Membran (Nafion 112) und die Elektroden permeierte Helium am Zellausgang gemessen. In der Abbildung 5.23 ist die zum Zeitpunkt 0 gestartete Heliumzumischung ersichtlich. Unter 1.5bar Brennstoffzellenbetriebsdruck, der Annahme einer realistischen Einschaltzeit der Heliumzumischung von 1 Sekunde und vernachlässigter Massenspektrometeranalysezeit resultiert für die anodenseitige Gasentnahmestrecke eine Kapillarspülzeit von 8 Sekunden. Nach kurzem Überschwingvorgang, welcher durch die Zumischung entsteht, sind nach 28 Sekunden stabile Messbedingungen erreicht. Ohne das zumischinduzierte Überschwingen werden stabile Messbedingungen schon früher erreicht.

Kathodenseitig ist die anodenseitige Heliumzumischung nach 11 Sekunden ersichtlich (Abb.5.24). Nach Abzug der Zumischeinschaltzeit und einer geschätzten kumulierten Membranpermeations- und permeatseitigen Transportzeit zum Zellausgang von 1 Sekunde resultiert unter 1.5bar Brennstoffzellenbetriebsdruck eine kathodenseitige Kapillarspülzeit von zirka 9 Sekunden. Kathodenseitig werden wie in Abbildung 5.24 ersichtlich ist stabile Messbedingungen nach 22 Sekunden

erreicht.

Zusammenfassend zeigen die beiden Heliumzumischdetektionen, dass bei der Messung hoher wie auch tiefer Heliumkonzentrationen auf der Anoden- und auch Kathodenseite Kapillaransprechzeiten von zirka 10 Sekunden bestehen und stabile Messsignalebedingungen nach weniger als einer halben Minute erreicht sind.

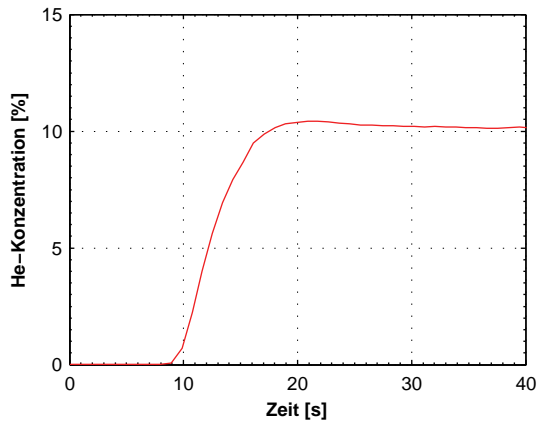


Abbildung 5.23: Messung der anodenseitigen Gasanalyse dynamik am Gasport A1.1 (vgl. Abb.5.1) mittels anodenseitiger integraler Heliumzumischung von 10% zum Zeitpunkt $t=0$.

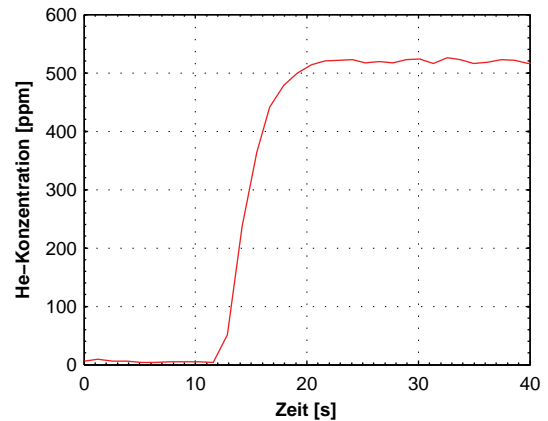


Abbildung 5.24: Messung der kathodenseitigen Gasanalyse dynamik mittels anodenseitiger integraler Heliumzumischung von 10% zum Zeitpunkt $t=0$ und anschließender Heliumspurendetektion am kathodenausgangsseitigen, integralen Gasport.

Port zu Port Konditionierung

Die ausreichende Konditionierung zur Vermeidung temporärer Untergrundsignale ist ein wichtiger Aspekt vertrauenswürdiger Messresultate. Je nach Untergrundquelle liegen temporäre Untergrundsignale mit unterschiedlichen Konzentrationsniveaus vor. Bei Port zu Port Konditionierungen sind je nach Messsituation und der betrachteten Gasspezies nur geringe Konzentrationsunterschiede vorhanden, was meist schnelle Konditionierungszeiten erlaubt. Um die Port zu Port Konditionierung zu erläutern wird zuerst die Rotorventilcharakteristik betrachtet.

Das eingesetzte Rotorventil besitzt trotz Anpassung an den Direkteinlass (vgl. Kap.5.3.3) ein Port zu Port Totvolumen von $6.06 \mu\text{l}$. Dies ist beim Umschaltvorgang zwischen zwei Ventilpositionen bemerkbar und äußert sich in einer Anfangsdruckschwankung, einer kurzen Durchmischung des Analyse-gases mit dem Gas im Totvolumen, gewisser Leckage beim Schaltvorgang und einer zweiten Druckschwankung beim Erreichen der Zielventilposition. Entsprechend der vorgängigen Ventilschaltsequenzen, den dabei extrahierten Gasspezies und Druckbedingungen wird das Totvolumen mit Gas beaufschlagt. Nach längeren Ventilstandzeiten ohne Schaltvorgänge befindet sich im Totvolumen durch Diffusion aus der Umgebungsluft zusätzlich Stickstoff und Sauerstoff. In den Abbildungen 5.25 und 5.26 sind die Ionenströme einer anoden und kathodenseitigen Ventilschaltsequenz dargestellt. Geringe Ionenstromunterschiede zweier Gasports bei gleichen Konzentrationen im Kanal resultieren aus den möglichen geringfügig unterschiedlichen Kapillarlängen der Gasentnahmestrecken. Der Vergleich der Ionenströme von Stickstoff (Abb.5.25B/5.26A) zeigt den Stickstoffanstieg der durch das Totvolumen und die Leckage beim Umschaltvorgang ins Entnahmesystem gelangen. Aufgrund der Position des kathodenseitigen Rotorventils im Gesamt-

entnahmesystem ist der Stickstoffanstieg kathodenseitig früher messbar. Deutlich zu erkennen ist auch der erste Druckstoss, der nach zirka 1 Sekunde als Ionenstromausschlag ersichtlich ist (Abb.5.25A/5.26A). Die Ventilleckage beim Schaltvorgang ist anodenseitig als Stickstoffausschlag und kathodenseitig als temporärer Heliumabfall eindeutig zu erkennen (Abb.5.25,5.26,B). Diese Darstellung zeigt, dass nach Port zu Port Umschaltvorgängen mit geringen Konzentrationsunterschieden nach der benötigten Kapillarspülzeit der betrachteten Gasspezies anodenseitig nach 30 Sekunden und kathodenseitig nach 20 Sekunden stabile Messbedingungen vorliegen. Dadurch sind lokale Messungen der Kathoden- oder Anodenseite mit 11 lokalen und 2 integralen Gasports bei einer Messzeit von 5 Sekunden pro Gasport in 6 respektive 8 Minuten möglich.

Um den Einfluss der Ventilschaltvorgänge zu minimieren kann das Rotorventil vor der Messsequenz durch mehrere volle Umdrehungen konditioniert werden. Dies ist besonders nach Stillstandzeiten von mehr als 2 Tagen ohne Ventilschaltsequenz nötig. Zudem wird die Rotorventilbox permanent beheizt, um thermische Zyklen zu vermeiden. Dies erhöht die Lebensdauer der Ferrule und verringert die Konditionierungszeiten. Um die Konditionierungszeit während der lokalen Gasanalyse gering zu halten sind die betrachteten Spurengasspezies von der geringen zur hohen Konzentration zu messen. Beispielsweise ist die Messsequenz der lokalen Heliumpermeation auf der Permeatseite vom Zelleingang zum Zellausgang zu wählen. Zusätzliche Strategien zur weiteren zukünftigen Begrenzung von Ventilschalteinflüsse sind die Sperrgaseinbringung oder die Evakuierung der Rotorventilbox. Diese Massnahmen waren aufgrund der betrachteten Gasspezies während den durchgeführten Messsequenzen nicht nötig und wurden deshalb nicht weiterverfolgt.

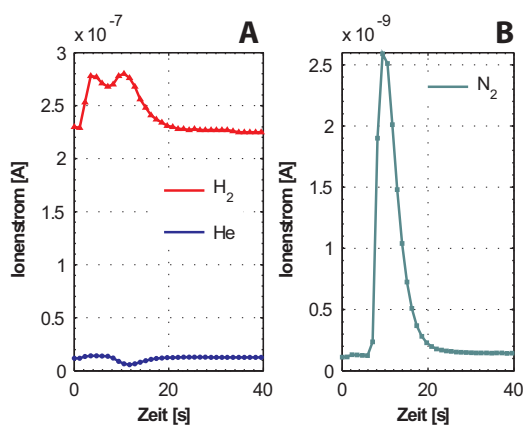


Abbildung 5.25: Konditionierungszeit zwischen Port zu Port Umschaltvorgang auf der Anodenseite. $T_{Kap}=120^{\circ}\text{C}$, $T_{zelle}=80^{\circ}\text{C}$.

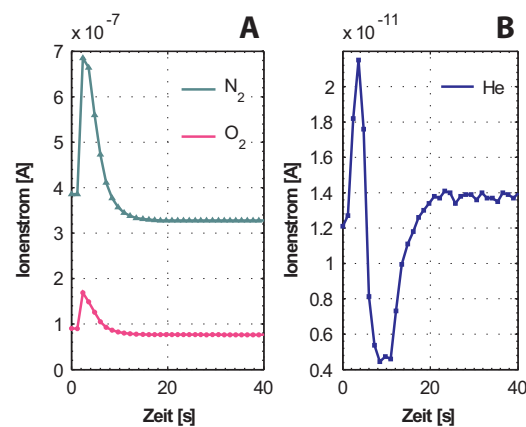


Abbildung 5.26: Konditionierungszeit zwischen Port zu Port Umschaltvorgang auf der Kathodenseite. $T_{Kap}=120^{\circ}\text{C}$, $T_{zelle}=80^{\circ}\text{C}$.

Matrix-Spuren Konditionierung

Neben den Port zu Port Konditionierungen stellen Matrix zu Spuren Konditionierungen Vorgänge mit grösserer Konzentrationsdifferenz der betrachteten Spezies dar. Dieser Fall tritt ein, wenn von einer Messung mit Spezies X als Matrix zur Messung der Spezies X als Spuren gewechselt wird. Spezies einer Gasmischung im Prozentbereich werden als Matrixkomponente, jene mit geringer Konzentration (ppm-Bereich) werden als Spurengasspezies bezeichnet. Die folgenden drei Beispiele sollen die Unterschiede verschiedener Matrix-Spuren Konditionierungen verdeutlichen.

Fall A Indikatorgaszumischungswechsel:

Beim Wechsel von der globalen zur lokalen Indikatorgaszumischung mit gleichem Inertgas ist eine Matrix-Spuren Konditionierung notwendig, da für die lokale Zumischung keine vorgängige Restindikatorgaskonzentration vor dem Zumischgasport vorhanden sein darf.

Fall B Wechsel zwischen anoden- und kathodenseitiger Gasanalyse:

Eine Matrix zu Spuren Konditionierung findet statt, falls anodenseitig die Heliumzumischkonzentration im Prozentbereich zur Indikatorgaszumischung kontrolliert wird und anschliessend auf der Kathodenseite die Heliumpermeatmenge im ppm-Bereich gemessen wird.

Fall C Zellausgang zu Zelleingang:

Eine Matrix zu Spuren Konditionierung ist beim Wechsel vom zellausgangsseitigen zum zelleingangsseitigen Gasport der Heliumpermeation bei fortgeschrittener Membrandegradation nötig.

Grundsätzlich muss bei der Matrix-Spuren Konditionierung immer der Rezipient konditioniert werden, was vom jeweiligen speziesabhängigen Saugvermögen der Turbopumpe und der Rezipientengeometrie bestimmt wird. Je nach Situation und Layout der Gasentnahme kann aber auch die Brennstoffzelle, der Brennstoffzellenteststand oder die Gasentnahmestrecke konditionierungslimitierend wirken.

Falls im Fall A die Heliumzumischung vor dem Befeuchter stattfindet, ist beim Wechsel von der globalen zur lokalen Indikatorgaszumischung ein grösseres Volumen zu spülen, was lange Konditionierungszeiten von mehr als 30 Minuten erfordert. Im Fall B bedeutet der Wechsel von der Matrix zu den Spuren ebenfalls zusätzliche Konditionierungszeit. Diese Konditionierungszeit auf der Permeatseite kann jedoch durch eine zeitlich limitierte Gasentnahmezeit auf der Zumischseite von weniger als 2 Minuten unter 3 Minuten gehalten werden. Im Fall C sind bei der Messung entlang des Kanals mit steigender Spurenspezieskonzentration nur die Port zu Port Konditionierungszeiten einzuhalten. Beim Wechsel vom Zellausgang mit hoher Konzentration zum Zelleingang findet jedoch wieder eine Matrix-Spuren Konditionierung statt. Diese ist meist länger als im Fall B, da je nach Permeatkonzentration am Zellausgang deutlich länger Permeatgaspezies hoher Konzentrationen analysiert werden und der Rezipient dadurch längere Konditionierungszeiten benötigt.

Um die Matrix zu Spuren Konditionierung trockener Gasspezies zu illustrieren sind in Abbildung 5.27 und 5.28 stellvertretend das Heliumpumpvermögen im Bereich hoher und tiefer Konzentrationen dargestellt. Diese Messungen zeigen, dass sowohl im Bereich hoher wie tiefer Konzentrationen Helium aufgrund der hohen Saugleistung des Vakuumsystem nach 20 Sekunden ausreichend konditioniert ist. Die Konditionierung auf die absolute Heliumnachweisgrenze des Gesamtsystems von zirka 3ppm erfordert jedoch je nach vorgängiger Messequenz längere Konditionierungszeiten zwischen 5 und 20 Minuten. Aufgrund der Saugcharakteristik der Turbomolekularpumpe sind für Stickstoff und Sauerstoff ähnliche Konditionierungszeiten erforderlich. Bei Wasserstoff wäre aufgrund des geringeren H_2 -Saugvermögens der Turbomolekularpumpe mit längeren Konditionierungszeiten zu rechnen. Da im Rahmen der Brennstoffzellenuntersuchungen jedoch die Matrix-Spuren Konditionierung von Wasserstoff im üblichen Messbetrieb kaum stattfindet, ist dies nicht relevant.

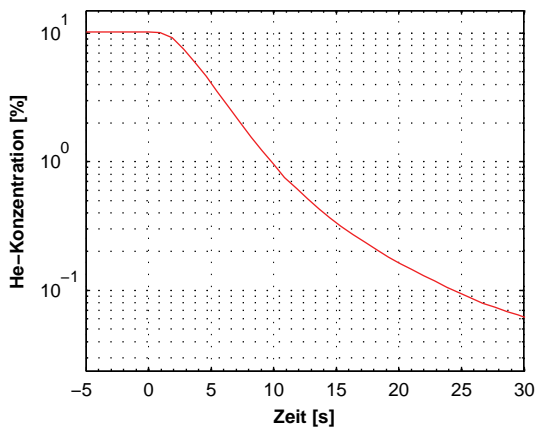


Abbildung 5.27: Helumpumpverhalten im Bereich hoher Konzentrationen zur Illustration der Rezipientenkonditionierung bezüglich trockener Gasspezies.

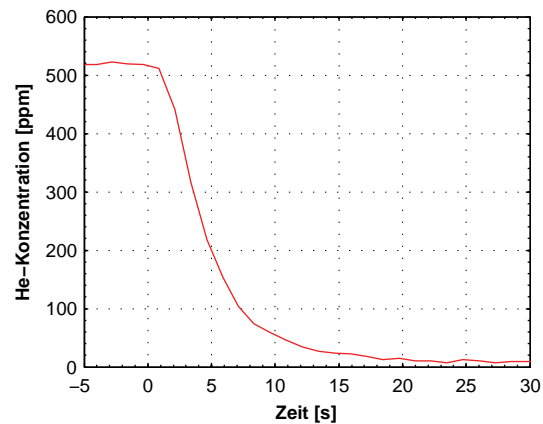


Abbildung 5.28: Helumpumpverhalten im Bereich geringer Konzentrationen zur Illustration der Rezipientenkonditionierung bezüglich trockener Gasspezies.

Neben der Konditionierung trockener Gasspezies spielt die Wasserkonditionierung eine entscheidende Rolle. In Vakuumanlagen gilt Wasser als sehr untergrundrelevante Gasspezies. Wasser kann je nach Rezipient, Saugvermögen der Turbopumpe und der vorliegenden Ionenquellenkonstruktion unterschiedlich stark kondensieren, was nur durch längere Konditionierungszeiten und/oder Ausheizvorgänge zu beheben ist. Die Leistungsfähigkeit des Vakuumsystems in Zusammenhang mit dem Rezipienten und der gewählten Ionenquelle, welche alle auf geringe Wasserkondensation ausgelegt sind, ist in Abbildung 5.29 ersichtlich. Diese Messung zeigt, dass auch beim Umschaltvorgang von einer Befeuchtung mit Taupunkt 80°C zu Taupunkt 0°C bei 1.5bar Brennstoffzellendruck schnelle Konditionierungszeiten möglich sind. Für den innerhalb der Brennstoffzelle relevanten Taupunktbereich von 45°C bis 80°C resultieren Konditionierungszeiten im Bereich von 20 Sekunden.

Diese Messungen illustrieren, dass sowohl trockene Gasspezies wie auch Taupunktschwankungen innerhalb der Brennstoffzelle im Rahmen von Port zu Port Konditionierungen in weniger als 30 Sekunden möglich sind.

5.4.4 Empfindlichkeit und Nachweisgrenze

Die analytischen Fähigkeiten eines Massenspektrometers werden durch das Auflösungsvermögen und die Empfindlichkeit bezüglich der jeweiligen Gasspezies beschrieben. Das Auflösungsvermögen spielt für die Anwendung der lokalen Gasanalyse eine untergeordnete Rolle, da nur die sogenannte Einheitsauflösung benötigt wird und die betrachteten Gasspezies mit dieser geringen Auflösung schon identifiziert werden können. Die Empfindlichkeit kann durch weitere Angaben bezüglich Einflüssen der Gasentnahmestrecke komplettiert werden. Dazu wurden Ionenstrommessungen mit der Kalibrationsstrecke der Anoden- und Kathodenseite unter brennstoffzellenäquivalenten Bedingungen von 1.5bar Brennstoffzellenbetriebsdruck für die trockenen relevanten Gasspezies durchgeführt. Obwohl die Kalibrationsstrecke für diese Messungen verwendet wurde, werden diese Kennzahlen nicht als Kalibration verstanden sondern widerspiegeln die kombinierten Systeme-

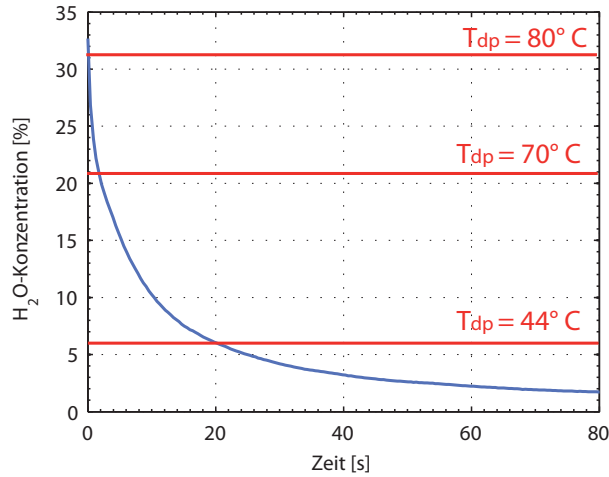


Abbildung 5.29: Konditionierungszeit für die Messung des Wassers in der Gasphase. Umschaltung von Taupunkt 80°C zu trockenen Gasen bei Brennstoffzellendruck von 1.5bar zur Zeit $t=0$.

enschaften der Komponenten Gasentnahme, Rezipient und Massenspektrometer. Die Einflüsse der gasspezifischen Kalibration werden im Kapitel 5.4.5 erläutert.

Die Gleichung 5.5 zeigt den Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Empfindlichkeit E_i bei gegebenem Kalibriergaspartialdruck p_i der Spezies i . Durch die Einbindung des massenspektrometrisch kleinsten messbaren Ionenstroms $i_{R_i}^+$ lässt sich der kleinste nachweisbare Partialdruck p_{min,MS_i} (Gl.5.6) bestimmen. Die effektive Nachweisgrenze wird je nach Gasspezies entweder durch den minimalen massenspektrometrisch detektierbaren Ionenstrom $i_{R_i}^+$ und dessen Standardabweichung $std(i_{R_i}^+)$ (Gl.5.7) oder durch den Untergrundionenstrom $i_{UG_i}^+$ (Gl.5.8) bestimmt. Durch den während diesen Messungen herrschenden Totaldruck im Rezipienten sind die Partialdruckverhältnisse (c_{min,MS_i} , c_{min,UG_i}), welche die Empfindlichkeit bezüglich der jeweiligen Gasspezies als Konzentrationsangabe ($\frac{mol}{mol}$) darstellen bestimmt. Die Wahl der Channeltronspannung beeinflusst die Verstärkung und somit die Empfindlichkeit. Deshalb sind die rein massenspektrometrisch bedingten Kennzahlen (Gl.5.5-5.7) verstärkungsabhängig und lassen sich in gewissen Bereichen beeinflussen. Die untergrundionenstrombeeinflussten Größen p_{min,UG_i} und c_{min,UG_i} sind verstärkungsunabhängig, da sowohl der Messionenstrom wie auch der Untergrundionenstrom bei Veränderung der Channeltronspannung proportional beeinflusst werden und sich deren Verhältnis nicht ändert (Gl.5.8).

$$E_i = \frac{i_i^+}{p_{i,Kal.gas}} \left[\frac{A}{mbar} \right] \quad (5.5)$$

$$p_{min,MS_i} = \frac{i_{R_i}^+}{E_i} \quad c_{min,MS_i} = \frac{p_{min,MS_i}}{p_{tot}} \quad (5.6)$$

$$p_{min,NG_i} = \frac{i_{R_i}^+ + 3 \cdot std(i_{R_i}^+)}{E_i} \quad (5.7)$$

$$p_{min,UG_i} = \frac{i_{UG_i}^+}{E_i} = \frac{i_{UG_i}^+}{i_i^+} \cdot p_{i,Kal.gas} \quad c_{min,UG_i} = \frac{p_{min,UG_i}}{p_{tot}} \quad (5.8)$$

In Tabelle 5.3 sind die oben genannten Parameter für die anoden- und kathodenseitige Messung bei 1.5bar Brennstoffzellenäquivalentendruck dargestellt. Als minimal detektierbaren Ionenstrom

($i_{R_i}^+$) wurde aufgrund des Elektrometerverstärkerbereichs von 1E-12A bis 1E-5A allgemein das Niveau 2E-13A gewählt, welches Messungen mit für die Gasanalyse vertretbaren, verstärkerbedingten Fehlern gewährleistet. Die Daten der Untergrundionenstromniveaus stammen aus den Blindportmessungen der Leckagebestimmung und sind in den Abbildungen 5.21 und 5.22 ersichtlich. Der Vergleich der Empfindlichkeiten der Anoden- und Kathodenseite für Helium zeigt die Partialdruck- und Matrixabhängigkeit sowie die Notwendigkeit betriebsnaher Kalibrationsbedingungen bei Massenspektrometermessungen. Der ähnliche Vergleich für die Empfindlichkeit von Stickstoff ist wegen der Stickstoffuntergrundsituation der Gasentnahmestrecke (vgl. Kap.5.4.3) nicht möglich. Der Vergleich der massenspektrometerbedingten mit den untergrundbedingten Messlimiten ($c_{min,MS}, c_{min,UG}$) zeigt, dass für alle betrachteten Spezies sowohl anoden- wie auch kathodenseitig der Untergrundionenstrom für das Niveau der Nachweisgrenze bestimmend ist. Deshalb ist für die lokale Gasanalyse an PE-Brennstoffzellen hauptsächlich die Qualität der gesamten Gasentnahmestrecke inklusive Rezipient und nicht primär das eigentliche Massenspektrometer limitierend, was den richtigen Entscheid der Wahl des kleinen Quadrupolmassenspektrometers bestätigt (vgl. Kap.5.3.7). Die tiefe Nachweisgrenze für Heliumspuren auf der Kathodenseite im unteren einstelligen ppm-Bereich illustriert die hohe Sensitivität und gute Nachweisgrenze, was Grundvoraussetzungen für ein geeignetes Membranpermeationsindikatorgas sind. Die zuverlässige Messung der Stickstoffpermeation auf der Anodenseite ist aufgrund der Leckagesituation der Gasentnahmestrecke nur eingeschränkt möglich, was sich in der hohen minimalen Nachweisgrenze ausdrückt. Aus diesem Grund ist Stickstoff neben den allgemeinen Moleküleigenschaften im Vergleich mit Helium als Indikatorgas weniger geeignet.

Zusammenfassend zeigt dieser Überblick, dass die relevanten Gasspezies auf der Anoden- wie auch Kathodenseite mit Ausnahme von Stickstoff auf der Anodenseite theoretisch im ppm- oder sub-ppm Bereich messbar sind. Durch die Berücksichtigung des Messuntergrundes steigt diese Nachweisgrenze je nach Spezies auf 3-62ppm. Zusätzlich ist zu beachten, dass in vielen Messanwendungen mit Spurengasdetektion die Verdünnung der Spurengase oder die Spurengasquelle durch geeignete Wahl der BZ-Betriebsbedingungen angepasst werden kann (z.B. geringe Stöchiometrie), was die Flexibilität erhöht und auch Messungen im zuvor kritischen Bereich der Nachweisgrenzen ermöglicht. Dies zeigt, dass die lokale Gasanalyse an PE-Brennstoffzellen mittels Massenspektrometer mit hoher Empfindlichkeit und ausreichenden Nachweisgrenzen möglich ist.

5.4.5 Kalibration

Die sequenzielle Einstellung des Quadrupolstabssystems auf relevante Masse-Ladungsverhältnisse erlaubt es, die Ionenströme verschiedener Gasspezies in Relation zu setzen und ermöglicht eine quantitative Aussage der Gaszusammensetzung. Zur Bestimmung des effektiven Partialdrucks p_{Gas} einer Gasspezies in einer Gasmischung ist der mit dem Quadrupolmassenspektrometer messbare Rohionenstrom der Masse M_1 (i_{Gas, M_1}^+) bezüglich der Ionisationswahrscheinlichkeit, der allfälligen Fragmentierungseigenschaften und dem Transmissionfaktor des Quadrupolanalysators zu korrigieren (vgl. Gl.5.9, [87]). Dabei wird die Ionisationswahrscheinlichkeit üblicherweise als relative Ionisationswahrscheinlichkeit RIW_{Gas} bezüglich der Stickstoffionisationswahrscheinlichkeit angegeben. Die allfällige Fragmentierung wird durch den Bruchstückfaktor BF_{Gas, M_1} des Gases bezüglich der Masse M_1 berücksichtigt. Im Weiteren wird das massenabhängige Durch-

Empfindlichkeit

Anode	$c_{kal-gas}$ [-]	i^+ [A]	i_{NGMS}^+ [A]	i_{UG}^+ [A]	E_i [$\frac{A}{mbar}$]
H_2	9.49E-01	3.9E-07	2.0E-13	2.5E-11	1.2E-01
He	5.14E-02	8.4E-09	2.0E-13	2.0E-13	5.0E-02
N_2	1.03E-04	1.2E-10	2.0E-13	2.0E-11	3.7E-05

$p_{Rezipient}=3.24E-6$ mbar (PKR-Wert ohne H_2 -Korrektur: 1.35e-6mbar)

Empfindlichkeit

Kathode	$c_{kal-gas}$ [-]	i^+ [A]	i_{NGMS}^+ [A]	i_{UG}^+ [A]	E_i [$\frac{A}{mbar}$]
N_2	7.95E-01	4.9E-07	2.0E-13	2.0E-11	3.4E-01
O_2	2.05E-01	1.1E-07	2.0E-13	7.0E-12	2.9E-01
He	1.00E-04	1.2E-11	2.0E-13	3.0E-13	6.6E-02

$p_{Rezipient}=1.81E-6$ mbar

Nachweisgrenzen

Anode	$p_{min,MS}$ [mbar]	$p_{min,UG}$ [mbar]	$c_{min,MS}$ [$\frac{mol}{mol}$]	$c_{min,UG}$ [$\frac{mol}{mol}$]
H_2	1.6E-12	2.0E-10	4.9E-07	6.1E-05
He	4.0E-12	4.0E-12	1.2E-06	1.2E-06
N_2	5.4E-09	5.4E-07	1.7E-03	1.7E-01

$p_{Rezipient}=3.24E-6$ mbar (PKR-Wert ohne H_2 -Korrektur: 1.35e-6mbar)

Nachweisgrenzen

Kathode	$p_{min,MS}$ [mbar]	$p_{min,UG}$ [mbar]	$c_{min,MS}$ [$\frac{mol}{mol}$]	$c_{min,UG}$ [$\frac{mol}{mol}$]
N_2	5.9E-13	5.9E-11	3.8E-07	3.2E-05
O_2	6.9E-13	2.4E-11	3.8E-07	1.3E-05
He	3.0E-12	4.5E-12	1.7E-06	2.5E-06

$p_{Rezipient}=1.81E-6$ mbar

Tabelle 5.3: Überblick der Massenspektrometerparameter der nichtkondensierenden Gasspezies. p_{min} : min. detektierbarer Partialdruck; $p_{min,UG}$: min. detektierbarer Partialdruck aufgrund des Untergrundionenstroms; $c_{min,MS}$: min. detektierbares Partialdruckverhältnis; $c_{min,UG}$: min. aufgrund des Untergrundsignals messbares Partialdruckverhältnis.

lassverhalten des Quadrupolanalysators durch die Einbindung des Transmissionsfaktors TF_{M_1} in Gleichung 5.9 berücksichtigt. Dieser Transmissionsfaktor ist als Verhältnis des erzeugten Ionenstroms in der Ionenquelle zum detektierten Ionenstrom am Detektor definiert. In der Praxis werden die einzelnen Korrekturterme im allgemeinen Kalibrationsfaktor $K_{Gas,abs}$ zusammengefasst, was faktisch der inversen Gasspeziesempfindlichkeit ($[E_i]^{-1}$) entspricht.

$$p_{Gas} = i_{Gas,M_1}^+ \cdot \left[\frac{1}{E_{N_2}} \right] \cdot \left[\frac{1}{BF_{Gas,M_1} \cdot RIW_{Gas} \cdot TF_{M_1}} \right] = i_{Gas,M_1}^+ \cdot K_{Gas,abs} \quad (5.9)$$

$$c_i = \frac{p_{Gas}}{p_{Ref}} = \left[\frac{i_{Gas,M_1}^+}{i_{Ref,M_i}^+} \right] \cdot \left[\frac{BF_{Ref,M_i} \cdot RIW_{Ref} \cdot TF_{M_i}}{BF_{Gas,M_1} \cdot RIW_{Gas} \cdot TF_{M_1}} \right] = \left[\frac{i_{Gas,M_1}^+}{i_{Ref,M_i}^+} \right] \cdot K_{Gas,rel} \quad (5.10)$$

Die in Gleichung 5.9 ersichtliche Abhängigkeit des Partialdrucks vom gemessenen Einzelionenstrom hat jedoch den Nachteil, dass bei Rezipientendruckschwankungen oder bei Rezipientendruckunterschieden zwischen Kalibration und Messung erhebliche Fehler resultieren. Deshalb wird zur gasspezifischen Kalibration nicht der absolute Partialdruck sondern der relative Partialdruck einer Gasspezies bezüglich einer Referenzspezies der Gasmischung gemessen. Dadurch ist

die Messung von Rezipientendruckschwankungen weitgehend unabhängig, da bei einem Druckstoss die Ionenströme sämtlicher Gasspezies verstärkt werden und die Ionenstromverhältnisse weitgehend unverändert bleiben. Die Gleichung 5.10 zeigt die Funktionsweise der Kalibration mit interner Referenz. Daraus ist ersichtlich, dass die Unabhängigkeit von Druckschwankungen nur gewährleistet ist, solange sich die Verhältnisse von Bruchstückfaktoren, relativen Ionisationswahrscheinlichkeiten und Transmissionsfaktoren durch den Druckunterschied nicht ändern. Analog zur absoluten Kalibrationsfaktorbestimmung werden auch bei der relativen Partialdruckbestimmung die Korrekturterme in einem gemeinsamen Kalibrationsfaktor $K_{Gas,rel}$ zusammengefasst.

Die Kalibrationsfaktoren der einzelnen Gasspezies werden während einer gasspezifischen Kalibration mit zertifizierten Gasmischungen unter gleichen Rezipientendruckbedingungen wie bei den nachfolgenden Brennstoffzellengasanalysen ermittelt. Im Folgenden werden die Reihenfolge der Kalibrationsschritte, die Einflüsse von Rezipientendruckschwankungen auf die Kalibration und die H₂O-Kalibration erläutert.

Kalibrationsschritte

In Abbildung 5.19 sind mit K1-K5 die einzelnen Kalibrationsschritte den jeweiligen Komponenten zugeordnet. Als erstes werden vor der Kalibration sämtliche Komponenten konditioniert (K1). Anschliessend wird der Messverstärkerabgleich (K2) durchgeführt um Offsetfehler des Elektrometervverstärkes zu eliminieren. Die Channeltronspannung wird mittels Argongas auf den Referenzwert früherer Messungen eingestellt, um gleichbleibende Verstärkungsbedingungen sicherzustellen (K3). Leichte Massenverschiebungen des Quadrupolsystems werden durch die anschliessende Massenkalkulation berücksichtigt (K4). Im letzten Kalibrationsschritt zur quantitativen Gasanalyse wird die gasspezifische Kalibration zur Berücksichtigung gasspezifischer Eigenschaften bei gegebenem Rezipientendruck durchgeführt (K5). Die Kalibration wurde jeweils zu Beginn neuer Messreihen und in regulären Abständen durchgeführt. Die gute Kalibrationsstabilität des Massenspektrometers, welche durch die Kalibration mit internem Standard unterstützt wird erlaubt im kontinuierlichen Betrieb die Verlängerung des Kalibrationsintervalls auf eine Woche. Im Anhang auf der Seite 143 befindet sich das detaillierte Ablaufschema mit den gewählten Parametern der Kalibration. Zusätzlich zu den erwähnten Kalibrationsschritten ist zu erwähnen das Massenspektrometersysteme die Möglichkeit der Untergrundsubtraktion (Zero Gas Subtraction) im Kalibrationsschritt K1 bieten. Dabei wird von den aktuellen Ionenströmen immer der vorgängig bestimmte Untergrundionenstrom, welcher unter Blindportbedingungen gemessen wurde subtrahiert. Die Untergrundsubtraktion birgt jedoch für die lokale Gasanalyse mit komplexer Gasentnahmestrecke die Gefahr, dass bei der Kalibration und der Messung nicht mit der gleichen Untergrundsubtraktion gerechnet wird und sich dadurch Offsetfehler einschleichen. Zudem ist die Handhabung der Untergrundsubtraktion in der vorhandenen Massenspektrometersoftware (Pfeiffer, Quadstar) sehr unflexibel und lässt keine getrennte Untergrundberücksichtigung für die anoden- und kathodenseitige Messung zu. Aus diesem Grund wurden sämtliche Kalibrationen und Messungen ohne softwareseitige Untergrundsubtraktion durchgeführt, damit die Konditionierungssituation ohne Offset in vollem Umfang während den Messsequenzen beurteilbar bleibt und damit die Grundlage für korrekte Messungen gegeben ist.

