

Fakultät für Chemie

Untersuchungen zur Aktivität und Stabilität
von Membran-Elektroden-Einheiten
für PEM-Brennstoffzellen

Patrick Zihrul

Vollständiger Abdruck der von der
Fakultät für Chemie

der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktor-Ingenieurs
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger
2. Prof. Dr.-Ing. Markus Lienkamp

Die Dissertation wurde am 22.08.2018 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die
Fakultät für Chemie am 28.06.2019 angenommen.

Patrick Zihrul

**Untersuchungen zur Aktivität und Stabilität
von Membran-Elektroden-Einheiten
für PEM-Brennstoffzellen**

Dissertation

Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse der im Rahmen der AutoUni Schriftenreihe veröffentlichten Doktorarbeiten sind allein die der Doktorandinnen und Doktoranden.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Alterung und deren Auswirkung auf die Performance von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für Proton Exchange Membrane (PEM)-Fuel Cells untersucht. Die MEA ist das Herzstück einer Brennstoffzelle, an ihr finden die stromerzeugenden Reaktionen statt. Da hierfür kostenintensive Katalysatoren benötigt werden, ist eine Optimierung der Lebensdauer und Leistungsfähigkeit dieser Katalysatorschichten ein unverzichtbarer Baustein zur Weiterentwicklung der PEM-Brennstoffzellentechnologie. Die Betriebsweise einer Brennstoffzelle hat eine signifikante Auswirkung auf die Alterung der MEA; daher werden in dieser Arbeit der Einfluss von Lastzyklen mit beschleunigten Alterungstests untersucht und die zugrunde liegenden Mechanismen beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass die Spannungslage der Brennstoffzellen der treibende Faktor für Platinauflösung ist, und somit hohe Spannungen im Betrieb vermieden werden müssen. In einer weiteren Studie wird die Wirkung einer Wasserstoffdosierung auf der Kathodenseite einer MEA experimentell und situativ beleuchtet, wobei jedoch keine zusätzliche Schädigung nachgewiesen werden konnte. Eine Methode zur in-situ Charakterisierung eines Brennstoffzellenstapels wird in einer dritten Studie dargestellt. Die zur Untersuchung von MEAs von PEM-Brennstoffzellen verwendete Analytik sowie beschleunigte Alterungstests werden vorgestellt und geben somit einen Einblick in die Möglichkeiten zur Analyse des Alterungsverhaltens von MEAs für PEM-Brennstoffzellen.

Schlüsselworte

PEM-Brennstoffzelle, Alterung, Degradation, Accelerated-Stress-Test, Fuel Cell

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Aufbau einer Proton Exchange Membrane (PEM)-Brennstoffzelle . . .	5
2.1.1 Bipolarplatte	7
2.1.2 Gasdiffusionslage	9
2.1.3 Membran	10
2.1.4 Elektrode	11
2.2 Zusammensetzung der Zellspannung	15
2.2.1 Reversible Zellspannung	15
2.2.2 Kinetik	16
2.2.3 Transportverluste	20
2.2.4 Zellspannung	22
3 Degradation	25
3.1 Katalysatordegradation	26
3.2 Kohlenstoffkorrosion	27
3.3 Membrandegradation	30
3.4 Degradation der Elektrode im Betrieb	32
3.4.1 Katalysatordegradation durch Spannungszyklen	32
3.4.2 Korrosion des Katalysatorträgers	35
3.5 Auswirkungen der Elektrodendegradation auf die Performance	39
4 Analytik	43
4.1 Cyclovoltammetrie	43
4.1.1 Einflüsse der Betriebsbedingungen	47
4.2 Polarisationskennlinien	52
4.2.1 Betrieb in dem potentiostatischen und galvanostatischen Modus	53

4.2.2	Haltezeiten und Hysterese	53
4.2.3	Differentielle Kennlinie	55
4.2.4	Auswertung der Alterung	58
4.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	61
4.4	Rotating-(Ring)-Disc-Electrode (RDE, RRDE)	62
4.5	Optische Detektion von Löchern in der Membran	64
4.6	Limiting Current Measurement	65
5	Accelerated Stress Tests	67
5.1	Katalysatordegradation	68
5.2	Kathoden-Kohlenstoffkorrosion	71
5.3	Anoden-Kohlenstoffkorrosion	72
5.4	Membran	73
6	Einordnung der Publikationen in den Kontext der Brennstoffzellenentwicklung	75
7	Publikationen	77
7.1	Voltage Cycling Induced Losses in Electrochemically Active Surface Area and in Hydrogen/Air-Performance of PEM Fuel Cells	77
7.2	Impact of Hydrogen Bleeding on the Cathode Side of a PEM Fuel Cell	86
7.3	Improved electrochemical in-situ characterization of of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks	96
8	Patentschriften	107
8.1	Liste der veröffentlichten Patentschriften	107
9	Zusammenfassung	109
	Literatur	111
	Formelzeichenverzeichnis	123
	Abkürzungsverzeichnis	125
	Glossar	129
	Abbildungsverzeichnis	133
	Tabellenverzeichnis	137
A	Anhang	139

1 Einleitung

Die individuelle Mobilität der Bevölkerung und der weltweite Güterverkehr sowie die flächendeckende Verfügbarkeit von elektrischem Strom sind in der heutigen Zeit grundlegende Voraussetzungen für die moderne Gesellschaft. Der Energiebedarf dieser Gesellschaft wird zu einem Großteil aus fossilen Energieträgern wie Öl, Gas oder Kohle gedeckt [43]. Durch die Endlichkeit der fossilen Energieträger sowie die mit der Verbrennung durch Emissionen einhergehende Umweltverschmutzung und Klimaerwärmung ist es unumgänglich, alternative Konzepte zur Deckung des Energiebedarfs zu entwickeln [9]. Allein der Transportsektor war 2013 für 23 % der weltweiten CO₂-Emissionen verantwortlich [43]. Um diese Emissionen zu reduzieren, werden die gesetzlichen Rahmenbedingungen immer weiter verschärft, was die Entwicklung alternativer Antriebskonzepte in den Vordergrund stellt [26]. Elektrisch angetriebene Fahrzeuge bieten hier eine vielversprechende Möglichkeit, weil sie lokal keine Emissionen ausstoßen und im Falle von regenerativ erzeugtem Strom insgesamt keine direkten Emissionen verursachen [24, 104]. Die große Herausforderung bei einem elektrisch angetriebenen Fahrzeug ist die Speicherung der elektrischen Energie. Hierfür gibt es hauptsächlich zwei verschiedene Ansätze: Die direkte Speicherung in einer Batterie oder die Umwandlung aus Wasserstoff in einer Brennstoffzelle.

Im Falle eines Battery Electric Vehicle (BEV) kommen als elektrochemische Speicher in heutigen Fahrzeugen hauptsächlich Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz [33]. Diese Technologie hat den Vorteil, dass sie großtechnisch als Serienprodukt verfügbar ist und einen einfachen Aufbau des Antriebsstrangs im Fahrzeug ermöglicht. Nachteile eines BEV sind das hohe Gewicht und die langen Ladezeiten der Batterien. Auch durch Schnellladekonzepte moderner Batteriesysteme lässt sich dieses Problem nur teilweise umgehen, da die elektrische Leistung, die zum schnellen Aufladen eines BEV nötig ist, nicht ohne hohe Investitionen vom heutigen Stromnetz ökonomisch sinnvoll flächendeckend bereitgestellt werden kann [90].

Der deutsche Strombedarf für den Betrieb von BEV würde, je nach Szenario, bis zum Jahr 2030 um 3 % ansteigen [84]. Die Problematik ergibt sich nicht aus diesem geringen Anstieg des Gesamtbedarfs, sondern aus der örtlichen und tageszeitlichen Beschrän-

kungen dieses Bedarfs. So gibt es bereits heute innerhalb des deutschen Stromnetzes Überlastungen beim Transport des Stroms von z.B. Windkraftanlagen aus dem Norden in die Ballungsräume in Süddeutschland [14]. Betrachtet man das Aufladen von BEV an den Netzen in Wohngebieten, verschärft sich diese Lage noch weiter. Hier werden die Niederspannungsnetze dieser Gebiete zu Stoßzeiten stark belastet, was auch schon bei BEV-Quoten von unter 30 % zu Netzausfällen führen kann [95]. Um diese Netzausfälle zu verhindern, wird an intelligenten Regelungen dieser geballten Strombedarfe geforscht [106]. Sollten diese Lösungen nicht in der Lage sein, den Strom ohne eine Überlastung der Netze an die Fahrzeuge zu verteilen, ist ein umfassender Ausbau des deutschen Stromnetzes nötig [95].

Ein Weg, das Problem der Energiespeicherung im Fahrzeug zu lösen, ergibt sich durch Fuel Cell Electric Vehicles (FCEV) [85]. In einem FCEV befindet sich eine Brennstoffzelle, die aus einem Brennstoff elektrischen Strom bereitstellt. Die Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEM-FC) wird von den Fahrzeugherstellern favorisiert. Sie verwendet als Energieträger Wasserstoff und wandelt diesen mit dem Sauerstoff aus der Umgebungsluft zu Wasser um. Dabei entsteht elektrischer Strom, der für den Antrieb des Fahrzeugs genutzt wird. Der große Vorteil des FCEV ist die kurze Zeit, die zum Auftanken des Fahrzeugs benötigt wird. So können heutige Fahrzeuge in 5 min 5 kg Wasserstoff aufnehmen und damit eine Reichweite von über 500 km zurücklegen [103]. Da im Gegensatz zu einem BEV die Erhöhung der Reichweite gering mit dem Gewicht und den Kosten des Antriebsstrangs steigt, ergibt sich mit dem FCEV eine attraktive Möglichkeit, um große Reichweiten oder eine intensive Nutzung als Elektrofahrzeug zu realisieren [33, 49].

Wasserstoff kann regenerativ durch Elektrolyse hergestellt und mit einer Infrastruktur analog der heutigen Diesel/Benzin-Kraftstoffindustrie vertrieben werden [1, 4]. Da diese Infrastruktur zentral aufgebaut werden kann und eine Tankstelle aufgrund der kurzen Betankungszeit von FCEV viele Fahrzeuge versorgen kann, ergibt sich für eine große Marktdurchdringung von FCEV eine geringere Investition in die Versorgungsinfrastruktur als bei einer vergleichbar hohen Marktdurchdringung von BEV [85]. Wasserstoff ist lagerbar und kann in Tankwägen transportiert werden; dies ermöglicht zeit- und ortsunabhängig Energie aus regenerativen Quellen, die nicht durch das Stromnetz aufgenommen werden kann, in Wasserstoff für die spätere Nutzung zu speichern [89]. Bei der Verwendung von nicht regenerativ erzeugtem Strom zur Wasserstoff-Herstellung ist die CO₂-Bilanz eines FCEV stark vom Strommix abhängig. Mit einem angenommenen Wirkungsgrad der Elektrolyse von 71 % ergibt sich bei einem Zyklusverbrauch von 0,01 kg_{H₂} km⁻¹ ein umgerechnet Stromverbrauch von 0,47 kWh km⁻¹ [8]. Damit würde ein FCEV mit dem deutschen Strommix des Jahres 2013 (567 g_{CO₂} kWh⁻¹ [68]) 266 g_{CO₂} km⁻¹ ausstoßen. Dieser Wert ist deutlich höher im Vergleich zu reinen BEV, wie

dem Tesla Model SP90D mit $113 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ km}^{-1}$ oder einem e-Golf mit $72 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ km}^{-1}$ [100, 2]. Mit einem weniger CO_2 -intensiven Strommix, wie z.B. dem französischen ($92 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ kWh}^{-1}$), ergibt sich allerdings für das FCEV ein CO_2 -Ausstoß von $43 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ km}^{-1}$ (Tesla Model SP90D $18 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ km}^{-1}$ /e-Golf $12 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ km}^{-1}$), was schon heute weniger als der Hälfte der geforderten CO_2 -Emission von $95 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ km}^{-1}$ der Europäischen Union für das Jahr 2020 entspricht [2, 26, 100]. Für Deutschland gibt die Bundesregierung als Ziel für den deutschen Strommix im Jahr 2050 einen Anteil der erneuerbaren Energien von 80 % an [15]. Wird dieses Ziel erreicht, resultiert hieraus auch in Deutschland für ein FCEV eine geringe CO_2 -Emission von $54 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ km}^{-1}$. Somit stellt die Brennstoffzellentechnologie eine sinnvolle Möglichkeit zum CO_2 -armen Antrieb eines Fahrzeugs dar.

Brennstoffzellenfahrzeuge sind als Kleinserien verfügbar, aber aufgrund ihrer hohen Anschaffungskosten und der noch schwach ausgebauten Wasserstoffinfrastruktur nur bedingt tauglich als Alternative für den Massenmarkt [40, 42, 103]. Das komplexe System zur Versorgung des Brennstoffzellenstapels und kostenintensive Materialien sind Herausforderungen, die gelöst werden müssen. Die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ist das Kernbauteil des Brennstoffzellenstapels. In ihr befindet sich der Katalysator, heutzutage meist Platin, an dem die elektrochemische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser abläuft. Um die Kosten und Haltbarkeit der MEA zu verbessern, ist es unumgänglich, die bei der Alterung der MEA ablaufenden Prozesse genau zu kennen und zu beschreiben. Nur so lässt sich die Alterung durch Maßnahmen in der Betriebsstrategie und Materialauswahl beherrschen. So kann die MEA und damit der Brennstoffzellenstapel optimal ausgelegt werden, um die Haltbarkeit des Stapels und damit die Kosten weiter in Richtung eines Massenmarkt tauglichen Niveaus zu entwickeln [33, 48].

In dieser Arbeit soll die Performance und das Alterungsverhalten von MEAs für automotive Anwendungen untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden MEAs beschleunigt gealtert und der Einfluss der Betriebsstrategie auf diese Alterung untersucht. Im ersten Teil dieser Arbeit werden in Kapitel 2 der Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstapels und dessen Komponenten dargestellt. Kapitel 3 behandelt die elektrochemischen Grundlagen zur Zusammensetzung der Zellspannung und die Einflüsse der Alterung auf diese. Die benötigte Analytik, um die Alterung und Performance einer MEA zu ermitteln, wird in Kapitel 4 beschrieben und die beschleunigten Alterungstests in Kapitel 5. Die mit den beschriebenen Methoden durchgeführten und publizierten Studien sind in Kapitel 6 dargestellt. Durch die Ergebnisse dieser Studien lässt sich die Auslegung eines Brennstoffzellenstapels und die Betriebsstrategie optimieren.