H₂O Kalibration

Die Kalibration zur Ermittlung des Wasserpartialdrucks ist grundsätzlich schwierig, da die Kalibrationsstrecke mit sehr genauen und stabilen Befeuchtern ausgestattet werden muss. Vorversuche haben gezeigt, dass dies nur mit hohem technischem Aufwand umsetzbar ist. Deutlich einfacher gestaltet sich die Wasserkalibration, wenn die identischen relativen Ionisationswahrscheinlichkeiten von H₂O und N₂ [85] in Elektronenstossionenquellen benutzt werden. Unter der Annahme gleicher Transmissionskoeffizienten und ohne Bruchstückfragmentierung auf den jeweiligen betrachteten Massen, kann der Kalibrationsfaktor von Stickstoff auch zur Wasserkalibration eingesetzt werden, was den Kalibrationsvorgang deutlich vereinfacht. Dieses Kalibrationsprinzip wurde von Karlegård [88] im Rahmen von Massenspektrometeruntersuchungen an Vergasern erfolgreich eingesetzt. Zur Messung des Fehlers dieser Kalibrationsmethode wurde eine kombinierte Feuchtemessung mit einem kapazitiven Feuchtesensor (Vaisala, HMP247) und dem Massenspektrometer durchgeführt (Abb.5.30). Die blaue Kurve zeigt den aus dem Taupunkt errechneten Wassergehalt aus der kapazitiven Taupunktmessung. Die rote Kurve zeigt die Messung mit dem Massenspektrometer. Im ganzen Taupunktbereich beträgt die Abweichung zwischen Massenspektrometer- und Feuchtesensor max. 2.5%. Oberhalb des Taupunktes von 40°C liegt die Abweichung zwischen Massenspektrometer und kapazitivem Feuchtesensor innerhalb des Fehlertoleranzbereichs des Feuchtesensors. Bei Taupunkten unterhalb von 40°C treten maximale Abweichungen von 1.5% auf, welche damit ausserhalb der Genauigkeit des kapazitiven Sensors in diesem Feuchtebereich liegen. Die massenspektrometrische Feuchtemessung hat bei hohen Taupunkten den Vorteil der stabileren Messsignale mit geringerer Streuung.

Zusammenfassend kann diese Art der Wasserkalibration als gute und einfache Kalibrationsmethode mit ausreichender Genauigkeit für den Einsatz der lokalen Gasanalyse bezeichnet werden.

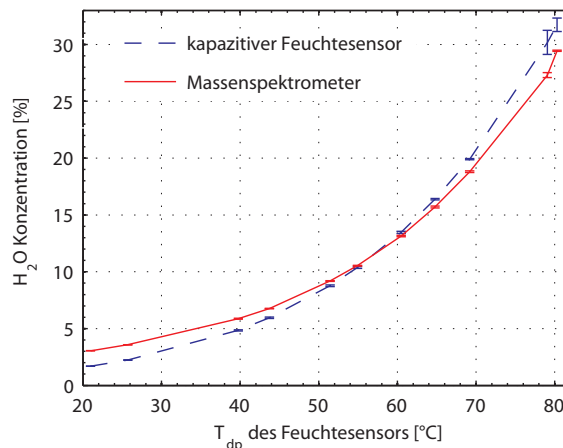


Abbildung 5.30: H₂O-Messvergleich zwischen kapazitivem Feuchtesensor (Vaisala HMP247) und QMS-Messung mit N₂-Kalibrationsfaktoren für H₂O bei 1.5bar_{abs}. Maximale Differenz zwischen den beiden Messungen: 2.5%, welche im hohen Taupunktbereich (60 - 80°C) im Bereich des Messfehlers des Feuchtesensors liegt. T_{dp}: Taupunkttemperatur.

Kalibrations-Druck-Korrelation

Druckunterschiede zwischen Kalibration und Messung, respektive zwischen Messungen der verschiedenen Gasports können zu Fehlern führen (vgl. Abb.5.19). Aus diesem Grund wurden die Druckniveaus der verschiedenen Gasports entlang des Anoden- und Kathodenkanals ermittelt und sind in Abbildung 5.31 ersichtlich. Aufgrund der Gasartabhängigkeit der Totaldruckmessröhre (Pfeiffer, PKR261) ist für Wasserstoff der unkorrigierte, sowie der korrigierte Messwert (N_2 bezogener H_2 -Korrekturfaktor: 2.4) in Abbildung 5.31 dargestellt. Anschliessend wurde beim Mitteldruck aller Gasports kalibriert und die Konzentrationen des Kalibrationsgases beim Durchfahren des relevanten Druckbereichs aufgezeichnet. Die druckschwankungsinduzierten relativen Fehler für alle anodenseitigen Gasspezies liegen unter 1% (Tab.5.4). Die Messung unter kathodenseitigen Bedingungen zeigte, dass die relativen Fehler für Stickstoff und Sauerstoff ebenfalls unter 1% und für Helium im druckrelevanten Bereich bei maximal 3.5% liegen. Aufgrund der druckschwankungsinduzierten relativen Fehlern von weniger als 4% ist die anoden- respektive kathodenseitige Kalibration beim jeweiligen Mitteldruckniveau der Gasports ausreichend.

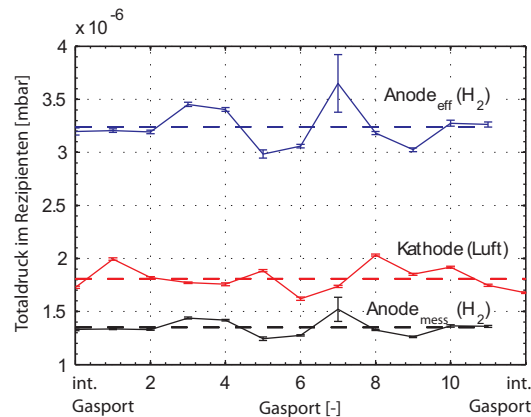


Abbildung 5.31: Rezipientendruckniveaus der Kathoden- und Anodenseite im Brennstoffzellenbetrieb bei 1.5bar Druck. rot: Kathode; schwarz: Anode, Messwert Totaldruckmessröhre unkorrigiert; blau: Anode, Messwert Totaldruckmessröhre H_2 -korrigiert. Mittelwert Anode: $3.24E-6$ mbar; Mittelwert Kathode: $1.81E-6$ mbar.

Spezies	H_2	He	N_2	O_2
Anode	0.01%	0.2 %	0.9%	—
Kathode	—	3.5%	0.06%	0.2%

Tabelle 5.4: Messung des relativen Kalibrationsfehlers durch Rezipientendruckunterschiede der verschiedenen Gasentnahmestrecken mit druckgezykeltem Kalibrationsvolumen und vorgängiger Kalibration beim Mitteldruck der kathoden- respektive anodenseitigen Gasentnahmestrecke.

5.5 Lokale Gasanalyse im Messbetrieb

Neben den in den vorgängigen Kapiteln beschriebenen Charakterisierung muss sich der Gasanalyseteststand vor allem im realen Einsatz unter brennstoffzellenrelevanten Bedingungen bewähren.

Deshalb werden im Folgenden Beispielmessungen der Membranpermeation ohne Elektroden, sowie lokale Gasanalyse im Leerlauf- und Lastbetrieb der Brennstoffzelle gezeigt.

5.5.1 Membranpermeationsmessung ohne Elektroden

Um die mittels Gasanalyse ermittelte Wasserstoffpermeation mit Literaturwerten zu vergleichen, wurden Messungen mit einer Nafion N112 Membran in der Brennstoffzelle ohne Elektroden bei mittlerer relativer Feuchte von 50% und verschiedenen Zelltemperaturen durchgeführt. Anodenseitig wurde eine Gasmischung von 50% Wasserstoff und 50% Helium bei einem Druck von $1.4\text{bar}_{\text{abs}}$ verwendet. Kathodenseitig wurde anschliessend am integralen Ausgang die Permeation gemessen, wobei 100% Stickstoff bei $1.5\text{bar}_{\text{abs}}$ die Kathodenbedingungen für diese diffusive Gaspermeationskorrelationsmessung darstellten. Die Abbildung 5.32 zeigt die gemessenen Wasserstoffpermeabilitäten im Vergleich mit Literaturwerten. Exakte Gaspermeabilitätsvergleiche mit Literaturwerten sind aufgrund der verschiedenen Messmethoden, der verschiedenen Permeationsmesszellen sowie der Abhängigkeit der Permeation von der Membranbefeuchtung und Temperatur schwierig. Diese Tatsache zeigt sich auch in der deutlichen Streuung der Literaturwerte. Die mittels Gasanalyse gemessenen Werte müssen aufgrund der Befeuchtung primär mit den Werten von Broka [89] verglichen werden, da diese bei gleicher relativer Feuchte gemessen wurden. Die maximale Abweichung beträgt weniger als 5%. In Anbetracht der unterschiedlichen Messzellen und Messprinzipien stimmen die mittels Gasanalyse ermittelten Wasserstoffpermeabilitäten gut mit den gezeigten Literaturwerten in Abbildung 5.32 überein.

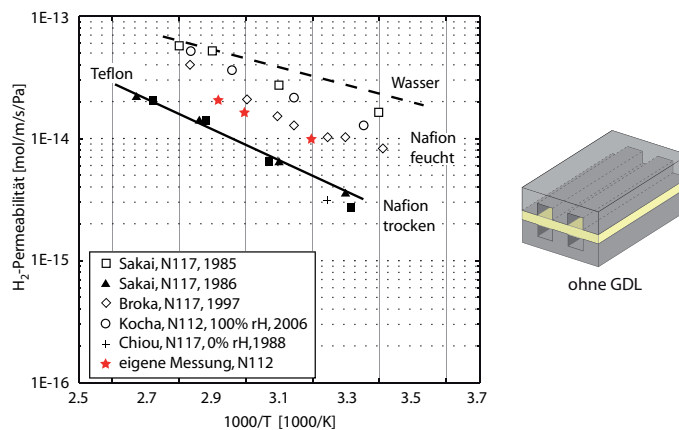


Abbildung 5.32: Vergleich der mittels Gasanalyse gemessenen Wasserstoffpermeabilität für Nafion 112 mit Literaturwerten für Nafion 117 (Sakai [90,59], Broka [89], Kocha [91], Chiou [92]). Angepasst aus Kocha [91].

5.5.2 Lokale Helium-Permeationsmessung im Leerlaufbetrieb

Unter Leerlaufbedingungen sind mit Ausnahme der Membranpermeationseinflüsse die Massen- und Volumenströme entlang des Kanals konstant, da keine Reaktandengassenken und Produktspeziesquellen vorhanden sind. In Abbildung 5.33 ist die lokale Heliumpermeation im Leerlaufbetrieb bei anodenseitiger, lokaler Heliumindikatorgaszumischung von 10% ersichtlich. Die Permeationswerte dieser Nafion N112 Membran wurden bei Zelltemperaturen zwischen 40°C und 80°C , bei konstanter relativer Feuchte (Anode: rH 46%; Kathode: rH 50%) unter Betriebsdruck von

1.5bar_{abs} und Volumenströmen von 0.5l_n/min gemessen. Der lineare Anstieg der Heliumpermeation vom Zelleingang zum Zellausgang zeigt die über der aktiven Fläche konstante Permeation. Aufgrund der konstanten Steigung lässt sich die Heliumpermeabilität einfach berechnen. Diese nimmt von 2.2±0.1E-14 [mol/m/s/Pa] bei 40°C bis zu 4.9±0.1E-14 [mol/m/s/Pa] bei 80°C Zelltemperatur zu, was einer Permeabilitätszunahme von 6.8E-16[1/K] entspricht. Die Tabelle 5.5 zeigt die Wasserstoff- und Heliumpermeabilitäten von Nafion N112. Aufgrund der hohen Permeabilität der Gasdiffusionsschicht im Vergleich zur Membranpermeabilität kann der Einfluss der permeatseitigen Gasdiffusionsschicht vernachlässigt werden, was die Ermittlung der Permeabilitätsverhältnisses zwischen Wasserstoff und Helium erlaubt.

Zelltemperatur [°C]	P_{H_2} [mol/m/s/Pa]	P_{He} [mol/m/s/Pa]	P_{He}/P_{H_2} [-]
40	9.6E-15	2.2E-14	2.29
60	1.5E-14	3.3E-14	2.20
70	2.0E-14	4.9E-14	2.45

Tabelle 5.5: Diffusive mittels Gasanalyse in der Brennstoffzelle gemessene Wasserstoff- und Heliumpermeabilitäten von Nafion N112. Die Wasserstoffpermeabilität wurde ohne und die Heliumpermeabilitäten mit Elektroden gemessen. Bildung des Permeabilitätsverhältnisses erfolgte unter Vernachlässigung des Elektrodeneinflusses. Anode: 50% H₂, 50% He, p=1.4bar_{abs}; Kathode: 100% N₂, p=1.5bar_{abs}; Elektroden: Etek Elat A6STDSI V 2.1.

Unter Leerlaufbedingungen ist die Permeationsmessung aufgrund der konstanten Massenflüsse der Permeatseite (Kathode) wie auch auf der Quellenseite (Anode) verhältnismässig einfach. Der integrale Gasport am Kathodeneingang zeigt den zu erwartenden Heliumuntergrund der Luft von 5ppm (Abb.5.33). Die konstanten Heliumkonzentrationen zwischen den integralen Gasports und der aktiven Fläche zeigen wie erwartet, dass ausserhalb der aktiven Fläche aufgrund der Mylar- randverstärkung (vgl. Kap.5.3.2, S.53) keine messbare Permeation vorliegt. Die gleichbleibende Heliumkonzentration zwischen dem letzten Gasport der aktiven Fläche und dem integralen Ausgangsport beweist zudem, dass der betrachtete Kanal die Permeationsverhältnisse der gesamten aktiven Fläche gut repräsentiert.

Die Sensitivität der lokalen Permeationsmessung unter Leerlaufbedingungen könnte weiter verbessert werden durch Anpassungen der quellseitigen (Anode) Indikatorgaskonzentration und dem permeatseitigen (Kathode) Verdünnungsniveau. Damit könnte die permeatseitige Konzentration auch am Zelleingang noch deutlich verstärkt werden. Generell wird versucht bei minimaler quellseitiger Zumischmenge und geringer damit verbundener Zellbeeinflussung gut detektierbare Signale auf der Permeatseite zu erzielen. Da die gemessene Gasspezieskonzentration für die massenspektrometrische Messung mit weniger als 10% relativem Fehler innerhalb 2 Dekaden vom Kalibrationspunkt liegen muss, sind diesen Konzentrationsanpassungsmöglichkeiten jedoch Grenzen gesetzt. Die Messungen in Abbildung 5.33 zeigen, dass unter den gegebenen Indikatorgaszumischungs- und Verdünnungsbedingungen schon am zweiten Gasport innerhalb der aktiven Fläche die temperaturinduzierten Permeationsunterschiede ausreichend detektierbar sind. Basierend auf der maximal gemessenen Heliumkonzentration von 770ppm und dem Heliumkalibrationspunkt bei 100ppm wären Auflösungsanpassungen durch mit Faktor 13 reduzierter Verdünnung noch im vertretbaren Messbereich. Die Zumischmenge und Verdünnungsreduktion ist ihrerseits jedoch durch den stabilen Betriebsbereich der Druck- und Massenflussregler limi-

tiert. Für die in Abbildung 5.33 verwendeten Betriebsbedingungen wäre aus diesem Grund eine maximale Verdünnungs- oder Zumischgasreduktion um Faktor 5 mit ausreichender Genauigkeit möglich. Diese Messresultate zeigen die hohe Sensitivität der Heliumpermeationsmessung mittels lokaler Gasanalyse und die Möglichkeiten der Signalanpassung.

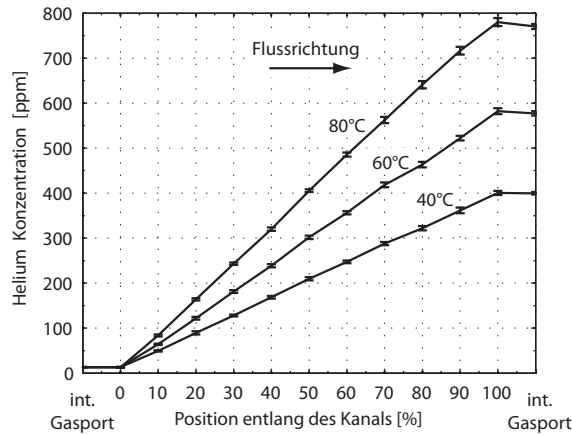


Abbildung 5.33: Auf der Kathodenseite gemessene, lokale Heliumpermeation im Leerlaufbetrieb bei verschiedenen Zelltemperaturen und 10% integraler, anodenseitiger Heliumindikatorgaszumischung.

5.5.3 Lokale Gasspezieskonzentrationsmessung im Lastbetrieb

Die lokale Gasanalyse unter relevanten Befeuchtungsbedingungen im Lastbetrieb ist aufgrund möglicher Wasserdampfkondensation in gewissen Bereichen der Brennstoffzelle deutlich schwieriger als die Gasanalyse im Leerlauf (OCV). In den Abbildungen 5.34 und 5.35 sind die gemessenen und berechneten Konzentrationen der trockenen Gasspezies auf der Anoden- und Kathodenseite unter Leerlauf (OCV) und im Lastbetrieb ($i=0.375\text{A}/\text{cm}^2$) dargestellt. Die Fehlerbalken von weniger als 1% absolut sind aus Darstellungsgründen nicht eingezeichnet. Vor den Messungen wurde die Zelle während jeweils 5 Minuten konditioniert. Die gewählten Betriebsbedingungen waren $p_a=p_k=1.5\text{bar}_{\text{abs}}$ Zelldruck, anodenseitige Gasmischung von 90% Wasserstoff und 10% Helium, Luftbetrieb auf der Kathodenseite sowie relativen Feuchtebedingung von 46%rH anodenseitig und 50%rH kathodenseitig. Der Reaktandengasverbrauch sowie die Zunahme der inerten Gasspezies entlang des Kanals sind unter Lastbedingungen anoden- wie kathodenseitig in den Abbildungen 5.34 und 5.35 deutlich zu erkennen. Die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Gasspezieskonzentrationen gegen den Zellausgang im Lastbetrieb zeigen, wie der Analysekanal sich von den anderen 27 parallelen Kanälen unterscheidet. Die Gründe dafür können höhere Stromdichte unter dem Messkanal oder nichtuniforme Gasverteilung zu den Kanälen sein, welche in der Berechnung nicht berücksichtigt werden. Nichtuniforme Gasverteilung zwischen den parallelen Kanälen kann durch lokal kondensiertes Wasser in einzelnen Kanälen und den sich dadurch ändernden fluiddynamischen Bedingungen ergeben. Die korrekte Zuordnung der Ursache ist ohne zusätzliche quantitative Massenflussinformation des Messkanals schwierig. Die Effekte der unterschiedlichen Stromdichte und/oder nichtuniformen Gasverteilung gleichen sich am integralen Gasport des Zellausgangs aus, was sich durch die gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werten bestätigt (Abb.5.35).

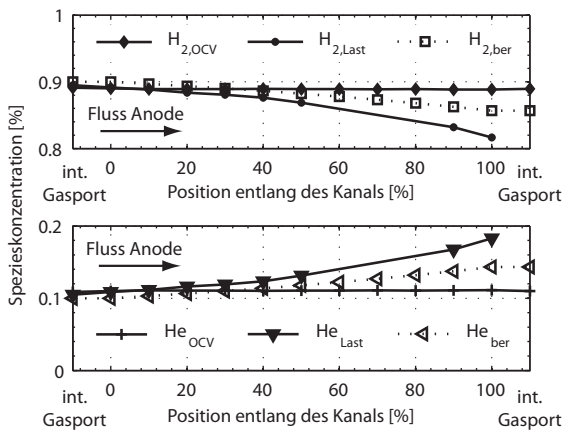


Abbildung 5.34: Berechnete (ber) und gemessene Spezieskonzentration der Anodenseite im Leerlauf- (OCV) und Lastbetrieb ($0.375A/cm^2$). $T_{Zelle}=80^\circ C$; $p_a=p_k=1.5bar_{abs}$; Anode: 90% H_2 , 10% He , $\lambda=3$, $rH=46\%$; Kathode: 100% Luft, $\lambda=2$, $rH=50\%$, Gegenstrombetrieb.

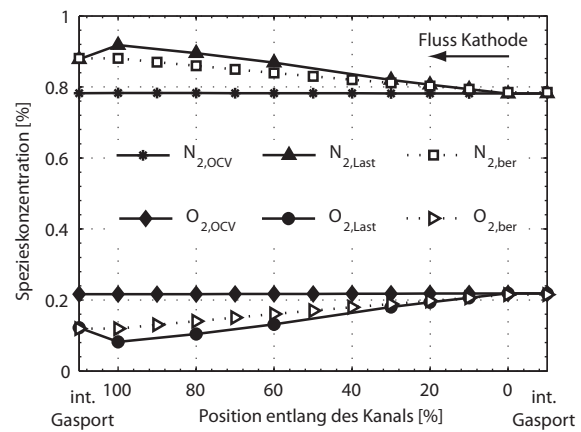


Abbildung 5.35: Berechnete (ber) und gemessene Spezieskonzentration der Kathodenseite im Leerlauf- (OCV) und Lastbetrieb ($0.375A/cm^2$). $T_{Zelle}=80^\circ C$; $p_a=p_k=1.5bar_{abs}$; Anode: 90% H_2 , 10% He , $\lambda=3$, $rH=46\%$; Kathode: 100% Luft, $\lambda=2$, $rH=50\%$, Gegenstrombetrieb.

Neben den trockenen Gasspeziesmessungen sind in der Abbildung 5.36 die lokale Wasserdampfmessung der Anode und Kathode unter Leerlauf- und Lastbedingung ($i=0.375A/cm^2$) ersichtlich. Die gemessenen Wasserdampfkonzentrationen im Leerlauf zeigen eine gewisse Fluktuation, welche von der Wasserakkumulation in den Gasdiffusionsschichten und den vorgängigen Lastbedingungen abhängig ist. Die Messung unter Last mit $0.375A/cm^2$ zeigt bei 60% der Kanallänge gesättigte Bedingungen auf der Kathodenseite. Aus der Steigung des Wasserdampfgehaltes und den aufgrund verstopfter Kapillaren bei 40% und 50% fehlenden Messungen ist davon auszugehen, dass kathodenseitig zwischen 40% und 60% der Kanallänge kondensierende Bedingungen vorliegen. Unter der Annahme nicht kondensierender Bedingungen entlang des Kanals und der Vernachlässigung des Wassertransports zur Anode würde am Kathodenausgang eine relative Feuchte von 99% erwartet. Die gesättigten Bedingungen zwischen 40% und 60% der Kanallänge können nur durch die Wassertransporteigenschaften der Membran im Gegenstrombetrieb der Reaktandengase erklärt werden. Die in der Mitte des kathodenseitigen Kanals gemessenen, gesättigten Bedingungen entstehen durch den am Kathodenausgang stattfindenden Wassertransport von der Kathode zur Anode und der anschließenden Rückdiffusion von der Anoden- zur Kathodenseite im Eingangsbereich der Kathode. Der anodenseitige Anstieg der Wasserdampfmessung bis zu gesättigten Bedingungen bei 50% der Kanallänge verdeutlicht die beschriebene Wassertransportsituation. Die anodenseitig stattfindende Abnahme der Wasserdampfkonzentration nach Erreichen gesättigter Bedingungen zeigt die Rückdiffusion zur Kathodenseite, was für im Gegenstrom betriebene Zellen typisch ist. Rechnungen mit einem 1+1D Modell von Freunberger [93] untersuchten das Wassermanagement in linearen Zellen und zeigten analoge Trends des Membranwassertransports.

Messungen bei mehr als 80% relativer Feuchte erhöhen das Risiko einer temporären Verstopfung der Entnahmegaskapillaren. Verstopfte Kapillaren sind temporär für die Gasanalyse nicht nutzbar, was sich in den fehlenden Messpunkten der Abbildungen 5.34, 5.35 und 5.36 zeigt. Je nach Menge des kondensierten Wassers im Flussfeldkanal und der Gasdiffusionsschicht können verstopfte Kapillaren automatisch oder durch Erhöhung der Stöchiometrie freigespült und kondi-

tioniert werden. Trotz diesen temporären Kapillarverstopfungen lässt sich der Trend der lokalen relativen Feuchte mit geringer Streuung messen und erlaubt die Interpretation der Befeuchtung unter Last- und Leerlaufbedingungen.

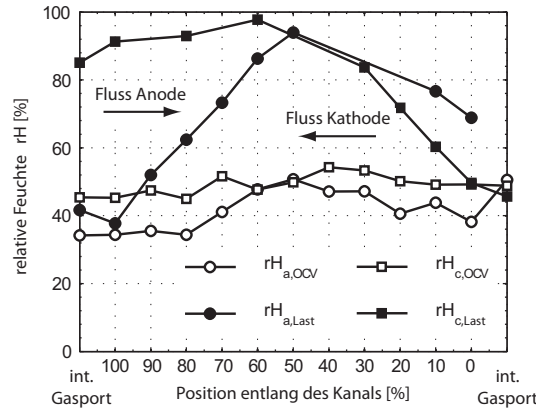


Abbildung 5.36: Lokale Wasserdampfmessung auf der Anoden- und Kathodenseite unter Leerlaufbedingungen (OCV) und im Lastbetrieb ($0.375\text{A}/\text{cm}^2$). $T_{Zelle}=80^\circ\text{C}$; $p_a=p_k=1.5\text{bar}_{\text{abs}}$; Anode: 90% H_2 , 10% He , $\lambda=3$, $rH=46\%$; Kathode: 100% Luft. $\lambda=2$, $rH=50\%$, Gegenstrombetrieb.

5.5.4 Lokale Permeationsmessung im Lastbetrieb

Analog wie die in Abbildung 5.33 gezeigte Membranpermeationsmessung im Leerlaufbetrieb kann die Permeation auch unter Lastbetriebsbedingungen gemessen werden. Diese Membranpermeationsmessung basiert wiederum auf dem Prinzip der globalen, anodenseitigen Heliumindikatorgaszumischung (Kap.5.1.3, S.43). Im Vergleich zu den Messungen unter Leerlaufbedingungen ist die Permeationsmessung unter Last aus folgenden Gründen komplizierter: (i) Die Abnahme der Wasserstoffkonzentration entlang des Anodenkanals führt parallel zur Zunahme der Heliumkonzentration, was die lokale Triebkraft des diffusiven Heliumtransports durch die Membran erhöht; (ii) analog verdünnt sich das Heliumpermeat auf der Kathode aufgrund des Sauerstoffumsatzes entlang des Kanals in abnehmende Gesamtgasmenngen der trockenen Gase. Folglich werden auch unter uniformen Membranpermeationsbedingungen je nach Stöchiometrie und Lastbedingung verschiedene Konzentrationsprofile entlang des Kanals erwartet. Deshalb muss die Membranpermeationsmessung unter Lastbedingungen bezüglich der Aufkonzentration des Indikatorgases auf der Anodenseite und bezüglich des Reaktandengasumsatzes auf der Kathodenseite korrigiert werden, was die anoden- und kathodenseitige Gasanalyse erfordert. Zusätzlich beeinflussen Nichtuniformitäten der lokalen Speziesmessung wie lokale Stromdichteunterschiede und/oder nichtuniforme Gasverteilung zu den parallelen Flussfeldkanälen die Messung. Die Abbildung 5.37 zeigt die berechnete Aufkonzentration des Heliumindikatorgases auf der Anodenseite für verschiedene Stöchiometrien entlang des Kanals mit einer initialen Gasmischung aus 90% Wasserstoff und 10% Helium am Zelleingang. Bei Stöchiometrien von mehr als 2 resultiert eine praktisch lineare Aufkonzentration des Heliums. Signifikante exponentielle Heliumaufkonzentrationen sind für realitätsnahe Stöchiometrien von weniger als 1.5 ersichtlich. Analoge Konzentrationsprofile können auf der Kathode aufgezeigt werden. Da der Sauerstoff bei Verwendung von Luft als Betriebsgas die Minoritätskomponente darstellt, ist kathodenseitig ein deutlich geringeres Aufkonzentrationsverhalten vorhanden. Zudem ist dieses Aufkonzentrationsverhalten kathodenseitig weniger rele-

vant, da die Heliumpermeation auch bezüglich dem konstanten Stickstofffluss referenzierbar ist. Die Abbildung 5.38 zeigt die kumulative Heliumpermeatmenge entlang des kathodenseitigen Messkanals unter Leerlauf- (OCV) und Lastbedingungen. Die lokale kathodenseitige Heliumkonzentrationsmessung ist mit geringen brennstoffzelleninduzierten relativen Fehlern von weniger als 1.5% möglich. Der signifikante Einfluss der anodenseitigen Heliumaufkonzentration unter Stöchiometrien von 1.5 und 3.0 ist in den kathodenseitigen Messungen deutlich erkennbar. Die Steigung der kumulativen Heliumpermeationskurven stellt die lokale Heliumpermeation dar. Unter Leerlaufbedingungen und hohen anodenseitigen Stöchiometrien weisen die kumulativen Heliumpermeationskurven konstante Steigungen auf, was die lokale Permeationsberechnung vereinfacht.

Um die effektiven Gastransporteigenschaften der Membran unter Lastbedingungen zu ermitteln, muss die lokale Heliumpermeation bezüglich der lokalen Triebkraft, des Heliumpartialdruckgradienten, korrigiert werden. Bei geringer anodenseitiger Stöchiometrie addieren sich bei der Datenauswertung die Mess- und Korrekturfelder der anodenseitigen und kathodenseitigen Messung. Dabei trägt die anodenseitige Messung mit den Unsicherheiten bezüglich unterschiedlicher lokaler Stromdichte und/oder nichtuniformer Reaktandengasverteilung am meisten zu den resultierenden Fehlern bei. Zudem erhöht die tiefe anodenseitige Stöchiometrie und kondensierende Bedingungen entlang des Kanals das Risiko von Kapillarverstopfungen, was die Anzahl verfügbarer Gasports vermindert und somit zusätzlich zur Messunsicherheit beiträgt. In Abbildung 5.39 ist die aus den Messungen berechnete lokale Heliumpermeabilität ersichtlich. Die grossen Fehlerbalken signalisieren die signifikanten Fehler in der zweiten Kanalhälfte unter anodenseitiger Stöchiometrie von 1.5. Während unter Leerlaufbedingungen die Permeabilitätsmessung mit geringer Streuung und einem maximalen Fehler von 6% bestimmbar ist, zeigt die Messung unter Last bei tiefen Stöchiometrien grosse Fehlerbalken.

Zusammenfassend ist die lokale Heliumpermeation auch unter Lastbedingungen messbar. Jedoch ist die Berechnung der lokalen Heliumpermeabilität ungenau und verursacht bei tiefen Stöchiometrien grosse Fehler. Dies zeigt sich in der Messung mit tiefer anodenseitiger Stöchiometrie von 1.5 aufgrund der daraus resultierenden anodenseitigen Heliumaufkonzentration, was im Bereich zwischen 60% und 90% der Kanallänge zu Permeabilitätsfehlern zwischen 20% und 75% führt.

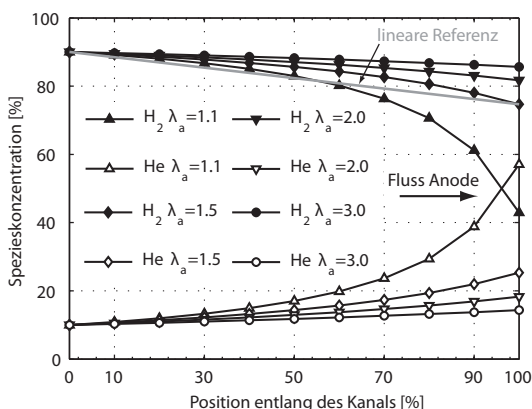


Abbildung 5.37: Berechnete Konzentrationsprofile der lokalen anodenseitigen Gaszusammensetzung als Funktion der Stöchiometrie. Anodenbetriebsgaszusammensetzung: 90% H₂, 10% He.

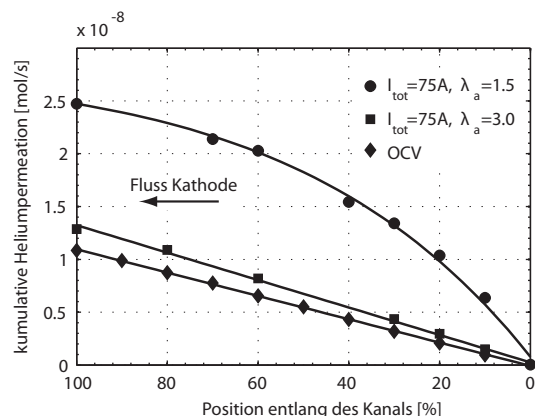


Abbildung 5.38: Kathodenseitige kumulative Heliumpermeatmenge im Leerlauf- (OCV) und Lastbetrieb ($0.375\text{A}/\text{cm}^2$). $T_{\text{zelle}}=80^\circ\text{C}$; $p_a=p_k=1.5\text{bar}_{\text{abs}}$; Anode: 90% H₂, 10% He, $\lambda=3$, $rH=46\%$; Kathode: 100% Luft, $\lambda=2$, $rH=50\%$, Gegenstrombetrieb.

5.5.5 Lokale Indikatorgaszumischung

Die im Kapitel 5.1.3 vorgestellte lokale Indikatorgaszumischung ist ein wichtiger Bestandteil der Flexibilität lokaler Komponentencharakterisierungen. Deshalb wurden Demonstrationsmessungen mit lokaler Indikatorgaszumischung durchgeführt, um zu zeigen wie die lokale Indikatorgaszumischung realisiert werden kann. Die Kombination der Indikatorgaszumischung im Analyse- und Nachbarkanal unter trockenen Bedingungen ermöglicht eine erste Abschätzung der effektiven relativen Diffusivität der Gasdiffusionsschicht unter dem Steg.

Die Abbildung 5.40 zeigt die zur lokalen Indikatorgaszumischung nötigen Komponenten.

Dies umfasst die Indikatorgasversorgung, Massen- und Druckregler, ein externes Druckregelvolumen sowie die Zumischkapillare. Über die Druckdifferenz zwischen Druckregelvolumen und Brennstoffzelle kann bei gegebenem Kapillardurchmesser die Zumischmenge beeinflusst werden. Die Zumischmengenfehler, welche durch Druckschwankungen des Druckregelvolumens und der Brennstoffzelle entstehen wurden durch den maximal möglichen Druck im Druckregelvolumen bei gleichzeitiger Kapillardurchmesserreduktion vermindert. Aufgrund des Druckreglerbereichs war der maximale Druck im Regelvolumen auf 5 bar limitiert. Durch den Einsatz einer 1m langen Zumischkapillare mit $25\mu\text{m}$ Durchmesser resultierte eine konstante Zumischmenge von $40\mu\text{l}/\text{min}$ welche beim gegebenen kathodenseitigen Massenfluss von $1.36\text{l}_\text{n}/\text{min}$ zu optimalen integral wie lokal detektierbaren Konzentrationen führte. Die effektive Zumischmenge wurde durch die Konzentrationsmessung am integralen Gasport am Zellausgang bestimmt. Als Zumischstelle wurde der erste vollständig innerhalb des Flussfeldes liegende kathodenseitige Gasport bei 10% der Kanallänge gewählt. Die Symmetrie des Doppelkapillargasports erlaubt durch 180° Drehung des Gasports (vgl. Kapitel 5.3.3) wahlweise die Zumischung im Analyse- oder Nachbarkanal. Die Abbildung 5.41 zeigt die kathodenseitige stickstoffreferenzierte Heliumkonzentration entlang des Kanals bei Zumischung im Analyse- und Nachbarkanal im Betrieb mit unbefeuchteten Gasen. Aufgrund der Zumischkapillare war die Konzentrationsmessung an der Zumischstelle während der Zumischung im Analysekanal nicht möglich und wurde rechnerisch aus der integralen Konzentration am Zellausgang ermittelt. Die Zumischung im Analysekanal zeigt entlang des Kanals den zu erwartenden exponentiellen Abfall der Heliumkonzentration. Bei Zumischung im Nach-

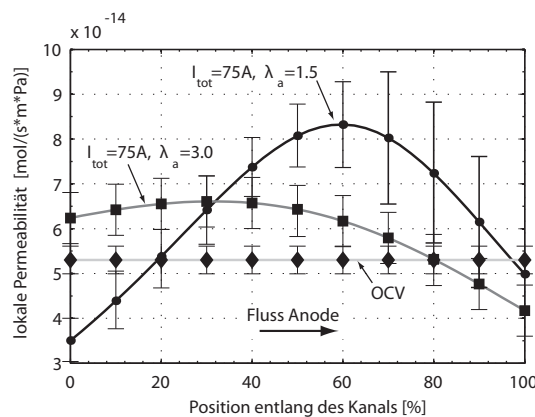


Abbildung 5.39: Lokale Heliumpermeabilität im Leerlauf (OCV) und Lastbetrieb, welche aus gemessenen Werten der lokalen Permeation und der lokalen Permeattriebkraft berechnet wurde. Lastbetrieb: $i=0.375\text{A}/\text{cm}^2$; $T_{\text{zelle}}=80^\circ\text{C}$; $p_a=p_k=1.5\text{bar}_{\text{abs}}$; Anode: 90% H_2 , 10% He , $\lambda=3$, $r\text{H}=46\%$; Kathode: 100% Luft, $\lambda=2$, $r\text{H}=50\%$, Gegenstrombetrieb.

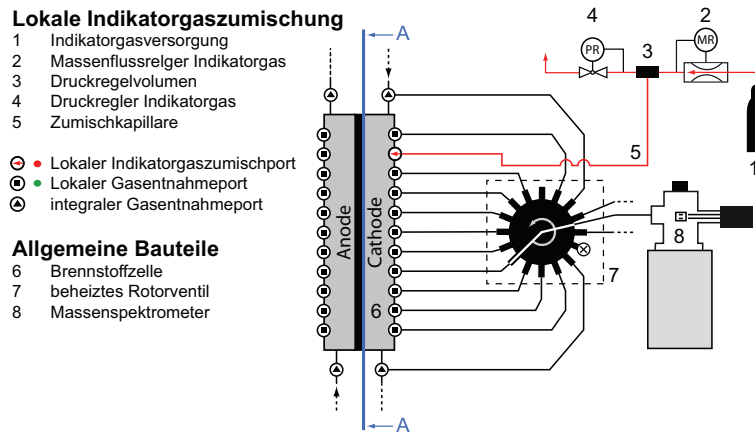


Abbildung 5.40: Aufbau zur lokalen Indikatorgaszumischung.

barkanal zeigt der Analysekanal eine Heliumzunahme zwischen 10% und 40% der Kanallänge mit nachfolgender linearer Konzentrationsabnahme. Aufgrund der starken Abhängigkeit der lokalen Konzentrationsverläufe von den absoluten kathodenseitigen Massenflüssen im Kanal wird hier auf eine weitere Kurvendiskussion verzichtet und stellvertretend für das erste Segment nach der Zumischstelle die effektive relative Diffusivität (ϵ/τ) der Gasdiffusionsschicht unter dem Steg abgeschätzt. Unter der Annahme freier binärer Diffusion von Helium in Stickstoff in der porösen Gasdiffusionsschicht und der gemittelten diffusiven Triebkraft führt dies zur effektiven relativen Diffusivität ϵ/τ von 0.15. Experimentelle Diffusivitätsdaten der verwendeten Gasdiffusionsschicht sind nicht verfügbar. Im Vergleich mit ex-situ gemessenen effektiven relativen Diffusivitäten von Standardgasdiffusionsschichten liegt dieser Wert im unteren Teil des relevanten Bereichs von 0.08-0.5 [54].

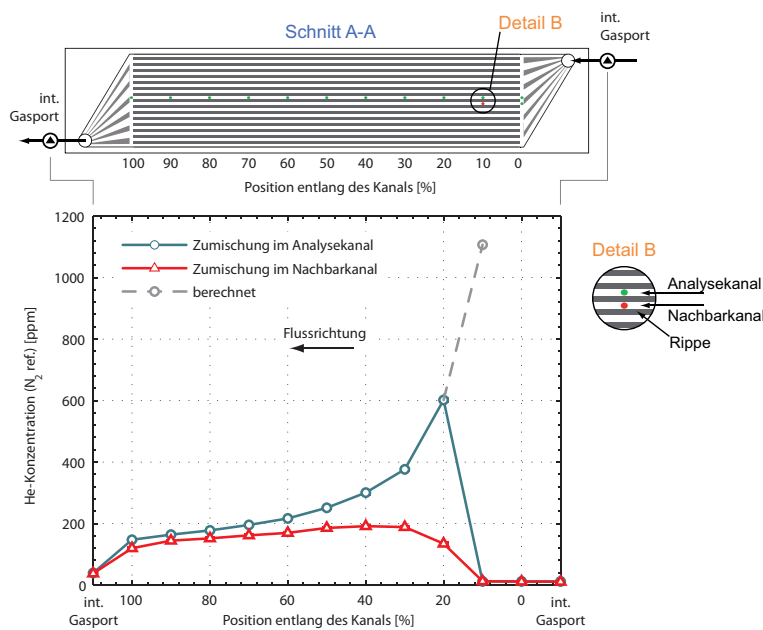


Abbildung 5.41: Lokale Heliumkonzentration entlang des Kanals bei lokaler Heliumzumischung im Analyse und Nachbarkanal bei 10% der Kanallänge. Die Schnittanordnung ist in Abb.5.37 ersichtlich. Gasdiffusionsschicht: ETEK Elat (A6STDSI V 2.1) 29% komprimiert, $T_{zelle}=80^{\circ}C, p_k=1.5bar_{abs}, \dot{V}_k=1.36l_n/min$ Luft.

5.5.6 Lokale Stromdichtemessung

Die Qualität der lokalen Stromdichtemessung hängt massgebend von der Fertigungsqualität der einzelnen Stromsammler ab. Dabei sind die Oberflächengüte und die Dickentoleranz die wichtigsten fertigungsrelevanten Aspekte, welche sich in der montierten Brennstoffzelle direkt auf die Kontaktwiderstände zwischen lokalem Stromsammler und Flussfeldplatte auswirken. Aus Auslastungs- und Kostengründen war nur eine PSI-interne Fertigung in der Lehrwerkstatt realisierbar, welche leider zu deutlich mangelhafter Bauteilqualität führte. Zuerst entsprach die Oberflächengüte nicht den Fertigungsvorgaben, was durch erneute Nacharbeit korrigiert wurde. Die Verbesserung der Oberflächengüte war anschliessend zufriedenstellend, jedoch wurden während der Nacharbeit die Dickentoleranzen nicht berücksichtigt. Nach mehr als 1.5 Monaten Zeitverzug mussten die Stromsammler trotz mangelhafter Qualität montiert werden. Anschliessend wurden Referenzmessungen unter hoher Zellbefeuchtung und hoher Stöchiometrie durchgeführt (Abb.5.42). Diese Messung zeigte die mangelhafte Qualität der Stromsammler deutlich, was sich in untolerierbaren relativen Stromdichtefehlern von mehr als 30% zwischen zwei benachbarten Segmenten ausdrückte. Um die Anforderungen bei der Bauteilfertigung zu vereinfachen wurde eine erneute Fertigung der Stromsammler aus Aluminium vorbereitet, was jedoch aus Zeitgründen nicht umgesetzt werden konnte. Aufgrund dieser Situation musste leider auf die Messung der lokalen Stromdichte verzichtet werden.

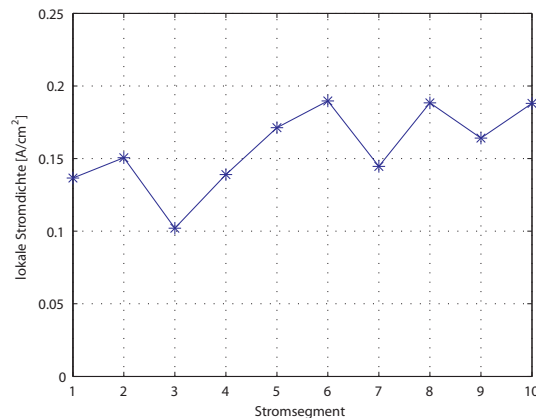


Abbildung 5.42: Referenzmessung der lokalen Stromdichte. Nafion N112, ETEK Elat (A6STDSI V 2.1), $T_{\text{cell}}=65^{\circ}\text{C}$, $p=1.5\text{bar}$, $\lambda=10$, $I_{\text{tot}}=31.5\text{A}$, rH 80%.

Kapitel 6

Lokale Gasanalyse zur Untersuchung der Membrandegradation

6.1 Konzept

Wie in Kapitel 2.4 erläutert, wird die Membrandegradation bezüglich der Gasseparationseigenschaft durch verschiedene Parameter beeinflusst. Die Identifikation des Hauptdegradationsmechanismus bildet die Kernaufgabe der Untersuchungen. Zentral ist dabei die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Degradationspfaden (chemisch, mechanisch, thermisch), was durch deren gezielte Forcierung und Charakterisierung möglich ist. Diese Trennung ist jedoch schwierig und nur teilweise umsetzbar, was die Identifikation des Hauptmechanismus der Degradation und die Optimierung der Membranlebensdauer erschwert. Zusätzlich erschweren teilweise widersprüchliche Erkenntnisse in der Literatur den Überblick, was auf unselektive Forcierung von Degradationsmechanismen oder mangelnde lokale Gaspermeationsmessungen unter definierten Bedingungen zurückzuführen ist. Das im Folgenden vorgestellte Konzept zur Untersuchung der Membrandegradation stützt sich auf die gezielte Kombination der lokalen Gasanalyse welche durch Standardanalysemethoden ergänzt wird.

Die Abbildung 6.1 zeigt das Konzept zur Charakterisierung der Membrandegradation unter verschiedenen relevanten Betriebsbedingungen. Zur verbesserten Aussagekraft und erweiterten Interpretation von Membrandegradationsuntersuchungen verfolgt dieses Konzept die gezielte Separation der Degradationspfade (A,B,C), die Ortsauflösung der Permeationsmessung und ein gestaffeltes Vorgehen von einfachen (1) zu komplexen, respektive kombinierten realen Betriebsbedingungen (3). Die Konzeptstufen spannen durch die verschiedenen Betriebsparameter, verschiedene Komponentenmaterialien und deren Design einen weiten Parameterraum auf. Um diesen grossen Parameterraum einzuschränken werden primär die Betriebsparametervariationen fokussiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Stufen bearbeitet, welche Messungen in Zellen technischer Grösse (aktive Fläche $\approx 200\text{cm}^2$) benötigen. Zur Übersicht werden im Folgenden alle Stufen des Gesamtkonzepts erläutert. Die Entwicklung und die Eigenschaften der eingesetzten Zell-Hardware wurde im Kapitel 5 beschrieben.

Stufe A1: Da die initiale diffusive thermische Degradation unbedeutend ist (vgl. Kap.2.2), wird der Fokus auf die konvektive thermische Degradation gelegt, welche anhand von Modellpo-

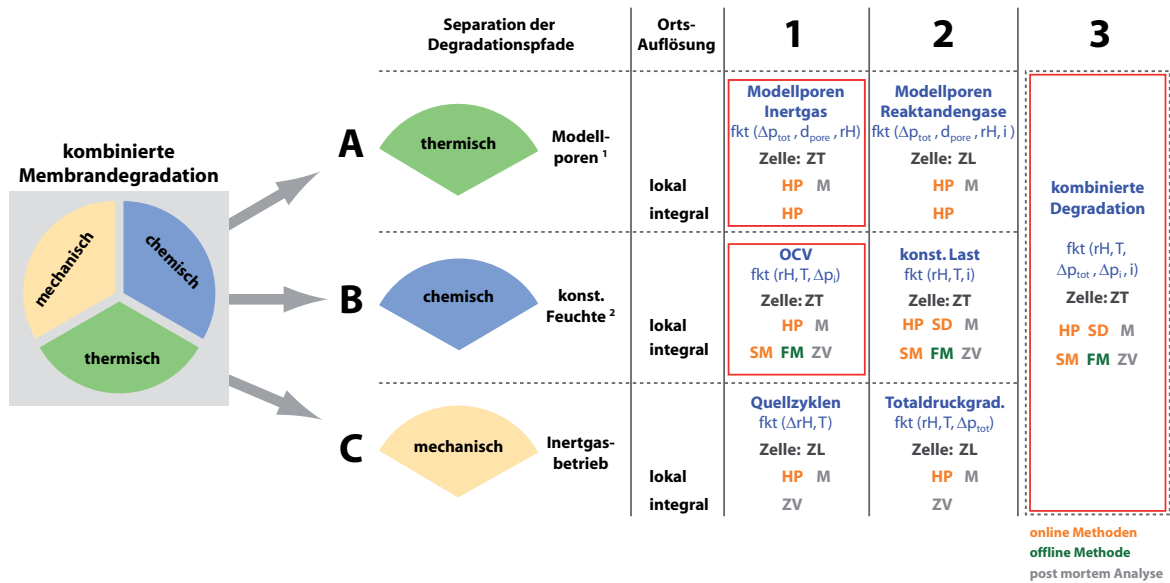


Abbildung 6.1: Konzept zur Untersuchung der Gasseparation degradierender Membranen zur Charakterisierung der Hauptdegradationsmechanismen. Grösse der Versuchszellen: Zelle im Labormassstab (ZL, aktive Fläche $\leq 50\text{cm}^2$), Zelle technischer Grösse (ZT, aktive Fläche $\approx 200\text{cm}^2$). Charakterisierungsmethoden: diffusive & konvektive lokale Helium-Permeation (HP); Spannungsmessung (SM); lokale Stromdichtemessung (SD); Fluoridmessung (FM); mech. Zugversuche (ZV); Mikroskopie (M). Betriebsparametervariationen: relative Feuchte (rH); Partialdruckgradienten (Δp_i); Totaldruckgradienten Δp_{tot} ; Temperatur (T); Stromdichte (i); Modellporendurchmesser (d_{pore}).¹ chem. und mech. Degradation nicht vollständig ausschliessbar, ² mech. Degradation nicht vollständig ausschliessbar.

ren verschiedener Grösse untersucht werden kann. Die Modellporenversuche unter Inertgasbedingungen dienen zur Charakterisierung der absoluten Permeatmenge lokaler, konvektiver Membrandefekte. Die lokalen Heliumpermeationsmessungen geben Aufschluss über die Detektierbarkeit lokaler Defekte und deren Einfluss auf das Betriebsverhalten der gesamten Einzelzelle. Aus diesem Grund werden diese Versuche an Zellen technischer Grösse durchgeführt. Der Parameterraum wird durch die Porengrösse, den Totaldruckgradienten über die Membran, die absoluten Reaktandengasflüsse und die Befeuchtung bestimmt.

Stufe A2: Die Modellporenmessungen im Reaktandengasbetrieb fokussieren die zeitliche Entwicklung lokaler, konvektiv permeierender Membrandefekte verschiedener Grösse unter gegebenen Totaldruckgradienten, Feuchtebedingungen und Zelltemperaturen. Zur Charakterisierung kann die lokale Heliumpermeation durch post mortem Mikroskopieuntersuchungen ergänzt werden. Aufgrund der Betrachtung lokal beschränkter thermischer Degradation sind für diese Versuche Zellen im Labormassstab mit einer aktiven Fläche von weniger als 50cm^2 ausreichend.

Stufe B1: Die Stufe B1 stellt den erweiterten beschleunigten chemischen Degradationszyklus des DoE (Department of Energy, Kap.4.4,[60]) dar. Die Erweiterung betrifft hauptsächlich die lokale online Heliumpermeationsmessung unter gezielten diffusiven und konvektiven Permeationsbedingungen. Dies erlaubt die Online-Interpretation des lokalen Membranzustandes sowie die Eingrenzung der lokalen post mortem Untersuchungen. Die lokale Heliumpermeationsmessung wird durch folgende integrale Messmethoden ergänzt: kathoden- und anodenseitige Fluoridmessung am Zellausgang, Spannungsmonitoring und Polarisations-

kurven.

Die forcierte chemische Degradation erfolgt durch Leerlaufbedingungen (OCV) mit hohen Partialdruckgradienten in Zellen technischer Grösse. Durch die Vermeidung von Befeuchtungszyklen wird die mechanische Membranbeanspruchung auf ein Minimum reduziert. Die vollständige Trennung zwischen chemischer und mechanischer Degradation ist aufgrund der nötigen Montagekraft und der Einspannsituation der MEA zwischen den Flussfeldplatten nicht möglich. Die Zelltemperatur, die Befeuchtung und die Reaktandenpartialdrücke stellen den relevanten Betriebsparameterraum dar. Die Ortsauflösung der Charakterisierungsmethoden bezieht sich mit der Heliumpermeation auf die Position entlang des Kanals. Demgegenüber fokussieren die Mikroskopie und die mechanischen Zugversuche der degradierten Membran zusätzlich die Ortsauflösung bezüglich der Kanal-Steg-Position.

Stufe B2: Diese zweite Stufe der chemischen Degradation unter konstanten Lastbedingungen stellt den Zwischenschritt zu realen Betriebsbedingungen dar und verwendet die gleichen Analysemethoden wie die Stufe A1 in Zellen technischer Grösse. Die Ermittlung des Verhältnis zwischen den zeitlichen Degradationszunahmen der Stufen A1 und A2 stellen das Hauptziel dieser Messungen dar. Der relevante Betriebsparameterraum wird durch die Stromdichte, Zelltemperatur und die Befeuchtung definiert, wobei die letzten zwei Parameter nach den Vorgaben der Stufe A1 zu wählen sind.

Stufe C1: Die erste Stufe der mechanischen Degradation bildet der erweiterte beschleunigte mechanische Degradationszyklus des DoE (Department of Energy, Kap.4.4, [60]). Durch den Inertgasbetrieb während den Feuchtezyklen wird die chemische Degradation ausgeschlossen und gezielt die mechanische Degradation forciert. Aufgrund der uniform forcierten Membranbelastung und dem Fokus der mechanischen Degradation auf Kanal-Steg-Ebene bietet sich der Einsatz von Modellzellen im Labormassstab an. Die lokale online Heliumpermeationsmessung kann durch post mortem Zugversuche und Mikroskopieuntersuchungen der degradierten Membran komplettiert werden. Der Parameterraum wird durch die Spannweite des Feuchtezyklus und die Zelltemperatur definiert.

Stufe C2: Die zweite Stufe der mechanischen Degradation forciert die Degradation durch zyklische Totaldruckgradienten über die Membran unter Inertgasbedingungen. Die Membrananalyse kann wie in A1 mittels Heliumpermeation, Zugversuche und die Mikroskopie durchgeführt werden. Analog zur Stufe C1 können auch diese Veruche an Zellen im Labormassstab durchgeführt werden.

Stufe ABC3: Die dritte Stufe stellt die Kombination der verschiedenen Degradationspfade dar, welche die Erkenntnisse der Stufen 1 und 2 in Relation zu realen Betriebsbedingungen setzt. Bezüglich der kombinierten Degradation ist zwischen paralleler und sequenzieller Kombination zu unterscheiden. Die wichtigste parallele Kombination ist der reale Betrieb unter dynamischen Lastbedingungen. Als Beispiel einer sequenziellen Kombination kann die forcierte chemische Degradation mit anschliessender rein mechanischer Degradation genannt werden. Zur Charakterisierung der Degradation kommen die verschiedenen Analysemethoden der Einzelstufen zum Einsatz. Aufgrund der realitätsnahen Betriebsbedingungen müssen diese Versuche an Zellen technischer Grösse durchgeführt werden.

Wie aus der Abbildung 6.1 ersichtlich ist, stellt die online Helium-Permeationsmessung mit lokaler Auflösung die zentrale Charakterisierungsmethode aller Konzeptstufen dar, welche durch zusätzliche Messmethoden ergänzt wird. Die Übersicht zeigt den Umfang des gesamten Konzepts zur Charakterisierung der Membrandegradation. Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben dem Methodenaufbau der lokalen Gasanalyse der Fokus auf die Konzeptstufen A1, B1 und ABC3 gelegt, welche in Zellen technischer Grösse durchgeführt werden. Zudem wurde der Parameterraum bewusst durch die Wahl der Standarddegradationsbedingungen (vgl. Tab.6.3, S.106) eingeschränkt. In den folgenden Kapitel werden die initiale Heliumpermeation zur Ermittlung der Startbedingungen, die Modellporenversuche unter Inertgasbetrieb (A1), die OCV-Degradationsuntersuchungen (B1) sowie Beispiele der kombinierten Degradation unter dynamischem Lastbetrieb (ABC3) vorgestellt.

6.2 Initiale Heliumpermeation

Dieses Kapitel beschreibt den initialen Heliumpermeationszustand von Nafion Membranen, um die Startbedingungen degradierender Membranen zu charakterisieren. Dazu wird im ersten Teil das Transportschichtmodell erklärt um die Einflüsse der Gasdiffusionsschicht auf die Membranpermeationsmessung zu erläutern. Anschliessend wird die initiale Membranstruktur mittels Vergleich zwischen der gemessenen diffusiven Heliumpermeation und der berechneten Permeation aus dem Gastransportmodell interpretiert.

6.2.1 Gastransport-Modell

Im Gegensatz zur elektrochemischen Permeationsmessung (Kap.4.2) wird mit der lokalen in-situ Heliumpermeationsmessung (Kap.4.3) die Permeabilität der gesamten Permeationsmatrix bestehend aus Membran und Elektroden gemessen. Um die Einflüsse der Elektroden zu erläutern, wird das Ersatzschaltbild der Gastransportwiderstände eingeführt und deren Einzelwiderstände in Relation gesetzt.

Für Transportprozesse mit gleicher Triebkraft kann in Analogie zur Elektrotechnik (Gl.6.1) der Gesamtgastransportwiderstand der Membran-Elektroden-Einheit als Verknüpfung serieller und paralleler Einzelwiderstände dargestellt werden [94,47]. In Abbildung 6.2 ist das Ersatzschaltbild der Gaspermeation in der Membran-Elektroden-Einheit dargestellt. Die gesamte Permeationsmatrix besteht aus der Membran, den mikroporösen Schichten (MPL) und den Gasdiffusionschichten (GDL). Die mikroporöse Schicht (MPL) und die Katalysatorschicht (CL) können aufgrund der ähnlichen Porengrössenverteilung in einer Schicht zusammengefasst werden. Im Ersatzschaltbild (Abb.6.2) wird zwischen initialen Bedingungen (ausgezogenen Leiterbahnen) und degradierten Bedingungen (gestrichelte Leiterbahnen) unterschieden. Zudem muss aufgrund der unterschiedlichen Triebkräfte zwischen diffusivem und konvektivem Gastransport unterschieden werden (vgl. Kap.3). Die Einzelwiderstände bezeichnen jeweils einen Transportprozess einer Schicht der Permeationsmatrix. Im Folgenden werden die initialen, diffusiven Permeationsbedingungen betrachtet. Initial ist in den Deckschichten (CL, MPL, GDL) sowie der Membran Lösungsdiffusion in der Fest- und je nach Befeuchtung auch in der Flüssigphase möglich. Aufgrund der mittleren Porendurchmesser (Abb.6.2) und der mittleren freien Weglänge der Gas-

spezies ($\lambda_m(p_m=1.55\text{bar}, T=80^\circ\text{C})=5.3\text{E-}8\text{m} - 1\text{E-}7\text{m}$, Gl.3.3, [95]) ist in der MPL-CL-Schicht zusätzlich Knudsendiffusion und in der Gasdiffusionsschicht freie Diffusion vorhanden. Es stellt sich hier die Frage ob die Membran aufgrund der Ionen-Cluster-Strukturen im mesoporösen Bereich (vgl. Kap.3.5, Abb.3.4) initial schon Knudsendiffusion vorliegt, was im nächsten Kapitel behandelt wird.

Aus den im Kapitel 3 vorgestellten Gleichungen der diffusiven Transportprozesse lassen sich die Formeln der Transportwiderstände der Lösungs-, Knudsen- und freien Diffusion ableiten (Gl.6.3-6.5). Der Gesamtwiderstand ergibt sich in Analogie zur Elektrotechnik, durch parallele Verknüpfung der Einzelwiderstände einer Schicht und die anschliessende serielle Verknüpfung der Schichttransportwiderstände (Gl.6.2). Dieses Ersatzschaltbild zeigt die allgemein gültige Tendenz, der Dominanz des kleinsten Widerstandes bei parallelen Transportwiderständen einer Schicht und den Einfluss des grössten seriellen Schichttransportwiderstand ($R_{S,tot,i}$) auf den Gesamtwiderstand.

$$\text{Analogie :} \quad I = \frac{U}{R} \quad \rightarrow \quad \dot{n}_i = \frac{\Delta p_i}{R_i} \quad (6.1)$$

$$\text{Ersatzschaltbild :} \quad \text{seriell: } R_{tot,s} = \sum R_i \quad \text{parallel: } \frac{1}{R_{tot,p}} = \sum \frac{1}{R_i} \quad (6.2)$$

$$\text{Lösungs-Diffusion :} \quad R_{LD} = \frac{\delta}{\xi_i \cdot A \cdot S_i \cdot D_i} \quad (6.3)$$

$$\text{Knudsen-Diffusion :} \quad R_{KD} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\tau}{\epsilon} \cdot \frac{\delta}{A \cdot d_p} \cdot \sqrt{2 \cdot \pi \cdot M_i \cdot R \cdot T} \quad (6.4)$$

$$\text{Freie-Diffusion :} \quad R_{FD} = \frac{\tau}{\epsilon} \cdot \frac{\delta}{A \cdot D_{i,j}} \quad (6.5)$$

6.2.2 Abschätzung der Transportwiderstände

Das im vorhergehenden Kapitel aufgestellte Transportmodell bildet die Basis für die Abschätzungen des Deckschichtinflusses der Elektroden und allfälliger initialer Porosität der Membran im Knudsenbereich. Dazu werden folgende Annahmen zur Berechnung der Heliumtransportwiderstände der einzelnen Schichten getroffen: 1) Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen Nafion und Polytetrafluorethylen (PTFE), sowie des ähnlichen Gaspermeationsverhalten unter trockenen Bedingungen [96,90] kann die Polymerphase der Membran-, Katalysator- und mikroporösen Schicht mit Gastransportparametern von PTFE abgeschätzt werden [97,98,99]; 2) Die Lösungsdiffusion im Festkörper der Gasdiffusionsschicht kann aufgrund des geringen Festkörperanteils, sowie der geringen Permeabilität vernachlässigt werden; 3) Zur Illustration der Grössenordnung können für die Wasserphase in der MPL-CL sowie GDL vollständig geflutete Bedingungen angenommen werden; 4) Aufgrund der linearen Abhängigkeit aller diffusiven Transportwiderstände von der Membrandicke sowie dem geringen Einfluss auf die resultierende Grössenordnung der Transportwiderstände kann die Membranquellung von 4% (rH 30%) respektive 14% (rH100%) [15] vernachlässigt und mit initialen Membrandicken gerechnet werden.

Die Tabelle 6.1 stellt die Heliumtransportwiderstände der einzelnen Schichten unter den genannten Annahmen bei 80°C Zelltemperatur dar. Der Membranwassergehalt (λ) wurde über die

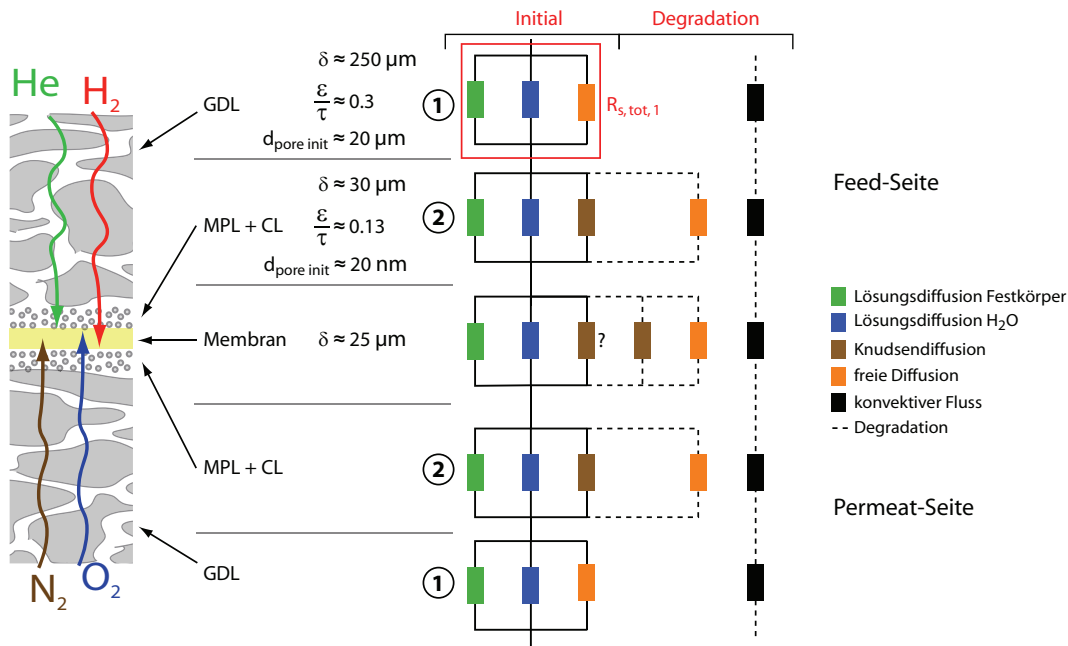


Abbildung 6.2: Widerstandsmodell des Gastransports in der Membran-Elektroden-Einheit. GDL: Gasdiffusionschicht; MPL: mikroporöse Schicht; CL: Katalysatorschicht; δ : Schichtdicke; ϵ : Porosität ; τ : Tortuosität; $d_{\text{pore init}}$: initialer mittlerer Porendurchmesser. Porendurchmesser, Porositäten und Tortuositäten bezeichnen mittlere initiale Standardwerte aus Flückiger [52].

Transportschicht	$R_{LD,poly}$	R_{LD,H_2O}	R_{KD}	R_{FD}	$R_{S, tot}$
diff. Helium-Widerstand	[kg/mol/m/s]	[kg/mol/m/s]	[kg/mol/m/s]	[kg/mol/m/s]	[kg/mol/m/s]
GDL $d_p=20\mu m$	-	$9.6E10^1$	-	$1.4E3$	$1.4E3$
MPL + CL $d_p=20nm$	$1.1E11$	$1.2E10^1$	$3.7E6$	-	$3.7E6$
Membran $d_p < 0.3nm$	r_H 30%	$9.0E10$	$2.2E11$?	$9.0E10$
	r_H 100%	$1.2E11$	$4.2E10$?	$3.1E10$

Tabelle 6.1: Abschätzung der diffusiven Helium-Transportwiderstände einer neuen Membran (Nafion N211, Dupont) mit Elektroden. Parameter der Permeationsmatrix vgl. Abb.6.2. Transportwiderstandsbezeichnungen: Polymerphase $R_{LD,poly}$ (P_{PTFE} [97,98,99]), Wasserphase R_{LD,H_2O} (S_{i,H_2O} [100]; D_{i,H_2O} [101,102]), Knudsendiffusion R_{KD} , freie Diffusion R_{FD} , Größenordnung der Schichttransportwiderstände R_{tot} ; Zelltemperatur $80^\circ C$. ¹⁾ Annahme vollständig gefluteter Permeatschicht.

Feuchtebedingungen und das Äquivalenzgewicht der Membran mit dem Modell von Springer [14] bestimmt. Da die Heliumpermeabilitätswerte von PTFE vom Kristallinitätsgrad abhängig sind, wurde im Sinne einer Größenordnungsabschätzung konservativ der Maximalwert von $1.4 \cdot 10^{-15}$ [mol/m/s/Pa] bei der gegebenen Zelltemperatur ($80^\circ C$) verwendet. Die Gastransportparameter in der Wasserphase stammen aus ex-situ Messungen bei gegebener Zelltemperatur [100,102]. Der Vergleich der Schichttransportwiderstände ($R_{s,tot,i}$, Tab.6.1) zeigt, dass ohne kondensiertes Wasser in den Deckschichten, die Deckschichtwiderstände (GDL, MPL, CL) mehr als vier Größenordnungen kleiner sind als der Membranschichtwiderstand, was deren Vernachlässigung erlaubt. Aufgrund der seriellen Anordnung der Schichttransportwiderstände dominiert der Membranwiderstand den Gastransport durch die gesamte Permeationsmatrix. In der Membran ist un-

ter trockenen Bedingungen der Heliumtransport in der Polymerphase grösser ($R_{LD,poly}/R_{LD,H_2O}=.41$). Demgegenüber ist unter feuchten Bedingungen mit deutlich grösserem Heliumtransport in der Wasserphase zu rechnen ($R_{LD,poly}/R_{LD,H_2O}=2.9$). Unter fiktiven, vollständig gefluteten Deckschichten liegen die Heliumtransportwiderstände dieser Schichten in der Grössenordnung des Membranwiderstandes und können nicht vernachlässigt werden.

Wie im Kapitel des Transportmodells erwähnt (Kap.6.2.1) stellt sich aufgrund der Ionen-Cluster-Strukturen im mesoporösen Porengrössenbereich (vgl. Abb.3.4, Kap.3.5) die Frage ob in Nafionmembranen initial Knudsendiffusion vorhanden ist (vgl. Tab.6.1). Der Vergleich des Transportmodells mit lokalen Heliumpermeationsmessungen erlaubt die Abschätzung des Knudsendiffusionswiderstandes und der Membranporosität im Knudsenbereich. Dazu wurde unter Standardbedingungen ($T=80^\circ\text{C}$, 30%rH) die initiale, diffusive Heliumpermeation gemessen, welche in Abbildung 6.3 für Nafion N112 und N211 bei 10% Heliumindikatorgaszumischung auf der Anodenseite und anodenseitigem Totaldruck von 1.6bar dargestellt sind.

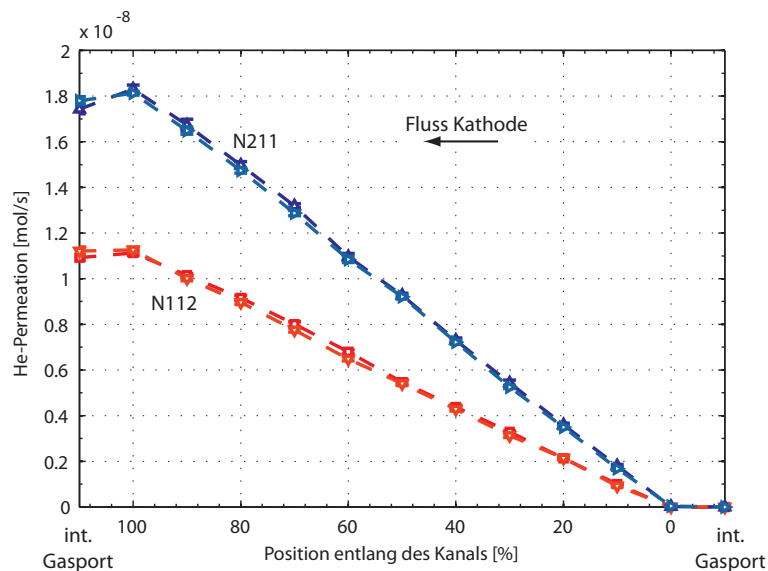


Abbildung 6.3: Initiale, diffusive Heliumpermeation von Nafion Membranen (N112 $\delta=50\mu\text{m}$, N211 $\delta=25\mu\text{m}$, DuPont). Betriebsbedingungen: $T=80^\circ\text{C}$, $p_a=1.6\text{bar}$, $p_k=1.5\text{bar}$, $rH=30\%$, $c_{He,a}=10\%$. Integraler Gasport am Zellausgang stellt den gemittelten Heliumpermeatstrom aller parallelen Kanäle dar.

Aufgrund der Membrandickenunterschiede resultiert bei N112 ($\delta=50\mu\text{m}$) die geringere absolute Permeatmenge als bei N211 ($\delta=25\mu\text{m}$). Die integralen Permeabilitäten betragen für N112 $4.5 \cdot 10^{-14}$ [mol/m/s/Pa] und für N211 $4.1 \cdot 10^{-14}$ [mol/m/s/Pa]. Der Permeabilitätsunterschied zwischen N112 und N211 von 9% resultiert aus den unterschiedlichen Herstellungsverfahren (N112 extrudiert, N211 gegossen, [34]), den unterschiedlichen Montagezuständen (N112 feucht, N211 trocken) sowie den bei N112 nötigen Reinigungsschritte (vgl. Kap.5.3.2). Unter Vernachlässigung der Deckschichtwiderstände kann der Heliumpermeatstrom aus der Berechnung mit dem Gastransportmodell bei 1.6bar Anoden- und 1.5bar Kathodendruck mit der gemessenen Heliumpermeation aus Abbildung 6.3 verglichen und daraus der entsprechende Knudsentransportwiderstand bestimmt werden. Dies führte für die Feuchtebedingungen von 30%rH für N211 zu einem Knudsendiffusionswiderstand von $5.8\text{E}10$ [kg/mol/m/s], was unter diesen Bedingungen den kleinsten und mit 54% der Gesamtheliumpermeatmenge den dominanten Transportprozess

der Membran darstellt. Unter der Annahme gerader Poren ($\tau=1$) und Porendurchmesser im Knudsenbereich ($d_{\text{pore}}=0.2 \cdot 10^{-9}\text{m} - 1 \cdot 10^{-7}\text{m}$) führt dies zu einer Mindestporosität im Knudsenbereich (ε) von 2ppm für die N211 Membran.

Transportwiderstand	$R_{\text{KD,ep}}$	$R_{\text{FD,ep}}$	$R_{\text{FD,ep}}$	$R_{\text{FD,ep}}$
diff. Heliumpermeation	$d_p=0.01\mu\text{m}$	$d_p=1\mu\text{m}$	$d_p=10\mu\text{m}$	$d_p=100\mu\text{m}$
Einzelpore (ep)	[kg/mol/m/s]	[kg/mol/m/s]	[kg/mol/m/s]	[kg/mol/m/s]
GDL	-	-	-	1.1E9
MPL + CL	1.7E17	1.3E12	1.3E10	1.3E8
Membran	1.5E17	1.1E12	1.1E10	1.1E8

Tabelle 6.2: Abschätzung der diffusiven Helium-Transportwiderstände einer Einzelpore in Nafion N211 (Dupont) mit Elektroden. Parameter der Permeationsmatrix vgl. Abb.6.2. Transportwiderstandsbezeichnungen: Knudsen-diffusion Einzelpore $R_{\text{KD,ep}}$, freie Diffusion Einzelpore $R_{\text{FD,ep}}$.