2 Grundlagen

2.1 Aufbau einer Proton Exchange Membrane (PEM)-Brennstoffzelle

Die Proton Exchange Membrane (PEM)-Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, in dem Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser umgesetzt werden. Im Fall einer automobilen PEM-Brennstoffzelle wird die Umgebungsluft als Sauerstofflieferant verwendet. Die Reaktion wird in zwei Teilreaktionen aufgeteilt und läuft räumlich getrennt ab: Die bei der Reaktion übertragenen Protonen werden durch eine elektrisch isolierende Membran transportiert und die Elektronen über einen nicht protonenleitenden Stromkreis. Durch diesen Aufbau kann der entstehende elektrische Strom durch einen externen Verbraucher genutzt werden [36]. Der schematische Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

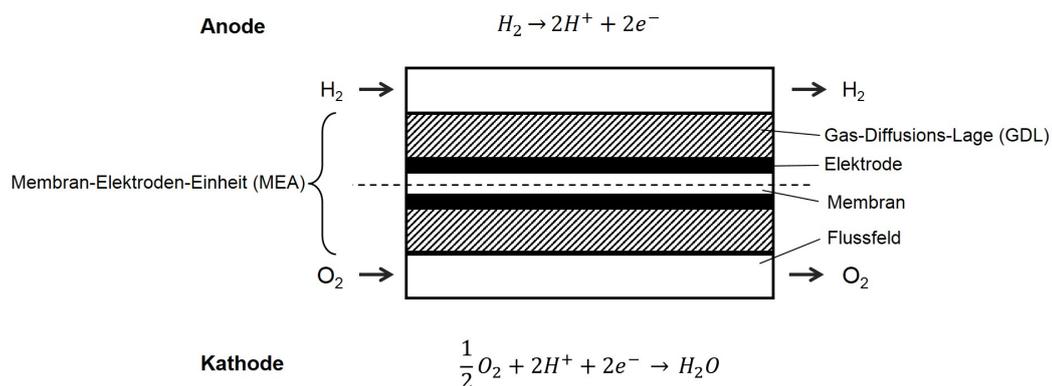


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Proton Exchange Membrane Brennstoffzelle (PEMFC) bestehend aus Membran, Elektroden, Gasdiffusionslagen und Gaskanälen. Die elektrochemischen Reaktionen an der Anoden- und Kathodenelektrode sind oben und unten dargestellt.

Abbildung 2.1 zeigt die zwei Halbzellen einer PEM-Brennstoffzelle. Jede Halbzelle wird von einem Flussfeld mit Gaskanälen begrenzt, durch welches die Reaktionsgase in der Zelle verteilt werden. Dieses Flussfeld ist über eine Gasdiffusionslage (GDL) aus Kohlenstoff mit der Elektrode verbunden. Die Elektrode ist auf eine protonenleitende Membran aufgebracht und besteht aus einem Katalysator auf einem Trägermaterial sowie einem Ionomer. Die Membran mit den beiden Elektroden wird als Catalyst Coated Membrane (CCM) bezeichnet, mit den GDLs auf beiden Seiten spricht man von einem Membrane-Electrode-Assembly (MEA) [47].

Die Anodenseite der Brennstoffzelle wird mit Wasserstoff beaufschlagt. An ihr findet die Hydrogen Oxidation Reaction (HOR) statt, d.h. Wasserstoff wird in zwei Protonen und zwei Elektronen gespalten. Die Protonen werden durch die Membran zur Kathodenseite der Brennstoffzelle geleitet, die Elektronen über die GDL und das Flussfeld. Auf der mit Luft oder Sauerstoff beaufschlagten Kathodenseite reagiert der Luftsauerstoff mit den Protonen und den Elektronen zu Wasser, die sogenannte Oxygen Reduction Reaction (ORR). Die Gesamtreaktion ergibt sich zu [36]:



Da die Reaktion exotherm ist, muss die Brennstoffzelle gekühlt werden. Im Vergleich zu einem konventionellen Verbrennungsmotor wird lastabhängig ein höherer Wirkungsgrad erreicht [24].

Eine einzelne Brennstoffzelle erreicht eine Spannung von ca. 1 V¹ ohne Stromfluss² und ca. 0,6 V unter Vollast. Um die erzeugte elektrische Leistung technisch besser nutzen zu können, werden mehrere Zellen zu einem Brennstoffzellenstapel in Reihe geschaltet. Dadurch addiert sich die Spannung der Einzelzellen. Üblich sind bei automobilen Anwendungen Stapelgrößen von 250 bis 350 Zellen [24, 49]. Dementsprechend große aktive Flächen der MEA im Bereich von 400 cm² ermöglichen elektrische Leistungen der Brennstoffzellenstapel von über 100 kW mit ca. 250 Zellen. In der Abbildung 2.2 ist der Aufbau eines Brennstoffzellenstapel dargestellt.

1 Berechnung in Kapitel 2.2.2

2 Open Circuit Voltage (OCV) (Deutsch: offene Klemmen Spannung)

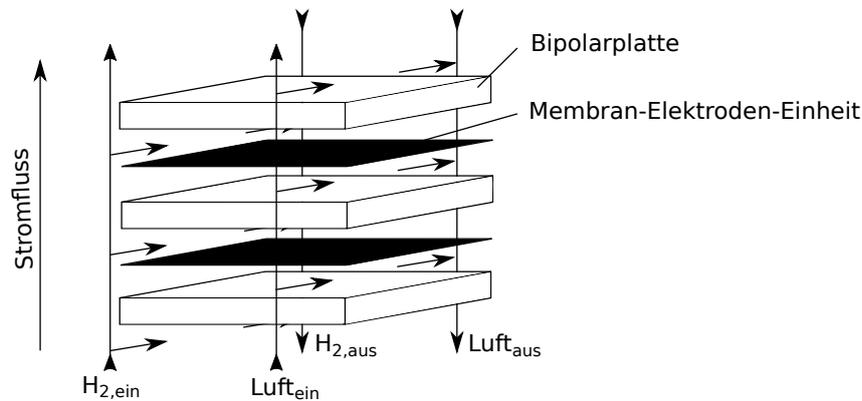


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstapels mit den Gasflüssen der Anode (H_2) und der Kathode (*Luft*) im Gleichstrom. Nicht dargestellt ist der Kühlmittelfluss durch die Bipolarplatten.

In einem Brennstoffzellenstapel sind die einzelnen Zellen elektrisch in Reihe geschaltet. Die Flussfelder haben in einem Stapel im Gegensatz zu einer einzelnen Zelle die Funktion einer Bipolarplatte, d.h. sie verbinden die Anodenseite einer MEA elektrisch mit der Kathodenseite der benachbarten MEA¹. Die Protonen werden analog zu der Einzelzelle durch die Membran der MEA geleitet. Es ergibt sich ein elektrischer Strom durch den Stapel, die Spannungen der einzelnen Zellen addieren sich. Die Zellen werden durch einen gemeinsamen Gashauptkanal mit Wasserstoff und Luft versorgt [77]. Die einzelnen Komponenten eines Brennstoffzellenstapel werden im Folgenden dargestellt.

2.1.1 Bipolarplatte

Die Bipolarplatte (BPP) stellt Gasversorgung, Wassertransport und die Kühlung der MEA sicher. Die BPP kann aus Metall oder Graphit gefertigt werden. Beide Materialien haben Vor- und Nachteile bezüglich elektrischen Widerständen, Kosten, Geometrien und chemischer Beständigkeit [63].

Der grundlegende Aufbau einer BPP ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die BPP verfügt auf beiden Seiten über Flussfelder, durch die die MEAs mit den Reaktionsgasen versorgt

¹ Die Verschaltung ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Elektronen fließen von der Wasserstoffseite (Anode) der unteren dargestellten MEA durch die Bipolarplatte zu der Luftseite (Kathode) der oberen dargestellten MEA.

werden. Gleichzeitig stellen die Stege der Kanäle den elektrischen Kontakt zur GDL her. Um den elektrischen Kontaktwiderstand zwischen GDL und BPP zu verringern und die Dichtigkeit der Zelle sicherzustellen, wird ein Brennstoffzellenstapel mechanisch verpresst. Die Verpressung sorgt für eine gleichmäßige, optimale Kontaktierung der Funktionsschichten der Brennstoffzelle, insbesondere zwischen BPP und GDL sowie GDL und CCM. In der BPP laufen bei flüssig gekühlten Brennstoffzellenstapeln Kanäle für das Kühlmedium. Es ist jedoch auch möglich, Brennstoffzellenstapel mit der zugeführten Luft durch zusätzliche Kühlkanäle zu kühlen [12]. Solche Stapelkonzepte sind im Aufbau einfacher und werden zum Beispiel als Backup Power Systeme für Telekommunikationsstationen eingesetzt.

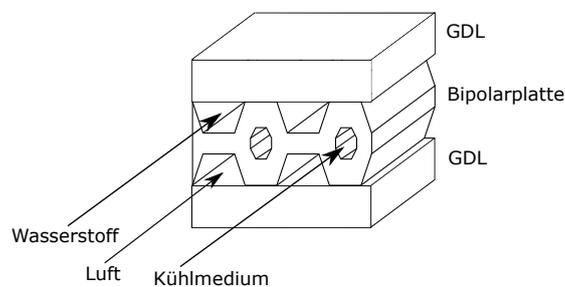


Abbildung 2.3: Schematischer Schnitt durch eine Bipolarplatte mit den Kanälen für Wasserstoff, Luft und Kühlmittel. Dargestellt ist eine einfache Geometrie; reale Flussfelder können deutlich von den gezeigten Verhältnissen abweichen.

Die Auslegung der Kanal- und Steg-Geometrien ist ein Schlüsselfaktor für die elektrische Performance und das Alterungsverhalten eines Brennstoffzellenstapels [67]. Die Kanäle müssen den gleichmäßigen Gastransport zur MEA, bei gleichzeitiger Minimierung des elektrischen Widerstands zwischen GDL und BPP sicherstellen. Das entstehende Produktwasser wird von der GDL in die Gaskanäle transportiert und darf dabei die Kanäle nicht verstopfen, da hierdurch die Gasversorgung lokal unterbrochen werden würde. Zudem ist es für einen Start der Brennstoffzelle bei Minusgraden erforderlich, dass sich kein Wasser im Flussfeld sammelt, welches durch die Ausdehnung beim Gefrieren den Stapel beschädigen kann. Um diese Anforderungen sicherzustellen, werden hauptsächlich serpentinartige oder parallele Kanalgeometrien verwendet [54].

Es sind jedoch auch andere Geometrien möglich, welche je nach Anwendungsfall Vorteile bieten. So verwendet Toyota eine neuartige Flussfeldgeometrie auf der Kathode, die den Wasser- und Gastransport für einen Betrieb ohne externe Befeuchtung der Luftseite optimieren soll [49].

Zukünftige Entwicklungsfelder der BPP sind die Verbesserung von Gas- sowie Wasser-

transport bei gleichzeitiger Verringerung der elektrischen Kontaktwiderstände und der Materialkosten [67].

2.1.2 Gasdiffusionslage

Die Gasdiffusionslage (GDL) verbindet das Flussfeld mit der Elektrode. Durch sie werden die Edukte und Produkte der Reaktionen transportiert sowie die Kühlung der CCM und die elektrische Leitung zum Flussfeld sichergestellt. Im Zusammenspiel mit dem Flussfeld verteilt die GDL die Reaktionsgase gleichmäßig über die CCM, insbesondere in die Bereiche unter den Stegen der BPP, die keinen direkten Kontakt zum Gaskanal haben. Durch ihre Kompressibilität gleicht die GDL beim Verpressen des Stapels Toleranzen in der BPP aus und sorgt für eine gleichmäßige Anpressung. Die thermische Leitfähigkeit der GDL ist zudem ein wichtiger Faktor beim Transport der an der CCM entstehenden Wärme zum Kühlmedium in der BPP. Eine GDL ist üblicherweise aus zwei Schichten aufgebaut, der mesoporösen Schicht (MPL) und der Substratschicht (Substrat) [62]. Der Aufbau einer GDL ist in der Abbildung 2.4 dargestellt. Die Substratschicht besteht aus Kohlenstofffasern, die entweder verwoben sind (Vlies) oder durch einen Binder als Struktur zusammengehalten werden (Papier). Die Fasern ergeben ein poröses Papier oder Vlies, welches den Kontakt zum Flussfeld

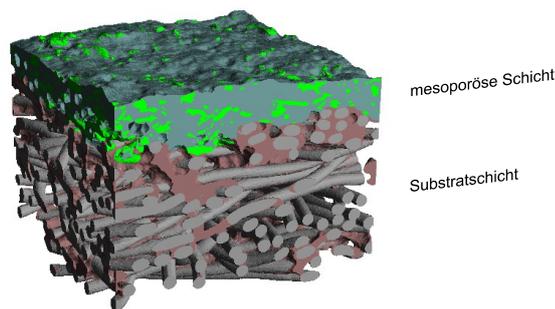


Abbildung 2.4: Aufbau einer Gasdiffusionslage bestehend aus einem Vlies-Substrat und einer mesoporösen Schicht (MPL) [30]. Das Gas diffundiert von Kanal des Flussfelds durch das Substrat zur MPL und von dort zur Elektrode. Die dichte MPL verbessert zum einen den Kontakt zwischen GDL und Elektrode sowie das Wassermanagement der MEA.

herstellt und für die elastischen Eigenschaften der GDL verantwortlich ist. Um den Kontakt zur Katalysatorschicht zu verbessern, sowie den Wassertransport zu optimieren, ist das Substrat auf der der CCM zugewandten Seite mit einer MPL beschichtet. Diese Schicht besteht aus einem Kohlenstoffgemisch und wird mit einem Binder, z.B. Teflon stabilisiert und funktionalisiert [62].

Zukünftige Entwicklungen im Bereich der GDL zielen auf dünnere Schichten, eine gezielte Einstellung der Wassertransporteigenschaften sowie verbesserte elektrische Kontaktierung ab [49, 30].

2.1.3 Membran

Als Elektrolyt kommen in PEM-Brennstoffzellen Membranen aus Perfluorosulfonic Acid (PFSA) oder chemisch ähnlichem Material zum Einsatz [47]. Das Material besteht aus einem Teflon-artigen Rückgrat mit Seitenketten, an deren Ende sich Sulfonsäuregruppen (SO_3^-) befinden [23, 98]. An diesen Sulfonsäuregruppen kann sich Wasser anlagern. Durch diese Wasseranlagerung entsteht, abhängig vom Wassergehalt der Membran, eine Protonenleitfähigkeit. Gleichzeitig sorgt die Einlagerung von Wasser in der Membran zu einem Aufquellen [117]. Die Protonenleitfähigkeit ist stark vom Wassergehalt der Membran und der Temperatur abhängig [64].

Sehr verbreitet sind die Membranen Nafion^{®1} und Gore Select^{®2}, welche in vielen wissenschaftlichen Publikationen Verwendung finden. Moderne Membranen enthalten ein Verstärkungsnetz, durch das sie gegenüber mechanischen Beanspruchungen robuster werden und das Aufquellen der Membran bei zunehmender Feuchte verringert wird [69]. Somit erreichen heutige Membranen eine Dicke um 15 μm bei einer ausreichenden mechanischen Stabilität [47]. Die Entwicklungen im Bereich der Membranen geht für PFSA Materialien hauptsächlich in Richtung dünnerer Membranen und Verbesserungen der chemischen Stabilisierung des Ionomers. Ein weiterer Punkt ist die Reduzierung des Befeuchtungsbedarf der Membran, um auch bei trockenen Bedingungen eine hohe Protonenleitfähigkeit zu erreichen [98].

Als eine Alternative zu den etablierten PFSA Membranen wird an sogenannten Hydrocarbon Materialien geforscht, welche jedoch für den Einsatz in automotive Stapeln noch nicht ausgereift genug sind [53].