Prinzipiell kann der hohe Permeatanteil von 54% auch lokalen Einzeldefekten zugewiesen werden. Um den Einfluss solcher lokaler Defekte abzuschätzen sind die diffusiven Permeationswiderstände von Einzelporen in der Membran in Tabelle 6.2 aufgeführt. Dazu wurden die Transportwiderstände der Knudsen- und freien Diffusion (Gl.6.4/6.5) mit effektiver relativer Diffusivität (ε/τ) von 1 und der jeweiligen Porenfläche (A_{pore}) verwendet. Die Auflistung umfasst eine Einzelpore mit maximalem Durchmesser für die Knudsendiffusion, sowie drei verschiedene Porendurchmesser für die freie Diffusion. Für Transportwiderstände der Größenordnung $1\text{E}10$ [kg/mol/m/s] kommen für Einzelporen nur die freie Diffusion mit Porendurchmesser ab $10\mu\text{m}$ in Frage, welche jedoch lokal auch detektierbar sein müssten. Der deutliche lineare Verlauf der gemessenen lokalen Heliumpermeation in Abbildung 6.3 zeigt, dass lokale Effekte dieser Größenordnung nicht vorhanden sind und von einer uniform verteilten Knudsendiffusion ausgegangen werden muss. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der von Ogumi [96] als Hauptpfad der Reaktandenpermeation vorgeschlagenen Verbindungsschicht zwischen der Wasserphase und der Polymerphase von Ionen-Cluster-Strukturen in Nafion Membranen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die Transportwiderstände für die diffusiven Transportprozesse einfach abschätzen und vergleichen lassen. Unter nichtkondensierenden Bedingungen in den Deckschichten können die Deckschichtwiderstände vernachlässigt werden. Zudem resultiert aus dem Vergleich des Transportmodells mit der Heliumpermeationsmessung unter 30%rH und 80°C ein signifikanter Anteil der Knudsendiffusion. Diese Betrachtung stützt die Annahme, dass in Nafion Membranen durch die Ionen-Cluster-Strukturen initial schon Transportpfade im Knudsenbereich vorhanden sind und Nafion Membranen nicht als dichte, reine Lösungsdiffusionsmembranen bezeichnet werden können.

6.3 Modellporen-Messungen

Zur Untersuchung der absoluten Permeationsmenge lokaler, konvektiver Membrandefekte beinhaltet das Konzept zur Membrandegradationsuntersuchung in der Stufe A1 (vgl. Abb.6.1, S.96) der thermischen Degradation Modellporenuntersuchungen im Inertgasbetrieb. Neben der Korre-

lation von Porengrösse und absoluter Permeatmenge dienen diese Versuche der Evaluation der Detektionseigenschaften lokaler, konvektiver Membrandefekte im realen Messbetrieb. Zusammen mit der im Kapitel 5.5 vorgestellten hohen Messempfindlichkeit der diffusiven Heliumpermeation komplettieren die Modellporenmessungen unter konvektiven Permeationsbedingungen die Leistungsfähigkeit der online Membrandegradationsbestimmung.

Im Rahmen der Modellporen-Messungen wurden definierte Poren in Membranen eingebracht und deren konvektiven Permeationseigenschaften im Betrieb mit und ohne Deckschichten unter verschiedenen Betriebsbedingungen ermittelt. Zusätzlich stellt die Evaluation der quantitativen und qualitativen Interpretationsgrenzen diffusiver sowie konvektiver Heliumpermeationsdaten degradierender Membranen ein Schwerpunkt dar. Im Folgenden werden die Modellmembranherstellung, die Charakterisierungsmessungen und die daraus abgeleiteten Limitierungen und Grenzen der lokalen Heliumpermeationsmessung vorgestellt.

6.3.1 Modellporenerstellung

Durch die Modellporenmessungen soll das Permeationsverhalten von Poren der verschiedenen transportrelevanten Grössenordnungen des konvektiven Flusses (vgl. Abb.3.4) unter brennstoffzellenrelevanten Bedingungen gemessen werden. Aufgrund der optischen Beurteilbarkeit durchgängiger Poren wurden Poren im Grössenbereich von 2 bis $50\mu\text{m}$ für diese ersten Modellporenversuche gewählt. Bei der Auswahl der Perforationsmethode sind neben dem Porengrössenbereich, die Porenform, die Positioniergenauigkeit sowie die Reproduzierbarkeit entscheidend. Laserablation und Elektronenstrahlolithographie sind Standardmethoden, welche zur gezielten Strukturierung in der Mikroelektronik eingesetzt werden und prinzipiell auch zur Perforation der Modellmembranen genutzt werden können. Beide Perforationsmethoden wurden im Rahmen von Vorversuchen geprüft und werden im Folgenden erläutert.

Elektronenstrahlolithographie

Frühere Elektronenmikroskopieuntersuchungen von Nafionmembranen zeigten Perforationen der Oberfläche im Submikrometerbereich bei starker lokaler Fokussierung des Elektronenstrahls (Abb.6.4). Dieser grundsätzlich negative Effekt des destruktiven Elektronenstrahls bei post mortem Untersuchungen kann im Rahmen der Membranperforation genutzt werden. Der Schritt zur Elektronenstrahlolithographie erlaubt im Vergleich zur Elektronenmikroskopie höhere Betriebsströme sowie höhere Beschleunigungsspannungen, was die Möglichkeiten zur gezielten lokalen Energieeinbringung erweitert. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass in der Elektronenstrahlolithographie nicht wie bei der Membranperforation die lokale thermische Membranzersetzung das Ziel darstellt. Das klassische Lithographieverfahren zielt auf die Mustereinbringung in einer Deckschicht welcher einen selektiven, nachfolgenden Ätzschritt zur definitiven Struktureinbringung im Zielmaterial erlaubt. In diesem Sinne stellt die Verwendung der Elektronenstrahlolithographie zur Membranperforation eine gezielte Zweckentfremdung dar. In Zusammenarbeit mit dem Labor für Mirko- und Nanotechnologie (LMN) des PSI wurden Versuche zur Nafionperforation (N211, $\delta=25\mu\text{m}$, DuPont, 15mm x 30mm) mittels Elektronenstrahlolithographie durchgeführt.

Wie in Abbildung 6.5 ersichtlich ist, führten diese Vorversuche ($I=40\text{nA}$, $U=100\text{kV}$, Dosis= $15\text{-}20\text{mC}/\text{cm}^2$, Porengrösse: $10\text{-}40\mu\text{m}$) nicht zu durchgehenden Poren und zeigen, dass zur gezielten

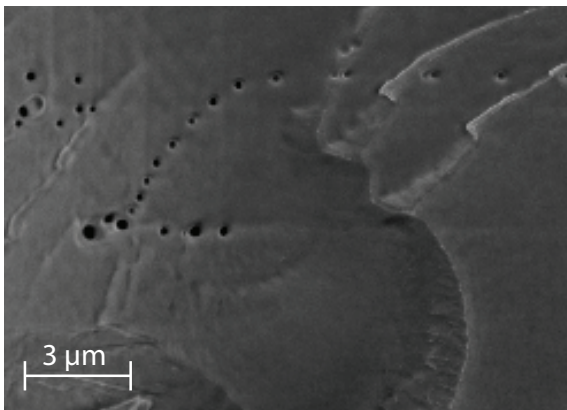


Abbildung 6.4: Lokale Porenbildung mit Durchmesser bis zu 500nm in Nafion N112 durch den Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops bei lokaler Strahlfokussierung und 3kV Beschleunigungsspannung.

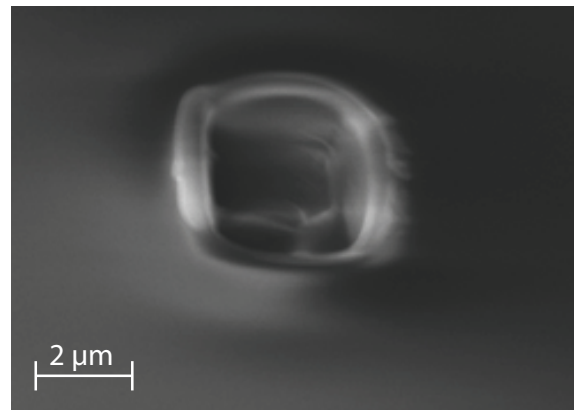


Abbildung 6.5: Elektronenstrahlithographie einer Nafion N211 (Dupont) Membran. Betriebsparameter: $I=40\text{nA}$, $U=100\text{kV}$, $\text{Dosis}=20\text{mC}/\text{cm}^2$, $\varnothing_{e\text{-Strahl}}=50\text{nm}$, Rasterfrequenz= 9.7MHz ; Porenkantenlänge: $3\mu\text{m}$.

Energieeinbringung mehrere Messreihen zur Optimierung der Betriebsparameter des Elektronenstrahls nötig sind. Dabei spielt neben dem Strom die Beschleunigungsspannung sowie die Rastergeschwindigkeit des Elektronenstrahls die Hauptrolle welche die lokale Energieabsorption in der Membranebene und Membrantiefe definieren. Weitere Randbedingung sind bei hohen Dosen die Aufladungseffekte des Materials und die damit verbundene schlechte Fokussierung des Elektronenstrahls, sowie die mögliche Kontamination der Vakuumkammer. Zudem ist die Einbringung der Membran der linearen Brennstoffzelle (Dimension: $530\text{mm} \times 70\text{mm}$) in der Vakuumkammer der Elektronenstrahlithographieanlage aus Platzgründen schwierig und erfordert komplizierte Anpassungen, was den Einsatz der Elektronenstrahlithographie erschwert und den Fokus der Modellporenmessungen nach diesen ersten Versuchen zur Laserperforation lenkte.

Laserperforation

In industriellen Prozessen der Mikroelektronik werden Laser zur Beschriftung oder der Leiterplattenherstellung eingesetzt. Je nach Porengröße und benötigter Leistungsklasse werden dazu Laser verschiedener Wellenlängen eingesetzt. Als Beispiel mit ähnlichen Anforderungen wie bei der Modellporenerstellung kann die Einbringung sogenannter Microvia, der Kontaktlöcher mehrschichtiger Leiterplatten, genannt werden. Für den Porendurchmesserbereich von unter 50nm sind Laser im UV-Bereich ($\lambda < 400\text{nm}$) aufgrund der besseren Fokussierbarkeit am besten geeignet [103].

Die Laserperforationsversuche wurden in Zusammenarbeit mit der Material-Gruppe des PSI durchgeführt. Vorversuche zeigten, dass die durchgängige Perforation von Nafion (N211, Dupont) aufgrund des geringen Absorptionsvermögens mit dem zur Verfügung stehenden 308 nm XeCl-Excimer-Laser nicht möglich sind. Da zur Messung der Permeationscharakteristik ohne Betrachtung des zeitlichen Degradationsverlaufs grundsätzlich auch ein anderes Material gleicher Membrandicke gewählt werden kann, wurde Kapton (Kapton HN100, $25\mu\text{m}$, Dupont) aufgrund der bekannten Laserperforationseigenschaften als Modellmaterial gewählt. Kapton verfügt über eine geringe Laserablationsenergieschwelle von $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ bei der Wellenlänge von 308nm [104]

und eignet sich gut zur lokalen Perforation. Der Laserstrahl wurde durch eine runde Lochmaske und nachfolgender Linse verkleinert und fokussiert auf die Kaptonfolie geführt. Durchgängige Poren wurden durch 20 aufeinanderfolgende Laserpulse mit einer Energiedichte von 7 J/cm^2 erreicht. Das untere Limit durchgehender, reproduzierbarer Poren mittels Laserperforation lag bei $40\mu\text{m}$. In Abbildung 6.6 ist die Grösse und die konisch-elliptische Form der erzielten Poren ersichtlich. Aufgrund der schwierigen, exakten Positionierung im Brennpunkt der Linse traten Durchmesservariationen im Bereich von 7% für die anodenseitigen und 8% für die kathodenseitigen Durchmesser auf. Der Vergleich der Porengrössenübersicht (vgl. Abb.3.4) zeigt, dass Poren dieser Grössenordnung sehr grosse lokale Defekte extrem degradiert Membranen simulieren. Pro Modellmembran wurden 3 Poren in einem Abstand von 2-3mm vor, respektive nach einem Gasanalyseport (vgl. Abb.6.7) erstellt. Die Porenpositionen entlang des Kanals wurden so gewählt, dass vor und nach der Pore jeweils zwei Gasports zur Permeatdetektion vollständig innerhalb der aktiven Fläche der Brennstoffzelle liegen. Zudem wurden Poren bezüglich der Kanalströmung vor und nach einem Gasport positioniert, um die Einflüsse des Abstandes zwischen Pore und Gasport zu messen. Zur Bestimmung der Detektionsunterschiede von Poren im Analysekanal im Vergleich zu Poren im Nachbarkanal wurden zwei verschiedene Modellporenmembranen mit entsprechender Perforation hergestellt.

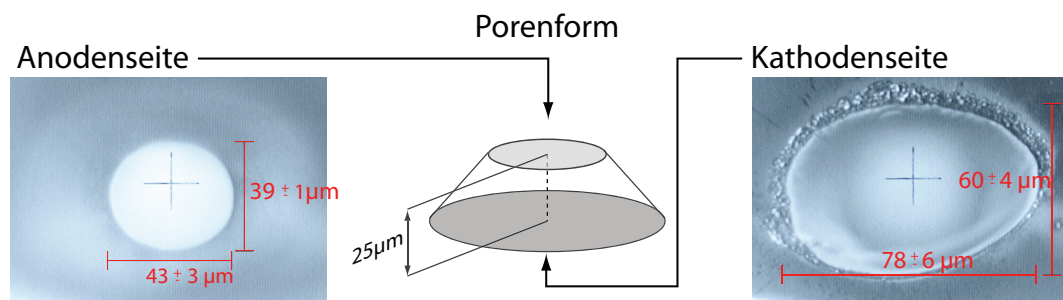


Abbildung 6.6: Konisch-elliptische Porenform der laserperforierten Modellporen. Membran: Kapton HN100, $25\mu\text{m}$, DuPont; Laserperforation: 308nm XeCl-Excimer-Laser, 20 Laserpulse, Energiedichte 7 J/cm^2 . Die Anoden- und Kathodenbenennung bezieht sich auf den Einbau in der Brennstoffzelle. Die Perforation erfolgte von der Kathodenseite.

Zusammenfassend zeigen die Versuche mit den zwei Perforationsmethoden die Schwierigkeiten der gezielten reproduzierbaren Poreneinbringung in Membranen. Die Laserperforation ist bezüglich Fokussierung deutlich schwieriger, was den minimalen reproduzierbaren Porendurchmesser auf zirka $40\mu\text{m}$ beschränkt. Zudem sind aufgrund des Absorptionsverhaltens bei dem eingesetzten 308nm XeCl-Excimerlaser nur Kaptonmembranen perforierbar. Die Möglichkeit grosse Membranen zu perforieren ist ein klarer Vorteil für den Einsatz der Modellporenmembranen in Zellen technischer Grösse. Demgegenüber steht die Elektronenstrahlithographie, welche grundsätzlich Nafionperforationen erlaubt und bezüglich der Porendurchmesser aufgrund des fokussierten Elektronenstrahls mit 50nm Durchmesser deutlich grössere Flexibilität erlaubt. Die Schwierigkeiten der Elektronenstrahlithographie liegen in der Einbringung durchgehender Proben, sowie der limitierten maximal perforierbaren Membrangrösse.

Für die Modellporenversuche an Zellen technischer Grösse ist deshalb die Laserperforation die geeignete Wahl. Aufgrund des geringen Elektronenstrahldurchmessers sowie der Rasterporenbil-

ung besitzt die Elektronenstrahlolithographie trotz weiterer nötiger Vorversuche zur Erzielung durchgängiger Poren vielversprechende Eigenschaften zur Untersuchung der Membrandegradation im Rahmen der Konzeptstufe C2 (Kap.6.1) an kleinen Laborzellen.

6.3.2 Modellporenmembran ohne Elektroden

Als erstes wurden Modellporenversuche ohne Elektroden durchgeführt, um die effektive Permeatmenge der perforierten Membran ohne zusätzliche Deckschichtbeeinflussung zu messen. Alle Modellporenversuche wurden unter den in Tabelle 6.3 aufgeführten Standardbedingungen mit inerten kathodenseitigen Betriebsgasen durchgeführt.

Zelltemperatur:	80° C
virt. Lastbetriebspunkt:	$i=0.2 \text{ A/cm}^2$; $\lambda_a = \lambda_k = 2$
Anode:	90% H_2 ; 10% He ; 0% rH; p_a =variabel
Kathode:	100% N_2 ; 0% rH; $p_k=1.5\text{bar}$
Strömungsorientierung:	Gegenstrombetrieb
Membrantyp:	Kapton (Dupont: HN100); $\delta=25\mu\text{m}$
Modellporen:	$d_k=68\mu\text{m}$; $d_a=41\mu\text{m}$

Tabelle 6.3: Standardbedingungen der Modellporenversuche. Die Modellporendurchmesser d_a und d_k bezeichnen die flächenbezogenen Äquivalenzdurchmesser der Anoden- und Kathodenseite der Poren mit elliptisch, konischer Form.

Die Abbildung 6.7A zeigt die lokale, kumulative Permeation entlang des kathodenseitigen Analysekanals unter verschiedenen Totaldruckgradienten. Die absolute Permeatmenge pro Pore beträgt bei 0.02bar Differenzdruck $8\text{ml}_n/\text{min}$ was bei den gegebenen virtuellen Lastbedingungen 16% des Kanalvolumenstroms ausmacht. Mit steigendem Totaldruckgradienten steigt die Permeatmenge der Einzelporen und beträgt bei 0.1bar Differenzdruck $23\text{ml}_n/\text{min}$, was 47% des gemittelten Kanalvolumenstroms entspricht. Aufgrund dieser signifikanten Anteile der Permeatströme bezüglich des Volumenstroms im Kanal wird die Fluidynamik der parallelen Flussfeldkanäle auf der Feed- wie auch Permeatseite beeinflusst. Feedseitig kann die Pore als Reaktandengassenke, permeatseitig als lokale Permeatquelle bezeichnet werden. Im betrachteten permeatseitigen Kanal sinkt aufgrund des Permeatstroms der Totaldruckgradient entlang des Kanals, was zu vermindertem zugeführtem Volumenstrom in diesem Kanal und erhöhten Volumenströmen in den Nachbarkanälen führt. Als Folge davon resultieren bei der lokalen Heliumpermeationsmessung entlang des Kanals deutlich überhöhte Permeatkonzentrationen (Abb.6.7A, graue Kurven, 0% bis 100% der Kanallänge), da sich das Permeat entlang des Kanals mit geringerem Kanalvolumenstrom vermischt. Dieser Effekt wird als lokaler Stickstoffreferenzgasverlust bezeichnet, da massenspektrometrisch die Heliumpermeation bezüglich des Stickstoffgehalts der Kathodenseite referenziert wird. Am ausgangsseitigen Gasport der Kathode gleicht sich dieser Effekt aus, was die Ermittlung des effektiven Referenzgasstroms im Analysekanal aus der lokalen Messung bei 80% der Kanallänge und dem integralen Gasport erlaubt. Die schwarzen Kurven in Abbildung 6.7A zeigen die kathodenseitige, volumenstromkorrigierte, kumulative lokale Heliumpermeation, welche zu den genannten absoluten Permeatströmen pro Pore führen.

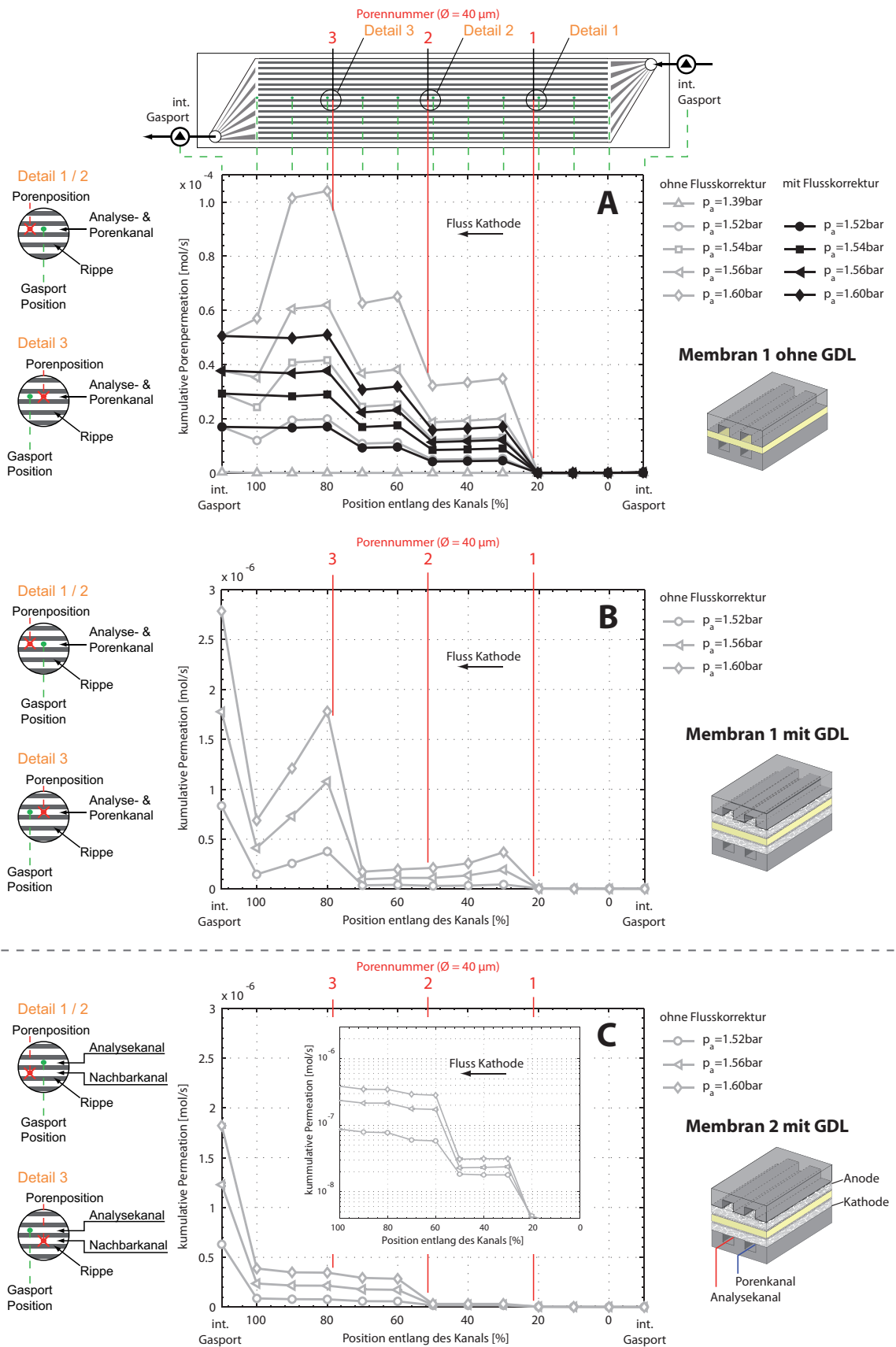


Abbildung 6.7: Modellporenpermeationsversuche mit Kaptonfolien (HN100, $\delta=25\mu\text{m}$, Dupont) mit und ohne Elektroden (Etek Elat A6STDSI V2.1). Die Porenform ist in Abb.6.6 ersichtlich. Anode: 90% H_2 ; 10% He, $p_a=1.4 - 1.6\text{bar}$; Kathode: 100% N_2 , $p_k=1.5\text{bar}$. **A:** Membran 1 ohne Elektroden. **B:** Membran 1 mit beidseitigen Elektroden. **C:** Membran 2 mit beidseitigen Elektroden. Die Porenposition entlang des Kanals ist bei allen Membranen identisch. Membran 1: 3 Poren im Analysekanalbereich; Membran 2: 3 Poren im Nachbarkanal des Analysekanals.

In analoger Weise liegt auf der Feedseite eine Reaktandengassenke vor, welche zu erhöhtem Volumenstrom im Porenkanal und prozentual vermindertem Volumenstrom in den Nachbarkanälen führt.

Um die Permeationsmenge mit dem Porendurchmesser zu korrelieren muss die Fluidynamik der Pore berücksichtigt werden. Je nach Porendurchmesser und Membrandicke wird der Permeatstrom in der Pore in Analogie zu langen oder kurzen Kanalströmungen oder einer Blendenströmung mit jeweils laminarem oder turbulentem Strömungsverhalten berechnet. Die Tabelle 6.4 zeigt die Übersicht der Berechnungsansätze von Porenströmungen in Membranen. Die verschiedenen fluidynamischen Eigenschaften der Porenströmungen illustrieren, dass die Bestimmung der mittleren Porengröße aus Permeationsdaten bei unbekannter Porenzahl und unbekanntem Porengrößenbereich nicht möglich ist. Da im Modellporenversuch sowohl die Porenzahl und der Porengrößenbereich bekannt sind, kann der Porendurchmesser sowie der Strömungscharakter aus den Permeationsdaten ermittelt werden. Die Permeationsmessungen zeigen aufgrund des Porendurchmesserbereichs, der Membrandicke, sowie dem Totaldruckgradienten eine turbulente Blendenströmung. Der turbulente Charakter ist ebenfalls im nichtlinearen Verhalten des Permeatvolumenstroms bei steigendem Totaldruckgradienten in Abbildung 6.8 ersichtlich. Die aus den Permeatströmen berechneten Porendurchmesser liegen zwischen $37\mu\text{m}$ und $43\mu\text{m}$ und zeigen, dass bei der vorliegenden Blendenströmung der kleinere anodenseitige Durchmesser strömungsbestimmend ist (vgl. Abb.6.6).

Porentyp	Bereich	viskose Strömung	Re_{trans}	turbulente Strömung
		$Re < Re_{trans}$		$Re > Re_{trans}$
Blende	$\delta/d_h < 0.5$	$\dot{V} = \frac{d_h^3}{24\eta} \cdot \Delta p$	15	$\dot{V} = \pi d_h^2 \sqrt{\frac{\Delta p}{8\rho\xi}} ; \quad \xi \cong 2.6$
kurzer Kanal	$2 < \delta/d_h < 50$	$\dot{V} = \frac{d_h^3 \Delta p}{24\eta} \cdot [1 + \frac{16\delta}{3\pi d_h}]^{-1}$	$30 \cdot L/d_h$	$\dot{V} = \pi d_h^2 \sqrt{\frac{\Delta p}{8\rho\xi}} ; \quad 1 < \xi < 1.5$
langer Kanal	$\delta/d_h > 100$	$\dot{V} = \frac{\pi d_h^4}{128\eta\delta} \Delta p$	2300	$\dot{V} = \pi d_h^2 \sqrt{\frac{d_h}{8\delta f \rho} \Delta p} ; \quad f \cong 0.14 Re^{-0.18}$

Tabelle 6.4: Berechnung des Permeatstroms in Abhängigkeit der Porengröße, Membrandicke und Betriebsbedingungen [105]. Bezeichnungen: δ Membrandicke, d_h hydraulischer Porendurchmesser, \dot{V} Volumenstrom, η dyn. Viskosität, Δp Totaldruckdifferenz über die Membran, L Porenlänge, ρ Dichte des Fluids, Reynoldszahl $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\eta}$, u Gasflussgeschwindigkeit im Kanal, Re_{trans} Reynoldszahl des Übergangsbereichs zwischen laminar und turbulenter Strömung, ξ empirische kinetische Konstante, f Reibfaktor ($\approx Re^{-0.18}$) für vollentwickelte turbulente Strömung.

Zusammenfassend ist aus den Modellporenversuchen ohne Elektroden die signifikante Permeation unter geringen Differenzdrücken sichtbar. Die vorliegende turbulente Blendenströmung beeinflusst dabei sowohl die Fluidynamik des feed- wie auch permeatseitigen Flussfeldes. Die Messungen illustrieren zudem, wie einzelne Defektstellen im Porendurchmesserbereich von $40\mu\text{m}$ trotz ihrer lokalen Begrenzung die Strömungsmechanik der gesamten aktiven Zellfläche beeinflussen können.

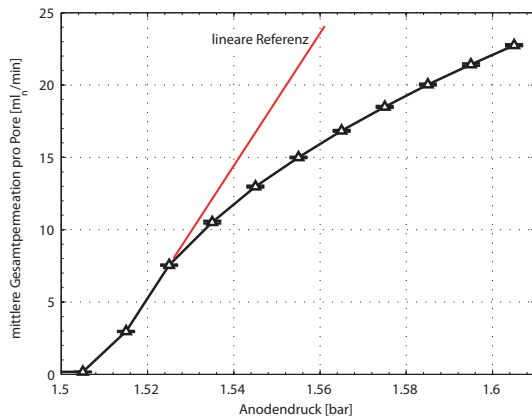


Abbildung 6.8: Mittlere am integralen, zellausgangsseitigen Gasport gemessene Permeatmenge pro Modellpore ohne Elektroden bei verschiedenen Totaldruckgradienten zur Illustration der turbulenten Porenströmung. Membran: Kapton (HN100, $\delta=25\mu\text{m}$, Dupont); Anode: 90% H₂; 10% He, $p_a=1.4 - 1.6\text{bar}$; Kathode: N₂, $p_k=1.5\text{bar}$.

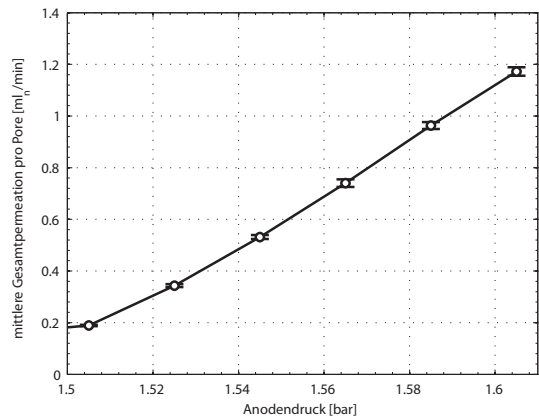


Abbildung 6.9: Mittlere am integralen, zellausgangsseitigen Gasport gemessene Permeatmenge pro Modellpore bei Messung mit Elektroden zur Illustration der laminaren Porenströmung (Mittelwertbildung mit drei Poren). Membran: Kapton (HN100, $\delta=25\mu\text{m}$, Dupont); Gasdiffusionsschichten: Etek Elat A6STDSI V2.1; Anode: 90% H₂; 10% He, $p_a=1.4 - 1.6\text{bar}$; Kathode: 100% N₂, $p_k=1.5\text{bar}$.

6.3.3 Modellporenmembran mit Gasdiffusionsschichten

Der Einfluss der Elektroden auf das Permeationsverhalten und die lokale Permeationsmessung wurde ebenfalls mit Modellporenmembranen ermittelt. Dabei stellte die Ermittlung des Elektrodeninflusses auf die qualitativen und quantitativen Interpretationsmöglichkeiten der lokalen Permeationsmessdaten das Hauptziel dieser Messungen dar. Die Messreihe gliedert sich in die Permeationsmessung von Membranen mit Modellporen im Bereich des Analyse- und des direkten Nachbarkanals.

Die Abbildung 6.7B zeigt die kumulative Permeation entlang des Analysekanals unter den Standardbetriebsbedingungen (vgl. Tab.6.3) mit gleicher Porenmembran wie in Abbildung 6.7A und beidseitigen Elektroden (Etek Elat A6STDSI V2.1). Die Gesamtpermeatmenge der drei Poren am integralen Zellausgang beträgt zirka 5% der Permeatmenge der Messung ohne Elektroden bei Totaldruckdifferenzen zwischen Anode und Kathode von 0.02bar bis 0.1bar. Die gemittelte Permeatmenge pro Pore liegt in Abhängigkeit der Berücksichtigung der nicht detektierbaren Pore 2 zwischen 5% und 7% der Permeatmenge ohne Elektroden. Die Betrachtung der gemittelten Permeatmenge pro Pore bei steigendem Totaldruckgradienten zeigt einen linearen Zusammenhang und damit die laminaren Strömungsbedingungen durch Membran und Elektroden (Abb.6.9). Die Permeatmengen führen analog wie bei der Messung ohne Elektroden zu einer maximalen permeationsinduzierten Abweichung des mittleren Kanalvolumenstroms, respektive der gleichmässigen Gasverteilung zwischen den parallelen Kanälen von zirka 3% was sich auf die lokale kumulative Permeationsmessung aufgrund des Referenzgasverlusts im Analysekanal auswirkt. Wegen des Permeattransports durch die Elektroden kann hier der effektive Volumenstrom im Analysekanal nicht wie in der Messung ohne Elektroden mit Hilfe des integralen Gasports berechnet werden. Obwohl die Membran in Abbildung 6.7B drei Modellporen gleicher Grösse besitzt, zeigt die lokale Permeationsmessung deutlich unterschiedliche Permeationszunahmen nach den Poren, was hauptsächlich mit den Transportmechanismen der permeatseitigen Elektrode in Zusammenhang steht. Der Permeattransport in die Nachbarkanäle erklärt die exponentiell abnehmende Permeat-

konzentration nach den Poren 1 und 3, wie dies analog im Rahmen der lokalen Zumischversuche schon gezeigt wurde (vgl. Kap.5.5.5, S.91). Dieser Effekt und der Abstand zwischen Pore und nachfolgendem Analysegasport erklärt die höhere Permeatzunahme nach der Pore 3, da diese Pore einen deutlich geringeren Abstand zum nächsten Gasport in Kanalflossrichtung aufweist. Unter Berücksichtigung der exponentiellen Permeatabnahme weist die Pore 1 im Vergleich zur Pore 3 eine um zirka 60% geringere Permeationszunahme auf. Der Gegenstrombetrieb führt bei Pore 1 und 3 zu geringfügig unterschiedlichen Totaldruckgradienten über die Membran (vgl. Abb.4.2, S.34), welche bei den gegebenen Betriebsbedingungen für konvektive Permeationsunterschiede zwischen Pore 1 und 3 von 20% ($p_a=1.6\text{bar}$) und 30% ($p_a=1.56\text{bar}$) verantwortlich sind. Die übrigbleibende Differenz von 30%, respektive 40% ist mit den Eigenschaften der lokalen Permeationsmatrix zu erklären. Dazu zählen die Inhomogenitäten der Elektrode bezüglich lokaler Porosität und Tortuosität. Diese Inhomogenitäten entstehen durch die material- und herstellungsbedingten Permeationseigenschaften der Elektroden. In Abbildung 6.10 sind lokal unterschiedliche Schichtdicken der mikroporösen Schicht sowie der Gasdiffusionsschicht ersichtlich, welche primär durch die gewobene Struktur der Etek Gasdiffusionsschicht entstehen und die genannten Inhomogenitäten der Permeationsmatrix erzeugen. Andererseits spielt die Porenposition bezüglich der Kanal-Steg-Struktur aufgrund der lokal erhöhten Kompression der Elektrode und der damit verbundenen verminderten Porosität und erhöhten Tortuosität eine Rolle, was in Standardgasdiffusionsschichten bei gegebener Kompression Unterschiede im Bereich von 20% erzeugen kann [54]. Dies führt zu unterschiedlichem Permeationsverhalten von Poren unter dem Kanal und Poren unter dem Steg. Es wird vermutet, dass die Pore 2 nicht vollständig unter der Kanalfläche positioniert war, was ein möglicher Grund für die nicht messbare Permeation dieser Pore darstellt. Die Vermutung wird gestützt durch die Tatsache, dass bei den Messungen ohne Elektroden (Abb.6.7A), welche mit der gleichen Modellmembran durchgeführt wurden, bei der Erstmontage in der Zelle die Pore 2 nicht vollständig detektierbar und demzufolge teilweise vom Steg bedeckt war.