1 E. I. du Pont de Nemours and Company (DuPont)

2 W. L. Gore & Associates

2.1.4 Elektrode

In den Elektroden finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Sie bestehen aus einem auf Kohlenstoffträger abgeschiedenen Edelmetallkatalysator¹, der mit einem protonenleitfähigem Polymer (Ionomer), ähnlich dem der Membran, vermischt auf die Membran aufgebracht ist [20]. Durch den Kohlenstoff entsteht eine poröse Struktur aus einer elektronenleitenden Phase (Kohlenstoff), einer protonenleitenden Phase (Ionomer) und einer Gasphase. Die entstehende Struktur ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

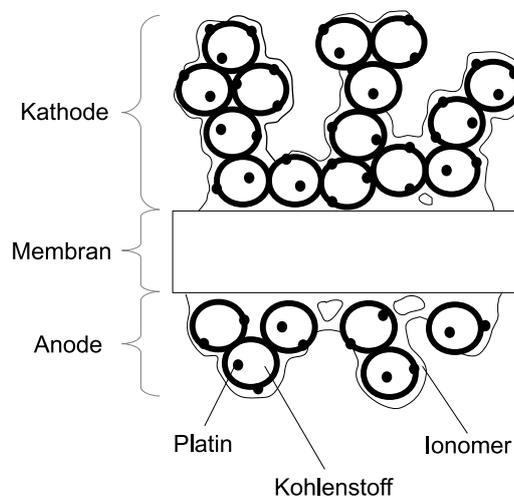


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau der Catalyst Coated Membrane (CCM) einer PEM-Brennstoffzellen MEA. Dargestellt sind Anode und Kathode. Die Elektroden sind aus auf Kohlenstoff geträgertem Katalysator aufgebaut und werden durch die Membran protonisch angebunden.

In Abbildung 2.5 ist der Aufbau der beiden Elektroden, Kathode oben und Anode unten, mit der Membran dargestellt. Die sich ergebenden porösen Strukturen der Elektroden auf beiden Seiten der Membran werden durch die Ionomerphase protonenleitend verbunden. In der Elektrode kann nur an den Bereichen eine Reaktion stattfinden, an denen die drei Phasen zusammenkommen. Das auf dem Kohlenstoff geträgerte Platin ist von einer Ionomerschicht bedeckt. Dadurch diffundiert das Gas, auf der Anode Wasserstoff und auf der Kathode Sauerstoff, zuerst durch das Ionomer und danach zum Katalysator, was zu weiteren Transportwiderständen führen kann. Es wird darum auch von einer Zwei-Phasen Grenze gesprochen, da Gas und Protonen aus einer Phase, dem Ionomer, zum Katalysator transportiert werden [47, 45].

¹ Meist Partikel aus Platin oder Platinlegierungen im Größenbereich 5 nm-15 nm

Die wichtigsten Faktoren für die Performance einer Elektrode sind die Electrochemically Active Surface Area (ECSA) und die Aktivität des Katalysators. Die Aktivität kann bei einer festgelegten Überspannung, üblicherweise bei 0,9 V Zellspannung, gemessen werden. Für die Verwendung der Aktivität in der Tafel- oder Butler-Volmer-Kinetik wird die Aktivität des Katalysators auf 0 V Überspannung extrapoliert und als i_0 angegeben. Die aktive Oberfläche ECSA beschreibt die Oberfläche des Katalysators, die an die protonen- und elektronenleitende Phase angeschlossen ist. Die ECSA wird sowohl durch den Katalysator und den Träger, als auch durch die Herstellung der Elektrode bestimmt [93].

Für die Katalyse der Reaktionen auf der Anoden- sowie der Kathodenseite kann Platin verwendet werden. Im Zusammenspiel mit einem sauren Elektrolyten ist die Reaktion auf der Kathodenseite, die Oxygen Reduction Reaction kinetisch deutlich langsamer als die Reaktion auf der Anodenseite, die Hydrogen Oxidation Reaction¹. Dies ist ein Grund dafür, dass sich die Kathoden und die Anoden in ihrem Aufbau, dem verwendeten Katalysator und der Katalysatorbeladung unterscheiden.

Kathode

Die Reaktion von Protonen mit dem Sauerstoff aus der Luft zu Wasser auf der Kathode der PEM Brennstoffzelle, die ORR, ist durch ihre im Vergleich zur Anodenreaktion langsamere Kinetik und dem in Luft verdünnt vorliegenden Sauerstoff die Elektrode mit dem größten Einfluss auf die Leistung. Aus diesem Grunde ist die Kathodenelektrode der Hauptfaktor bei der Optimierung der Performance und der Verringerung der Edelmetallbeladung.

Die Aktivität für die ORR auf der Kathode kann gegenüber reinem Platin auf Kohlenstoff (Pt/C) durch die Verwendung von Legierungskatalysatoren weiter gesteigert werden. So ergibt sich für Platin/Cobalt-Legierungen (Pt_3Co) eine Aktivitätssteigerung um den Faktor 1,8. Durch Platin/Nickel-Legierungen kann die Aktivität noch weiter gesteigert werden [109, 37, 49]. Durch die Kontrolle der Kristallform während der Katalysatorherstellung erzeugte shape controlled Platinpartikel mit hochaktiven Platin/Nickel-Kristallflächen zeigen eine weiter erhöhte Aktivität [17]. Diese Ansätze befinden sich derzeit im Forschungsstadium und sind in Bezug auf Haltbarkeit und großtechnischer Herstellbarkeit noch nicht für automobiler Stapel verfügbar. Sie zeigen jedoch heute schon ein signifikantes Optimierungspotential, um für zukünftige MEA Generationen die Katalysatorbeladung weiter zu senken. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht

¹ Berechnung der Kinetik für Oxygen Reduction Reaction und Hydrogen Oxidation Reaction in Kapitel 2.2.2

über die Kennwerte verschiedener Katalysatorarten für die ORR.

Tabelle 2.1: Kennwerte für die Aktivität i_{akt} und aktiver Oberfläche ECSA verschiedener Kathoden-Katalysatoren für die Oxygen Reduction Reaction

Typ [-]	i_{akt} [mA cm ⁻²]	ECSA [m ² g ⁻¹]	Quelle [-]
<i>Pt/C(47%)HSAC</i>	0,25 (0,9V)	53	[75][29]
<i>Pt₃Co</i>	0,48 (0,9V)	40	[109]
<i>Pt/Pd(40%)</i>	0,5 (0,85V)	48	[66]
<i>PtNi</i>	1,4 (0,9V)	35	[37]
<i>PtNiNanoframes</i>	2,60 (0,9V)	–	[17][96]

Neben der Art und Zusammensetzung der Katalysatorpartikel hat die Aufbringung der Partikel auf den Kohlenstoffträger einen starken Einfluss auf Leistung und Stabilität. So ergibt sich auf Hochoberflächenkohlenstoffen eine bessere Dispersion der Katalysatorpartikel als auf Kohlenstoffen mit einem größeren graphitischen Kohlenstoffanteil, weil sich an den Defekten im Kohlenstoffgitter, die bei amorphen Hochoberflächenkohlenstoffen deutlich häufiger sind, die Katalysatorpartikel bevorzugt abscheiden [93]. Ein Nachteil der Hochoberflächenkohlenstoffträger ist jedoch deren Instabilität gegenüber Kohlenstoffkorrosion [93, 114, 11]. Eine Verbesserung der Platinausnutzung kann erreicht werden, wenn verhindert wird, dass sich bei der Beladung des Kohlenstoffträgers Katalysatorpartikel in nicht protonisch angeschlossenen Poren absetzen [49]. So ergibt sich ein großes Variationsfenster an Optimierungsmöglichkeiten durch die Auswahl des Trägers.

Auf Kohlenstoff getragene Platinpartikel sind in erster Näherung kugelförmig [92]. Daraus folgt, dass eine Verringerung der Partikelgröße, bei konstanter Katalysatormasse und Dichte, zu einer größeren aktiven Oberfläche führt. Es ist zu beachten, dass die Aktivität der Katalysatorpartikel zusätzlich mit sinkender Partikelgröße fällt [101, 80]. Es ist deshalb wichtig, die Partikelgröße zu optimieren, um das Produkt aus Aktivität i_0 und Oberfläche, die ECSA, zu maximieren. Diesen Effekten wirkt die Stabilität der Katalysatorpartikel entgegen. So lösen sich aufgrund der größeren Oberflächenspannung kleinere Partikel leichter auf und formen größere, stabilere Partikel unter Verlust elektrochemisch aktiver Oberfläche [3, 83]. Dieser Effekt ist Teil der Platindegradation und wird in der Veröffentlichung in Kapitel 7.1 ausführlich diskutiert.

Das Ionomer durchsetzt die Elektrode und stellt die Protonenleitung in der Elektrode

sicher. Der Sauerstoff diffundiert durch das Ionomer zum Katalysator. Für sehr kleine aktive Oberflächen wird vermutet, dass sich hier ein weiterer Transportverlust einstellt [45, 112]. Zudem entsteht lastpunktabhängig ein großer Anteil des Protonentransportwiderstands der MEA im Ionomer der Elektrode [74]. Somit ergeben sich für das Ionomer der Elektroden Entwicklungspotenziale in Bezug auf Ionenleitung und Sauerstoffdiffusion sowie dem Wassermanagement.

Anode

Aufgrund der sehr hohen Aktivität von Platin für die Hydrogen Oxidation Reaction (siehe Kapitel 2.2.2), wird in heutigen MEAs für automobiler Anwendungen Platin als Katalysator verwendet [76]. Im Gegensatz zu der Kathode ergeben sich auf der Anode aufgrund anderer Alterungsmechanismen abweichende Anforderungen.

Kohlenmonoxid vergiftet im Halbzellpotentialbereich der Anode, $< 0,4\text{ V}$, den Platin-katalysator. Dieser Effekt wird beim CO-Stripping zur Analyse der zur Verfügung stehenden Oberfläche verwendet, siehe Kapitel 4.1. Um zu verhindern, dass die Anode durch CO-Verunreinigungen im Wasserstoff vergiftet wird, kann der Anodenelektrode ein weiterer Katalysator, z.B. Ruthenium, zugegeben werden [41].

Bei einer Wasserstoffunterversorgung der Anode kommt es zu einem sogenannten Cell Reversal Event (siehe Kapitel 3.2 und 3.4.2). Bei dem das Halbzellpotential der Anode stark ansteigt. Durch ein hohes Halbzellpotential kann der Kohlenstoffträger korrodieren [116]. Um den Träger zu schützen und damit die Robustheit der MEA zu erhöhen, kann der Anode ein Katalysator für die Oxygen Evolution Reaction (OER) beigefügt werden. Hierzu wird z.B. Iridiumoxid verwendet (siehe Kapitel 3.2). Die OER stellt in einem gewissen Rahmen den benötigten Strom¹ aus der Wasserspaltung bereit, um das Halbzellpotential nicht in kritische Bereiche steigen zu lassen [81].

Unabhängig vom Katalysator und Träger hat auch die Rezeptur und Herstellung der Elektrodensuspension und das Beschichtungsverfahren einen signifikanten Einfluss auf die spätere Elektrode, sowohl für Anode als auch für die Kathode. So sind Ionomer zu Kohlenstoffverhältnis, die Katalysatorbeladung des Trägers und die Dicke der Elektrode drei wichtige Einflussgrößen [47].

¹ Der Strom kann durch die Unterversorgung nicht aus der HOR bereit werden. Als Alternativreaktionen stehen bei einem Korrosionsevent die Carbon Corrosion Reaction (COR) oder die unschädliche Oxygen Evolution Reaction zur Verfügung.

2.2 Zusammensetzung der Zellspannung

Die sich in einer PEM-Brennstoffzelle abhängig von der Stromdichte einstellende Zellspannung lässt sich theoretisch berechnen. Sie ergibt sich aus der reversiblen Zellspannung (U_{rev}), der Zellspannung ohne Stromfluss, und den sich einstellenden Spannungsverlusten η in der Zelle.

2.2.1 Reversible Zellspannung

Die bei der Reaktion freiwerdende Reaktionsenthalpie $\Delta H_{Reaktion}$ ergibt sich aus der Differenz der Enthalpien der Produkte und Edukte,

$$\Delta H_{Reaktion} = \Delta H_{Produkt} - \Delta H_{Edukt} \quad (2.2)$$

Aus dem nutzbaren Anteil dieser Energie, der Gibbs-Energie ΔG , kann die reversible Zellspannung U_{rev} mit der Anzahl der übertragenen Elektronen n und der Entropie ΔS

$$U_{rev} = \frac{-\Delta G}{n * F} \quad \text{mit} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.3)$$

berechnet werden [121].

Diese reversible Zellspannung ist nach Nernst von der Konzentration der Edukte und Produkte abhängig [72]. Üblicherweise wird diese Abhängigkeit mit dem Verhältnis des Partialdrucks zu einem Referenzdruck dargestellt. Dies ist zusammen mit der Temperaturabhängigkeit in Gleichung 2.4 gezeigt. Mit den Einflüssen der Konzentration, als Verhältnis des Partialdrucks zu einem Referenzwert $\frac{p}{p_{ref}}$, und Temperatur T lässt sich die reversible Zellspannung durch die folgende Gleichung darstellen [34]:

$$U_{rev}(T,p) = U_{rev}^0 - 0,0008456(T - 298,15) + \frac{RT}{nF} * \ln \left[\frac{\left(\frac{p_{H2}}{p_{H2,ref}} \right) * \left(\frac{p_{O2}}{p_{O2,ref}} \right)^{0,5}}{\left(\frac{p_{H2O}}{p_{H2O,sat}(T)} \right)} \right] \quad (2.4)$$

Mit den in der Tabelle 2.2 dargestellten Parametern ergibt sich eine reversible Zellspannung U_{rev} von 1,23 V. Diese reversible Zellspannung U_{rev} wird in der Realität nicht erreicht, da sich durch das Übertreten von Wasserstoff durch die Membran, dem Wasserstoff-Crossoverstrom, die Zellspannung reduziert. In der Anwendung liegt die dann real anliegende Zellspannung ohne Stromfluss, die Open Circuit Voltage, im

Tabelle 2.2: Parameter zur Berechnung der reversiblen Zellspannung aus [75]

Parameter	Wert	Einheit
ΔH_u	-287,73	kJ mol^{-1}
p	1,013	bara
T	298,15	K
n	2	-
U_{rev}^0	1,229	V

Bereich von 0,96 V bis 1,1 V.

2.2.2 Kinetik

Bei einer elektrochemischen Reaktion an einer Elektrode bzw. zwischen zwei Elektroden ergibt sich in Abhängigkeit vom Stromfluss ein Spannungsverlust, der die Spannung zwischen den Elektroden herabsetzt. Diese Überspannung η steigt mit steigender Stromdichte und ist für elektrochemische Reaktionen charakteristisch. Sie wird mit der Reaktionskinetik beschrieben. In der PEM-Brennstoffzelle ist hauptsächlich die Kinetik der Kathode relevant, da die Reaktion an der Anode signifikant schneller ist und nur zu sehr geringen Überspannungen führt, die bei hinreichend hohen Anodenbeladungen und hohen Wasserstoffkonzentrationen vernachlässigt werden können [34].

Butler-Volmer- und Tafel-Kinetik

Der Zusammenhang zwischen der Überspannung η , der Abweichung vom Halbzellenpotential im thermodynamischen Gleichgewicht und dem Stromfluss an der Elektrode kann über die Butler-Volmer-Gleichung dargestellt werden [121]. Sie beschreibt die Verluste beim Übergang der Elektronen aus der Elektrode in den Elektrolyten oder umgekehrt. Da an den beiden Elektroden einer elektrochemischen Zelle verschiedene Reaktionen stattfinden, muss die Kinetik für beide Elektroden einzeln betrachtet werden.

Die Butler-Volmer-Gleichung bilanziert die Reaktionsrate von Hin- und Rückreaktion an einer Elektrode in Abhängigkeit der Stromdichte i . Befindet sich eine Elektrode im Gleichgewicht mit dem Elektrolyten, d.h. es gibt keinen netto Stromfluss aus oder zu der Elektrode, finden trotzdem die Hin- und Rückreaktion an der Elektrode gleich

schnell statt. Der bei diesem Zustand theoretisch fließende Strom wird als Austauschstromdichte i_0 bezeichnet. Sie ist eine Katalysatoreigenschaft und ergibt zusammen mit der elektrochemisch aktiven Oberfläche, bzw. dem Rauigkeitsfaktor, zwei wichtige Eigenschaften eines Katalysatorsystems. Der Rauigkeitsfaktor gibt die aktive Platinoberfläche im Verhältnis zur geometrischen Oberfläche der Elektrode an. Er lässt sich aus der Katalysatorbeladung L_{Pt} und der elektrochemisch aktiven Oberfläche des Katalysators ECSA

$$rf = L_{Pt} * ECSA \quad (2.5)$$

berechnen. Die Überspannung η kann in Abhängigkeit von der Stromdichte i mit dem Rauigkeitsfaktor rf , der Austauschstromdichte i_0 und dem Symmetriefaktor α berechnet werden.

$$i + i_{H2} = i_0 * rf \left(\exp \left\{ \frac{\alpha_x n F}{RT} \eta \right\} - \exp \left\{ \frac{(1 - \alpha_x) n F}{RT} \eta \right\} \right) \quad (2.6)$$

Es ist zu beachten, dass Wasserstoff von der Anode durch die Membran zur Kathode diffundiert und dort abreagiert. Dieser Wasserstoff-Crossoverstrom i_{H2} muss zu dem Strom, der von der Brennstoffzelle produziert wird, addiert werden, da er kinetisch wirksam an der Kathode abreagiert.

Die Austauschstromdichte i_0 ist von Temperatur und Partialdruck bzw. Konzentration der Edukte abhängig. Diese Abhängigkeit kann über den folgenden Zusammenhang mit der Konzentrationsabhängigkeit $\frac{c}{c^{ref}}$, der Reaktionsordnung γ und der Aktivierungsenergie E_A dargestellt werden [121]:

$$i_0 = i_0^{ref} * \left(\frac{c_x}{c_x^{ref}} \right)^{\gamma_x} * \exp \left\{ \frac{-E_A}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right\} \quad (2.7)$$

Für große Überspannungen η wird der Beitrag der Rückreaktion sehr klein, sodass die Butler-Volmer-Gleichung bei Vernachlässigung der Rückreaktion linearisiert werden kann. Die linearisierte Form ist als Tafel-Kinetik bekannt. Mit ihr kann die Kinetik der Brennstoffzellenkathoden bei ausreichend hohen Katalysatorbeladungen gut beschrieben werden [75].

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} * \ln \left[\frac{i + i_{H2}}{i_0 * rf} \right] \quad (2.8)$$

Die Konstanten der Tafel-Gleichung können zusammengefasst werden. Sie ergeben die Tafel-Steigung, den Spannungsabfall bei einer Erhöhung der Stromdichte um eine Dekade.

$$b = \left(\frac{RT}{\alpha F} \right) * 2,303 \quad (2.9)$$

Die Kinetikparameter zur Berechnung der Überspannung für einen typischen Pt/C Katalysator bei Anoden/Kathoden Beladungen von 0,1/0,4 g_{Pt} cm_{MEA}⁻² und einer Platindispersion von 60 m² g⁻¹ sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Parameter zur Berechnung der Überspannung η durch die Elektrodenkinetik an Anode, (HOR) und Kathode, (ORR) aus [34]

Parameter	Anode	Kathode	Einheit
i_{0ref}	0,3	$2,43 * 10^{-6}$	A cm ⁻²
rf	60	240	cm _{Pt} ² cm _{MEA} ⁻²
α	1	2	-

Die Abbildung zeigt die Halbzellpotentiale in einer PEM-Brennstoffzelle berechnet mit Gleichung 2.6 und den Parametern aus Tabelle 2.3.

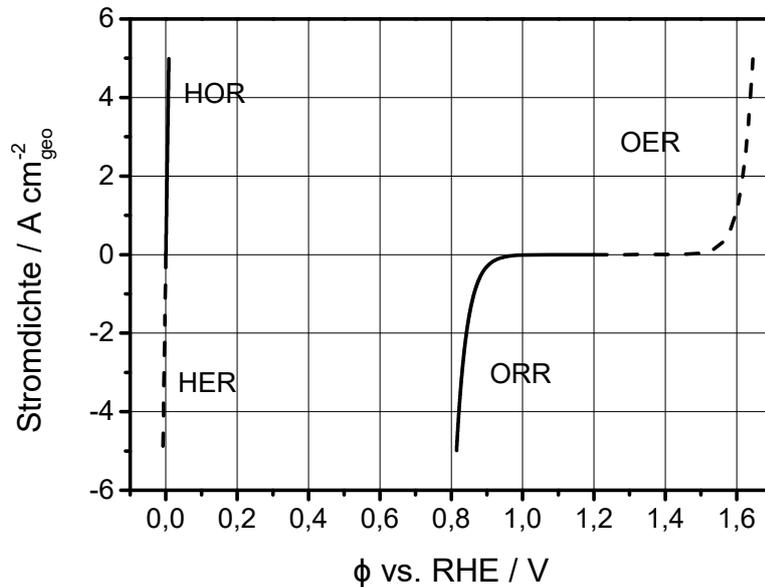


Abbildung 2.6: Butler-Volmer-Kinetik nach Gl. 2.6 von HOR/ HER und ORR/ OER. (MEA: Pt/C, ECSA = $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4\text{mgPt cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1\text{mgPt cm}^{-2}$), $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{rh} = 100\%$, $p = 1,013\text{bar}$.

Dargestellt ist das Halbzellpotential φ bezogen auf die Reversible Hydrogen Electrode (RHE), gegen die geometrische Stromdichte i für die HOR und HER sowie die ORR und OER. Die im Brennstoffzellenbetrieb ablaufenden Reaktionen HOR und ORR sind als durchgezogene Linie dargestellt, ihre Rückreaktionen gestrichelt. Die Zellspannung im Betrieb ergibt sich als die Differenz zwischen den beiden Halbzellpotentialen bei dem jeweiligen Stromfluss (Hydrogen Oxidation Reaction positiver Stromfluss, Oxygen Reduction Reaction negativer Stromfluss mit jeweils gleichem Betrag)

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{Kathode}} - U_{\text{Anode}} \quad (2.10)$$

Die deutlich schnellere Kinetik der Wasserstoffreaktion an der Anode ist an den steilen Verläufen der Überspannung zu erkennen. Hier stellt sich auch bei hohen Stromflüssen nur eine kleine Überspannung η durch die Kinetik ein. Die reversible Gleichgewichtsspannung von Wasserstoff an Platin ist als 0 V definiert. Diese Elektrode wird oft als Referenzelektrode verwendet, da sie ihr Potential durch Stromfluss nur wenig ändert. Das Halbzellpotential von Sauerstoff an Platin liegt abhängig von Konzentration und Temperatur bei ca. 1,2 V vs. RHE. Die Kinetik der Kathodenreaktion ist deutlich langsamer, was zu einer hohen Überspannung η mit steigender Stromdichte führt. Damit ergibt sich die ORR als die bestimmende kinetische Überspannung in der PEM-Brennstoffzelle. Hieraus bedingt sich die meist hohe Platinbeladung der Kathodenelektrode im Vergleich

zur Anodenelektrode.

Erweiterung der Kinetik

Die Elektrodenkinetik mit Butler-Volmer- bzw. Tafel-Ansatz beschreibt die auftretenden Überspannungen für hoch beladene Elektroden ausreichend gut. Wird die Beladung der Elektrode stark verringert, ändert sich das Elektrodenverhalten und lässt sich mit diesen einfachen Modellen nicht mehr abbilden.

So ergibt sich bei hohen spezifischen Stromdichten an der Katalysatoroberfläche eine Erhöhung der Überspannung, die sich mit Tafel- und Butler-Volmer-Ansatz nicht erklären lässt [32, 78]. Ein ähnlicher Effekt wird bei den in Kapitel 7.1 durch Spannungszyklen gealterten MEAs beobachtet [122]. Es ist jedoch nicht abschließend geklärt, ob diese Effekte auf die Kinetik oder Transportprozesse innerhalb der MEA zurückzuführen sind. Ein weiterer Punkt ist die Platinoxidbildung auf der Katalysatoroberfläche bei hohen Spannungen $> 0,65$ V. Durch diesen Prozess verringert sich die Zellspannung, da die Oberfläche zeit- und potentialabhängig immer weiter bedeckt wird [57]. Hierbei muss beachtet werden, dass nicht geklärt ist, ob die mit Oxid bedeckte Oberfläche gänzlich inaktiv ist oder eine verringerte Aktivität aufweist. Der erste Fall lässt sich mit einer Korrektur der aktiven Oberfläche modellieren [99]. Die veränderte Aktivität der Oberfläche wird unter anderem von Double-Trap Modell beschrieben, in dem verschiedene Reaktionspfade abhängig von Potenzial und Bedeckung betrachtet werden [111].

2.2.3 Transportverluste

In der Elektrode finden die Reaktionen der Brennstoffzelle statt. Zu den Reaktionszentren in den Elektroden müssen Protonen und Elektronen geleitet, die Reaktionsgase diffundieren und auf der Kathode das entstandene Produktwasser abtransportiert werden. Durch diese Prozesse ergeben sich Spannungsverluste im Betrieb der Brennstoffzelle.

Elektronen werden von der Flussfeldplatte durch die GDL zur Katalysatorschicht geleitet. Bei dieser Leitung entstehen Spannungsverluste aufgrund der elektrischen Widerstände der Materialien und den Kontaktwiderständen zwischen den einzelnen Schichten. Diese Kontaktwiderstände machen einen großen Teil des Spannungsverlustes durch den Elektronentransport aus. Die Kontaktwiderstände können zum einen durch die Materialauswahl beeinflusst werden und zum anderen durch die Verpressung der Zelle.

Die Protonen werden zwischen den beiden Elektroden durch das Ionomer transportiert. Hier entsteht abhängig von der Stromdichte und der Leitfähigkeit ein Spannungsverlust mit ohmschem Charakter. Meist wird der ohmsche Widerstand durch die Membran über den Hochfrequenzwiderstand der Zelle bei einer Impedanzmessung bestimmt [110]. Da es sich bei den Elektroden um ein poröses Netzwerk handelt und nicht wie bei der Membran um Vollmaterial, können die Verluste, die in der Elektrode entstehen, einen Großteil der Gesamtverluste ausmachen¹. Die protonischen Verluste in der Elektrode resultieren in einer inhomogenen Verteilung der Reaktion in der Elektrode, abhängig vom Betriebspunkt, und lassen sich nur schwer erfassen [50]. Die Leitfähigkeit des Ionomers in der Elektrode lässt sich über eine Impedanzmessung abschätzen, wobei keine direkte Information über die Verteilung der Reaktion über die Elektrodendicke im Betrieb zugänglich ist [58].

Die ohmschen Verluste durch Protonentransport in der Elektrode lassen sich aus einer Impedanzmessung abschätzen. Hierzu wird bei der Aufnahme des Impedanzspektrums die Kathode mit Stickstoff gespült. Aus dem Spektrum lässt sich mit einem passenden Ersatzschaltbild für poröse Elektroden der protonische Schichtwiderstand der Kathodenelektrode abschätzen. Der Spannungsverlust ergibt sich aus dem gemessenen Schichtwiderstand der gesamten Elektrode R_{Sheet} und dem Korrekturfaktor ξ , der die Veränderung des protonischen Widerstandes aufgrund der inhomogenen Reaktionsverteilung abhängig von der Stromdichte und den Betriebsbedingungen beschreibt. [58, 73].

$$R_{H^+, Elektrode} = \left(\frac{R_{Sheet}}{3 + \xi} \right) \quad (2.11)$$

Die weiteren ohmschen Verluste durch Protonen- und Elektronentransport lassen sich aus protonischem Membranwiderstand $R_{H^+, Membran}$ und den elektrischen Kontaktwiderständen $R_{Kontakt}$ zusammenfassen.

$$\eta_{\Omega} = (R_{H^+, Membran} + R_{Kontakt}) * i \quad (2.12)$$

Der Gastransport vom Flussfeld durch die GDL und die Katalysatorschicht zum Reaktionsort kann durch einen Diffusionswiderstand beschrieben werden. Durch den Transport von Gas entsteht ein Konzentrationsabfall, der zu einer Verringerung der OCV und einer

¹ Die Protonen können durch die Membran den direkten Weg zwischen beiden Reaktionsorten nehmen (Luftlinie). In der Elektrode ergibt sich durch die poröse Struktur ein Umweg gegenüber dem direkten Weg, da nicht alle Bereiche der Elektrode protonisch leitend sind. Außerdem ist aufgrund des geringen Volumenanteils des Ionomers in der Elektrode die Leitfähigkeit gegenüber der Membran deutlich geringer.

höheren kinetischen Überspannung führt [122]. Da auf der Anodenseite hoch konzentrierter Wasserstoff verwendet wird und der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff groß ist, treten hier im störungsfreien Betrieb keine signifikanten Verluste auf. Die Verluste durch Sauerstofftransport durch die GDL und Elektrode zum Katalysator lassen sich durch die Messung der limitierenden Stromdichte ermitteln [6]. In weiteren Arbeiten konnten die gemessenen Transportwiderstände der GDL und der Elektrode zugeordnet werden [5]. In der Elektrode kann bei kleinen Beladungen und damit auch kleinen Katalysatoroberflächen ein zusätzlicher Widerstand aufgrund der Sauerstoffdiffusion durch das Ionomer zum Katalysator auftreten [45].

Die Spannungsverluste durch den Gastransportwiderstand in der GDL, $R_{O_2,GDL}$, und Elektrode lassen sich mit der Gleichung 2.13 zur Diffusionsüberspannung zusammenfassen. Hierbei wird der Transportwiderstand in der Elektrode $R_{O_2,Elektrode}$ als mit im limitierenden Strom integriert aufgefasst.

$$\eta_{Diff} = (R_{O_2,GDL} + R_{O_2,Elektrode}) \quad (2.13)$$

2.2.4 Zellspannung

Die Zellspannung im Betrieb der Brennstoffzelle ergibt sich aus der Open Circuit Voltage und den Spannungsverlusten durch Transportwiderstände:

$$U = U_{ref} - \eta_{ORR} - \eta_{HOR} - \eta_{\Omega} - \eta_{Diff} \quad (2.14)$$

Mit diesen Spannungsverlusten lässt sich abhängig von den Betriebsbedingungen und der Stromdichte die Zellspannung mit der Gleichung 2.14 berechnen.

Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel für die Aufteilung der einzelnen Verluste. Auffällig ist der große Anteil der Kathodenkinetik sowie die Diffusionsverluste bei hohen Stromdichten.

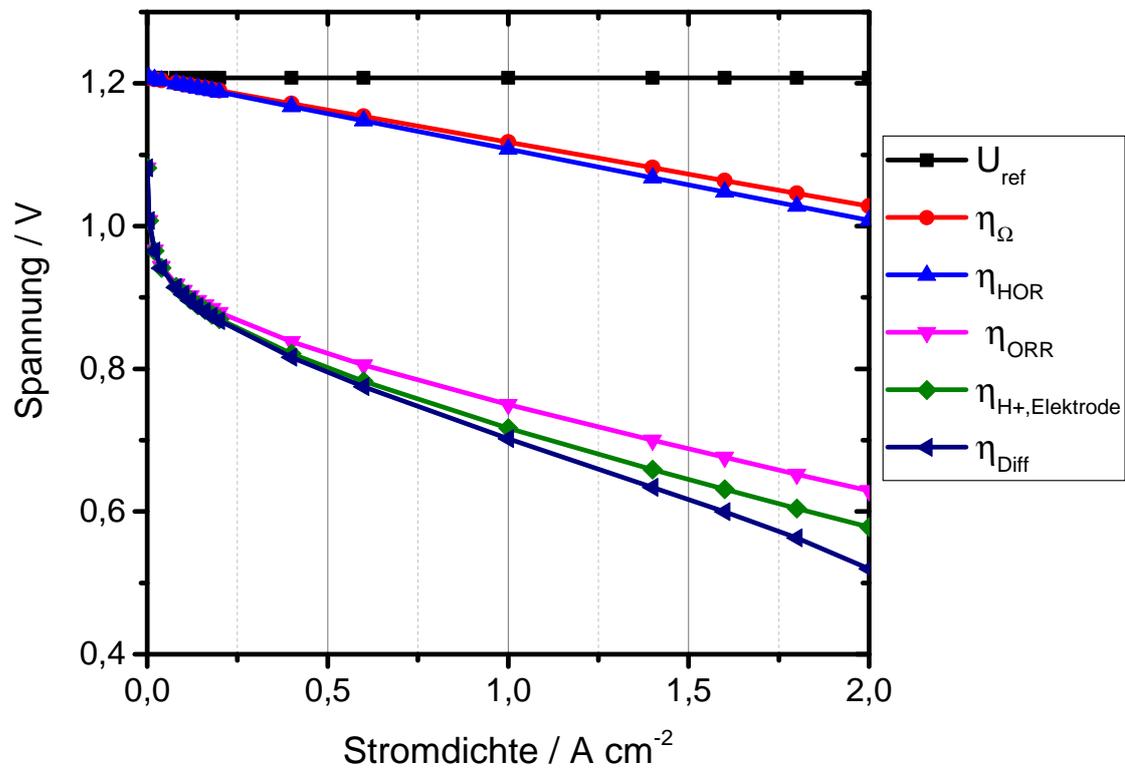


Abbildung 2.7: Zusammensetzung einer Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle aus der reversiblen Zellspannung U_{rev} und den sich ergebenden Spannungsverlusten η . (MEA: Pt/C, ECSA = $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $L_{Kathode} = 0,4\text{mgPt cm}^{-2}$, $L_{Anode} = 0,1\text{mgPt cm}^{-2}$), $T = 80^\circ\text{C}$, $rh = 100\%$, $p = 2\text{bar}$

3 Degradation

Im Betrieb einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) treten Veränderungen in der Struktur und Verteilung der einzelnen Komponenten in der Elektrode auf. Diese Veränderungen und der damit einhergehende Verlust an elektrischer Performance wird als Degradation bezeichnet. In der folgenden Abbildung 3.1 sind schematisch die Veränderungen in den Elektroden und der Membran dargestellt.

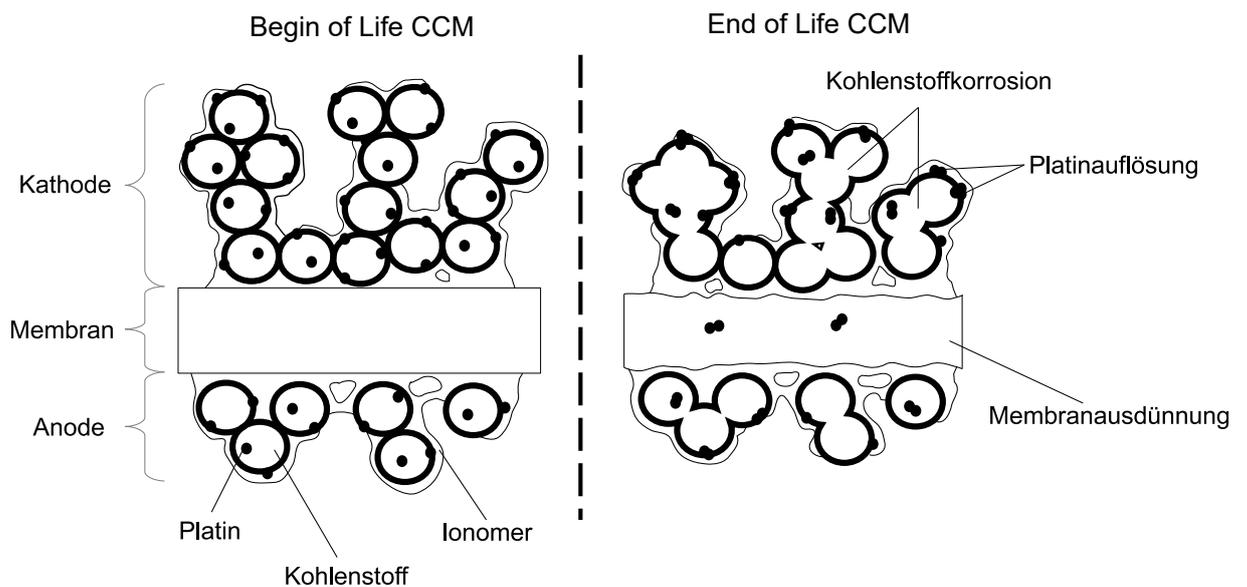


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Veränderungen in der Catalyst Coated Membrane (CCM) durch Platinauflösung, Kohlenstoffkorrosion und Membranausdünnung.

Wie im Kapitel 2.2 beschrieben, hat jede Komponente der MEA einen Einfluss auf die Performance und Eigenschaften der Brennstoffzelle. Durch die Degradation verändern sich die Komponenten, und es ergibt sich eine Verringerung der Zelleistung. Im Folgenden werden die Degradationsmechanismen des Katalysators, des Katalysatorträgers

und der Membran beschrieben.

3.1 Katalysatordegradation

Die Degradation des Katalysators ist ein wichtiger Faktor für die Auslegung einer PEM-Brennstoffzelle. Für moderne Katalysatoren kommen wertvolle Edelmetalle zum Einsatz. Um den Performanceverlust im Betrieb der Brennstoffzelle auszugleichen, muss ein Performance-Puffer bereits in der Auslegung einer MEA berücksichtigt werden. Dadurch erhöhen sich jedoch die benötigten Mengen an Edelmetall und auch die Kosten. Im Folgenden sind die Degradationsmechanismen der Katalysatormaterialien beschrieben.

- **Platinauflösung und Ostwald-Reifung:**

Platinpartikel < 10 nm sind unter den Bedingungen einer Brennstoffzellenelektrode nicht stabil [3, 92]. Sie lösen sich im Ionomer der Elektrode und lagern sich unter Abnahme der Oberfläche zu größeren Partikeln zusammen. Durch Spannungszyklen im Betrieb der Brennstoffzelle wird dieser Prozess weiter beschleunigt [102, 105]. Die Platinauflösung und Abscheidung zu größeren Partikeln ist in Kapitel 7.1 ausführlich beschrieben.

- **Verlust an katalytischer Aktivität:**

Werden Legierungskatalysatoren wie z.B. Pt_3Co eingesetzt, ergibt sich ein Aktivitätsverlust über die Zeit durch die Auswaschung des Übergangsmetalls im sauren Ionomer [18, 60]. Diese ausgewaschenen Übergangsmetalle können die protonische Leitfähigkeit des Ionoms verringern und so zusätzlich zum Aktivitätsverlust die Zellperformance herabsetzen [16, 31]. Ein ähnlicher Effekt kann entstehen, wenn die Zusätze zur Stabilisierung der Membran und der Anode ausgewaschen werden und das Ionomer in den Elektroden beeinflussen [19].

- **Verlust der Anbindung:**

Das Platin kann sich nach der Auflösung im Ionomer an Stellen abscheiden, die keine Anbindung an das elektrisch leitfähige Netzwerk bieten. So bildet sich z.B. in der Membran ein Platinband aus [119]. Dieses Platin steht für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung und ist zumindest für die ORR inaktiv. Tritt eine

Korrosion des Trägermaterials auf, kann der Katalysator ebenfalls den Kontakt zur protonenleitenden Phase verlieren und ist damit inaktiv für die ORR oder wird aus der Elektrode ausgetragen [11, 59].

- **Kontamination**

Der Katalysator kann durch Verunreinigungen der zugeführten Gase oder Bauteile des Brennstoffzellensystems vergiftet werden. Aus den Bauteilen des Brennstoffzellensystems können dies z.B. Fe/Al/Cr-Ionen sein, die aus den Bauteilen ausgewaschen werden und mit den feuchten Betriebsgasen in den Stapel gelangen.

Viele Kontaminationen lassen sich reversibel von der Katalysatoroberfläche durch Veränderungen des Halbzellpotenzials entfernen. So wird beispielsweise Kohlenmonoxid (CO), welches sich beim Halbzellenpotential der Anode von ca. 0 V an die Oberfläche bindet und diese blockiert, bei einem Luft/Luft-Start¹ entfernt. Die Kathode kann durch Schadstoffe aus der Umgebungsluft kontaminiert werden. Diese sind z.B. SO_2 , NO_2 , H_2S oder NH_3 [28]. Diese Stoffe kontaminieren abhängig von ihrer Konzentration in der zugeführten Luft die Katalysatoroberfläche der Kathode und können die Performance der MEA signifikant beeinträchtigen indem sie die Reaktion am Katalysator durch ihre Adsorption verschlechtern oder verhindern.

3.2 Kohlenstoffkorrosion

Als Träger für den Katalysator wird in PEM-Brennstoffzellen ein Kohlenstoffträger eingesetzt. Kohlenstoff ist bei den Bedingungen in einer PEM-Brennstoffzelle nur bedingt stabil [107]. Er kann mit Wasser nach der folgenden Reaktionsgleichung zu Kohlenstoffdioxid reagieren und die Zelle verlassen [86].



Kohlenstoffkorrosion ist kritisch für die Performance der Elektrode, da durch die Korrosion die Struktur des Trägers zerstört wird und die Elektrode, durch die Verpressung der Zelle, in sich zusammenfällt und ihre Porosität verliert [11]. In diesem Fall wird

¹ vgl. Kapitel 3.4.2

die Gasdiffusion in die Elektrode signifikant erschwert, so dass die Performance stark einbricht [21].

Die Reaktionsrate ist von Potential, Typ des Kohlenstoffs, Temperatur, Feuchte und Belastungsdauer abhängig [65, 93, 115, 116]. Im normalen Betriebsbereich einer PEM-Brennstoffzelle (0,6 V - 0,95 V) kommt es bei modernen MEAs zu keiner maßgeblichen Kohlenstoffkorrosion [11]. Erst bei höheren Potentialen $> 0,95$ V beginnt die Korrosionsrate stark anzusteigen [86]. Solche hohen Potentiale können in der Brennstoffzelle nur während Luft/Luft-Starts und Fuel-Starvation-Events erreicht werden¹. Um die Korrosion des Kohlenstoffträgers zu vermeiden, müssen diese Events entweder so kontrolliert werden, dass sie den Träger nicht beschädigen, oder der Träger muss ausreichend stabil gegenüber Korrosion sein.

Die Stromfluss der Kohlenstoffkorrosion kann mit einer Tafelkinetik unter der Annahme, dass die Reaktionsrate nicht zeitabhängig ist, mit der Überspannung η , der Tafelsteigung b und der Reaktionsordnung γ beschrieben werden:

$$i_{korr} = \gamma * i * \exp\left(\frac{\eta}{b}\right). \quad (3.2)$$

In der folgenden Abbildung 3.2 sind die Verläufe der Halbzellspannungen dargestellt, die kinetischen Parameter sind entnommen aus [35] und [120]. Es ist gut zu erkennen, dass die Raten aller Reaktionen bei Potentialen $> 1,1$ V stark beschleunigt werden. Mithilfe dieser Abbildung kann die Wirksamkeit verschiedener Schutzmaßnahmen für den Kohlenstoffträger bei Korrosionsevents betrachtet werden.

¹ vgl. 3.4

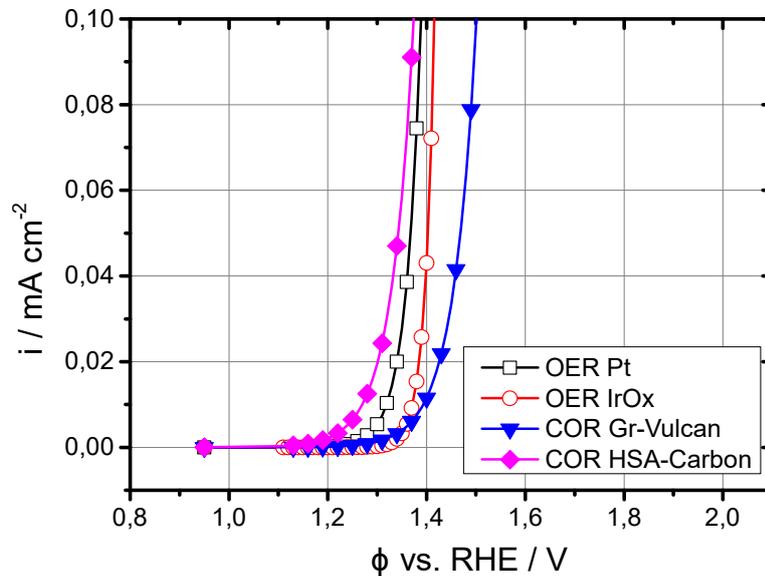


Abbildung 3.2: Kinetik der Carbon Corrosion Reaction für High Surface Area Carbon (HSA-C) und Graphitized Carbon (Graph-C) sowie Oxygen Evolution Reaction an Platin. (MEA: Pt/C, ECSA = $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4\text{mgPt cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1\text{mgPt cm}^{-2}$), $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{rh} = 100\%$, $p = 1\text{bar}$, die Kinetikparameter aus [35] und [120]

Dargestellt sind die Reaktionen, die an den Elektroden im Falle eines hohen Halbzellenpotentials ablaufen können. Gezeigt sind die Korrosion des Kohlenstoffträgers für einen Graphitized Carbon und einen High Surface Area Carbon sowie die Oxygen Evolution Reaction an Platin und an Iridiumoxid. Bei einem hohen Halbzellenpotential setzt sich der fließende Strom aus den Einzelströmen der verschiedenen Reaktionen, die bei einem Potential möglich sind, zusammen. Daraus folgt, je weiter links, d.h. zu je kleineren Potentialen, die Kennlinie einer Reaktion liegt, desto höher ist ihre Korrosionsrate.