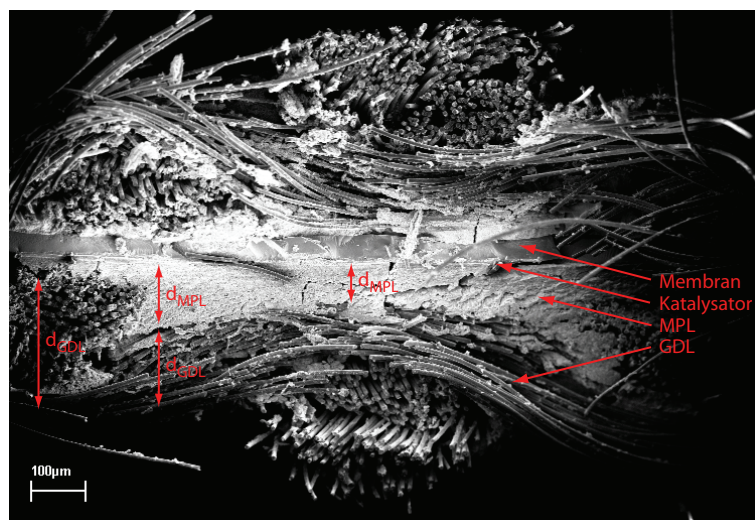


Abbildung 6.10: Elektronenmikroskopieaufnahme der Membran-Elektroden-Einheit. Querschnitt zur Illustration der Schichtdickenunterschiede der Gasdiffusionsschicht (GDL) und der mikroporösen Schicht (MPL), welche zu inhomogenem Permeationsverhalten beitragen. Membran: Nafion N112; Elektroden: Etek Elat A6STDSI V 2.1.

Die Abbildung 6.7C zeigt die Detektierbarkeit von Poren im Nachbarkanal unter Standardbe-

dingungen (Tab.6.3). Die signifikanten Unterschiede der integralen Permeation am Zellausgang zwischen Abbildung 6.7B und 6.7C von 40% bis 50% können analog wie bei der Messung mit Poren im Analysekanal durch Positionierungsungenauigkeiten der Poren zwischen Kanal und Steg sowie mit Inhomogenitäten der Elektrode erklärt werden. Auch hier sind nicht alle Poren des Nachbarkanals trotz identischer Porengrösse im gleichen Umfang detektierbar. Trotz dieser signifikanten Unterschiede der absoluten Permeatmenge zwischen der Messung mit Poren im Analyse- und im Nachbarkanal kann qualitativ die Detektion von Poren im Nachbarkanal aufgezeigt werden, was aus der logarithmischen Darstellung in Abbildung 6.7C ersichtlich ist. Die Tatsache der kaum detektierbaren Pore 3 ist im Vergleich zur Messung mit Poren im Analysekanal (Abb.6.7B) nicht auf die mangelnde Sensitivität, sondern analog wie bei den vorhergehenden Messungen auf Porenpositions- und lokale Elektrodeneffekte zurückzuführen. Qualitativ zeigen Poren des Nachbarkanals im Analysekanal konstante oder linear zunehmende Permeatkonzentration (Abb.6.7C), was im Gegensatz zu den exponentiell abnehmenden Konzentrationen bei Poren im Analysekanal (Abb.6.7B) steht. Diese Tendenz erklärt sich einerseits mit dem Verhältnis der Diffusionswege, respektive dem Verhältnis zwischen Elektrodendicke (0.25mm) zur Stegbreite (1mm) und der kompressionsinduzierten, verminderten effektiven Porosität bei erhöhter Tortuosität unter dem Steg. Als Folge davon wird das Permeat einer Pore unter dem Kanal primär in den darüberliegenden Kanal und zu geringerem Anteil direkt in den Nachbarkanal transportiert. Die sich einstellende Permeatkonzentration im Kanal bildet anschliessend die Triebkraft für die lineare Permeatzunahme im Nachbarkanal. Das deutlich tiefere Niveau der lokalen Permeatdetektion bei Poren im Nachbarkanal im Vergleich zu Poren im Analysekanal unterstreicht den präferierten Permeattransport in den Kanal anstelle der direkten Permeation in den Nachbarkanal.

6.3.4 Übersicht der Einflüsse während lokaler Permeationsmessungen

Die Erkenntnisse aus den Modellporenversuchen werden in diesem Abschnitt übersichtlich zusammengefasst. Die Modellporenmessungen zeigen, dass trotz identischer Poren lokal unterschiedliche Permeatmengen detektiert werden. Die Ursachen dafür sind die lokalen Gastransportmechanismen sowie die lokale Permeatdetektion an diskreten Stellen. Die Abbildung 6.11 stellt die relevanten Zusammenhänge zwischen lokaler Transporttriebkraft, Permeationsmatrix, Permeattransportwegen und lokaler Permeatdetektion graphisch dar.

Als Erstes ist die gesamte Permeationsmatrix zu betrachten (A). Diese setzt sich aus den Permeattransportwiderständen der feed- und permeatseitigen Elektrode und der Membran zusammen, wie dies im Kapitel des Gastransportmodells (Kap.6.2.1) erläutert wurde. Daraus ist ersichtlich wie neben der Membranporengrösse auch der Zustand der Deckschichten (Elektroden) und die lokale Triebkraftsituation den Permeattransportprozess bestimmen. Zu berücksichtigen ist zudem, dass durch die Porenposition (B) bezüglich der Kanal-Steg-Struktur die Permeationsmatrix variiert, da aufgrund der Kompression durch die Rippe lokal unterschiedliche Permeattransportwiderstände resultieren (Abb.6.11, Pos.1,2,3). Zusätzliche Variationen der Permeationsmatrix entstehen durch die lokalen Inhomogenitäten (IH) der Elektroden.

Bezüglich der lokalen Permeatdetektion ist im Besonderen der Einfluss der permeatseitigen Elektrode zu betrachten, welche vertikalen Permeattransport in den Kanal über der Pore (Abb.6.11, I) und kombinierten vertikalen und horizontalen Permeattransport in die Nachbarkanäle (Abb.6.11, II) zulässt. Aufgrund der kürzeren vertikalen Permeattransportwege (Abb.6.11, PTW_v , PTW_h)

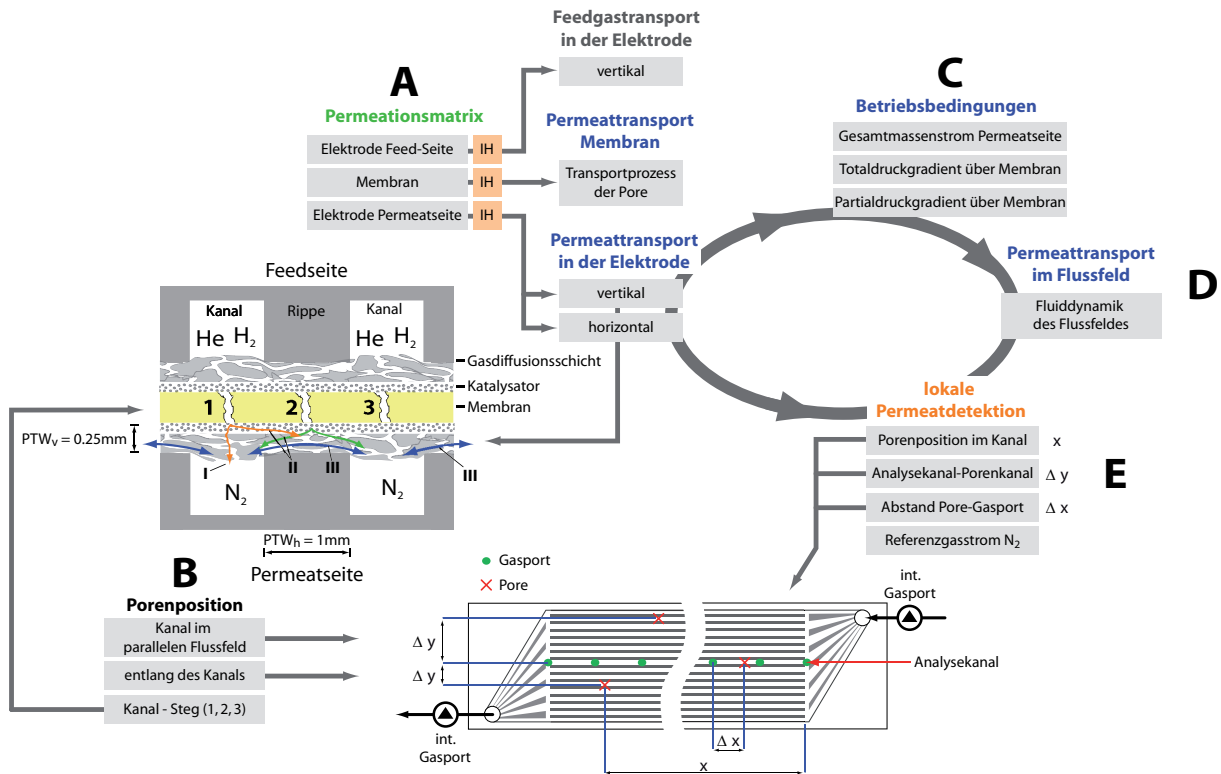


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der Einflussfaktoren auf die lokal detektierbare Permeatmenge von Poren mit konvektivem Gastransport im Betrieb mit kompletter Membran-Elektroden-Einheit. Die Benennung bzgl. Feed- und Permeatseite beziehen sich auf die integrale anodenseitige Zumischung des Heliumindikatorgases (Anode=Feedseite). Relative Porenpositionsangaben bezüglich des Analysekanals und den diskreten Gasentnahmestellen: x , Δx , Δy . Lokale Inhomogenitäten (IH), Permeattransportweg horizontal resp. vertikal (PTW_{h,v}).

sowie der geringeren lokalen Porosität bei erhöhter Tortuosität unter dem Steg wird der vertikale Transportweg (PTW_v) durch die Elektrode in den darüberliegenden Kanal bevorzugt. Der dritte mögliche Transportpfad in der Elektrode beschreibt den Permeattransport zwischen zwei benachbarten Kanälen (Abb.6.11, III), welcher nicht nur lokal sondern im gesamten Kanalabschnitt nach einer Pore stattfindet. Dieser Transportpfad (III) illustriert den signifikanten Einfluss des Abstandes zwischen Pore und dem nächsten Gasanalyseport in Strömungsrichtung (Δx). Die relative Porenposition bezüglich des Analysekanals (Δy , x) wirkt sich ebenfalls auf die Porendetektion aus. Demzufolge sind Poren in entfernten Nachbarkanälen lokal schlechter und erst am integralen Gasport vollständig detektierbar.

Neben dem Permeattransport in der Elektrode wird die lokal detektierbare Permeatmenge durch die Strömungseigenschaften im Flussfeld (D) beeinflusst. Diese wird durch die Flussfeldgeometrie, die Gasdiffusionsschichteigenschaften und den Gasvolumenstrom in den einzelnen Flussfeldkanälen bestimmt. Dieser wird wiederum durch die Betriebsbedingungen und allfällige lokale, konvektive Membrandefekte beeinflusst. Die resultierenden lokalen Totaldruckgradienten ermöglichen den konvektiven Permeattransport im Kanal sowie zwischen benachbarten Flussfeldkanälen. Aufgrund dieser Effekte wird der effektive lokale Volumenstrom im Analysekanal und somit die zur massenspektrometrischen Konzentrationsmessung benötigte Referenzgasmenge beeinflusst. Schwankungen des lokalen Volumenstroms im Analysekanal bewirken demzufolge direkte Änderungen der gemessenen Permeatkonzentration und der daraus berechneten absoluten Permea-

tionswerte.

Zusammenfassend zeigen die Modellporenversuche den signifikanten Deckschichteinfluss der Elektroden auf die Permeatmenge und die Permeatdetektion. Sie illustrieren die deutliche Abhängigkeit des Permeationsverhaltens lokaler konvektiver Membrandefekte von den Betriebsbedingungen und zeigen, dass deren Permeation das Betriebsverhalten der gesamten Zelle beeinflussen kann. Bezüglich der lokalen Permeatdetektion verhindern die Elektroden einerseits die exakte quantitative Interpretation der lokalen Permeation aufgrund der Diffusion in die Nachbarkanäle und die Konzentrationsmessung an diskreten Stellen. Andererseits wird durch die Elektrode die qualitative Interpretation von Poren in Nachbarkanälen ermöglicht. Trotz der daraus entstehenden, beschränkten lokalen quantitativen Auswertbarkeit der Permeationsdaten stellt die qualitative Detektion lokaler Defekte im zeitlichen Verlauf ein wertvolles Instrument zur Charakterisierung der lokalen Membrandegradation dar.

6.4 Grenzen der lokalen Permeationsmessung

In diesem Abschnitt werden aufbauend auf den Erkenntnissen der Modellporenversuche die Grenzen der lokalen Permeationsmessung zur Bestimmung der diffusiven und konvektiven Permeation erläutert.

Im Kapitel 4.2 wurde das Grundprinzip der Methode zur Unterscheidung zwischen diffusiver und konvektiver Permeation vorgestellt. Dabei wird zuerst die kombinierte diffusive und konvektive Permeation des Indikatorgases Helium unter anodenseitigem Überdruck von 0.1bar auf der Kathodenseite gemessen (Abb.6.12A). Als zweite Messung wird die reine diffusive Heliumpermeation ebenfalls kathodenseitig mit anodenseitigem Unterdruck von 0.1bar gemessen (Abb.6.12B).

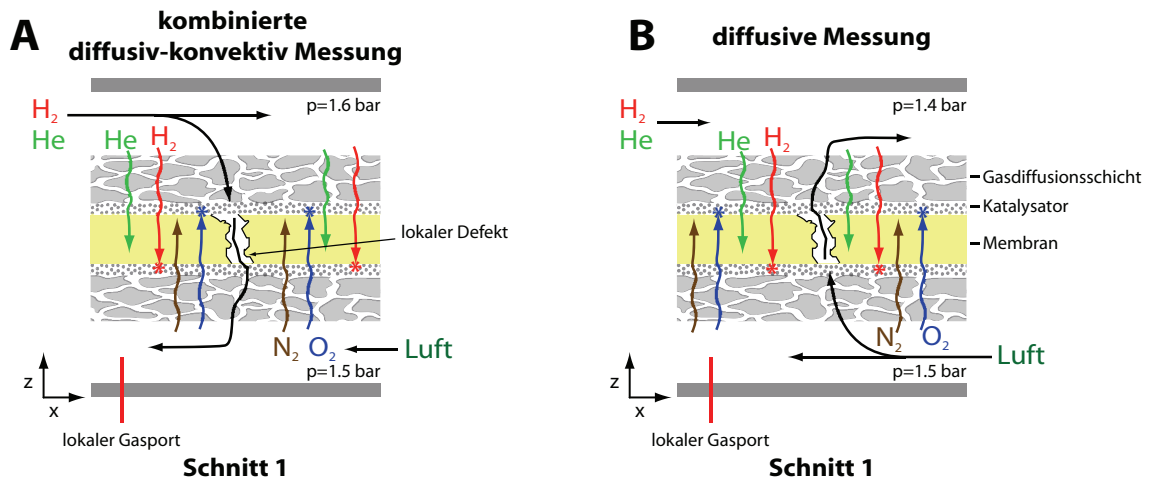


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung der Einflüsse erhöhter konvektiver Permeation auf die kombinierte diffusiv-konvektiv (A) und die rein diffusive (B) Permeationsmessung mit lokaler Auflösung im Gegenstrombetrieb. Analog gilt das Verhalten auch für den Gleichstrombetrieb der Reaktandengasspezies. Die Orientierung der Schnittdarstellung ist in Abbildung 5.1 ersichtlich.

Durch die Wahl des konstanten kathodenseitigen Totaldruckniveaus können beide Messungen ohne zusätzliche Kalibration des Massenspektrometers durchgeführt werden. Unter der Annahme konstanter Löslichkeit der Permeatgasspezies in der Membran [47] kann die diffusive Messung

skaliert und von der kombinierten diffusiv-konvektiv Messung subtrahiert werden (vgl. Kap.4.3), was die Aufteilung der Gesamtpermeation in den diffusiven, respektive konvektiven Gastransport erlaubt. Zur Kompensation von feuchtebedingten Gasmatrixschwankungen auf der Kathodenseite, welche bei konvektiver Permeation aufgrund der katalytischen Verbrennung des Permeats entstehen, wird das Heliumpermeat bezüglich Stickstoff referenziert ($c_{He,N_2} = c(He)/c(N_2)$). Die absolute Permeatmenge wird wie in Gleichung 6.6 gezeigt, aus der gemessenen lokalen Heliumkonzentration und dem Stickstoffreferenzgasstrom berechnet. Der Gesamtfehler der absoluten Permeationsmessung setzt sich aus dem Fehler der massenspektrometrischen Heliumkonzentrationsmessung und dem referenzgasverlustinduzierten Fehler zusammen (Gl.6.7).

$$\dot{n}(He) = c(He_{N_2}) \cdot \dot{n}_{N_2} \quad (6.6)$$

$$\frac{\Delta \dot{n}(He)}{\dot{n}(He)} = \pm \sqrt{\left[\frac{\Delta c(He_{N_2})}{c(He_{N_2})} \right]^2 + \left[\frac{\Delta \dot{n}_{N_2}}{\dot{n}_{N_2}} \right]^2} \quad (6.7)$$

Zum Verständnis des referenzgasinduzierten Fehlers muss die Messsituation (diffusiv, diffusiv-konvektiv), die Fluidynamik des Flussfeldes und die Porenposition(en) gemeinsam betrachtet werden. Die Abbildung 6.12 zeigt die beiden Messsituationen mit konvektiver Membranpore. Während der kombinierten diffusiv-konvektiv Messung kann eine konvektive Membranpore als lokale Permeatquelle bezeichnet werden (Abb.6.12A). Demgegenüber stellt die gleiche Pore während der rein diffusiven Messung eine lokale Referenzgassenke dar (Abb.6.12B). Grundsätzlich muss zwischen diffusivem und konvektivem, sowie lokalem und integralem Referenzgasfehler unterschieden werden:

Lokaler Referenzgasfehler: Die lokalen Referenzgasfehler entstehen durch die lokalen fluiddynamischen Bedingungen im Flussfeld. Dies kann zu nichtuniformer Gasverteilung zwischen parallelen Flussfeldkanälen und zu Schwankungen des Referenzgasstroms im Analysekanal führen. Solche Nichtuniformitäten entstehen durch unterschiedliche Strömungswiderstände der parallelen Flussfeldkanäle (partielle Flutung oder zelldesignbedingt), sowie durch lokale konvektive Permeation im diffusiv-konvektiv Messbetrieb. Der lokale Referenzgasfehler betrifft nur die Gasentnahmestellen im Bereich der parallelen Flussfeldkanäle. Durch die Zusammenführung der Volumenströme der parallelen Kanäle werden am integralen Ausgangsport die lokalen Referenzgasfehler kompensiert.

Integraler Referenzgasfehler: Integrale Referenzgasfehler zeichnen sich durch den Referenzgasverlust durch die Membran aus. Diese Fehler betreffen sowohl die lokale Konzentrationsmessung entlang des Kanals wie auch die Messung des integralen Gasports am Zellausgang. Der integrale Referenzgasfehler kann aufgrund diffusiver wie auch konvektiver Referenzgaspermeation entstehen.

Der diffusive integrale Referenzgasverlust kann aus der Heliumpermeation und dem Permeabilitätsverhältnis zum Referenzgas abgeschätzt werden. Für das Referenzgas Stickstoff beträgt der relative Fehler durch diffusiven Referenzgasverlust unter normalen Betriebsgasströmen im

Kanal weniger als 0.1% und kann deshalb vernachlässigt werden. Aufgrund dieser Tatsache treten während des diffusiv-konvektiv Messbetriebs (Abb.6.12A) nur lokale Referenzgasfehler auf. Demzufolge führt die Permeatmessung am integralen Gasport des Zellausgangs zu korrekten integralen Permeationswerten. Je nach Porenposition resultiert aus dem lokalen Referenzgasfehler eine zu geringe oder überhöhte gemessene Heliumpermeatkonzentration im Bereich der parallelen Flussfeldkanäle.

Porenposition	Pore im Analysekanal			Pore im Nachbarkanal		
A) diffusiv-konvektiv Messung	$\dot{V}_k \downarrow$	$\dot{V}_{N_2} \downarrow$	$c_{He} \uparrow$	$\dot{V}_k \uparrow$	$\dot{V}_{N_2} \uparrow$	$c_{He} \downarrow$
B) diffusive Messung	$\dot{V}_k \uparrow$	$\dot{V}_{N_2} \uparrow$	$c_{He} \downarrow$	$\dot{V}_k \downarrow$	$\dot{V}_{N_2} \downarrow$	$c_{He} \uparrow$

Tabelle 6.5: Tendenz des Gesamtvolumenstroms (\dot{V}_k) und Stickstoffreferenzgasstroms (\dot{V}_{N_2}) im Analysekanal und deren Auswirkung auf die massenspektrometrisch gemessenen lokalen Heliumpermeatkonzentrationen (c_{He}) bei Poren im Analyse-, respektive Nachbarkanal während rein diffusiver und kombinierter diffusiver-konvektiver Heliumpermeationsmessungen im Analysekanal.

Die Tabelle 6.5, A) zeigt die Tendenzen lokaler Referenzgasfehler im diffusiv-konvektiv Messbetrieb. Falls die Pore im Analysekanalbereich liegt, wird durch den konvektiven Permeatstrom der kathodenseitige Volumenstrom des Analysekanals verringert, was zu geringerem Referenzgasstrom und erhöhter gemessener Permeatkonzentration (c_{He}) führt. Poren in Nachbarkanälen führen zu geringeren Volumenströmen im Porenkanal und entsprechend erhöhten Volumenströmen in den übrigen Kanälen, was einen höheren Volumenstrom im Analysekanal, höhere Referenzgasströme und folglich geringere gemessene Heliumpermeatkonzentrationen ergibt (c_{He}).

Analog werden die Referenzgasströme während der rein diffusiven Messung (Abb.6.12B) beeinflusst (Tab.6.5, B). Falls Poren im Analysekanal vorhanden sind, wird der Volumenstrom und demzufolge auch die Referenzgasmenge im Bereich vor der Pore im Analysekanal erhöht, was zu niedrigeren Heliumkonzentrationen führt. Umgekehrt wird bei Poren in Nachbarkanälen aufgrund des niedrigeren Referenzgasstroms eine höhere Heliumkonzentration gemessen. Um referenzgasinduzierte Fehler exakt zu kompensieren müssten die lokalen Gasanalyseports mit lokaler Gasflussmessung (vgl. Kap.5.1.3) nachgerüstet werden. Aus konstruktiven Gründen ist dies mit den bestehenden Gasports jedoch nicht möglich.

Zur Illustration von Referenzgasfehlern sind in Abbildung 6.13 die kumulativen unskalierten Heliumpermeationsdaten der diffusiv sowie diffusiv-konvektiv Messung einer Nafion N112 Membran dargestellt. Aus der diffusiv-konvektiv Messung am Zellausgang ist die Pore im Nachbarkanal aufgrund des starken Permeationsanstiegs am integralen, zellausgangsseitigen Gasport ersichtlich. Diese Pore führt bei der diffusiv-konvektiv Messung aufgrund des erhöhten Referenzgasstroms im Analysekanal zu verminderter gemessener Heliumpermeation und bei der diffusiven Messung durch den verringerten Referenzgasstrom im Kanal zu überhöhten diffusiven Permeatwerten im Bereich der aktiven Fläche (vgl. Tab.6.5).

Im Bereich A ist die deutlich überhöhte diffusive Heliumpermeation erkennbar, welche aufgrund des kombinierten lokalen und integralen Referenzgasverlusts resultiert. Ohne Berücksichtigung der Referenzgasfehler führt die Skalierung der diffusiven Messung und die anschließende Subtraktion von der diffusiv-konvektiv Messung zu physikalisch nicht möglichen negativen konvektiven

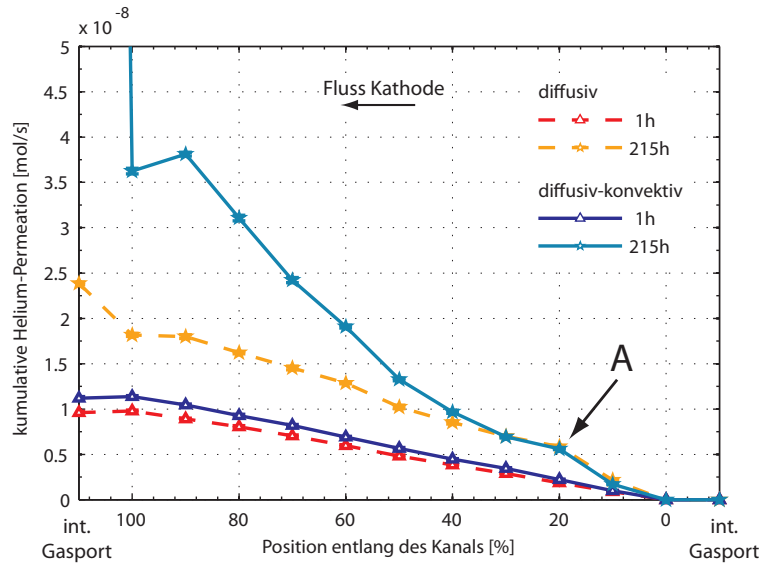


Abbildung 6.13: Beispiel lokaler Referenzgasfehler im kombinierten diffusiv-konvektiv Messbetrieb und kombinierter lokaler und integraler Referenzgasfehler der diffusiven Heliumpermeationsmessung einer degradierten Membran mit Pore im Nachbarkanal. Messwert der diffusiv-konvektiv Permeation am integralen Ausgang bei 215h: $4.1E-7$ [mol/s]. Membran: Nafion N112; Standarddegradationsbedingungen (Tab.6.3); diffusiv-konvektiv Messung $p_a=1.6$ bar, diffusive Messung $p_a=1.4$ bar, $p_k=1.5$ bar. Der integrale Ausgangsgasport stellt die gemittelte Gesamtpermeation der Kanäle dar. Lokaler Referenzgasfehlereffekt im Bereich A anhand der überhöhten diffusiven Permeation.

Permeationswerten im Bereich A.

Um die referenzgasinduzierten Fehlinterpretationen der lokalen Heliumpermeation zu vermeiden wurden die lokalen Permeationswerte nur bis zu Gesamtpermeationsströmen von 5% des Kanalvolumenstroms im diffusiv-konvektiv Betrieb ausgewertet. Die Gleichungen 6.8 bis 6.10 zeigen die Berechnung des maximalen Heliumpermeatstroms des Gesamtpermeationskriteriums am Zellausgang. Dabei bezeichnet $\dot{n}_{k,lim,He}$ den maximalen konvektiven Heliumpermeationsstrom, $\dot{n}_{k,lim,He,mean}$ den maximalen Heliumpermeationsstrom bei Darstellung des integralen Gasports als gemittelter Permeatstrom der parallelen Kanäle. Zur Berechnung des diffusiv-konvektiv Permeationswertes ($\dot{n}_{dk,lim,He}$), welcher als Schwellwert des Gesamtpermeationskriteriums dient, wird die initiale diffusive Heliumpermeation ($\dot{n}_{d,init,He,(mean)}$) bezüglich der Heliumpartialdrücke der diffusiven (p_d), respektive diffusiv-konvektiv (p_{dk}) Bedingungen skaliert und zum maximalen konvektiven Wert addiert ($\dot{n}_{k,lim,He,(mean)}$). Diese Größe bildet unter den kombinierten diffusiv-konvektiv Messbedingungen das Beurteilungskriterium der Rohdaten. Unter Standardbedingungen (Tab.6.3) resultiert nach diesem Vorgehen ein maximaler kombinierter Heliumpermeatstrom ($\dot{n}_{dk,lim,He,mean}$) von $1.8 \cdot 10^{-8}$ [mol/s] für Nafion N112 und $2.4 \cdot 10^{-8}$ [mol/s] für Nafion N211.

$$\dot{n}_{k,lim,He} = 0.05 \cdot \dot{n}_{kanal} \cdot c_{He,feed} \quad (6.8)$$

$$\dot{n}_{k,lim,He,mean} = \frac{\dot{n}_{k,lim,He}}{\text{Anz. Kanäle}} \quad (6.9)$$

$$\dot{n}_{dk,lim,He,(mean)} = \dot{n}_{k,lim,He,(mean)} + \dot{n}_{d,init,He,(mean)} \cdot \frac{p_{dk}}{p_d} \quad (6.10)$$

Die Berechnung der rein konvektiven Permeation bei einer diffusiv-konvektiv Permeationsrate

von mehr als 5% des Kanalvolumenstroms erfolgte aufgrund der Referenzgasverluste mit der letzten diffusiven Messung, welche das Gesamtpermeationskriterium erfüllte. Dieses Auswerteverfahren ermöglicht die korrekte Wiedergabe des Verhältnis zwischen diffusiver und konvektiver Permeation mit maximalen Referenzgasfehlern von 5% bis zum Erreichen des Gesamtpermeationskriteriums. Dies verdeutlicht, dass die korrekte Detektion lokaler Membrandefekte nur unterhalb des Gesamtpermeationskriteriums möglich ist. Das Beispiel illustriert die allfällige Membrandünnung und die damit verbundene Zunahme der diffusiven Permeation bei grossen lokalen konvektiven Membrandefekten aufgrund der Referenzgasfehler nicht mehr messbar ist, obwohl die massenspektrometrische Indikatorgaspermeationsmessung dies aufgrund der hohen Sensitivität (vgl. Kap.5.5.2) theoretisch erlauben würde.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Messung und Interpretation mit zunehmender Grösse lokaler, konvektiver Membrandefekte komplexer wird. Dabei beeinflussen neben der Position konvektiver Poren (Analysekanal, Nachbarkanal) auch deren Grösse die Referenzgasfehler und somit die gemessene Indikatorgaskonzentration. Trotz den Referenzgasfehlern ist die qualitative Interpretation der lokalen Permeationsdaten möglich. Zur sicheren quantitativen lokalen Permeationsauswertung wurde das Gesamtpermeationskriterium von maximal 5% des Kanalvolumenstroms eingeführt. Dies erlaubt die sichere Interpretation der diffusiven wie auch konvektiven lokalen Permeationswerte. Aufgrund der ausschliesslich lokalen Referenzgasfehler unter diffusiv-konvektiv Messbedingungen stimmt die integrale konvektive Permeation am Zellausgang bis auf geringe Abweichungen der diffusiven Permeation, was die Interpretation des zeitlichen Verlaufs lokaler konvektiver Membrandefekte auch bei fortgeschrittener Degradation erlaubt.

6.5 Membrandegradationsuntersuchung

In diesem Kapitel wird aufbauend auf den lokalen Heliumpermeationsmessungen die Membrandegradation unter verschiedenen Testbedingungen untersucht. Dazu werden die Resultate aus den Konzeptstufen B1 und ABC3 (vgl. Abb.6.1) nach Messmethoden geordnet dargestellt. Die Messmethoden umfassen neben der lokalen Heliumpermeation integrale Spannungsmessung, integrale Fluoridmessung, Elektronenmikroskopie und Zugversuche. Die Kombination der Resultate der verschiedenen Messmethoden erlaubt im Anschluss die Interpretation der Hauptpfade der Membrandegradation unter den gegebenen Betriebsbedingungen.

Im Folgenden werden die in Tabelle 6.6 aufgelisteten, repräsentativen Messreihen erläutert. Dies umfasst vier Versuche mit chemisch beschleunigter Degradation und einen Versuch mit kombinierter Degradation unter dynamischem Lastbetrieb wie sie im Konzept der Degradationsuntersuchung (vgl. Abb.6.1) vorgeschlagen wurden.

Die Betriebsbedingungen der beschleunigten chemischen Degradation unter Leerlaufbedingungen (OCV) wurden im Vergleich zu den Betriebsbedingungen des DoE (vgl. Kap.4.4, [60]) aufgrund der Zellgrösse mit 200cm^2 aktiver Fläche mit verminderter Stöchiometrie von $\lambda_{a,k}=2$ beim virtuellen Strom von 40A durchgeführt. Zudem wurde das Betriebsdruckniveau von $p_a=p_k=1.5\text{bar}$ anstelle von $p_a=2.5\text{bar}$ und $p_k=2.0\text{bar}$ gewählt, um die Vergleichbarkeit mit den Modellporenversuchen zu gewährleisten.

Für den kombinierten Degradationszyklus wurde ein Lastzyklus mit 50% Leerlauf (OCV) und

50% Lastbetrieb ($i=0.3 \text{ A/cm}^2$), Haltezeiten von 30 Sekunden und dazwischenliegenden Stromrampen von 10 A/s gewählt. Alle Membran-Elektroden-Einheiten wurden wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben zusammengestellt und in die lineare Brennstoffzelle eingebaut. Neue Membran-Elektroden-Einheiten wurden vor den Messungen während 12 Stunden unter folgenden Bedingungen konditioniert: $T_{\text{cell}}=60^\circ\text{C}$; relative Feuchte $rH_{a,k}=64\%$, $p_{a,k}=1.5\text{bar}$; $\lambda_{\text{H}_2}=1.5$, $\lambda_{\text{Luft}}=2$; $i=0.35 \text{ A/cm}^2$.

Versuchsbezeichnung	Membran	Versuchstyp	Versuchsdauer	Betriebsbedingungen
1) N112-M1	Nafion N112	OCV (B1)	492 h	$I_{\text{virt}}=40\text{A}$
2) N112-M2	Nafion N112	OCV (B1)	215 h	$I_{\text{virt}}=40\text{A}$
3) N112-M3	Nafion N112	OCV (B1)	530 h	$I_{\text{virt}}=40\text{A}$
4) N211-M1	Nafion N211	OCV (B1)	545 h	$I_{\text{virt}}=40\text{A}$
5) N211-M2	Nafion N211	dyn. Last (ABC3)	400 h	$I=0\text{A}$ (30s), 60A (30s); $\partial I/\partial t=10 \text{ A/s}$

Tabelle 6.6: Übersicht der Membrandegradationsversuche unter Standardbedingungen: $T_{\text{cell}}=80^\circ\text{C}$, $30\%rH$, Betriebsgase H_2 -Luft, Stöchiometrien $\lambda_{a,k}=2$, Betriebsdruck $p_{a,k}=1.5\text{bar}$, Gegenstrombetrieb der Reaktandengase. Versuchstypenbezeichnung (vgl. Abb.6.1): beschleunigte chemische Degradation unter Leerlaufbedingungen (B1), kombinierte Degradation (ABC3). Betriebsbedingungen: Die Reaktandengasflüsse wurden unter OCV-Bedingungen durch das virtuelle Lastniveau (I_{virt}) bestimmt. Leerlaufbedingungen (OCV, open circuit voltage).

6.5.1 Lokale Heliumpermeation

Dieses Kapitel beschreibt die Messung der lokalen diffusiven und konvektiven Permeation. Aufgrund der übersichtlichen Darstellungsmöglichkeit beinhaltet dieser Abschnitt neben der lokalen Heliumpermeation ebenfalls die Daten der integralen Spannungsmessung, sowie die Polarisationskurven zu Versuchsstart und Versuchsende.

Die lokale Gaspermeation wird wie in den Kapiteln 4.3 und 5.1.3 beschrieben mit Helium als anodenseitig, integral zugemischtes Indikatorgas ($c_{\text{He}}=10\%$) unter definierten Totaldruckbedingungen kathodenseitig gemessen. Die diffusive und die kombinierte diffusive-konvektive Heliumpermeation wurden mit Totaldruckdifferenzen ($\Delta p_{\text{tot}}=p_a-p_k$) von -0.1bar respektive $+0.1\text{bar}$ bei konstantem Kathodendruck von 1.5bar gemessen (vgl. Abb.4.5/4.6, S.38). In den folgenden Darstellungen der lokalen Heliumpermeation werden die Messungen der integralen Heliumpermeation als Mittelwerte aller Kanäle dargestellt, um direkte Vergleichbarkeit mit den lokalen Permeationswerten innerhalb des Analysekanals zu ermöglichen. Zur korrekten Trennung der konvektiven von der diffusiven Permeation wurde das in Kapitel 6.4 vorgestellte Gesamtpermeatkriterium angewendet, um referenzgasinduzierte Fehlinterpretationen zu vermeiden. Die lokalen Permeationswerte werden als kumulative diffusive, respektive konvektive Heliumpermeation mit Bezugsdrücken $p_a=1.6\text{bar}$ zu $p_k=1.5\text{bar}$ dargestellt. Kurven mit eingeschränkter Genauigkeit, welche aufgrund der Überschreitung des Gesamtpermeatkriteriums resultiert, sind farblich gekennzeichnet. Aufgrund der Übersichtlichkeit werden nur ausgewählte Permeationskurven zu diskreten Zeitpunkten dargestellt.

Die Polarisationskurven zu Beginn des Versuchs (BOL, begin of life) und am Versuchsende (EOL, end of life) wurden im H_2 - O_2 -Betrieb mit $p_{a,k}=1.5\text{bar}$, $\lambda_{a,k}=1.5$, $T_{\text{cell}}=70^\circ\text{C}$ und relativer Feuchte von $64\%rH$ gemessen, um auch stärker degradierte Membranen ausreichend charakterisieren

zu können.