Für den Fall eines hohen Potentials von $> 1,2\text{ V}$ an einer Elektrode, die nur aus geträgertem Platin besteht, ergibt sich im Falle eines HSA-Kohlenstoffs (pinke Linie) eine Korrosion des Kohlenstoffträgers, da seine Kennlinie deutlich weiter links liegt als die der anderen Reaktionen. Wäre der Träger in der Elektrode hingegen aus graphitischem Kohlenstoff (blaue Linie) würde in diesem Fall der Korrosionsstrom zum Großteil aus der OER (schwarze Linie) stammen und der Träger weniger angegriffen. Aufgrund dieser Verhältnisse der Reaktionskinetiken sind graphitische Träger stabiler gegenüber Kohlenstoffkorrosion, da sie durch die OER geschützt werden.

Kommt es aufgrund einer Unterversorgung der Anode zu einem Cell-Reversal-Event¹

¹ vgl Kapitel 3.4.2. Aufgrund einer Wasserstoffunterversorgung der kompletten Anode steigt das Halbzellenpotential auf der Anodenseite stark an.

steigt das Halbzellenpotential der Anode stark an. In diesem Fall reicht auch die Verwendung von stabilem Kohlenstoff nicht aus, um den Träger vor Korrosion zu schützen, weil eine Reaktion benötigt wird, die Elektronen zur Verfügung stellt, da die Anode mit den Strom der anderen Zellen des Stapels beaufschlagt wird. Um die Anode in diesem Fall zu schützen, kann der Anodenelektrode ein Katalysator für die OER beigefügt werden. Iridium oder Ruthenium finden hier Anwendung [81]. In der Abbildung 3.2 ist die Kinetik der OER an Iridiumoxid dargestellt.

Ein wichtiger Punkt der Kohlenstoffkorrosion sind die stark unterschiedlichen Aktivierungsenergien der OER und der COR. Legt man die Kinetikdaten zur Temperaturabhängigkeit aus [120] zugrunde, ergeben sich die folgenden Abbildungen 3.3 a und b für die Kinetiken bei 25 °C und -30 °C. Es ist zu erkennen, dass bei 25 °C die COR für High Surface Area Carbon und die OER dicht zusammenliegen. Die Kohlenstoffkorrosionsrate ist bei dieser Temperatur deutlich geringer als bei 80 °C. Bei -30 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit der OER sogar schneller als die der COR eines HSA-Kohlenstoffs. Somit ist die Degradation durch Korrosion bei tiefen Temperaturen deutlich geringer, wie kürzlich experimentell nachgewiesen wurde [65].

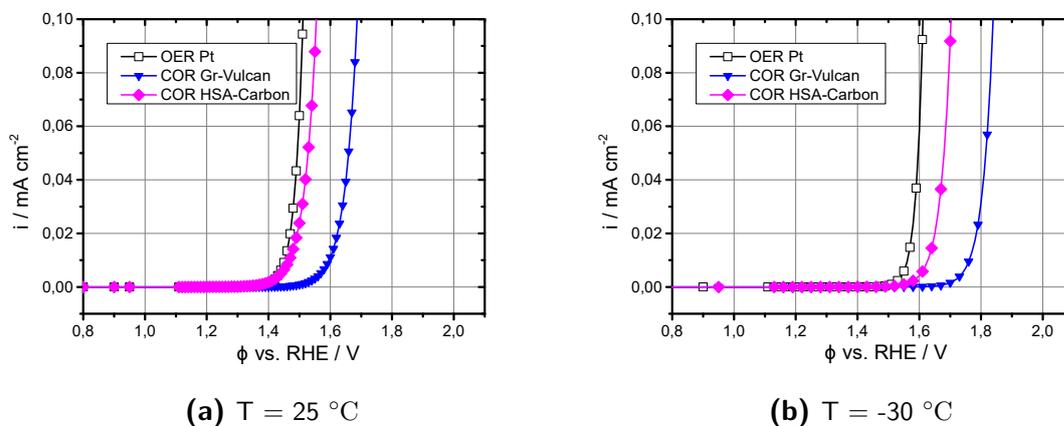


Abbildung 3.3: Reaktionskinetik analog zu Abbildung 3.2 bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = -30 \text{ }^\circ\text{C}$

3.3 Membrandegradation

Die Membran einer PEM-Brennstoffzelle wird im Betrieb mechanisch und chemisch beansprucht. Durch diese Beanspruchungen kann sich die Membran ausdünnen oder Risse/ Löcher entwickeln. Hieraus ergibt sich ein erhöhter Wasserstoff-Crossoverstrom. Ist die Membran zu stark ausgedünnt oder die Löcher zu groß, entsteht ein elektrischer Kurzschluss, weil die Membran die elektrische Isolation zwischen den Elektroden nicht

mehr gewährleisten kann. In diesem Fall entsteht eine starke Aufheizung am Ort des Kurzschlusses, welche einen Ausfall der Brennstoffzelle aufgrund der starken Aufheizung durch den elektrischen Kurzschlussstrom zwischen den Elektroden zur Folge hat. Durch die hohen Temperaturen im Bereich des Kurzschlusses werden Membran und Bipolarplatte zerstört. Es kann zu einem Brand des Stapels kommen, sowie einer hohen Konzentration von Wasserstoff im Abgas des Brennstoffzellenstapels. Die Haltbarkeit der Membran ist ein wichtiger Faktor für die Lebensdauer einer Brennstoffzelle, da ihr Ausfall das Lebensende für den Stapel bedeutet.

- **Mechanische Degradation**

Membranen heutiger PEM-Brennstoffzellen bestehen aus einem PFSA-Material. Durch die Ein- und Auslagerung von Wasser, abhängig von der Gasfeuchte über der Membran [94], quillt oder schrumpft die Membran. Dieser Prozess erzeugt mechanischen Stress im Material und kann zu Rissen in der Membran führen [56]. Moderne Membranen, die über eine zusätzliche Stützschrift in der Membran verfügen, sind gegenüber diesem mechanischen Stress deutlich robuster. Sie werden als „reinforced membranes“ bezeichnet [69].

- **Chemische Degradation**

Durch chemische Membrandegradation werden die Seitenketten und das Teflon-Gerüst der PFSA Membran angegriffen [56]. Wasserstoffperoxid (H_2O_2), das potentialabhängig als Nebenprodukt der ORR entstehen kann [46, 10], bildet Radikale, die die Ketten der Membranpolymere angreifen. Fentonaktive Metalle (z.B. Fe, Cu) beschleunigen diese Radikalbildung [52, 91]. Lagern sich in der Membran fentonaktive Metalle ein, so wird die Membran an dieser Stelle durch die stark erhöhte Radikalbildung chemisch beansprucht. Durch die gebildeten Radikale wird die Membran ausgedünnt, und es bilden sich Löcher. Moderne Membranen sind chemisch stabilisiert, um die Lebensdauer zu erhöhen. So kann z.B. die Einlagerung von Platin oder Cer in die Membran diese stabilisieren [61, 56, 7].

- **Thermische Degradation**

Bei hohen Temperaturen $> 150^\circ\text{C}$ beginnt das Membranpolymer zu fließen und es können sich Löcher bilden [51]. PEM-Brennstoffzellen werden in automotiven Stapeln üblicherweise bei tieferen Temperaturen ($< 100^\circ\text{C}$) betrieben. Jedoch

kann es bei Brennstoffzellenstapeln durch Ungleichverteilung der Medien oder Fehler im Betrieb zu lokalen Hot Spots $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ kommen, die zu Löchern in der Membran oder zum Fließen des Materials führen.

- **Kontamination**

Die SO_3^- -Gruppen an den Seitenketten sorgen durch die Anlagerung von Wasser für die Protonenleitfähigkeit und das Quellen des Ionomers. An die Sulfonsäuregruppen können sich andere positiv geladenen Ionen¹ anlagern und somit die Protonenleitfähigkeit durch Blockierung der Sulfonsäuregruppen dauerhaft herabsetzen [31].

3.4 Degradation der Elektrode im Betrieb

Die Degradation der Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle wird stark durch die Art und Häufigkeit von Alterungsevents im Betrieb des Brennstoffzellenstapels beeinflusst. So sind für die Elektroden die im Betrieb durch Lastwechsel auftretenden Spannungszyklen und die Korrosionsevents bei einem Luft/ Luft-Start der Brennstoffzelle sowie die Wasserstoffunterversorgung die wichtigsten Alterungsfaktoren. Die Membranlebensdauer wird im Betrieb vor allem durch die Wechsel der Temperatur und der Feuchte im Stapel beeinflusst. Diese kritischen Events und ihre Auswirkung auf die Performance werden in diesem Kapitel dargestellt.

3.4.1 Katalysatordegradation durch Spannungszyklen

Aufgrund der dynamischen Leistungsanforderung im Betrieb eines Fahrzeuges wird die automotive Brennstoffzelle im Betrieb häufig zwischen hohen und niedrigen Lastpunkten zyklert. Der Arbeitsbereich einer Brennstoffzellen MEA im Fahrzeugbetrieb wird durch die minimale Leistungsanforderung zum Betrieb der Nebenverbraucher² im Bereich der hohen Zellspannung (geringe Stromdichte) begrenzt. Hierbei ist zu beachten,

1 Dieses Vorgang wird als Ionenaustausch bezeichnet. Hierbei werden die H_3O^+ an den SO_3^- durch Ionen z.B. Fe, Co, Ni oder Ce ausgetauscht.

2 z.B. Luftverdichter, Pumpen, Elektronik, Komfortsysteme im Innenraum

das das obere Spannungslimit im Betrieb einer der wichtigsten Alterungsfaktoren ist. Darum ist bei der Auslegung eines Antriebsstranges die minimale Leistungsabgabe der Brennstoffzelle eine Kernfrage, da diese Leistung immer aus dem System abzuführen ist, solange der Stapel in Betrieb ist. Eine Konsequenz hieraus ist, dass in einem Brennstoffzellensystem eine kleine Batterie benötigt wird, um z.B. im Falle einer Verzögerung des Fahrzeuges durch die Elektromotoren die produzierte elektrische Leistung, zusätzlich zur minimalen abgegebenen Leistung des Brennstoffzellenstapels, gespeichert werden muss. Der maximale Lastpunkt ergibt sich aus dem geforderten Wirkungsgrad und der zur Verfügung stehenden Kühlleistung, da mit steigender Stromdichte zwar die elektrische Leistung zunimmt, jedoch gleichzeitig der Wirkungsgrad sinkt und damit die abzuführende Wärme durch Spannungsverluste zunimmt. Die Kennlinien für Spannung und Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Stromdichte sind in Abbildung 3.4 für eine kommerziell erhältliche MEA dargestellt.

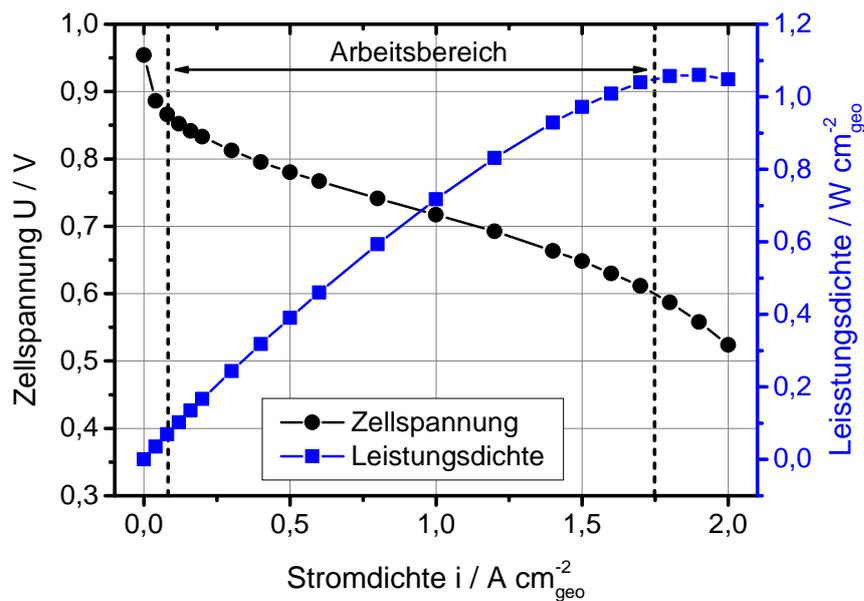


Abbildung 3.4: Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle mit dem zu erwartenden Arbeitsbereich. (MEA: Pt/Co, $\text{ECSA} = 40 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4 \text{mgPt cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1 \text{mgPt cm}^{-2}$), $T_{\text{Zelle}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 82^\circ\text{C}$, $rh_{\text{ein}} = 100\%$, $p_{\text{ein}} = 1,5 \text{bar}$, $\dot{V}_{\text{Anode}} = 1 \text{L min}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{Kathode}} = 5 \text{L min}^{-1}$

Anhand von Abbildung 3.4 ist zu erkennen, dass die MEA nicht bis zu ihrer maximalen Leistungsdichte ausgefahren wird. Da unterhalb von 0,6 V der Wirkungsgrad stark abnimmt, wird üblicherweise als untere Spannungsgrenze bei Volllast ein Wert im Bereich von 0,6 V verwendet.

Die obere Spannungsgrenze U_{UPL} , wenn das System nur die Nebenverbraucher versorgt

(*Idle*), ist ein wichtiger Auslegungsfaktor für ein Brennstoffzellensystem, da diese Grenze einen signifikanten Einfluss auf die Alterung der Kathodenelektrode hat. Der Einfluss dieses oberen Spannungslimits wurde in der Studie in Kapitel 7.1 ausführlich untersucht. Im realen Betrieb ist die Leistungsanforderung an das Antriebssystem für den Großteil der Betriebsdauer sehr gering und hohe Leistungen werden nur in kurzen Zeitintervallen benötigt. Dieser Verlauf wird z.B. auch im Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) abgebildet. In der folgenden Abbildung 3.5 ist der Spannungsverlauf der Zellspannungen einer MEA beim Durchfahren eines aus dem NEFZ abgeleitete Fahrzyklus mit einem angenommenen oberen Spannungslimit von 0,9 V dargestellt.

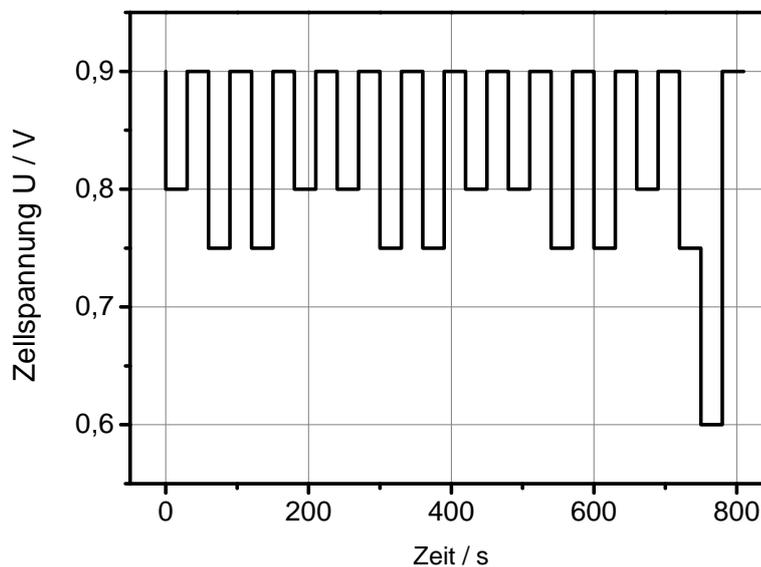


Abbildung 3.5: Beispielhafter Spannungsverlauf einer PEM-Brennstoffzelle beim Durchfahren eines abstrahierten NEFZ-Fahrzyklusses bei angenommenem U_{UPL} von 0,9 V

Hierbei ist zu beachten, dass der NEFZ die Wirklichkeit nur sehr begrenzt abbildet; der reale Fahrbetrieb kann noch deutlich dynamischer sein und sehr viel schnellere Lastwechsel aufweisen. Aufgrund der vielen Teillast- und Idlephasen befindet sich die Zelle für einen Großteil der Betriebszeit in hohen Potentialbereichen. Da der Schaden durch die Spannungssprünge aus dem Idle mit steigender U_{UPL} stark ansteigt, ist die Auslegung dieser Spannungsgrenze ein wichtiger Faktor für die Lebensdauer einer Brennstoffzellen MEA.