Die Erläuterung der Resultate teilt sich in die Darstellung des Degradationsverlaufs der beschleunigten chemischen Degradation (OCV-Versuch) von Nafion N112 Membranen, welche anschliessend mit N211 Membranen unter gleichen Alterungsbedingungen verglichen werden. Die Erläuterungen der Versuche zu Nafion N112 Membranen werden dabei bewusst ausführlich behandelt, um die Effekte übersichtlich und im Kontext der Modellporenversuche darzustellen. Anschliessend wird am Beispiel einer N211-Membran die Degradation unter kombinierten Degradationsbedingungen mit den OCV-Versuchen in Relation gesetzt.

Beschleunigte chemische Degradation Nafion N112

Die Abbildung 6.14 zeigt die Übersicht der Nafion N112 Versuche unter beschleunigten chemischen Degradationsbedingungen. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6.6 in den Zeilen 1-3 aufgeführt. Die Abbildung 6.14A stellt den Verlauf der Zellspannung für die drei Degradationsversuche dar. Die bezüglich der Versuchszeit gemittelten Spannungsverluste betragen zwischen 0.15 mV/h und 0.45 mV/h. Generell wird unter nicht forciert degradierenden Betriebsbedingungen bei Zelltemperaturen von 70°C - 75°C, 100%rH und konstanter Last mit einem Spannungsverlust von weniger als 10 μ V/h gerechnet [43,106], was die deutlich forcierte Degradation unter OCV-Bedingungen aufzeigt. Die Zellspannungen zeigen für die drei Versuche leicht unterschiedliche zeitliche Verlaufsformen. Die Membran N112-M1 zeigt einen starken initialen Abfall der Zellspannung und kurzfristige Spannungsanstiege im Bereich zwischen 140h und 160h, sowie nach 300h. Kurzfristige Zellspannungsänderungen werden auch in der Literatur erwähnt [107,108]. Deren Ursachen werden meist mit Druck-, Temperatur- oder Gasflussschwankungen erklärt. Als möglicher Grund sind unter OCV-Bedingungen die Druckschwankungen der lokalen diffusiven und konvektiven Permeationsmessung zu nennen, welche jedoch nicht durchgehend mit dem Anstieg der Zellspannung korrelieren.

Die Membran N112-M2 zeigt nach 200h einen signifikanten Spannungsabfall, welcher lokale Membrandefekte vermuten lässt.

Die dritte Membran N112-M3 zeigt einen erhöhten Spannungsabfall innerhalb der ersten 130h mit nachfolgender, fortlaufend geringerer Spannungsabnahme.

In Abbildung 6.14B sind die Polarisationskurven zu Versuchsbeginn (BOL) und Versuchsende (EOL) dargestellt. Wie erwartet zeigen die Membrane N112-M2 und N112-M3 deutliche Spannungsabfälle bei weniger als 0.5 A/cm², was auf erhöhte Reaktandenpermeation durch die Membran schliessen lässt. Demgegenüber stehen die geringen Spannungsabnahmen der Polarisationskurve der Membran N112-M1, was die Schwierigkeit der Degradationsinterpretation integraler Messdaten aufzeigt.

Die Abbildungen 6.14C bis F zeigen die lokale diffusive sowie die kumulative, konvektive Heliumpermeation entlang des Analysekanals (Gasentnahmepositionen vgl. Abb.5.12, S.56) zu diskreten Versuchszeitpunkten. Initial weisen alle Membranen nur diffusive Heliumpermeation auf, was aus Abbildung 6.14C ersichtlich ist.

Die unterschiedliche lokale Zunahme der konvektiven Heliumpermeation einzelner Membranen nach weniger als 100h lässt auf lokale Membrandefekte schliessen (Abb.6.14D). Aufgrund der Erkenntnisse aus den Modellporenversuchen (vgl. Kap.6.3) lassen die verschiedenen Verlaufs-

formen der lokalen konvektiven Heliumpermeation der Membranen N112-M2 und N112-M3 auf unterschiedliche Porenpositionen innerhalb der aktiven Fläche schliessen. Die Membran N112-M2 zeigt aufgrund der kontinuierlich zunehmenden kumulativen Heliumpermeation, sowie der Zunahme der Heliumpermeation zwischen 100% der Kanallänge und dem integralen Gasport eine oder mehrere lokale Defektstellen in den Nachbarkanälen. Aus der lokalen Permeatabnahme nach 90% der Kanallänge und dem Verhalten am integralen Ausgangsport ist bei der Membran N112-M3 mit einer lokalen Defektstelle im Analysekanal zu rechnen. Diese lokale Defektstelle führt zu einem konvektiven Permeatstrom der fast doppelt so gross wie die initiale, kanalbezogene diffusive Permeation ist. Die Membran N112-M3 besitzt zudem im Eingangsbereich der Kathode eine zweite kleinere lokale Defektstelle. Demgegenüber zeigt die Membran N112-M1 nach 95h OCV-Betrieb keine konvektive Permeation. Da die diffusive Permeation nach 95h bei keiner der drei Membranen zugenommen hat, ist stellvertretend in Abbildung 6.14D nur die initiale diffusive Permeation dargestellt.

Die Situation nach 410h ist in Abbildung 6.14E dargestellt, wobei für die Membran N112-M2 stellvertretend die Permeatsituation nach 215h aufgrund des frühzeitigen Versuchsabbruchs dargestellt ist. Der signifikante Permeatanstieg dieser Membran am integralen Ausgangsport zeigt die Zunahme der konvektiven Permeation in Nachbarkanälen. Die Membran N112-M1 weist nach 400h eine lokale Defektstelle im Bereich des Kathodeneingangs auf. Die leichte Abnahme im Bereich zwischen 20% und 30% der Kanallänge lässt eine Defektstelle im Analysekanal vermuten. Zusätzlich zeigt die Zunahme am integralen Gasport lokale Defektstellen in Nachbarkanälen. Der Wechsel der Farbcodierung zwischen Abbildung 6.14D und 6.14E kennzeichnet die Überschreitung der Gesamtpermeatkriteriums und den damit verbundenen möglichen Interpretationsfehlern der lokalen Permeation innerhalb der aktiven Fläche (vgl. Kap.6.4). Die Anwendung des Gesamtpermeatkriteriums hat gezeigt, dass die messbaren Zunahmen der diffusiven Heliumpermeation durch lokale und integrale Referenzgasverluste überlagert werden, was die eindeutige Identifikation der Membrandünnung erschwert. Die zeitliche Korrelation der diffusiven Zunahme mit der erhöhten konvektiven Permeation in den Rohdaten lässt jedoch vernachlässigende Membrandünnung vermuten. Aufgrund der unklaren Situation diffusiver Permeatwerte wird im nachfolgenden Kapitel die Membrandünnung mittels Elektronenmikroskopie betrachtet. Deshalb ist in den Abbildungen 6.14E und F jeweils nur die initiale diffusive Permeation als Vergleichswert zur konvektiven Permeation dargestellt.

Die Abbildung 6.14F zeigt die lokale Permeatsituation nach 500h OCV-Degradation. Signifikant ist die grosse konvektive Permeatzunahme innerhalb der letzten 90h welche im Vergleich mit Abbildung 6.14E erkennbar ist. Die Membranen N112-M1 und N112-M3 zeigen deutliche Poren im Analysekanal. Aus der Situation am integralen Ausgangsport ist zu erkennen dass die Membranen N112-M1 und N112-M2 die relevanten lokalen Membrandefekte in den Nachbarkanälen aufweisen.

In Abbildung 6.14G ist der Verlauf der integralen konvektiven Gesamtpermeation am Zellausgang dargestellt. Diese Darstellung zeigt die in der Literatur oft erwähnte exponentielle Zunahme der Degradation respektive der Permeation [24], sowie Unterschiede bezüglich der konvektiven Gesamtpermeatmengen und deren zeitlichen Verlaufsformen.

Die Interpretation der zeitlichen Veränderung der Membranstruktur mittels diffusiven und konvektiven Permeationsmessungen ist wie in den Kapiteln 4, 6.3 und 6.4 erläutert aufgrund der

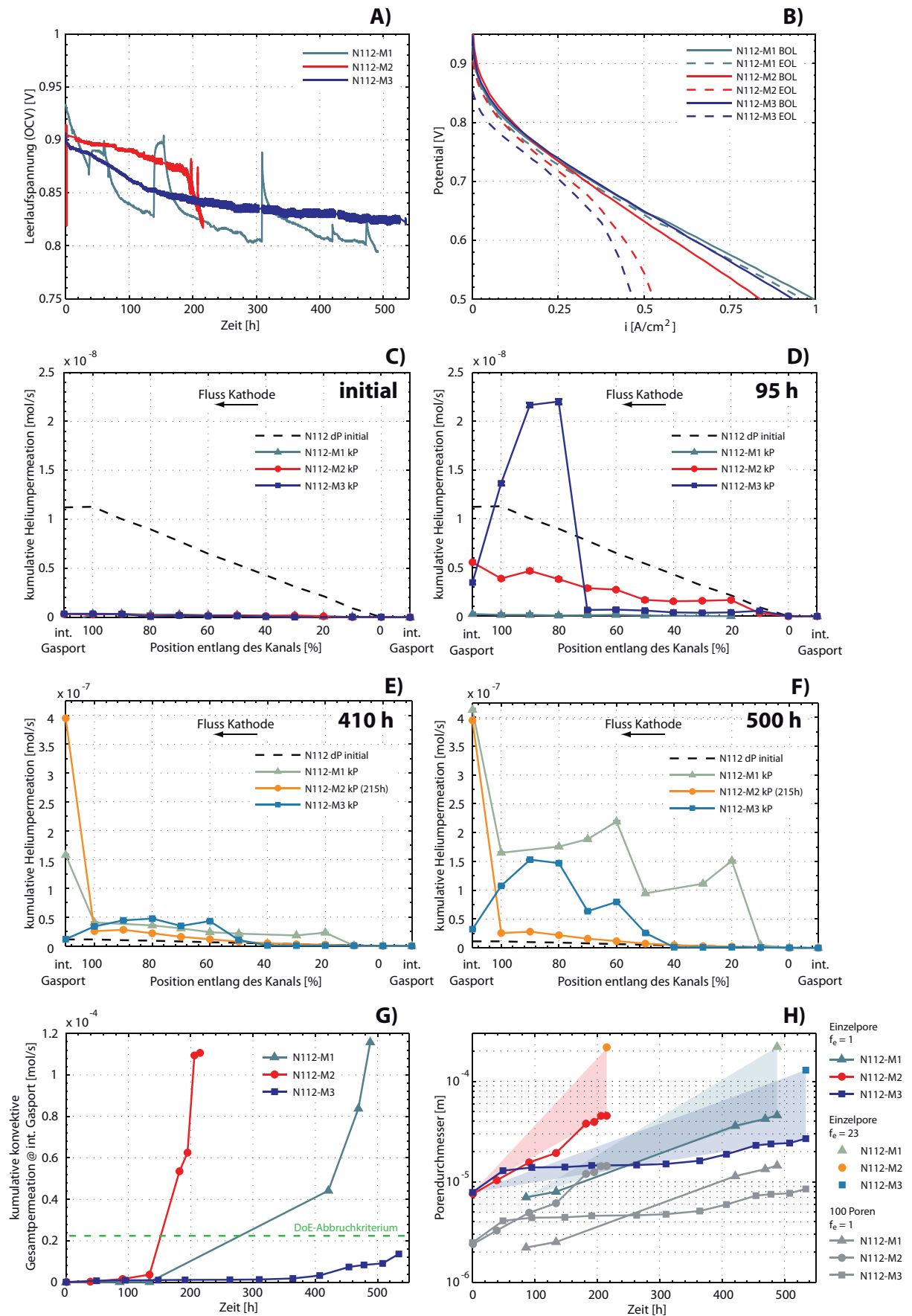


Abbildung 6.14: Übersicht der beschl. chem. Degradationsversuche mit Nafion N112 Membranen. Betriebsbedingungen vgl. Tab.6.6. A) Zellspannungsverlauf; B) H_2-O_2 -Polarisationskurve ($T=70^\circ C$, $T_{dp}=60^\circ C$, $\lambda_{a,k}=1.5$, $p_{a,k}=1.5\text{bar}$); lokale diff. und konv. Heliumpermeation: C) initial; D) 95h, E) 410h; F) 500h; G) kumulative konv. Gesamtpermeation am integralen Kathodenausgang; H) Porenrößenabschätzung, Diffusive Permeation (dP) und konvective Permeation (kP) bezüglich $p_a=1.6\text{bar}$ und $p_k=1.5\text{bar}$. Weitere Erläuterungen im Text.

Detektionseinflüsse der Permeationsmessung sowie der unbekanntenen Porenzahl schwierig. Die folgende Abschätzung zeigt, dass sich unter gewissen Annahmen die Größenordnung der Poren und deren Verlauf abschätzen lässt.

Aus der zeitlichen Verlaufsform der lokalen Heliumpermeation folgt, dass die Membrandefekte zu Beginn der konvektiven Permeation als sehr lokal, aus wenigen Einzelporen oder lokalen Porennetzwerken mehrerer kleinerer, dicht beieinanderliegender Poren anzunehmen sind. Unter der Annahme einer gewissen Anzahl zylindrischer Poren ($\tau=1$) mit glatter Porenoberfläche lassen sich aus der rein konvektiven Gesamtpermeation (Abb.6.14G) und der Gleichung des viskosen Flusses (vgl. Kap.3.3.2) die Größenordnungen der mittleren Porendurchmesser berechnen (Gl.6.11).

$$d_{\text{pore}} = \sqrt[4]{\frac{\dot{n}}{z} \cdot \frac{256 \cdot \eta RT \delta}{\pi(p_1^2 - p_2^2)}} \quad (6.11)$$

Die Abbildung 6.14H zeigt den Verlauf der Porendurchmesser. Die farbigen Kurven zeigen die Porengrössenzunahme mit fortschreitender Membrandegradation bei der Annahme einer Einzelpore ohne Deckschichteinfluss der Elektroden. Die Vernachlässigung des Deckschichteinflusses bei Porengrössen im Übergangsbereich der Knudsendiffusion zum konvektiven Fluss ist wie aus dem Gastransportmodell in Kapitel 6.2.1 erläutert zulässig. Mit steigender Porengrösse ist jedoch mit zunehmendem Deckschichteinfluss der Elektroden zu rechnen, wie dies im Rahmen der Modellporenversuche mit und ohne Elektroden gezeigt wurde (vgl. Abb.6.7). Der zunehmende Deckschichteinfluss widerspiegelt den Wechsel des limitierenden Transportwiderstandes von der Membranpore zu den Elektroden. Die Porendurchmesser unter den Annahmen einer Einzelpore ohne Deckschichteinfluss liegen bei Versuchsende im Bereich zwischen 20 und 50 μm . Im Sinne der Größenordnungsabschätzung wurde als Maximalwert der Deckschichtfaktor ($f_c=23$) aus den Modellporenmessungen mit und ohne Elektroden ermittelt (Modellporen: $d \approx 40 \mu\text{m}$, vgl. Kap.6.3). Die Berücksichtigung des Deckschichtfaktors führt zur Porengrösse, welche in Abbildung 6.14G jeweils bei Versuchsende als Einzelpunkt dargestellt ist. Durch die Kurve und den Maximalporendurchmesser mit Deckschichteinfluss wird der Bereich der maximalen Porengrösse aufgespannt. Um den unteren Porengrössenbereich abzuschätzen wurde eine fiktive Porenzahl von 100 angenommen, welche durch die grauen Kurven in Abbildung 6.14H dargestellt werden. Unter den erwähnten Annahmen beträgt der Durchmesser konvektiver Membrandefekte zwischen 2 und 200 μm .

Als Vergleichswert ist in Abbildung 6.14G das Abbruchkriterium des beschleunigten chemischen Degradationstests des DoE (Department of Energy) mit der maximalen elektrochemisch gemessenen Wasserstoffpermeation von 20 mA/cm² im Messbetrieb unter Gleichdruckbedingungen von 1 bar angegeben [60]. Aus dem Verlauf der konvektiven Permeation und der Interpretation der lokalen Porenpositionen wird deutlich, dass Messungen unter Gleichdruckbedingungen wenig Aussagekraft besitzen. Als Hauptursache der geringen Aussagekraft können die lokalen Membrandefekte, deren Position innerhalb der aktiven Fläche und die lokalen Triebkräfte genannt werden. Diese Faktoren führen unter Gleichdruckbedingungen bei Flussfeldplatten mit verschiedenen Kanaldimensionen bei gleichem Massenfluss zu unterschiedlichen lokalen Totaldruckniveaus und demzufolge unterschiedlichen konvektiven Triebkräften, was die Permeationsmessung vom Zelldesign abhängig macht.

Zusammenfassend zeigen die Messungen der lokalen Heliumpermeation unter definierten diffu-

siven und konvektiven Messbedingungen den starken Einfluss lokaler, stochastisch auftretender Membrandefekte. Diese führen je nach Position innerhalb der aktiven Fläche und der vorliegenden lokalen Permeattriebkraft trotz identischen Betriebsbedingungen zu unterschiedlichem zeitlichen Degradationsverlauf. Die lokalen Membrandefekte zeigen die Schwierigkeit integral untersuchter Membrandegradation unter Gleichdruckbedingungen und tragen zum Verständnis widersprüchlicher Membrandegradationsresultate der Literatur bei.

Beschleunigte chemische Degradation Nafion N211

Um den Einfluss der chemischen Stabilisation der Nafion Membranen zu illustrieren wird im Folgenden ein Vergleich zwischen Nafion N112 und N211 Membranen unter beschleunigter chemischer Degradation erläutert. Dazu wird aus den vorgestellten N112 Versuchen des letzten Kapitels die Membran mit der geringsten integralen Heliumpermeation (N112-M3) verwendet. Um den Einfluss der chemischen Stabilisation zu unterstreichen wurde zudem eine dünnere Nafion N211 Membran ($\delta=25\mu\text{m}$) anstelle der gleich dicken N212 ($\delta=50\mu\text{m}$) verwendet. Die Betriebsbedingungen sind in Tabelle 6.6 ersichtlich.

In Abbildung 6.15A-F sind die Zellspannungen, die Polarisationskurven sowie die Heliumpermeationen inklusive Porengrößenabschätzung dargestellt. Aufgrund der Erklärungen der N112 Membran im letzten Kapitel werden hier nur die Resultate der N211 Membran besprochen und punktuell mit der N112 Membran verglichen.

Der Spannungsverlauf der N211 Membran zeigt in Abbildung 6.15A im Vergleich zur N112 Membran eine geringere Zellspannung zu Beginn des Versuchs mit geringem Spannungsabfall von $15\mu\text{V}/\text{h}$ bis zum Versuchsende. Die initial tiefere Zellspannung ist auf die geringere Membrandicke von Nafion N211 und der damit verbundenen erhöhten diffusiven Permeation, sowie der initial vorhandenen lokalen Fehlstelle zwischen 60% und 70% der Kanallänge zurückzuführen (Abb.6.15C).

Die Polarisationskurve in Abbildung 6.15B illustriert ebenfalls durch die geringere Steigung im ohmschen Bereich den Einfluss der dünneren Membran. Die N211 Membran mit stabilisierten Endgruppen zeigt trotz initialer Fehlstephle auch nach 500h OCV-Betrieb nur geringe Leistungsverluste.

Die lokale Heliumpermeation in Abbildung 6.15C und 6.15D zeigt das die konvektive Heliumpermeation trotz des initialen lokalen Membrandefekts auch nach 500h OCV-Betrieb weniger als 50% der diffusiven Permeation ausmacht. Der zeitliche Verlauf der Gesamtpermeation in Abbildung 6.15E zeigt im Vergleich zu N112 eine geringere Permeatzunahme. Wie in Kapitel 6.5.1 beschrieben, kann auch für die N211 Membran die Größenordnung der Porendurchmesser abgeschätzt werden, was unter gleichen Annahmen zu Poren im Bereich von 2 bis $70\mu\text{m}$ führt.

Obwohl dieses Resultat nur eine Einzelmessung darstellt, zeigt diese die Tendenz der deutlichen Fortschritte der Membranentwicklung durch die chemische Stabilisierung der Endgruppen in Nafion N211.

Kombinierte Degradation Nafion N211

Um die Größenordnung der Degradation unter realen Bedingungen darzustellen ist in Abbildung 6.15 die Zusammenstellung der Zellspannung und der lokalen Heliumpermeation dargestellt. Der

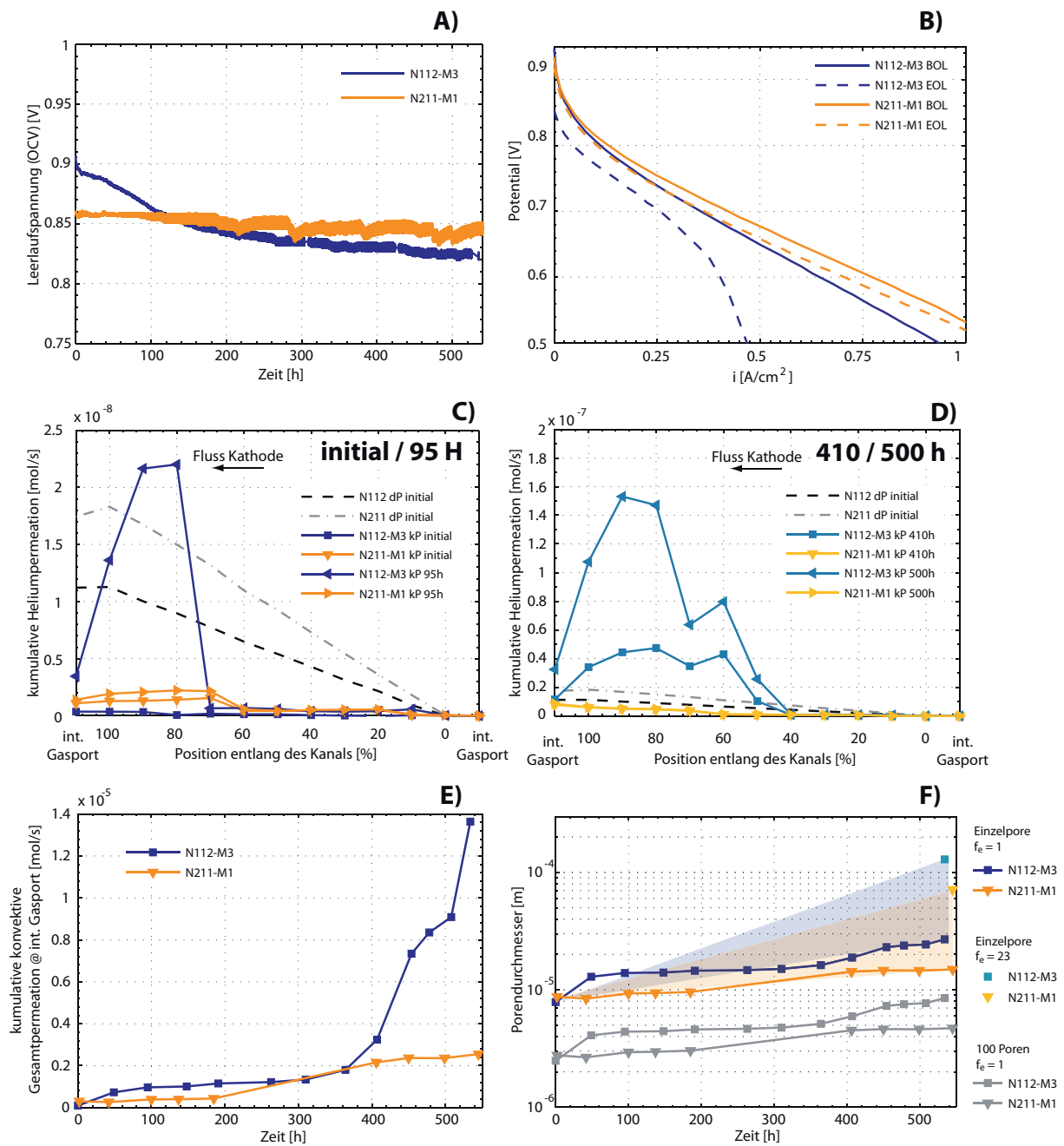


Abbildung 6.15: Vergleich der beschleunigten chemischen Degradation von Nafion N112 mit N211. Die Betriebsbedingungen sind in Tabelle 6.6 ersichtlich. A) Spannungsverlauf während des OCV-Versuchs; B) H₂-O₂-Polarisationskurve ($T=70^{\circ}\text{C}$, $T_{dp}=60^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{a,k}=1.5$, $p_{a,k}=1.5\text{bar}$); lokale diffusive und konvektive Heliumpermeation: C) initial / 95h, D) 410h / 500h; E) kumulative konvektive Gesamtpermeation am integralen Kathodenausgang; F) Porengrößenabschätzung basierend auf integralen konvektiven Gesamtpermeationen. Diffusive Permeation (dP) und konvektive Permeation (kP) bezüglich $p_a=1.6\text{bar}$ und $p_k=1.5\text{bar}$.

Lastzyklus mit 50% OCV-Betrieb und 50% Lastbetrieb bei 60A (Abb.6.16B) unter den in Tabelle 6.6-5 aufgelisteten Bedingungen stellt den kombinierten Degradationszyklus dar. Als Vergleichskurve werden die Resultate des reinen OCV-Versuchs mit Nafion N211 dargestellt.

Der Vergleich der Zellspannungen (Abb.6.16A) zeigt bis auf die höhere initiale Spannung beim Lastzyklenversuch einen ähnlichen Verlauf. Die höhere Anfangsspannung kann mit der initialen

lokalen Membrandefektstelle in N211-M1 (Abb.6.16C) erklärt werden. Der Vergleich der lokalen Heliumpermeation zeigt trotz der initialen Membrandefektstelle der Membran N211-M1 die um mehr als Faktor 2 höhere konvektive Heliumpermeatzunahme unter dynamischen Lastbedingungen. Analog zu den vorgängigen Kapiteln kann auch hier aus der kumulativen Gesamtpermeation die Größenordnung der maximalen Porendurchmesser bestimmt werden, welche im Bereich zwischen 2 und $80\mu\text{m}$ liegen (Abb.6.16). Dies führt im Vergleich mit den N112 Membranen zum Verhältnis der maximalen abgeschätzten Porendurchmesser ($d_{p,\text{max},\text{N211}}/d_{p,\text{max},\text{N112}}$) von weniger als 0.5.

Dies lässt vermuten, dass neben der chemischen die mechanische Degradation signifikanten Einfluss haben kann. Aufgrund des stochastischen Auftretens lokaler Membrandefekte, wie dies bei den Nafion N112 Messungen gezeigt wurde, kann der definitive Einfluss der mechanischen Degradation aus dem Vergleich zweier Messungen nicht abschliessend beurteilt werden.

6.5.2 Elektronenmikroskopie

Die post mortem Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie wurden zur visuellen Degradationsbeurteilung benutzt. Dabei wurde als erstes die Membranoberfläche nach Entfernung der Elektroden bezüglich lokaler Membrandefekte untersucht. Die Abbildung 6.17 zeigt die anodenseitige Oberfläche der Membran N112-M1 mit deutlichen Abdrücken der Karbonfasern aus der Gasdiffusionsschicht (A), lokalen Fragmenten der mikroporösen Schicht (B) sowie Bereiche die als lokale Rückstände der Katalysatorschicht interpretiert werden können (C). Wie im Kapitel der Modellporenversuche erwähnt, ist der fokussierte Elektronenstrahl aufgrund der elektrisch nichtleitenden Membran destruktiv und erzeugt lokale Poren (vgl. Kap.6.3.1), was die gezielte Untersuchung der Membranoberfläche im Submikrometerbereich verhindert.

In einem zweiten Schritt wurden Membranquerschnitte der gesamten Membran-Elektroden-Einheit (MEA) unter flüssigem Stickstoff im gefrorenen Zustand präpariert, um lokale Poren, Membrandünnung durch chemische Degradation und allfälliges lokales Membranfließen zu detektieren. Systematisches Membranfließen aufgrund lokal erhöhter mechanischer Membranbelastung durch die Kanal-Steg-Struktur, welche lokale Membrandünnung im Abstand der Kanalbreite aufweisen müsste, konnte allerdings nicht beobachtet werden. Die Abbildungen 6.19 und 6.20 zeigen den Querschnitt der N112-M1 Membran, welche nach 500h OCV-Betrieb die grösste Heliumpermeation aufwies. In Bild 6.19 ist lokale Delamination der Elektroden in den Bereichen A und B ersichtlich. Die Ursache der Delamination ist nicht eindeutig, da diese sowohl auf Präparationseffekte wie auch auf die Degradation zurückzuführen ist. Die regelmässigen Abstände der Delaminationszonen in der Größenordnung der Querschnitte der GDL-Faserbündel deutet eher auf degradationsbedingte Ursachen. Die Vergrößerung der Delaminationszone B in Abbildung 6.20 zeigt eine deutliche Membrandünnung von initial $43\mu\text{m}$ (feuchter Membraneinbau) um zirka 50% auf $22\mu\text{m}$. Dies zeigt, dass der Anstieg der diffusiven Permeationsmessung dieser Membran im vorhergehenden Kapitel nicht ausschliessliche den Referenzgaseffekten zuzuordnen ist. Trotzdem ist die Zunahme der diffusiven Permeation bei halber Membrandicke im Vergleich zur konvektiven Permeation gering (vgl. Abb.6.14F). Aus den Elektronenmikroskopiebildern ist der Hauptdegradationspfad, welcher zu dieser Membrandünnung führte nicht genau erruierbar, da sowohl die chemische wie auch die thermische Degradation prinzipiell möglich sind.

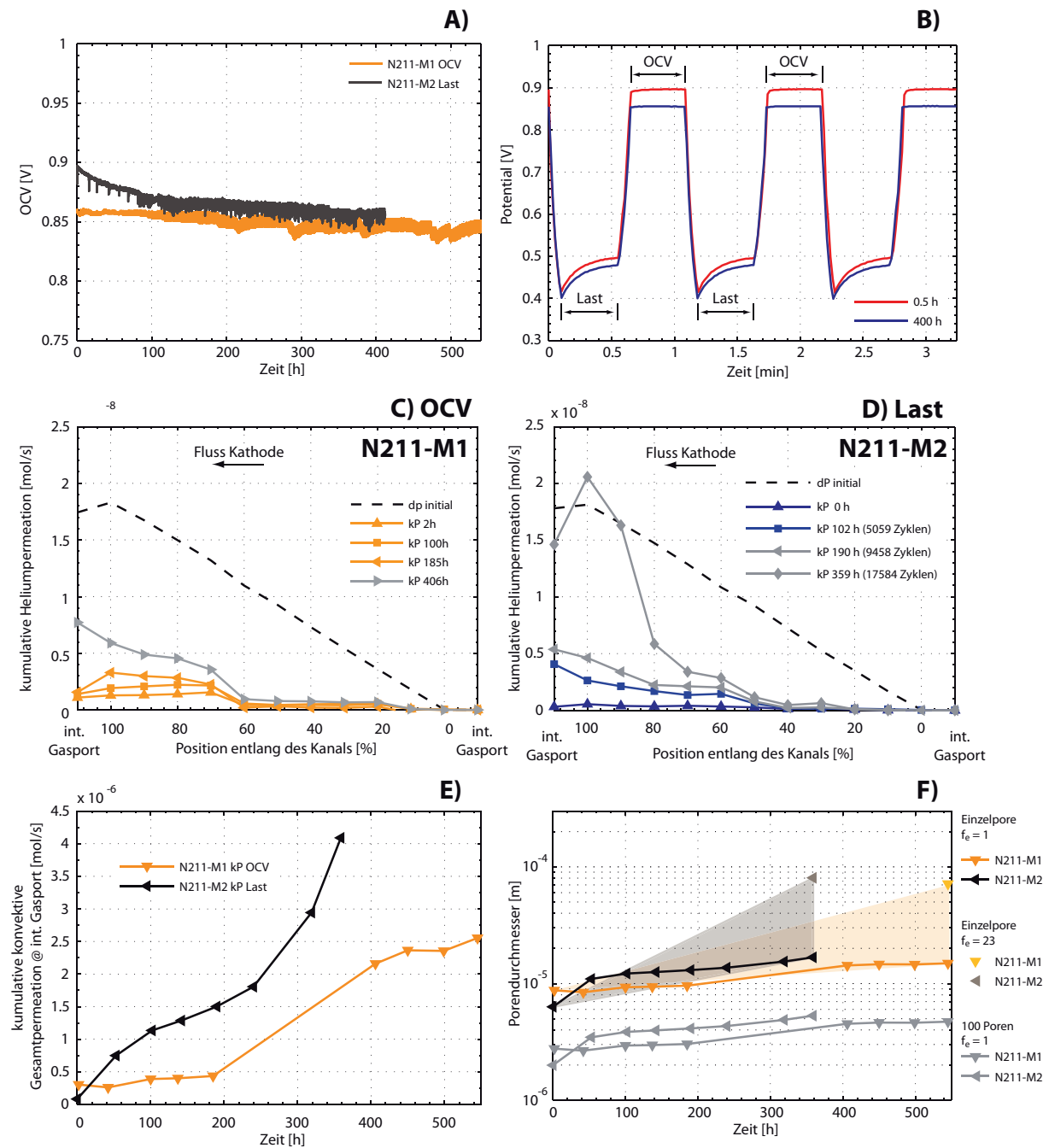


Abbildung 6.16: Vergleich der kombinierten Degradation im Lastzyklenbetrieb mit der beschleunigten chemischen Degradation unter OCV-Bedingungen für Nafion N211. Die Betriebsbedingungen sind in Tabelle 6.6-4-5 ersichtlich. A) OCV-Zellspannungsverlauf; B) Spannungsverlauf des Lastzyklus; lokale diffusive und konvektive Heliumpermeation: C) Membran N211-M1 OCV D) N211-M2 Lastzyklus; E) kumulative konvektive Gesamtpermeation am integralen Kathodenausgang; F) Porenrößenabschätzung basierend auf integralen konvektiven Gesamtpermeationen. Diffusive Permeation (dP) und konvektive Permeation (kP) bezüglich $p_a=1.6\text{bar}$ und $p_k=1.5\text{bar}$. Graue Kurven in C) und D) kennzeichnen die Überschreitung des Gesamtpermeationskriteriums. Weitere Erläuterungen im Text.

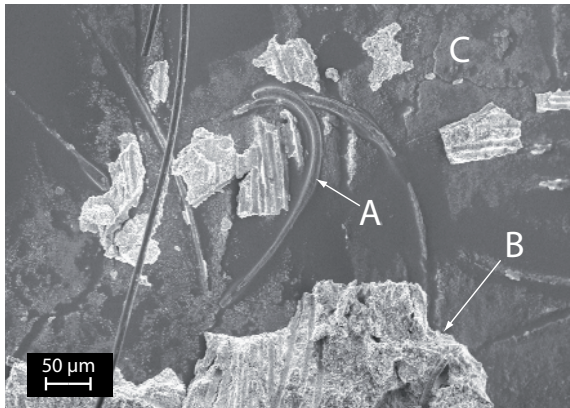


Abbildung 6.17: Elektronenmikroskopie der Membran N112-M1 (Nafion N112, DuPont, $\delta=50\mu\text{m}$) nach 530h OCV-Degradationstest zu Illustration der Membranoberfläche. Lokale Faserabdrücke (A), Reststücke der mikroporösen Schicht (B) und lokale Rückstände der Katalysatorschicht (C).

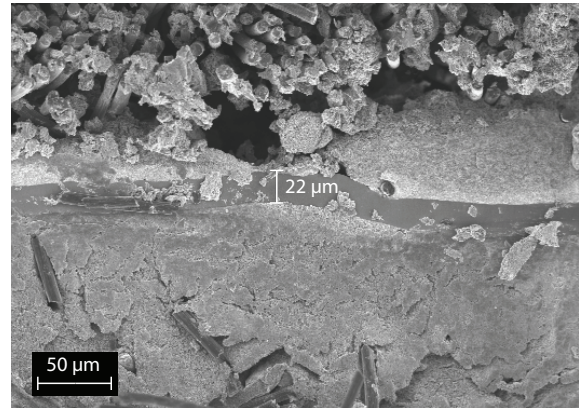


Abbildung 6.18: Elektronenmikroskopie der Membran N211-M1 (Nafion N211, DuPont, $\delta=25\mu\text{m}$) nach 550h OCV-Degradationstest. Probenschnitt im gefrorenen Zustand unter flüssigem Stickstoff. Gemessene Initialdicke $\delta=24\mu\text{m}$.

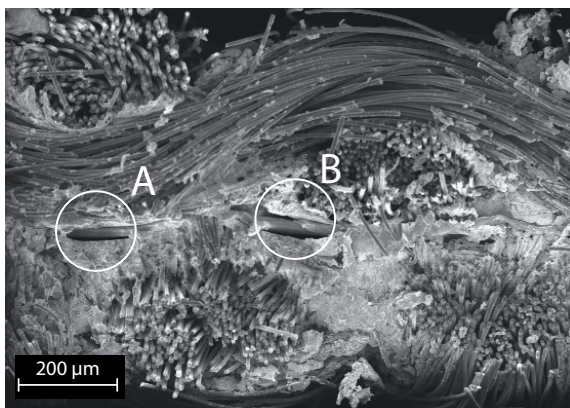


Abbildung 6.19: Elektronenmikroskopie der Membran N112-M1 (Nafion N112, DuPont, $\delta=50\mu\text{m}$) nach 492h OCV-Degradationstest zu Illustration lokaler Dickenunterschiede. Probenschnitt im gefrorenen Zustand unter flüssigem Stickstoff. Initialdicke aufgrund feuchter Montage $43\mu\text{m}$.

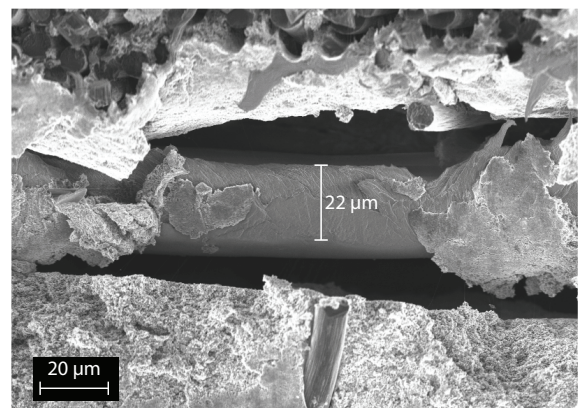


Abbildung 6.20: Elektronenmikroskopie der Membran N112-M1 (Nafion N112, DuPont, $\delta=50\mu\text{m}$) nach 492h OCV-Degradationstest. Ausschnitt B aus Abb.6.19.

Als Vergleich sind in den Abbildungen 6.21 und 6.22 zwei Ausschnitte der N112-M3 Membran dargestellt, welche die geringste Heliumpermeation der N112-Serie unter OCV-Bedingungen aufwies. Wie die Abbildung 6.21 zeigt, weist diese Membran keine signifikante Membrandünnung auf. Dieses Resultat steht einerseits im Widerspruch zur vielen chemisch beschleunigten Degradationsuntersuchungen der Literatur, welche signifikante Membrandünnung nachwies, deckt sich jedoch mit den Messungen aus Kundu [109], welche ebenfalls erhöhte Permeation ohne signifikante Membrandünnung festhalten. Dies illustriert, die teilweise widersprüchlichen Resultate der Literatur, was wie im Kapitel der Heliumpermeation erwähnt wurde auf lokale Membrandefekte zurückzuführen ist. Lokale Effekte wie im Bereich A in Abbildung 6.21 sind primär auf Präparationseffekte zurückzuführen. Demgegenüber ist in Abbildung 6.22 eine Stelle mit lokalem Membranfließen aufgrund der Inhomogenität der mikroporösen Schicht ersichtlich. Im Vergleich zu den N112-Membranen zeigt die Querschnittaufnahme der N211-M1 (Abb.6.18) Membran eine leicht verringerte Membrandicke von $22\mu\text{m}$ (initial: $\delta=24\mu\text{m}$), welche aufgrund der Messbedingungen nicht eindeutig als Membrandünnung zu identifizieren ist.

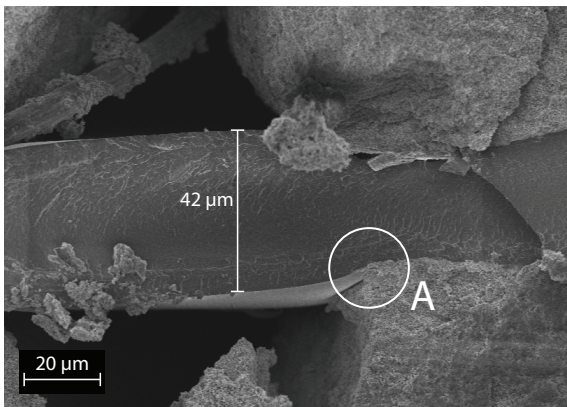


Abbildung 6.21: Elektronenmikroskopie der Membran N112-M3 (Nafion N112, DuPont, $\delta=50\mu\text{m}$) nach 530h OCV-Degradationstest zu Illustration lokaler Dickenunterschiede. Probenschnitt im gefrorenen Zustand unter flüssigem Stickstoff. Initialdicke aufgrund feuchter Montage $43\mu\text{m}$.

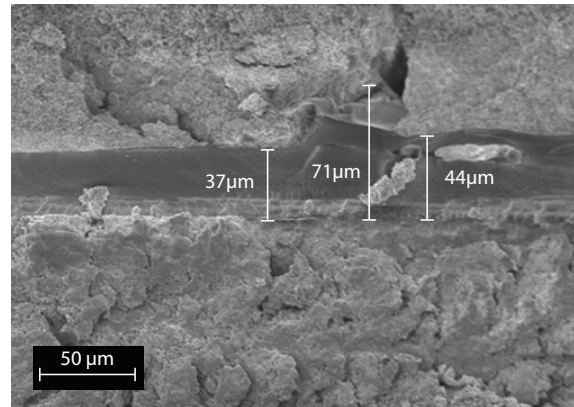


Abbildung 6.22: Elektronenmikroskopie der Membran N112-M3 (Nafion N112, DuPont, $\delta=50\mu\text{m}$) nach 530h OCV-Degradationstest zu Illustration lokaler Membrandefekte durch Fließen. Probenschnitt im gefrorenen Zustand unter flüssigem Stickstoff. Initialdicke aufgrund feuchter Montage $43\mu\text{m}$.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie analog zu den lokalen Permeationsmessungen den deutlichen Einfluss lokaler Membrandefekte. Dies unterstreicht, dass die Membrandegradation durch lokale Membrandefekte beschleunigt wird. Die Ursache der Membrandünnung, respektive die Identifikation der thermischen oder chemischen Degradation als Hauptpfad ist schwierig. Aufgrund der fehlenden Membrandünnung in N112-M3 wird ein signifikanter Einfluss der fortschreitenden lokalen thermischen Degradation vermutet.

6.5.3 Fluoridemissionen

Im Kapitel der Grundlagen (Kap.1.5.1) wurde die Struktur von Nafion Membranen vorgestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Membran zu einem beträchtlichen Teil (ca. 68%) aus Fluor besteht.

Der im Kapitel Membrandegradation (Kap.2.3) vorgestellte Mechanismus der Membranzersetzung von Curtin [34] zeigt HF als Zersetzungsprodukt, welches im Produktwasser der Brennstoffzelle nachgewiesen werden kann. Der Fluoridnachweis im Produktwasser ist ein Standardindikator der Membrandegradation fluorierter Membranen [43].

Zur Ergänzung der Permeationsmessungen wurde der Wasserdampf in zellausgangsseitigen Wasserabscheidern auskondensiert und die darin enthaltene Fluoridkonzentration sowie der pH-Wert gemessen. Die Fluoridmessungen erfolgten ex-situ mit einer ionenselektiven Elektrode (Metrohm Ion-Meter 781; Metrohm 6.0502.150), welche eine Nachweisgrenze von 0.025 ppm F^- besitzt. Aufgrund der Verfügbarkeit der Fluoridelektrode konnten diese Messungen erst ab N112-M2 durchgeführt werden. In Abbildung 6.23A ist das Fluorid als pF ($-\log_{10}[F^-]$) sowie die Protonenkonzentration als pH jeweils für die anoden- und kathodenseitigen Proben der Membranen N112-M2 und N112-M3 dargestellt. Die gute Korrelation zwischen den pF und pH-Werte illustrieren, dass der grosse Teil der Zersetzungsprodukte als HF vorliegt, wie dies im Degradationsmechanismus [34] dargestellt und auch von Healy gezeigt wurde [110].

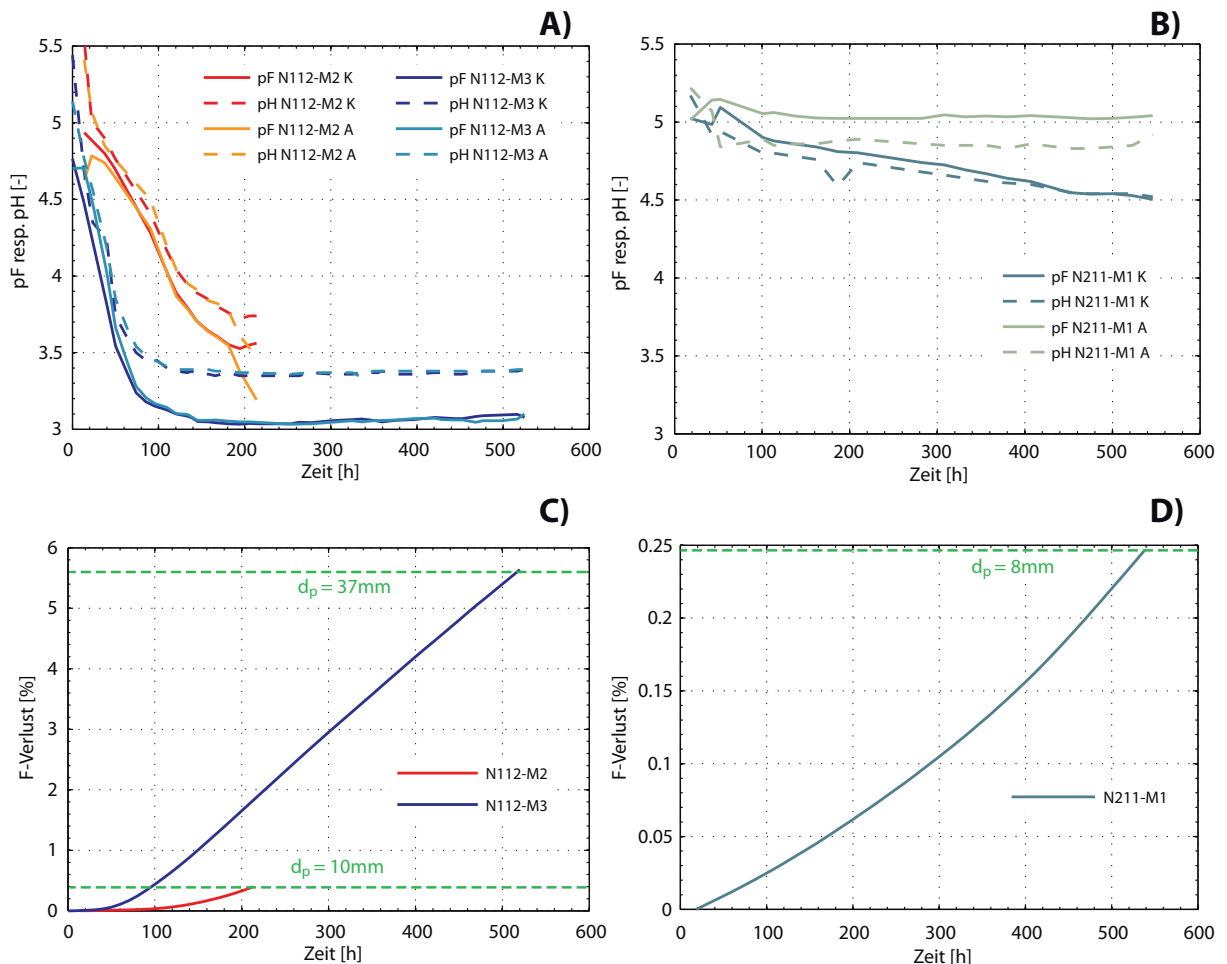


Abbildung 6.23: Fluoridnachweis anoden- und kathodenseitig entnommener Proben nach der Brennstoffzelle. Darstellung der Fluoridkonzentration als pF ($-\log_{10}[F^-]$) und Protonenkonzentration als pH-Wert: A) N112 Membranen; B) N211 Membran; Fluoridverlust in Relation zum initialen Membranfluorgehalt: C) N112-Membranen; D) N211-Membran.

In Abbildung 6.23C ist die absolute, gemessene Fluoridmenge in Relation zum initialen Fluoridge-

halt der Membran dargestellt. Für die Membran N112-M3 resultiert nach 500h beschleunigter chemischer Degradation ein Fluoridverlust von 5.4%. Diese Membranzersetzung kann in Form der Membrandünnung wie auch durch lokale Porenbildung entstehen. Um den Membranverlust in Form der Porenbildung darzustellen ist der maximale Porendurchmesser (d_p) unter Annahme einer Einzelpore eingezeichnet, was für die N112-M3 Membran zu einem hypothetischen Durchmesser von 37mm führt. Für die Membran N112-M2, welche deutliche lokale konvektive Permeation aufwies, beträgt der Fluoridverlust nach 200h 0.4%, was einem maximalen hypothetischen Porendurchmesser von 10mm entspricht.

Analog sind die Fluoridkonzentrationen der Membran M211-M1 unter den identischen chemisch beschleunigten Degradationsbedingungen in Abbildung 6.23B dargestellt. Im Vergleich zu den N112-Membranen zeigt die N211 Membran eine konstante anodenseitige Fluoridkonzentration bei stetig zunehmender Konzentration auf der Kathodenseite. Die ausgewaschene absolute Fluoridmenge der N211 beträgt nach 545h 0.25% was einem fiktiven Porendurchmesser von 8mm entspricht (Abb.6.23D). Im Vergleich zur N112-M3 Membran resultiert damit ein um Faktor 22 geringerer Fluoridaustrag, was auf die chemisch stabilisierten Endgruppen von Nafion N211 und die entsprechend langsamere chemische Degradation zurückzuführen ist.

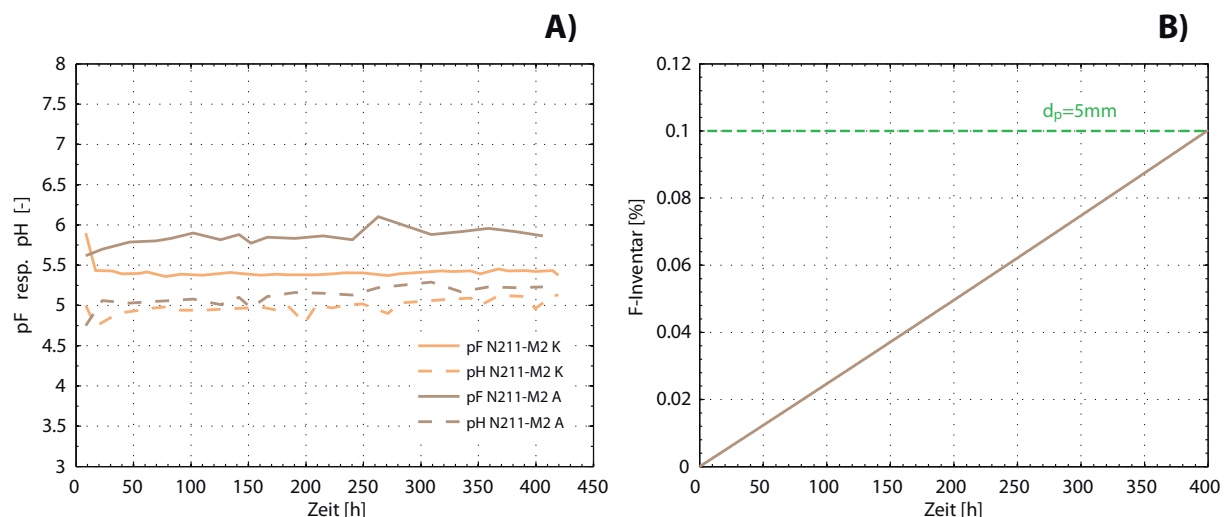


Abbildung 6.24: Fluoridnachweis anoden- und kathodenseitig entnommener Proben nach der Brennstoffzelle für die Membran N211-M2. A) Darstellung der Fluoridkonzentration als pF ($-\log_{10}[\text{F}^-]$) und Protonenkonzentration als pH-Wert. B) Fluoridverlust in Relation zum initialen Membranfluorgehalt.

Um die Fluoridemissionsrate des dynamischen Lastzyklus und des OCV-Zyklus zu vergleichen ist in Abbildung 6.24 die Fluoridmessung der Membran N211-M2 dargestellt. In Abbildung A sind leicht höhere Fluoridkonzentrationen auf der Kathodenseite ersichtlich, welche wie in den OCV-Versuchen schwierig zu interpretieren sind. Die Abbildung B zeigt das unter dynamischen Lastbedingungen der Membran N211-M2 die Fluoridemissionsrate nach 500h nur 0.1% beträgt und demzufolge um 60% geringer als unter reinen OCV-Bedingungen ist.

Zusammenfassend zeigen die Fluoridemissionsraten unter OCV- und dynamischen Lastbedingungen im Vergleich zum Fluoridgehalt der Membran einen geringen Materialverlust, welcher bei homogener Membrandünnung die beobachteten Einschränkungen der Membranfunktion aus den Permeationsmessungen nicht erklären kann. Dieses Resultat unterstreicht die Erkenntnisse der

vorhergehenden Kapitel, welche den ausgeprägten Degradationseinfluss lokaler Membrandefekte aufzeigen.

6.5.4 Mechanische Membraneigenschaften

In diesem Kapitel werden die Zugversuchsdaten neuer und degradierter Nafion Membranen beschrieben. Das Ziel der Zugversuche ist die Komplettierung der Permeationsmessung durch die Messung der mechanischen Festigkeitseigenschaften der Membran. Wie in Kapitel 2 beschrieben wurde, kann sowohl die mechanische wie auch die chemische Degradation die mechanischen Membraneigenschaften beeinflussen. Folgende Fragestellungen sollen mittels Zugversuchen betrachtet werden:

- 1) Welchen Einfluss haben die Betriebstemperatur und Zellmontagekraft unter Standardversuchsbedingungen (vgl. Tab.6.3) auf die Membrandegradation?
- 2) In welchem Verhältnis stehen die mechanischen Eigenschaften neuer und degradierter Membranen?
- 3) Tritt die chemische Degradation uniform innerhalb der aktiven Zellfläche auf?

Stellvertretend werden für die beschleunigte chemische Degradation unter OCV-Bedingungen die Resultate aus dem 500h Versuch (N112-M1) erläutert, welche das Verhalten der Nafion N112 Membranen unter OCV-Bedingungen gut widerspiegeln. Das Verhalten unter kombinierten dynamischen Lastbedingungen wird anhand der Resultate des Versuchs N211-M2 erläutert.

Probenauswahl und Versuchsbedingungen

Der Probenumfang beinhaltet jeweils Referenzproben neuer Membranen ab Rolle und die degradierten Membranen aus den Versuchen. Die Referenzproben bestanden aus Proben mit Zugrichtung in Maschinendirektion (MD) und transversal zur Maschinendirektion (TD) (Abb.6.25). Bei den degradierten Membranen wurde zwischen Proben innerhalb der aktiven Fläche und der inaktiven Fläche der Brennstoffzelle unterschieden. Die Proben der inaktiven Fläche dienen zur Abschätzung des Einflusses der Betriebstemperatur und Zellmontagekraft auf die mechanischen Membraneigenschaften.

Die Proben innerhalb der aktiven Fläche wurden mit Ausrichtung parallel, sowie senkrecht zu den Flussfeldkanälen gewählt (Abb.6.25), um mögliche Richtungsabhängigkeiten, respektive aus der Flussfeldstruktur resultierende örtliche Degradation auf Kanal-Steg-Ebene zu prüfen.

Vor den Zugversuchen wurden die Elektroden sorgfältig von der Membran abgelöst, was ohne grosse Krafteinwirkung möglich war. Anschliessend wurden die Membranen während 2 Stunden im Vakuumofen bei Raumtemperatur konditioniert, um möglichst identische Feuchtebedingungen zu gewährleisten. Während den Zugversuchsreihen wurden die Proben in einem Exikator aufbewahrt. Pro Orientierungsrichtung umfasste der Probenumfang mindestens 5 Einzelproben. Diese Minimalprobenmenge konnte aufgrund der limitierten Membranfläche und ungültiger Zugversuche mit Membranbruch an der Einspannstelle oder aufgrund stark degradierter Membranen mit Lochbildung bei der Elektrodenentfernung teilweise nicht eingehalten werden.

Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6.7 aufgelistet. Die Probengrösse wurde grundsätzlich

Prüfbedingungen	N112: 21°C, 31%rH N211: 26°C, 21%rH
Probengröße	FF: 10 x 100mm (ISO-523-3) ⊥ FF: 10 x 70mm
Zugprüfmaschine	Zwick Z005, ohne Klimakammer
Klemmdistanz	44mm (ISO-523-3: 50mm)
Klemmbacken	N112: konvex, polymerbeschichtet N211: planar, Stahl
E-Modul Bestimmung	Bereich; $0.1\% < \epsilon < 1.0\%$
Zuggeschwindigkeit V_{zug}	Bereich: $\epsilon > 1\%$ $V_{zug}=1\text{mm}/\text{min}$ Bereich: $\epsilon > 1\%$ $V_{zug}=100\text{mm}/\text{min}$

Tabelle 6.7: Zugversuchsbedingungen für Referenz- und degradierte Membranen.

nach der Zugprüfnorm für Polymerfolien ISO-527-3 ausgewählt. Aufgrund der Membrandimensionen von 570mm x 70mm musste die Probenlänge bei vertikal zum Flussfeld ausgerichteten Proben reduziert werden. Als Folge davon musste die Einspannlänge in der Zugmaschine auf 44mm anstelle der 50mm unter Normbedingungen angepasst werden. Um die Vergleichbarkeit der Datensätze zu ermöglichen wurden für alle Zugversuche identische Einspannlängen verwendet.

Aufgrund defekter Klemmbacken mit konvexem Profil und definierter Einspannstelle musste bei den Nafion N211 Versuchen trotz weniger optimalen und undefinierteren Einspannbedingungen auf planare Stahlklemmbacken ausgewichen werden.

Die Zugversuche wurden auf einer Zwick Z005 Prüfmaschine ohne Klimakammer durchgeführt. Dies führte zu gewissen Schwankungen der relativen Feuchte und Temperatur, was jedoch den grundsätzlichen Vergleich innerhalb eines Probensatzes nicht beeinträchtigte.

Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls erfolgte im Dehnungsbereich zwischen 0.5% und 1.0% bei einer Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min als Tangentenmodul [111]. Die Zuggeschwindigkeit nach der E-Modul Bestimmung betrug 100 mm/min bis zum Bruch. Die Ermittlung der Bruchspannung erfolgte mit der initialen Querschnittsfläche der Membran ohne Berücksichtigung der Einschnürung.

Referenzproben

Die Abbildung 6.25A und B zeigen jeweils zwei repräsentative Spannungs-Dehnungs-Kurven von Referenzmembranen für Nafion N112 und N211. Darin ist die typische Kurvenform der Spannungs-Dehnungs-Kennlinie teilkristalliner Thermoplaste, insbesondere Polytetrafluorethylen (PTFE) erkennbar [111]. Die signifikanten Merkmale dieser Kennlinien sind der geringe linearelastische Anfangsbereich mit Spannungen zwischen 0 und 9 MPa bei 0% bis 4% Dehnung, gefolgt vom ausgeprägten plastischen Bereich mit Spannungen zwischen 9 und zirka 30 MPa bei Dehnungen von 125% bis über 200%.

In den Tabellen 6.8 und 6.9 sind der Elastizitätsmodul (E), die Bruchspannung (σ_B) sowie die Bruchdehnung (ϵ_B) der Referenzproben aufgeführt. Aus den relativen Fehlern in Tabelle 6.8/6.9 ist ersichtlich, dass die Zugproben eine gewisse Streuung aufweisen, welche für den E-Modul

am geringsten und für die Bruchdehnung am grössten ist, was sich mit Erkenntnissen aus der Literatur deckt [16,112] und auf Materialinhomogenitäten wie auch Probenpräparationseffekte zurückzuführen ist. Der Vergleich mit Literaturdaten der Tabelle 6.10 zeigt für Nafion höhere Werte des Elastizitätsmodul bei N112 Membranen. In Kunststoffen ist der E-Modul von der Zuggeschwindigkeit abhängig und erhöht sich mit steigender Geschwindigkeit [113], was die höheren Werte der N112-Messungen im Vergleich zu den Literaturdaten erklärt.

Aus der Unterscheidung zwischen Zugrichtung in Maschinendirektion und transversaler Zugrichtung zeigt sich bei N112 eine geringe Anisotropie, was sich in erhöhter Bruchspannung und niedrigerer Bruchdehnung in Maschienenrichtung äussert und auch in Literaturdaten ersichtlich ist (Tab.6.10). Deutlich erkennbar sind in Abbildung 6.25A/B die Unterschiede des Kurvenverlaufs im plastischen Bereich mit ausgeprägten Unterschieden der N112 Membran bei identischer Verlaufsform von N211. Diese Unterschiede sind mit dem unterschiedlichen Herstellungsverfahren der beiden Membrantypen zu erklären (N112 extrudiert, N211 gegossen), was zur Richtungsorientierung der extrudierten Membran führt. Der Vergleich mit Polytetrafluorethylen (Tab.6.10) zeigt den Einfluss der funktionalen Seitenketten und die damit verbundene Quellung des Polymers, was zu sinkenden mechanischen Festigkeitswerten bei steigender Befeuchtung führt.

Nafion N112	ab Rolle MD			ab Rolle TD			inakt. Fläche			⊥ FF			FF		
	E [Mpa]	σ_B [Mpa]	ϵ_B [%]	E [Mpa]	σ_B [Mpa]	ϵ_B [%]	E [Mpa]	σ_B [Mpa]	ϵ_B [%]	E [Mpa]	σ_B [Mpa]	ϵ_B [%]	E [Mpa]	σ_B [Mpa]	ϵ_B [%]
\bar{x}	280	32	131	296	29	174	224	29	163	198	7	6	201	8	6
s	12	2	8	13	3	19	8	4	22	16	2	2	18	1	2
ν [%]	4	6	6	4	10	11	4	14	13	8	29	33	9	13	33

Tabelle 6.8: Zugversuche der Referenz ab Rolle und der degradierten Membran (chem. besch. Degradation, OCV-Test, N112-M1) für Nafion N112. Probenorientierung Referenzmessungen: Maschinendirektion (MD), transversal zur Maschinendirektion (TD). Probenorientierung degradierte Membranen: parallel zur Flussfeldstruktur ||FF, vertikal zur Flussfeldstruktur ⊥FF. Bruchspannung (σ_B); Bruchdehnung (ϵ_B); Mittelwert (\bar{x}), Standardabweichung (s); relativer Fehler (ν ,[%]). Zugversuchsbedingungen sind in Tabelle 6.7 ersichtlich.

Nafion N211	ab Rolle			inakt. Fläche			⊥ FF			FF		
	E [Mpa]	σ_B [Mpa]	ϵ_B [%]	E [Mpa]	σ_B [Mpa]	ϵ_B [%]	E [Mpa]	σ_B [Mpa]	ϵ_B [%]	E [Mpa]	σ_B [Mpa]	ϵ_B [%]
\bar{x}	403	27	126	379	27	116	539	32	73	481	18	30
s	14	2	13	14	1	6	35	3	34	32	1	18
ν [%]	3	7	10	4	4	5	6	9	47	7	6	60

Tabelle 6.9: Zugversuche der Referenz ab Rolle und der degradierten Membran (dyn. Lastzyklenversuch, N211-M2) für Nafion N211. Probenorientierung degradierte Membranen: parallel zur Flussfeldstruktur ||FF, vertikal zur Flussfeldstruktur ⊥FF. Bruchspannung (σ_B); Bruchdehnung (ϵ_B); Mittelwert (\bar{x}), Standardabweichung (s); relativer Fehler (ν ,[%]). Zugversuchsbedingungen sind in Tabelle 6.7 ersichtlich.

Kennwert	E	σ_B	ϵ_B	Temp. / Feuchte	Zugbedingungen
	[Mpa]	[Mpa]	[%]	-	-
Nafion N112 MD	225	20	195	25°C / 30%rH	$V_{zug} = 0.2\text{mm/min}$; EL=50mm
Nafion N112 TD	195	17	225	25°C / 30%rH	$V_{zug} = 0.2\text{mm/min}$; EL=50mm
Nafion N111	475	23	158	25°C / 25%rH	$V_{zug} = 10\text{mm/min}$; EL= nicht spez.
PTFE	408	25 - 36 ¹⁾	350 - 550 ¹⁾	-	-

Tabelle 6.10: Literaturvergleich von Zugversuchsdaten für Nafion N112 [16] und Nafion N111 [112] sowie Polytetrafluorethylen (PTFE) [111]. Elastizitätsmodul (E), Bruchspannung (σ_B), Bruchdehnung (ϵ_B), Zuggeschwindigkeit (V_{zug}), Einspannlänge der Probe (EL). ¹⁾Bereichsangabe aufgrund der Abhängigkeit vom Kristallinitätsgrad.

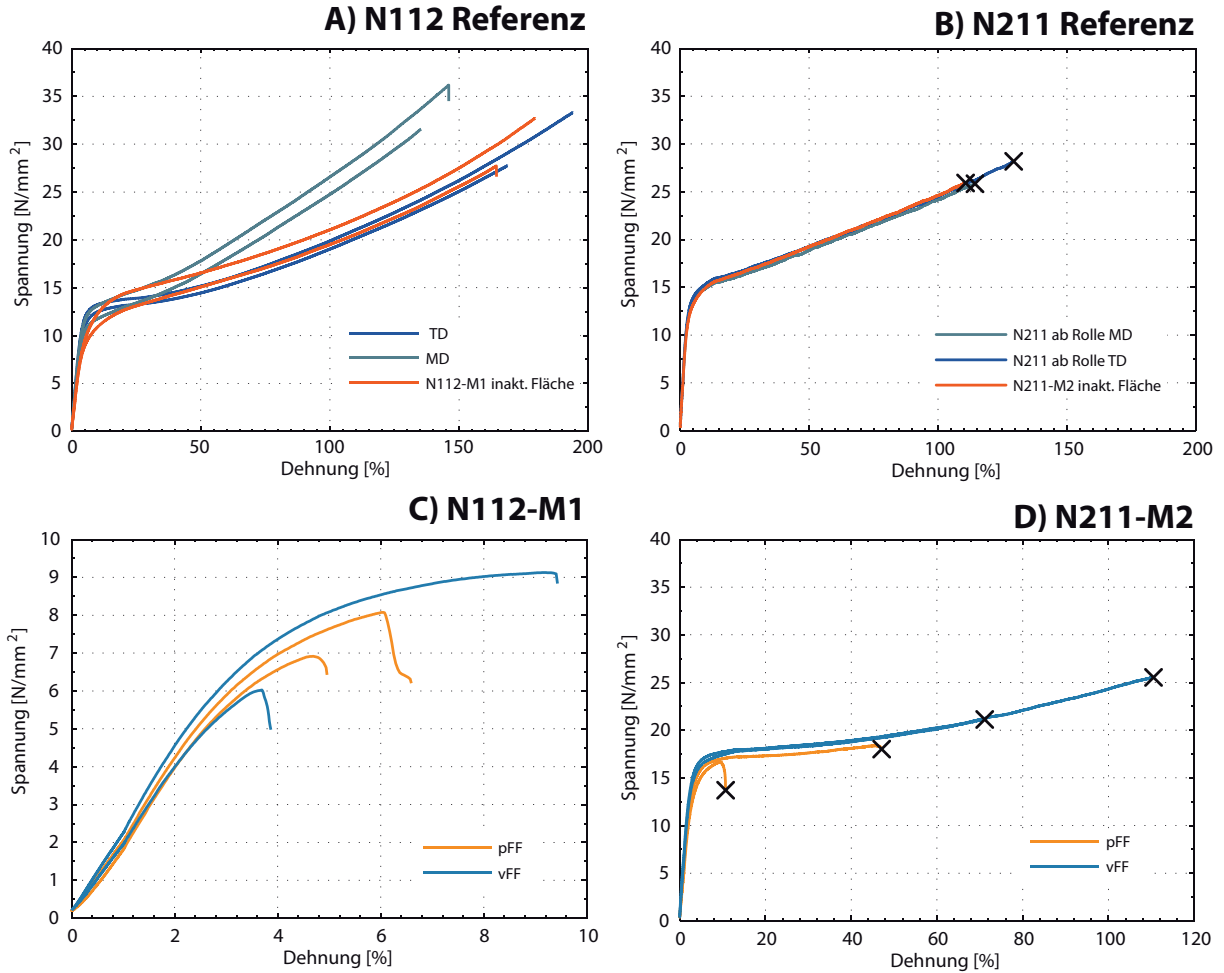
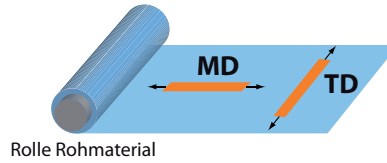
Degradierete Membranen

Die Untersuchung degradierte Membranen vergleicht im ersten Schritt die Referenzdaten mit Zugproben der inaktiven Fläche, um die Einflüsse der Betriebstemperatur sowie möglichem Membranfließen unter den Montagedrücken im Bereich des Gasverteilers am Zellein- respektive Zellausgang zu messen (vgl. Abb.6.25). Dieser Vergleich zeigt für Nafion N112 die Membranorientierung mit Maschinendirektion in Richtung der Kanalstruktur (vgl. Abb.6.25A). Aus der Tabelle 6.8 ist die identische Bruchspannung, die Abnahme des E-Moduls um 25% sowie die Abnahme der Bruchdehnung um 6% ersichtlich. Analoges Verhalten, jedoch mit geringerer Abnahme des E-Moduls (6%) bei gleichbleibender Bruchspannung, ist für die N211 Membran in Tabelle 6.9 ersichtlich. Die höhere Abnahme ist mit dem feuchten Einbau der N112-Membranen im Vergleich zum trockenen Einbau der N211 Membran zu erklären. Aufgrund der geringen Abnahme der Bruchspannung und Bruchdehnung kann der Einfluss der Betriebstemperatur und Zellmontagekraft auf die Membrandegradation als gering eingestuft werden.

Der Einfluss der chemischen Degradation ist in der Abbildung 6.25C deutlich ersichtlich. Die chemisch degradierten Membranen weisen ein äusserst sprödes Bruchverhalten auf. Dies äussert sich in den geringen Bruchdehnungen und Bruchspannungen sowie dem fehlenden ausgeprägten plastischen Verhalten, wie es für neue Membranen charakteristisch ist. Der Vergleich mit Proben der inaktiven Fläche zeigt eine Abnahme des E-Moduls um 10%, sowie signifikante Abnahmen der Bruchspannung um mehr als 70% sowie der Bruchdehnung um 96%. Dieses Verhalten zeigte sich bei allen OCV-Degradationstest mit Nafion N112 Membranen und illustriert die starke Degradation der Membran, wie dies mit Aufnahmen der Membranquerschnitte mittels Elektronenmikroskopie der gleichen Membran im Kapitel 6.5.2 (Abb.6.21/6.22) gezeigt wurde. Analoge Grössenordnung der Abnahme der mechanischen Festigkeitswerte wurden von Huang [112] in einem OCV-Versuch von Nafion N111 unter $\text{H}_2\text{-O}_2$ Bedingungen und 90°C schon nach 48h festgestellt. Dieser deutliche Unterschied im zeitlichen Verlauf ist auf die ebenfalls chemisch nicht stabilisierte Membran N111 und die stärker forcierten Degradationsbedingungen von Huang zurückzuführen.