3.4.2 Korrosion des Katalysatorträgers

Luft-Luft Start

Die Korrosion des Trägermaterials in der Katalysatorschicht ist ein Degradationsmechanismus mit einer starken Auswirkung auf die Performance. Ein Start der Brennstoffzelle aus einer längeren Standzeit, bei der Luft bzw. Sauerstoff auf die Anodenseite der Brennstoffzelle diffundiert ist, kann zu starker Korrosion des Katalysatorträgers führen. Der „Reverse Current“ genannte Mechanismus ist in der Abbildung 3.6 dargestellt [82].

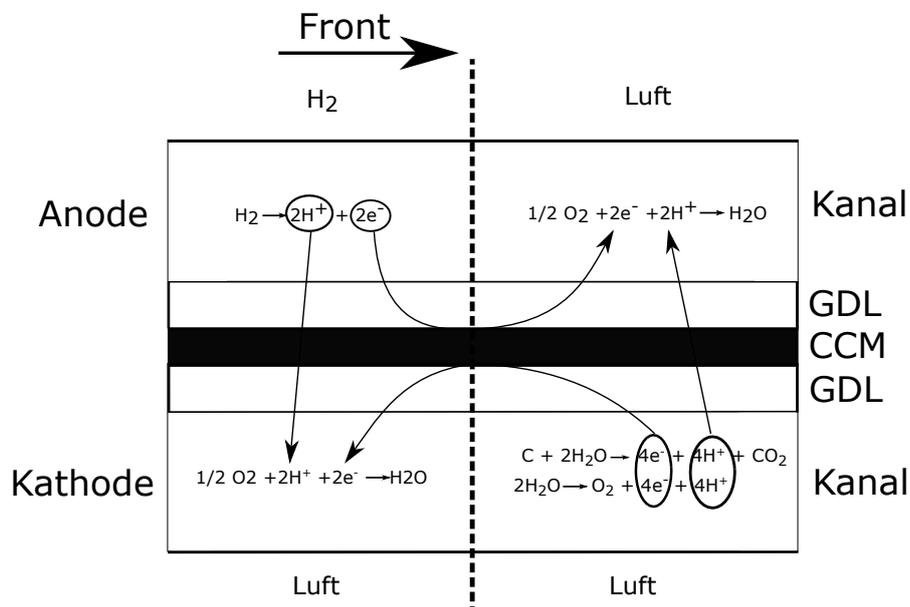


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Wasserstoff/Luft-Front, die bei einem Start der Brennstoffzelle durch die Anodenkanäle strömt. Hierbei entsteht auf der Kathodenseite ein hohes Halbzellenpotential, das zu Kohlenstoffkorrosion und Platinauflösung führt.

Bei einem Start der Brennstoffzelle aus einem Luft/Luft-Zustand bildet sich auf der Anode der Brennstoffzelle beim Füllen mit Wasserstoff eine Front zwischen frischem H_2 und vorhandener Luft aus. Dadurch entstehen gewissermaßen zwei Brennstoffzellen (H_2 /Luft und Luft/Luft) mit verschiedenen Gasräumen nebeneinander, die über die Elektrode und die Membran elektrisch und protonisch kurzgeschlossen sind. Durch die sehr gute elektrische Leitfähigkeit der Anode fließen die Elektronen, die auf der Anodenseite der H_2 /Luft-Zelle durch die HOR gebildet werden, zur luftgefüllten Seite der Anode. Da das Platin des Anodenkatalysators für die ORR aktiv ist, findet diese

Reaktion auf der mit Luft beaufschlagten Anodenelektrode statt. Dadurch wird das Anodenhalbzellenpotential auf grob 1 V angehoben. Dies bedingt eine Anhebung des Potentials auf der Kathodenseite dieser Zelle (Luft/Luft). Dies hohe Potential im Bereich von 1,4 V kann zur Korrosion des Katalysatorträgers führen und eine erhöhte Platinauflösung zur Folge haben. Der Schaden durch diesen Mechanismus korreliert sehr stark mit der Geschwindigkeit der H_2 /Luft-Front [79].

Um den Schaden durch einen Luft/Luft-Start zu verringern, ist es darum unerlässlich, die Wasserstofffront schnell und gleichmäßig durch den Stapel zu drücken. Weitere Möglichkeiten sind die Verwendung robusterer Materialien oder z.B. das Kurzschließen der Zellen, um den Spannungspeak an der Kathode zu verringern [79]. Des Weiteren kann auch das Eindringen von Luft in den Stapel durch konstruktive Maßnahmen erschwert werden.

Wasserstoffunterversorgung

Die Versorgung der Anode mit Wasserstoff ist essentiell für die Lebensdauer einer Brennstoffzelle. Bei einer Unterversorgung der Kathode mit Luft bricht das Halbzellenpotential ein und es wird Wasserstoff gebildet, dadurch findet keine andere Reaktion statt. Steht im Gegensatz dazu auf der Anode kein Wasserstoff zu Verfügung, ergeben sich zwei verschiedene schädigende Reaktionen, abhängig davon, ob die gesamte Anode unterversorgt ist oder nur ein kleiner Bereich davon [35].

Bei einer Unterversorgung eines kleinen Bereichs der Anode spricht man von einer „Local Fuel Starvation“. Der Mechanismus ist dem „Reverse Current“ Mechanismus der H_2 /Luft-Front bei einem Luft/Luft-Start ähnlich [59]. Wird das Anodenflussfeld z.B. durch einen Wassertropfen verstopft, kann der Bereich unter diesem Tropfen nicht mehr mit Wasserstoff versorgt werden. Aufgrund der Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff durch die Membran von der Kathodenseite bildet sich in diesem Bereich eine N_2/O_2 Blase aus. In Abbildung 3.7 ist dieser Effekt dargestellt.

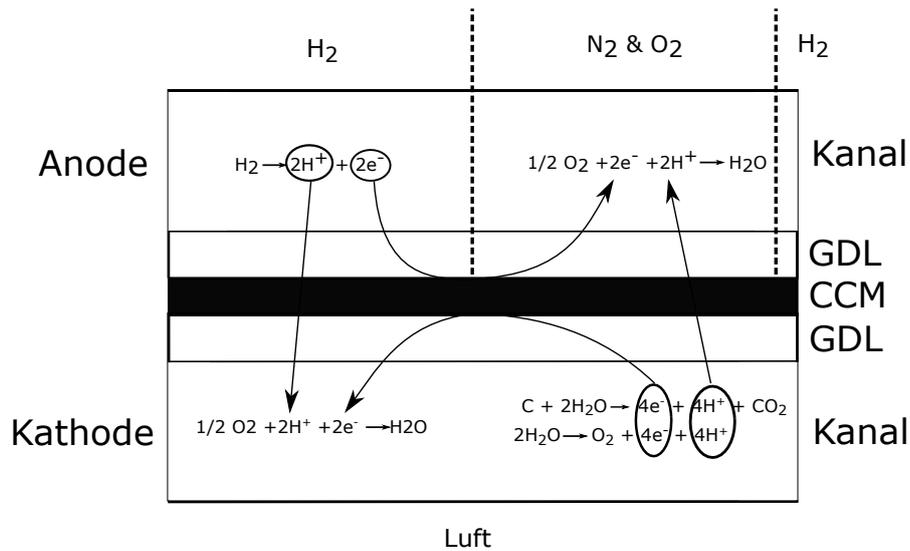


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Local Fuel Starvation. Durch eine lokale Unterversorgung der Anode entsteht ein hohes Potential auf der Kathodenseite, welches zu Kohlenstoffkorrosion und Platinauflösung führen kann.

Ähnlich wie bei einem Luft/Luft-Start findet in diesem Bereich die OER Reaktion an dem Platinkatalysator statt und das Halbzellenpotential der Kathode steigt. Dieser Mechanismus führt zur Kohlenstoffkorrosion des Kathodenträgermaterials. Im Gegensatz zu einem Luft/Luft-Start bei dem sich die Front durch den Stapel bewegt und somit nur kurz ein hohes Potential an der Kathode anliegt, kann durch die „Local Fuel Starvation“ ein konstantes hohes Potential an der Kathode entstehen. Dies zerstört einen Bereich der Kathodenelektrode durch Korrosion des Kohlenstoffträgers. Darum ist es unerlässlich, dass die Betriebsbedingungen im Zusammenspiel mit dem Flussfeld der Anode die Versorgung mit Wasserstoff zu jeder Zeit sicherstellen.

Wird die gesamte Anode einer MEA nicht mit Wasserstoff versorgt entsteht eine „Global Fuel Starvation“. Dies kann z.B. bei einem Froststart auftreten, wenn der Eingang des Flussfeldes mit Eis verstopft ist. Dieser Mechanismus kann nur in einem Brennstoffzellenstapel auftreten, da er durch die elektrische Reihenschaltung der Zellen ausgelöst wird. In einer einzelnen Zelle würde bei Abschaltung der Wasserstoffversorgung die Zellspannung auf 0V fallen. Die Verhältnisse sind in der Abbildung 3.8 dargestellt.

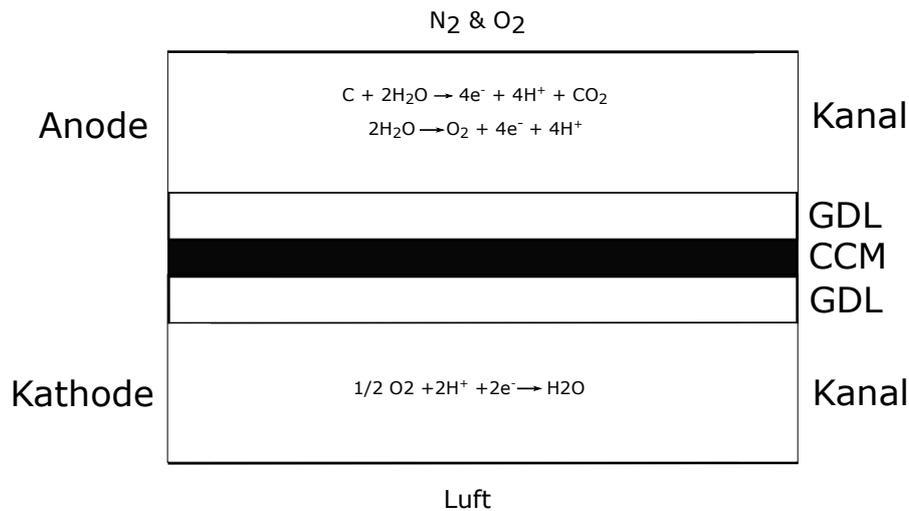


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Global Fuel Starvation. Durch eine Unterversorgung der gesamten Anode steigt das Halbzellenpotential der Anode stark an und es kommt zu starker Korrosion des Trägermaterials.

Wird die Anode nicht mit Wasserstoff versorgt, kann die Zelle aufgrund des fehlenden Wasserstoffs keine Elektronen produzieren. Durch die anderen Zellen des Stapels, die entsprechend dem Lastpunkt weiter Elektronen produzieren und verbrauchen, wird das Potential auf der Anodenseite stark erhöht bis eine Reaktion ermöglicht wird, die die benötigten Elektronen und Protonen zur Verfügung stellt. Diese Reaktionen sind im Kapitel 3.2 beschrieben. Im besten Fall kann an dieser Stelle die OER aufgrund eines dafür ausgelegten Katalysators an der Anode stattfinden. Ist kein Anodenschutz vorhanden, produziert die Zelle Strom aus Korrosion des Kohlenstoffträgers der Anode. Dieser Mechanismus kann abhängig vom Lastpunkt des Stapels die Anodenelektrode innerhalb weniger Millisekunden zerstören und muss darum unbedingt vermieden werden. Durch die Veränderung des Elektrodenpotentials der Anode fällt das Zellpotential bei einer kompletten Unterversorgung der Anode ins negative und wird darum auch als „Cell Reversal“ bezeichnet. Durch die negative Zellspannung lässt sich dieser Effekt im Gegensatz zur „Local Fuel Starvation“ im Betrieb detektieren. Wobei bei üblichen Abtastraten im Bereich von 100 ms der Zellspannung die Anode schon zerstört sein kann, bevor das System reagiert.

3.5 Auswirkungen der Elektrodendegradation auf die Performance

Die Auswirkungen der Degradation der MEA auf die Performance ist von der Art der Degradation abhängig. Der Leistungsverlust durch Platinauflösung und Kohlenstoffkorrosion wird in diesem Abschnitt erläutert.

Durch die Katalysatordegradation der Elektrode ergibt sich eine Verringerung der Electrochemically Active Surface Area der Elektrode und damit steigt der kinetische Verlust η_{ORR} an. Für die Degradation durch Platinauflösung konnte in Versuchen dieser Arbeit gezeigt werden, dass ein direkter kinetischer Zusammenhang zwischen dem Verlust der ECSA und dem Spannungsverlust η besteht [122]. In der folgenden Abbildung 3.9 ist dieser Zusammenhang für einen Datensatz aus Kapitel 7.1 dargestellt.