Weniger ausgeprägte Abnahmen der Festigkeitswerte zeigen die Zugversuche der unter dynamischen Lastzyklen degradierten N211-M1 Membran (Abb.6.25D). Wie aus Tabelle 6.9 ersichtlich ist, weist die Bruchdehnung eine starke Streuung von 60% bei verhältnismässig geringer Streuung der Bruchspannung und überhöhten Werten des Elastizitätsmoduls auf. Diese grosse Streuung ist auf die lokalen Membrandefekte zurückzuführen, welche aus den Permeationsmessungen

Probenorientierung Referenz



Probenorientierung Membran degradiert

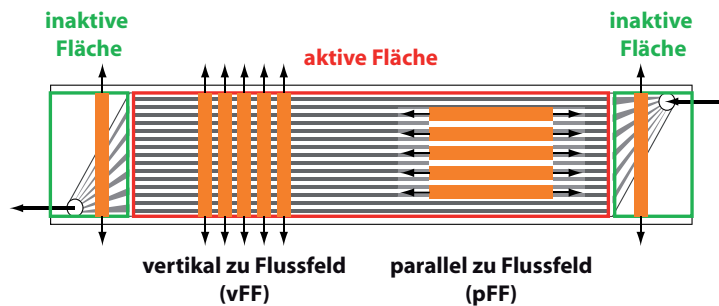


Abbildung 6.25: Zugversuche von Referenz- und degradierten Nafion Membranen (Nafion N112, $\delta=50\mu\text{m}$; Nafion N211, $\delta=25\mu\text{m}$). Probenorientierung ab Rolle für die Referenzversuche: Maschinenrichtung (MD), transversal zur Maschinenrichtung (TD). Probenorientierung degradierten Membranen: Referenz inaktive Fläche, vertikal zu Flussfeld (vFF), parallel zu Flussfeld (pFF). A) N112 Referenz ab Rolle und aus inaktiver Fläche nach dem 500h OCV-Versuch N112-M1; B) N211 Referenz ab Rolle und aus inaktiver Fläche nach dem 400h Lastzyklenversuch N211-M2; C) N112 nach 500h OCV-Versuch (N112-M1) vertikal und parallel zu Flussfeld; D) N211 nach 400h Lastzyklenversuch (N211-M2) vertikal und parallel zu Flussfeld.

bekannt sind. Zudem beeinflussen die suboptimalen Einspannbedingungen mit planaren Stahlklemmböcken diese Messwerte.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Betriebstemperatur und die Montagekraft die Membrandegradation im Vergleich zur chemischen Degradation nicht signifikant beeinflussen. Die Zugversuche zeigen, dass die mechanischen Eigenschaften unter chemisch beschleunigter Degradation bei N112-Membranen signifikant abnehmen und nur noch einen Bruchteil der ursprünglichen Bruchspannung aufweisen. Die Beurteilung der Uniformität und der verminderten mechanischen Festigkeit OCV-degraderter Membranen ist schwierig und hängt stark vom Probenzeitpunkt und dem jeweiligen Degradationsverlauf ab. Die Resultate des Versuchs mit dynamischen Lastbetrieb (N211-M2) zeigen unter diesen kombinierten Degradationsbedingungen die Abhängigkeit von lokalen Membrandefekten und lassen wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt vermuten, dass auch die chemische Degradation unter OCV-Bedingungen nicht uniform innerhalb der aktiven Fläche auftritt, was ebenfalls durch Huang [112] vermutet wurde.

6.6 Degradationsmechanismus

Dieses Kapitel fasst die Erkenntnisse aus den Membrandegradationsuntersuchungen zusammen. Die Abbildung 6.26 enthält die graphische Zusammenfassung des Degradationsmechanismus. Dieser zeigt die grundlegenden Tendenzen der Einflussfaktoren der Membrandegradation in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. Aufgrund der Unterschiede bezüglich der Betriebsbedingungen, des Zelldesigns sowie der in realen Brennstoffzellensystemen eingesetzten Einzelkomponenten entstehen unterschiedliche Verlaufsformen des Degradationsfortschritts.

Die Abbildung 6.26 unterscheidet zwischen globalen (A) und lokalen Effekten (B). Die globalen Effekte bezeichnen die chemische Degradation, welche zur Membrandünnung führt und schon initial durch die Lösungsdiffusion der Reaktandengase und nach den im Kapitel 2.3 beschriebenen chemischen Degradationspfaden abläuft.

Lokale Effekte im Sinne von Inhomogenitäten des Membranmaterials oder partielle Perforation durch Kohlefasern aus der GDL können initial aufgrund der Komponentenherstellung und der Zellmontage vorhanden sein. Die beschleunigten chemischen Degradationsversuche sowie die Versuche unter dynamischen Lastbedingungen haben gezeigt, dass einzelne lokal begrenzte, konvektiv permeierende Membrandefekte auftreten und die resultierende diffusive Permeation um ein Vielfaches übersteigen. Zudem illustrierten die Modellporenversuche wie lokale Membrandefekte die gesamte aktive Fläche der Brennstoffzelle im Betrieb beeinflussen können. Die lokalen Membrandefekte beschleunigen einerseits die chemische Degradation, können aber auch die mechanische Degradation beeinflussen und je nach Porengröße auch die thermische Degradation initiieren. Dadurch wird sowohl die chemische, mechanische wie auch thermische Degradation lokal signifikant beschleunigt. Obwohl die Lehrmeinung bezüglich chemischer Degradation unter OCV-Bedingungen von uniformer Membrandünnung ausgeht und demzufolge die Membranpermeation in der Literatur ausschliesslich integral gemessen wird [18,32,109], zeigen die Resultate der lokalen Gasanalyse ausgeprägte Inhomogenitäten auch unter diesen rein chemisch beschleunigten Degradationsbedingungen.

Die Effekte der globalen und lokalen Degradation addieren sich und führen in degradierenden Membranen zu stark verminderter Reaktandengasseparation (C), was die Degradationsrate si-

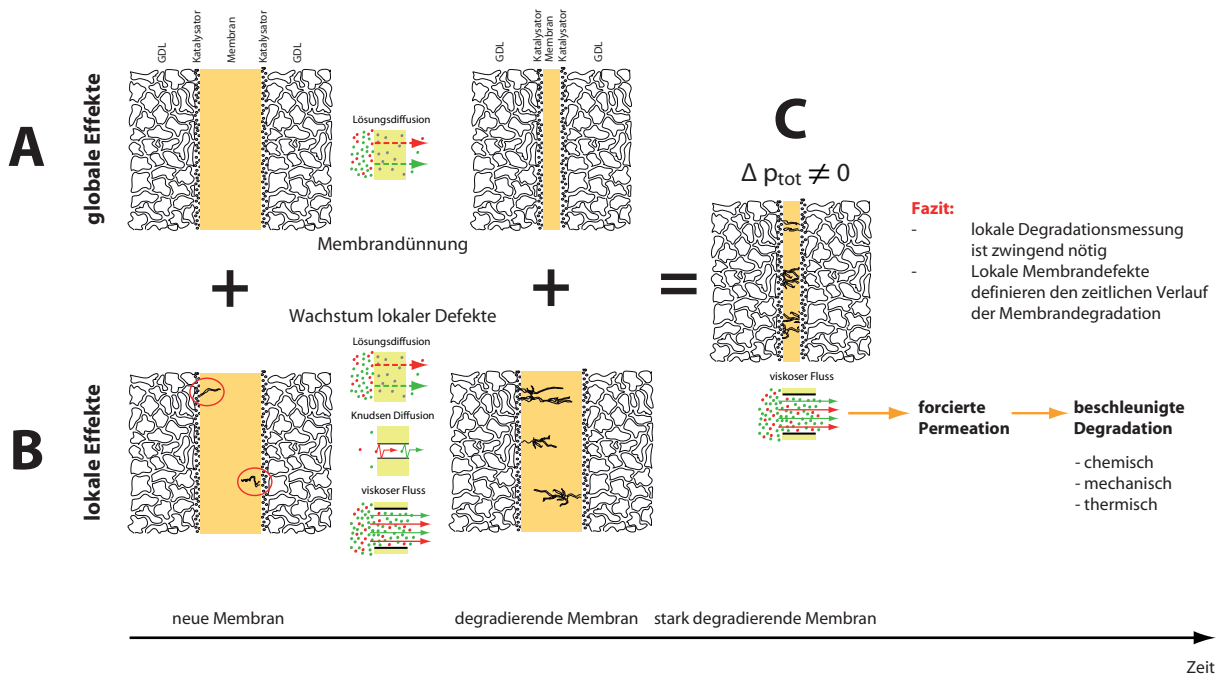


Abbildung 6.26: Degradationsmechanismus der Nafion Polymer-Elektrolyt-Membranen.

gnifikant erhöht. Der zeitliche Verlauf der lokalen Permeationsmessung zeigte, dass die lokalen Effekte (B) den Verlauf der Gesamtdegradation stärker beeinflussen als die globalen Effekte (A). Die gesamtheitliche Betrachtung der lokalen diffusiven und konvektiven Permeation, Fluoridemissionsmessungen, mechanischen Membraneigenschaften sowie der Elektronenmikroskopierergebnisse zeigen die Fortschritte chemisch stabilisierter Membranen. Jedoch weisen auch diese stabilisierten Membranen deutliche lokale Membrandefekte auf. Dies illustriert das auch bei diesen optimierten Membranen die lokalen Membrandefekte die degradations- und damit lebensdauerbestimmenden Effekte darstellen. Es sind schlussendlich die lokalen Membrandefekte, welche den zeitliche Verlauf der Membranlebensdauer bestimmen. Diese Erkenntnis ist das zentrale Resultat dieser Arbeit, welches nur durch die entsprechende Entwicklung der Methodik der lokalen Gasanalytik mit gezielter Messung der diffusiven und konvektiven Permeation möglich war.

Kapitel 7

Schlussfolgerung und Ausblick

Im Folgenden werden die erreichten Ziele im Zusammenhang mit der lokalen Gasanalyse und der Membrandegradation in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen zusammengefasst. Zudem werden Ansatzpunkte für zukünftige Verbesserungen erläutert. Der anschliessende Ausblick möglicher zukünftiger Schwerpunkte des Einsatzes der lokalen Gasanalyse unterstreicht die Vielseitigkeit der Anlage und deren Potenzial in der Brennstoffzellenforschung.

7.1 Erreichte Ziele der lokalen Gasanalyse

7.1.1 Aufbau der lokalen Gasanalyse

Die konzeptuelle Erarbeitung wie auch die reale Umsetzung der lokalen online Gasanalyse stellen ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit dar. Aus den Evaluationen möglicher Gasanalyzesysteme zeigten speziell angepasste Massenspektrometersysteme das grösste Potenzial zu Charakterisierung der Gasphase in der für Analysebedingungen rauhen Umgebung der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEBZ).

Auf konzeptueller Ebene resultieren neben bekannten Untersuchungsmöglichkeiten der lokalen Konzentrationsmessung der Reaktanden- und Produktgasspezies, verschiedene neuartige Konzepte zur lokalen Charakterisierung der Gasphase in PEBZ (Kap.5.1). Dies umfasst die lokale Membranpermeation unter diffusiven und konvektiven Bedingungen mittels Permeationsindikatorgas zur Untersuchung der lokalen Membrandegradation (Kap.4). Neben dieser Hauptanwendung sind die Konzepte zur lokalen Gasflussmessung in Einzelzellen oder Brennstoffzellenstapeln, sowie die in-situ Charakterisierung der lokalen Permeationseigenschaften in Gasdiffusionsschichten zu erwähnen.

Die technische Umsetzung, welche im Kapitel 5.3 beschrieben wird, illustriert die Vorteile des optimierten Massenspektrometersystems. Dabei stellen das Pumpsystems und die angepasste Vakuumkammer in Kombination mit dem Quadrupol-Massenspektrometer, sowie die minimal invasive, vollständig beheizte Gasentnahme die Hauptmerkmale dar. Die Systemcharakterisierung (Kap.5.4) demonstriert die Möglichkeiten der lokalen Spezieskonzentrationsmessung feuchter und trockener Gase unter verschiedenen realen Betriebsbedingungen. Insbesondere ist an dieser Stelle die hohe Sensitivität der lokalen Heliumpermeation mit Nachweisgrenze im einstelligen ppm-Bereich unter realen Betriebsbedingungen zu erwähnen, welche die Grundlage der lokalen in-situ

Charakterisierung der Membrandegradation darstellt. Zur Demonstration der technischen Umsetzbarkeit der erwähnten neuen Konzepte, welche im Rahmen der Membrandegradation nicht eingesetzt wurden, sind im Charakterisierungskapitel Beispielmessungen zur lokalen Indikatorgaszumischung und der Permeationsmessung der Gasdiffusionsschicht erläutert.

Neben dem analyseseitigen Messsystem sind an dieser Stelle auch die nötigen zahlreichen Optimierungen und Anpassungen des Standard-Brennstoffzellenprüfstandes, sowie der linearen Versuchszelle zu erwähnen, welche die Messqualität der lokalen Gasanalyse signifikant beeinflussen. Abschliessend zu erwähnen ist zudem die permanente Weiterentwicklung des Gesamtsystems Brennstoffzelle-Gasanalyse vom fehleranfälligen Prototypenzustand zu einem zuverlässigen Messsystem, welches den stabilen, unterbruchsfreien Betrieb zur Durchführung von Langzeitexperimenten mit mehr als 500 Betriebsstunden ermöglichte.

7.1.2 Charakterisierung der Membrandegradation

Das Konzept zur Untersuchung der Gasseparationseigenschaft degradierender Membrane (Kap.6.1) stellt das zentrale Element zur systematischen Analyse der Degradation von Polymer-Elektrolyt-Membranen dar. Dieses Konzept stützt sich auf die lokale in-situ Membranpermeationsmessung, welche durch Standardmessmethoden wie Fluoridemission, Spannungsmonitoring, Elektronenmikroskopie und Zugversuche ergänzt wird. Das Konzept teilt sich in die gezielte Untersuchung der relevanten Degradationsmechanismen in Zellen technischer Grösse ($A > 200 \text{cm}^2$) wie auch Laborzellen ($A < 50 \text{cm}^2$) auf. In dieser Arbeit wurden die Konzeptpunkte, welche Zellen technischer Grösse erfordern untersucht.

Die erstmals gezeigte lokale in-situ Messung der diffusiven und konvektiven Membranpermeation (Kap.4.3/6) stellt ein Hauptresultat dar. Die in Kapitel 6.3 beschriebenen Modellporenmessungen erläutern die Detektierbarkeit lokaler Membrandefekte und deren Interpretation bei unterschiedlichen Porenpositionen. Zudem zeigen diese Versuche die Grenzen der Interpretation lokaler Permeationsmessungen auf. Die anschliessenden Untersuchungen der Membrandegradation unter chemisch beschleunigten Degradationsbedingungen sowie unter dynamischem Lastbetrieb zeigen den signifikanten Einfluss lokaler Membrandefekte, welche den zeitlichen Verlauf der Membrandegradation massgebend bestimmen. Diese Resultate illustrieren die geringe Aussagekraft von Standardpermeationsmessungen unter Gleichdruckbedingungen und zeigen die Notwendigkeit der gezielten diffusiven und konvektiven lokalen Permeationsmessung.

Die Kombination der lokalen Permeationsmessung mit den erwähnten Standardmethoden zeigt die Tendenzen der Membrandegradation, welche massgebend durch die lokalen Defekte beeinflusst werden. Damit konnte ein Beitrag zum besseren Verständnis widersprüchlicher Degradationsresultate der Literatur geleistet werden. Zudem zeigen diese Erkenntnisse die Schwachstellen heutiger Membrane, was die gezielte Optimierung der Membraneigenschaften unterstützt.

7.2 Ausblick

Im Folgenden werden die Ideen zur weiteren Optimierung sowie die möglichen Schwerpunkte des zukünftigen Einsatzes der lokalen Gasanalyse aufgeführt.

Optimierung des Gasanalyse-Systems

Das bestehende Gasanalyzesystem weist wie im Kapitel 5.4.3 beschrieben eine gewisse Leckage auf. Obwohl diese Leckage die Membranpermeation mittels Heliumindikatorgas nicht beeinflusst, schränkt dies die Flexibilität der Gesamtanlage ein. Beispielsweise wird die anodenseitige Messung der Stickstoffkonzentration beeinflusst, welche als Permeationsindikator bei kathodenseitigem Luftbetrieb dient. Das bestehende Konzept zur Beseitigung der Leckage besteht bereits (Kap.5.4.3). Die dazu nötigen Bauteile sind schon geliefert und bereit für den Einbau.

Eine zweite Optimierung betrifft die Rotorventile, welche beim Umschaltvorgang Totvolumen- und Leckageeffekte aufweisen. Ein Konzept zur Kompensation der Ventilleckage ist die Abdichtung der Rotorventilbox und das Einbringen von Sperrgas oder die Erzeugung eines partiellen Vakuums im Bereich des Rotorventils.

Die Entkopplung der Kalibrationsstrecke von den Hauptrotorventilen durch einen separaten Kalibrationszugang am Rezipienten inklusive Spülgasfunktion stellt eine weitere Optimierung dar, welche die Konditionierungszeiten vor den Kalibrationen deutlich senkt.

Membrandegradation

Das Konzept zur Untersuchung der Membrandegradation (Abb.6.1) zeigt die systematische Untersuchung der Membrandegradation, welche aufbauend auf den im Kapitel 6 gezeigten Messungen weitergeführt werden kann. Dies beinhaltet neben den gezeigten Messungen die Charakterisierung des diffusiven und konvektiven Permeationsverlaufs unter Quellzyklen, und konstanter Last.

Einen weiteren interessanten Punkt des Konzepts stellt die Untersuchung des Permeationsverhaltens von Modellporen in Nafion dar, welche zur Abschätzung der lokalen thermischen Degradation dienen können. Dazu ist das Potenzial der Elektronenstrahlithographie zur gezielten Poreneinbringung verschiedener Durchmesser in Nafion zu nutzen. Der Einsatz kleiner Laborzellen beseitigt die Platzprobleme der Elektronenstrahlithographie und verringert den Montage- sowie den Prüfaufwand. Durch den Permeationsbetrieb solcher Modellporenmembranen mit und ohne Gasdiffusionsschichten (unkatalysiert und katalysiert) unter verschiedenen Betriebsbedingungen (T, rH) kann das Permeationsverhalten als Funktion des Porendurchmessers charakterisiert werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen könnten in einem Permeationsporenmodell zur Modellierung des Permeations- und Degradationsverhalten von Zellen technischer Größe Verwendung finden. Dank der Umsetzung dieses Konzeptpunktes in kleinen Laborzellen und der Flexibilität des Gasanalyseteststandes können diese Versuche parallel zu den Messungen der Zellen technischer Größe durchgeführt werden.

Modellvalidierungen

Die Gasanalyse bietet mit der lokalen Konzentrationsmessung feuchter und trockener Gasspezies vielseitige Möglichkeiten zur Validierung von Brennstoffzellen-Modellen. Besonders interessant sind Vergleiche des am PSI entwickelten Modells von Stefan Freunberger [81] mit lokalen Wasserdampfkonzentrationen der Gasanalyse zur Untersuchung des Wassertransports in Brennstoffzellen.

Ein weiterer Anknüpfungspunkt zu Brennstoffzellen-Modellen stellt die Charakterisierung der

Permeationseigenschaften der Gasdiffusionsschicht dar, welche im Kapitel 5.5.5 gezeigt wurde. Dazu können verschiedene Gasdiffusionsschichten unterschiedlicher Hersteller unter variablen Montagebedingungen im Betrieb charakterisiert werden. Dies stellt eine sinnvolle Ergänzung der Charakterisierungsarbeit der Gasdiffusionsschichten von Reto Flückiger [52,54] dar. Um die Flexibilität während diesen Messungen zu erhöhen, ist die Problematik der frühzeitigen Kapillarverstopfungen unter verschiedenen Bedingungen zu evaluieren und Konzepte zu deren Vermeidung zu implementieren.

Charakterisierung verschiedener Zelldesigns

Die Messungen der Permeationseigenschaft der Gasdiffusionsschicht (Kap.5.5.5) hat das Potenzial der einfachen druckgeregelten lokalen Indikatorgaszumischung im Bereich weniger $\mu\text{l}/\text{min}$ gezeigt. Dies demonstriert das bei genügend grossem Druckunterschied zwischen Zumischvolumen und Zumischstelle in der Brennstoffzelle bei Verwendung dünner Kapillaren die definierte lokale Gaszumischung und damit die lokale Massenflussmessung im Flussfeldkanal möglich ist. Grundsätzlich ist die Massenflussmessung mit der Gasanalyse in einem Gasentnahmeport kombinierbar. Dies ermöglicht die Charakterisierung der Gasverteilung, was besonders in Zellen technischer Grösse mit komplexen Flussfeldstrukturen, respektive in Stapeln mit parallelen Kanalsystemen interessant ist. Diese Erweiterung kann wertvolle Erkenntnisse des Betriebs realer Brennstoffzellen liefern und dadurch laufende Industrieprojekte am PSI unterstützen.

Anhang

Kalibration des Massenspektrometers

Als Ergänzung der Ausführungen zur Kalibration im Kapitel 5.4.5, welche in der Abbildung 5.19 schematisch dargestellt sind, werden hier die Einzelschritte der Kalibration aufgeführt.

- 1. Konditionierung K1:** Der Rezipient wird auf einem Blindport des Rotorventils vor-konditioniert bis der Totaldruck unter $1\text{E-}9\text{mbar}$ fällt. Damit wird sichergestellt, dass der Untergrund während der Kalibration vernachlässigbar ist. Zusätzlich werden zur Konditionierung das Kalibrationsvolumen auf 130°C und die Transferkapillaren auf 120°C beheizt. Die externe Drehschieberpumpe des differenziell gepumpten Einlasses (Abb.5.8, 8; Pfeiffer, Duo 5M) wird temporär für die Evakuierung und Konditionierung des Kalibrationsvolumens verwendet. Das Kalibrationsvolumen wird anschliessend während 5 Minuten mit Kalibrationsgas gespült.
- 2. Channeltronkalibration K3:** Die Spannung des Channeltrons wird zur Kompensation der Degradation mittels Argon auf den Normwert eingestellt. Argon wird aufgrund der hohen relativen Ionisationswahrscheinlichkeit von 1.2 bezüglich Stickstoff und der allgemeinen Vergleichbarkeit mit Referenzwerten als allgemeines Standardgas gewählt. Als Normwert kann grundsätzlich ein beliebiger, jedoch gleichbleibender Ionenstrom bei definiertem Druckniveau gewählt werden. Die Argonkalibration wurde für die lokale Gasanalyse mit dem kathodenseitigen Kalibrationsvolumen durchgeführt ($p_{kal,Vol}=1.2\text{bar}$, $p_{Rezipient}=9\text{E-}7\text{mbar}$, $i_{Ar}^+=2.04\text{E-}6\text{A}$).
- 3. Massenkalkulation K4:** Die Massenkalkulation ist für die spezifische Gasanalyse ausgewählter Massenbereiche (MID: multiple ion detection, MCD: multiple concentration detection) nötig und entfällt bei kontinuierlichen Spektren (Analog Scan). Während der automatischen Massenkalkulation muss lediglich sichergestellt werden, dass das jeweilige Kalibriergasgemisch kontinuierlich unter BZ-betriebsrelevanten Rezipientendrücken analysiert wird.
- 4. Gasspezifische Kalibration K4:** Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Massenkalkulation wird die gasspezifische Kalibration zur Ermittlung der Kalibrationsfaktoren der trockenen Gasspezies durchgeführt. Die manuelle Mittelwertbildung aus jeweils 5 automatisierten Kalibrationssequenzen sichert die Qualität der gasspezifischen Kalibration und dient zugleich als Schlusskontrolle der Konditionierung. Die in der Massenspektrometersoftware (Pfeiffer, Quadstar) für den Benutzer sichtbaren gasspezifischen Kalibrationsfaktoren werden als inverser Wert des bezüglich des internen Standards skalierten Kalibrationsfaktors dargestellt (vgl. Gl.7.1). Softwareseitig wird vor der Kalibration die Vorgabe des relativen Kalibrationsfaktorverhältnisses bezüglich des internen Standards verlangt. Dazu muss vor

der Kalibration der Kalibrationsfaktor $K_{Ref,rel,Quadstar}$ des internen Standards manuell auf den Wert 1 gesetzt werden.

$$K_{i,rel,Quadstar} = \left[\frac{K_{Gas,rel.}}{K_{Ref,M_i}} \right]^{-1} \quad (7.1)$$

Publikationen und Präsentationen

Publikationen

- 1) G. A. Schuler, A. Wokaun, F. N. Büchi
Local online gas analysis in PEFC using tracer gas concepts
Journal of Power Sources, 195, 1647-1656(2010).
- 2) G. A. Schuler, A. Wokaun, F. N. Büchi
Experimental Investigation of the Local Membrane Permeation Characteristics in PEFC
Proceedings of the European Fuel Cell Forum, A0503-022, 2009

Vorträge und Posterpräsentationen

- 1) Gabriel A. Schuler, A. Wokaun, F.N. Büchi
Experimental Investigation of the Local Membrane Permeation Characteristics in PEFC
European Fuel Cell Forum
Lucerne, Switzerland, June 29 - July 2, 2009.
- 2) Gabriel A. Schuler, A. Wokaun, F.N. Büchi
Local Online Gas Analysis in PEFC
Int. Symposium on Diagnostic Tools for Fuel Cell Technologies
Trondheim, Norway, June 23-24, 2009.
- 3) Gabriel A. Schuler, A. Wokaun, F.N. Büchi
Experimental Investigation of local Membrane Degradation in PEMFC
Fuel Cells Science & Technology 2008:
Scientific Advances in Fuel Cell Systems
Copenhagen, Denmark, October 8-9, 2008.
- 4) Gabriel A. Schuler, A. Wokaun, F.N. Büchi
A novel test rig for locally resolved gas analysis in PEFC
Int. Workshop on Degradation Issues in Fuel Cells
Hersonessos Crete, Greece, September 19-21, 2007.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesamt für Energie BFE: Analyse des schweizerischen Energieverbrauchs 2000 - 2006 nach Verwendungszwecken, <http://www.bfs.admin.ch/bfs/portal/de>.
- [2] L. Guzzella, A. Sciarretta, Vehicle propulsion systems, Springer, 2007.
- [3] S. Gottesfeld, Foreword, in: Felix N. Büchi; Minoru Inaba; Thomas J. Schmidt (Eds.), Polymer electrolyte fuel cell durability, Springer, 2009, p. 1-5.
- [4] P. W. Atkins, J. De Paula, Physikalische Chemie, Wiley-VCH, 2006.
- [5] R. O'Hayre, Fuel cell fundamentals, John Wiley und Sons, 2006.
- [6] C. H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Wiley-VCH, 2005.
- [7] M. Reum, PhD Thesis, ETH Zürich (2008).
- [8] F. Barbir, 3. Fuel Cell Electrochemistry, PEM Fuel Cells, Academic Press, Burlington, 2005, p. 33 - 72.
- [9] Y. Yang et al., Structural and Morphological Features of Acid-Bearing Polymers for PEM Fuel Cells, 2008.
- [10] M. Doyle; G. Rajendran, Perfluorinated Membranes, in: W. Vielstich; H. A. Gasteiger; A. Lamm (Eds.), Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, England, 2003, p. 630.
- [11] DuPont Fuel Cells: Nafion Membranes, http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/nafion.html.
- [12] T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 19 (1981) 1687-1704.
- [13] K. A. Mauritz, R. B. Moore, Chem. Rev. 104 (2004) 4535 - 4586.
- [14] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2334 - 2342.
- [15] D. R. Morris, X. Sun, J. Appl. Polym. Sci. 50 (1993) 1445-1452.
- [16] Y. Tang et al., Mater. Sci. Eng., A 425 (2006) 297 - 304.
- [17] H. Wendt et al., Química Nova 28 (2005) 1066 - 1075.
- [18] S.S. Kocha, Principles of MEA preparation, in: W. Vielstich ; H.Gasteiger; A. Lamm (Eds.), Handbook of fuel cells - Fundamentals, Technology and Applications, John Wiley and Sons Ltd, Chichester,UK, 2003, p. 555.
- [19] L. Cindrella et al., J. Power Sources 194 (2009) 146 - 160.
- [20] X. Li, I. Sabir, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 359 - 371.
- [21] J. St-Pierre; D.P. Wilkinson; S. Knights; M.L. Bos, J. New Mater. Electrochem. Syst. 3 (2000) 99-106.
- [22] A. B. LaConti; M. Hamadan; R. C. McDonald, Mechanisms of membrane degradation, in: W. Vielstich; H. A. Gasteiger; A. Lamm (Eds.), Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England, 2003, p. 647.
- [23] R. Borup et al., Chem. Rev. 107 (2007) 3904-3951.

- [24] A. Collier et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1838 - 1854.
- [25] A. Kusoglu et al., *J. Power Sources* 170 (2007) 345 - 358.
- [26] H. L. Tang, M. Pan, F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 2671-2678.
- [27] A. Kusoglu et al., *J. Power Sources* 161 (2006) 987 - 996.
- [28] R. M. Penner, C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 514 - 515.
- [29] S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1498 - 1504.
- [30] J. Surowiec, R. Bogoczek, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 33 (1988) 1097 - 1102.
- [31] L. Lage, P. Delgado, Y. Kawano, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 75 (2004) 521 - 530.
- [32] M. Inaba et al., *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5746 - 5753.
- [33] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1509 - 1513.
- [34] D. E. Curtin et al., *J. Power Sources* 131 (2004) 41 - 48.
- [35] E. Endoh et al., *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A209 - A211.
- [36] E. Yeager, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1527 - 1537.
- [37] H. Liu et al., *Chemical Degradation: Correlations Between Electrolyzer and Fuel Cell Findings*, in: Felix N. Büchi; Minoru Inaba; Thomas J. Schmidt (Eds.), *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer, New York, 2009, p. 71 - 118.
- [38] S. F. Burlatsky et al., *ECS Trans.* 1 (2006) 239 - 246.
- [39] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B652 - B656.
- [40] A. Ohma et al., *ECS Trans.* 3 (2006) 519 - 529.
- [41] H. Liu et al., *ECS Trans.* 3 (2006) 493 - 505.
- [42] C. Chen et al., *J. Power Sources* 169 (2007) 288 - 295.
- [43] F. A. d. Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, *Fuel Cells* 8 (2008) 3-22.
- [44] F. D. Coms, H. Liu, J. E. Owejan, *ECS Trans.* 16 (2008) 1735 - 1747.
- [45] M. Inaba, *Chemical Degradation of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes*, in: Felix N. Büchi; Minoru Inaba; Thomas J. Schmid (Eds.), *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer, New York, 2009, p. 57-69.
- [46] Felix N. Büchi; Minoru Inaba; Thomas J. Schmidt, *Polymer electrolyte fuel cell durability*, Springer, 2009.
- [47] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren*, Springer, 2007.
- [48] P. Tremblay et al., *J. Membr. Sci.* 282 (2006) 245 - 256.
- [49] A. J. Burggraaf, Chapter 9 Transport and separation properties of membranes with gases and vapours, in: A.J. Burggraaf and L. Cot (Eds.), *Membrane Science and Technology*, Elsevier, 1996, p. 331 - 433.
- [50] R. R. Bhawe, *Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications*, Van Nostrand Reinhold, 1991.
- [51] H. F. M. Mohamed et al., *Polymer* 49 (2008) 3091 - 3097.
- [52] R. Flückiger, PhD Thesis, ETH Zürich (2009).
- [53] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *J. Membr. Sci.* 13 (1983) 307 - 326.
- [54] R. Flückiger et al., *Electrochim. Acta* 54 (2008) 551 - 559.
- [55] Sheldon Wiederhorn; Richard Fields; Samuel Low; Gun-Woong Bahng et al., *Mechanical Properties*, in: Horst Czichos; Tetsuya Saito; Leslie Smith (Eds.), *Handbook of Materials Measurement Methods*, 2007, p. 283 - 397.

- [56] R. M. Barrer and Eric K. Rideal, *Trans. Faraday Soc.* 1939 (1939) 628-643.
- [57] S. W. Rutherford, D. D. Do, *Adsorption* 3 (1997) 283 - 312.
- [58] Pesce Lab: Standardpermeationszellen, <http://www.astmpermeationtestcell.com>.
- [59] T. Sakai, H. Takenaka, E. Torikai, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 88 - 92.
- [60] DoE: Department of Energy DOE: Cell component accelerated stress test protocols for PEM Fuel Cells, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component_durability_profile.pdf.
- [61] K. Jousten, *Wutz Handbuch Vakuumtechnik*, Vieweg, 2006.
- [62] K. Kutzke, *Dichtheitsprüfungen und Lecksuche mit dem Helium-Leckdetektor*, expert-Verlag, 1998.
- [63] G. Hinds et al., *J. Power Sources* 186 (2009) 52 - 57.
- [64] H. Nishikawa et al., *J. Power Sources* 155 (2006) 213 - 218.
- [65] I. Tkach et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 5419 - 5426.
- [66] S. Y. Yoon et al., *J. Power Sources* 160 (2006) 1017 - 1025.
- [67] S. Basu et al., *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 3 (2006) 1 - 7.
- [68] F. Barreras et al., *J. Power Sources* 144 (2005) 54 - 66.
- [69] L. Grega et al., *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 4 (2007) 272 - 279.
- [70] B. Bittins-Cattaneo et al., *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 625 - 630.
- [71] S. E. Smith, E. Casado-Rivera, H. D. Abruna, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 582 - 587.
- [72] S. Wasmus, S. R. Samms, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1183 - 1189.
- [73] J. Wang, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1233 - 1239.
- [74] M. M. Mench, Q. L. Dong, C. Y. Wang, *J. Power Sources* 124 (2003) 90 - 98.
- [75] X. Yang et al., *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A759 - A766.
- [76] Q. Dong, J. Kull, M. M. Mench, *J. Power Sources* 139 (2005) 106 - 114.
- [77] Q. Dong et al., *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2114 - A2122.
- [78] W. P. Partridge et al., *J. Power Sources* 160 (2006) 454 - 461.
- [79] Hiden Analytical: SpaciMS, <http://www.hidenanalytical.com/index.php/en/product-catalog/49-catalyst-characterisation/73-spacims-spatially-resolved-capillary-inlet-ms>.
- [80] F. N. Büchi, A. B. Geiger, R. P. Neto, *J. Power Sources* 145 (2005) 62 - 67.
- [81] S. A. Freunberger, PhD Thesis, ETH Zürich (2007).
- [82] LEM: Hallsensoren LAH-25-NP, <http://www.lem.ch/>.
- [83] J. H. Gross, *Mass spectrometry*, Springer, 2004.
- [84] J. T. Watson, O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry*, John Wiley and Sons, 2008.
- [85] Pfeiffer Vacuum GmbH: Massenspektrometer Katalog, <http://sfsbd.psi.ch/vacuum/manuals/Massenspektrometer.pdf>.
- [86] M. Reichenbacher, J. Popp, *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen*, Teubner, 2007.
- [87] W. Umrath, *Grundlagen der Vakuumtechnik*, Leybold Vakuum, Köln, 1997.
- [88] A. Karlegård, A. Götz, I. Bjerle, *Chem. Eng. Technol.* 18 (2004) 183-192.
- [89] K. Broka, P. Ekdunge, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 117 - 123.

- [90] T. Sakai et al., *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1328 - 1332.
- [91] S. S. Kocha, J. D. Yang, J. S. Yi, *AIChE J.* 52 (2006) 1916-1925.
- [92] J. S. Chiou, D. R. Paul, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 2161 - 2164.
- [93] S. A. Freunberger et al., *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A396 - A405.
- [94] J. M. S. Henis, M. K. Tripodi, *J. Membr. Sci.* 8 (1981) 233 - 246.
- [95] NIST (National Institute of Standards and Technology): Chemistry WebBook, Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [96] Z. Ogumi, T. Kuroe, Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2601 - 2605.
- [97] H. Miyake et al., *Journal of Vacuum Science und Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 1 (1983) 1447 - 1451.
- [98] S. Pauly, Permeability and Diffusion Data, in: J. Brandrup et al. (Eds.), *Polymer handbook*, Wiley-Interscience, 1999, p. 543.
- [99] L. D. Kerbow; C. A. Sperati, Physical Constants of Fluoropolymers, in: J. Brandrup et al. (Eds.), *Polymer handbook*, Wiley-Interscience, 1999, p. 31.
- [100] L. H. Gevantman, Solubility of Selected Gases in Water, in: D. R. Lide, W. M. Haynes (Eds.), *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press / Taylor und Francis, 2009, p. 8-80.
- [101] R. T. Ferrell, D. M. Himmelblau, *Journal of Chemical und Engineering Data* 12 (1967) 111 - 115.
- [102] R. T. Ferrell, D. M. Himmelblau, *AIChE J.* 13 (1967) 702-708.
- [103] S. Venkat, T. Hannon, *Electronics Manufacturing Technology Symposium, 2002. IEMT 2002. 27th Annual IEEE/SEMI International (2002)* 149 - 153.
- [104] E. E. Ortelli et al., *Macromolecules* 33 (2000) 5090 - 5097.
- [105] C.J.M. van Rijn, Chapter 4 Fluid mechanics, *Membrane Science and Technology*, Elsevier, 2004, p. 87 - 109.
- [106] S. D. Knights et al., *J. Power Sources* 127 (2004) 127 - 134.
- [107] S. Kundu et al., *J. Power Sources* 182 (2008) 254 - 258.
- [108] J. Wu et al., *J. Power Sources* 195 (2010) 1171 - 1176.
- [109] S. Kundu, M. W. Fowler, L. C. Simon, *J. Power Sources* 180 (2008) 760 - 766.
- [110] C. H. J. Healy et al., *Fuel Cells* 5 (2005) 302-308.
- [111] A. Rodríguez et al., *Synthetische Kunststoffe*, in: P. Eyrer, P. Elsner, T. Hirth (Eds.), *Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer- Verlag, Berlin, 2008, p. 847.
- [112] R. S. Xinyu Huang et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 44 (2006) 2346-2357.
- [113] P. Eyrer, *Einführung in Polymer Engineering*, in: P. Eyrer, P. Elsner, T. Hirth (Eds.), *Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer, Berlin, 2008, p. 88-89.