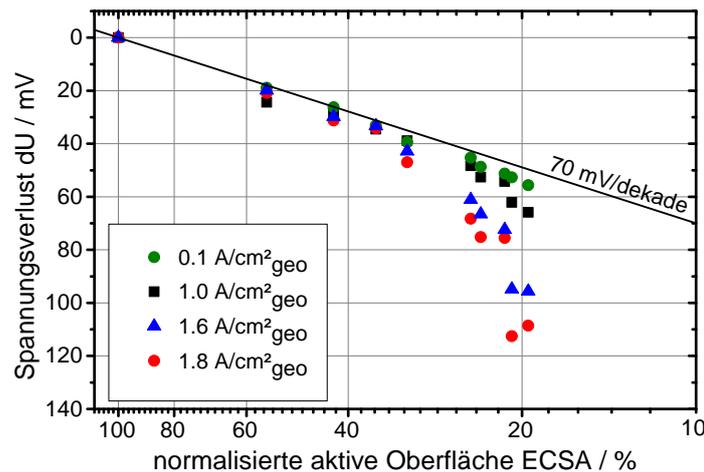


Abbildung 3.9: Normalisierter Spannungsverlust für vier verschiedenen Stromdichten aufgenommen entlang der Alterung eines Platinauflösungs-AST. (MEA: Pt/C, $\text{ECSA} = 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) $U_{\text{UPL}} = 1 \text{ V}$, $U_{\text{LPL}} = 0,6 \text{ V}$, $t_{\text{UPL}} = 30 \text{ s}$, $t_{\text{LPL}} = 30 \text{ s}$, $T_{\text{Zelle}} = 80^\circ \text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 82^\circ \text{C}$, $\text{rh}_{\text{ein}} = 100\%$, $p_{\text{ein}} = 1,5 \text{ bar}$, $\dot{V}_{\text{Anode}} = 1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{Kathode}} = 5 \text{ L min}^{-1}$

In der Abbildung 3.9 ist der normalisierte Spannungsverlust für vier verschiedenen Stromdichten entlang der Alterung einer MEA über der noch vorhandenen ECSA dargestellt. Der Spannungsverlust lässt sich bis zu einem Grenzwert von ca. 20% kinetisch beschreiben. Für kleine aktive Oberflächen weicht dieser von der reinen Kinetik ab. Dieser Effekt ist in der gegenwärtigen Literatur nicht vollends verstanden. Es gibt Hinweise, dass dieser Effekt durch die erhöhten lokalen Transportströme in der Elektrode bedingt sind [45]. Die folgende Abbildung 3.10 zeigt schematisch die Veränderungen der

Transportwege zur aktiven Katalysatoroberfläche durch die Verringerung der ECSA.

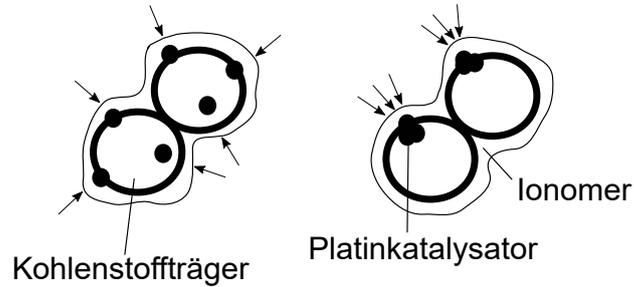


Abbildung 3.10: Darstellung der Veränderungen in der für Gas- und Protonentransport zur Verfügung stehenden Oberfläche durch die Degradation der Elektrode.

In der Abbildung 3.10 ist zu erkennen, dass aufgrund der kleineren Electrochemically Active Surface Area für den Gas- und Protonentransport eine kleinere Fläche zur Verfügung steht. Aufgrund der kleineren Fläche durch die sowohl der Sauerstoff als auch die Protonen durch das Ionomer transportiert werden müssen, ergeben sich zusätzliche Limitierungen und Widerstände.

In Versuchen mit niedrig beladenen Elektroden konnte eine analoge Diskrepanz zum kinetischen Spannungsverlust gefunden werden. In diesen Studien wurde der Sauerstofftransport durch das Ionomer als Ursache angenommen [78, 48]. Es ist wichtig anzumerken, dass die maximale spezifische Stromdichte in der Elektrode, bis es zu einem zusätzlichen Spannungsverlust kommt, von der Beschaffenheit der Elektrode abhängt. So zeigt sich bei Elektroden, in denen der Katalysator nicht gleichmäßig verteilt ist, eine geringere spezifische Stromdichte beim Eintreten der zusätzlichen Verluste [32]. Somit ergibt sich ein Einfluss des Elektrodendesigns und der Fertigungsqualität auf die Charakteristik des Spannungsverlusts bei der Degradation durch Platinauflösung.

Liegt zusätzlich zur Degradation durch Platinauflösung Kohlenstoffkorrosion vor, ändert sich der Spannungsverlustmechanismus. Der Zusammenhang zwischen der abnehmenden ECSA und dem Spannungsverlust verändert sich dann deutlich. In der Abbildung 3.11 sind die Ergebnisse zweier Alterungsversuche dargestellt.

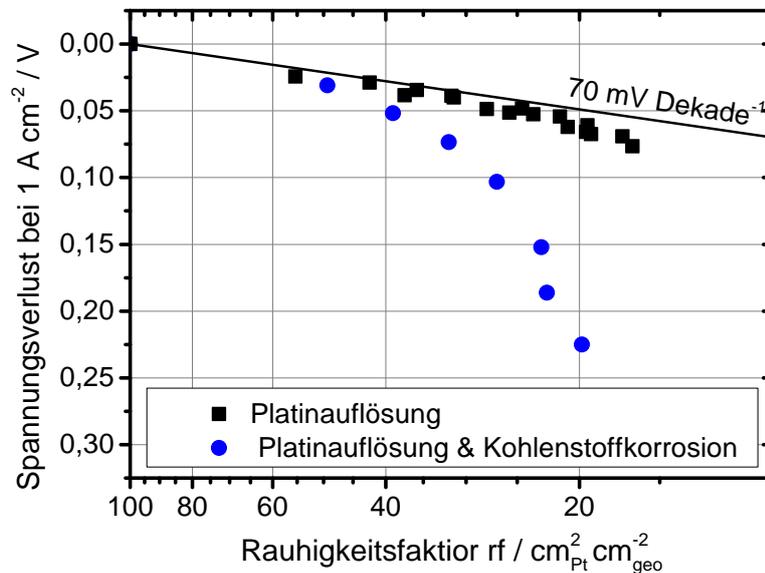


Abbildung 3.11: Verläufe des Spannungsverlustes während der Alterung durch Spannungszyklen mit und ohne Kohlenstoffkorrosion. (MEA: Pt/C, ECSA = $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) $U_{\text{UPL}} = 1 \text{ V}$, $U_{\text{LPL}} = 0,6 \text{ V}$, $t_{\text{UPL}} = 30 \text{ s}$, $t_{\text{LPL}} = 30 \text{ s}$, $T_{\text{Zelle}} = 80^\circ \text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 82^\circ \text{C}$, $r_{\text{ein}} = 100\%$, $p_{\text{ein}} = 1,5 \text{ bar}$, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 5 \text{ L min}^{-1}$

Die Abbildung zeigt den normalisierten Spannungsverlust zweier MEAs für verschiedene ECSA. Beide MEAs dieser Versuchsreihe wurden durch Spannungszyklen $< 1,0 \text{ V}$ gealtert. Bei einer MEA kam es aufgrund einer Fehlfunktion des Prüfstands zu einer lokalen Unterversorgung der Anode und somit zu Kohlenstoffkorrosion auf der Kathode¹. Während die MEA mit ausschließlich Platinauflösung den 70 mV folgt, ergibt sich durch die Kohlenstoffkorrosion ein höherer Spannungsverlust. Dies lässt sich durch die strukturellen Änderungen in der Elektrode erklären. Durch die Korrosion des Trägers verschlechtert sich die Anbindung der Platins und mit ansteigender Korrosion wird die Elektrode durch die Kraft, die durch die Verpressung auf die MEA ausgeübt wird, zusammengedrückt. Dies führt zur Verringerung des Gasvolumens in der Elektrode und somit zu einem Verlust an Gasdiffusion [21, 11].

¹ vgl. Kapitel 3.4.2

4 Analytik

Um den elektrochemischen Eigenschaften und den Alterungszustand einer MEA und deren Komponenten zu untersuchen, gibt es verschiedene Messmethoden. In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Messverfahren vorgestellt und wichtige Einflussgrößen diskutiert.

4.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist eine Standardmessmethode der Elektrochemie. Durch das Anlegen einer Potentialrampe an einen Aufbau mit einer Referenz-, Gegen- und Arbeitselektrode können die an der Arbeitselektrode ablaufenden Prozesse charakterisiert werden. Bei der Aufnahme des CV wird das Halbzellenpotential der Arbeitselektrode relativ zur Referenzelektrode mit dem Vorschub ν^1 verändert, dabei treten an der Arbeitselektrode Veränderungen in der Oberflächenbedeckung auf². Die dabei entstehenden elektrischen Ströme können analysiert werden und lassen Rückschlüsse auf die Electrochemically Active Surface Area (ECSA), den Wasserstoff-Crossoverstrom (i_{H_2}) und die Doppelschichtkapazität (C_{DL}) zu [108].

Die Cyclovoltammetrie wird zu der Untersuchung von MEAs in einer Einzelzelle verwendet. Zur Analyse der MEA in einem Brennstoffzellenstapel kann die klassische Cyclovoltammetrie nicht genutzt werden, da die Zellen elektrisch verbunden sind und die Spannung einer einzelnen Zelle nicht unabhängig von den anderen kontrolliert werden kann. Es gibt stromgeführte Methoden, um Informationen ähnlich einer CV aus einem Stapel zu erhalten, diese Methoden sind jedoch noch nicht so ausgereift wie die Cyclovolt-

1 Der Vorschub wird üblicherweise als slew rate in mV s^{-1} angegeben.

2 Als Referenzelektrode werden Elektroden verwendet, die im Vergleich zur Arbeitselektrode bei den auftretenden Strömen ihr Potential und damit auch ihre Oberflächenbedeckung nicht verändern.

tammetrie für einzelne Zellen [38, 13]. Für die Untersuchung von MEAs in Einzelzellen werden hauptsächlich zwei Methoden zur Ermittlung der aktiven Oberfläche verwendet. Das CO-Stripping und die Auswertung des Adsorptions- und Desorptionsstromes von Wasserstoff an Platin.

Beim CO-Stripping wird die Arbeitselektrode mit Kohlenstoffmonoxid (CO) vergiftet. Die Bindung von CO an Platin ist stark potentialabhängig. Bei Halbzellenpotentialen $< 0,7\text{ V}$ besetzt das CO die Platinoberfläche. Beim Aufwärtsscan des CV¹ wird das CO beim Erreichen hoher Halbzellenpotentiale am Platin zu CO_2 oxidiert und desorbiert. Es ergibt sich ein Strompeak, der integriert wird, um die vom CO belegte Oberfläche zu berechnen [87].

Eine andere Methode ist die Auswertung der Wasserstoff-Adsorption/Desorption. Hierbei wird ausgenutzt, dass sich die Oberflächenbedeckung von Platin in sauren Elektrolyten potentialabhängig ändert [97]. In dieser Arbeit wurde diese Methode ausschließlich verwendet und wird im folgenden beschrieben².

Bei einer PEM-Brennstoffzelle kann die Anode beim Betrieb mit reinem Wasserstoff und hinreichend hoher Platinbeladung gleichzeitig als Referenz- und Gegenelektrode verwendet werden. Die Reaktion an der Anode ist im Vergleich zu den möglichen Kathodenreaktionen so schnell, dass die Anode keine signifikante Potentialänderung erfährt³ und damit als konstante Referenzelektrode verwendet werden kann.

Für die Aufnahme eines CV wird die Anode mit Wasserstoff und die Kathode mit Stickstoff gespült. Die Abbildung 4.1 zeigt das CV einer PEM-Brennstoffzellen-MEA.

1 Von kleiner Spannung zu großer Spannung.

2 Die Bestimmung der aktiven Oberfläche mit den beiden Methoden liefern unterschiedliche Ergebnisse. Die relativen Veränderungen in der aktiven Oberfläche während Alterungsversuchen sind jedoch vergleichbar.

3 vgl. Kapitel 2.2.2

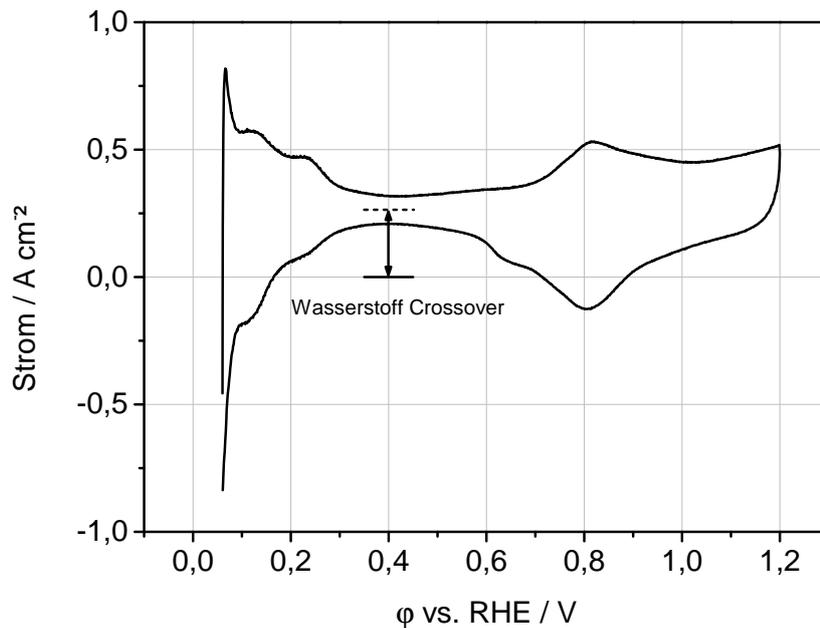


Abbildung 4.1: Cyclovoltammogramm einer 50 cm^2 PEM-Brennstoffzellen Kathode. (MEA: Pt/C, ECSA = $60\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4\text{ mgPt cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1\text{ mgPt cm}^{-2}$), $T_{\text{Zelle}} = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 82\text{ }^\circ\text{C}$, $rh_{\text{ein}} = 100\%$, $p_{\text{ein}} = 1\text{ bar}$, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 0,1\text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 0\text{ L min}^{-1}$

Die typische Form eines Cyclovoltammogramms einer PEM-Brennstoffzellenkathode unter H_2/N_2 ist klar zu erkennen. Das CV zeigt im Bereich von Potentialen unterhalb von $0,4\text{ V}$, je nach Scanrichtung, die Bereiche der Wasserstoff-Adsorption oder -Desorption. Oberhalb von $0,4\text{ V}$ bildet sich potentialabhängig Platinoxid aus [57]. Das Scannen in diesem Bereich kann zur Platindegradation führen¹, aus diesem Grund wird in dieser Arbeit bis zu einem maximalen Potential von $0,6\text{ V}$ gescannt.

Ein CV enthält verschiedene Messgrößen, die nacheinander aus den Messdaten korrigiert werden. Im Folgenden wird die Auswertung der drei Messgrößen Electrochemically Active Surface Area (ECSA), Wasserstoff-Crossoverstrom (i_{H_2}) und Doppelschichtkapazität (C_{DL}) beschrieben.

- Der Wasserstoff-Crossoverstrom durch die Membran i_{H_2} ergibt sich als konstante Verschiebung des Cyclovoltammogramms von der x-Achse, da der Wasserstoff unabhängig vom angelegten Potential durch die Membran zur Kathode diffundiert

¹ Gleichzeitig kann das Scannen zu hohen Potentialen auch zu einer Reinigung der Katalysatoroberfläche führen. Beim Scannen zu Potentialen über 1 V besteht zusätzlich die Gefahr von Kohlenstoffkorrosion an der Kathode.

und dort abreagiert. Um den von i_{H_2} verursachten elektrischen Strom von dem der Ladungen der Platinbedeckungen mit H^+ ($< 0,4$ V) und Platinoxid ($> 0,55$ V) zu trennen, wird er bei $0,4$ V abgelesen. Er ergibt sich aus der Verschiebung des Mittelpunkts zwischen dem Hin- und Rückscan des CV auf 0 A cm^{-2} .

- Die Doppelschichtkapazität der Elektroden entspricht der Breite des CV, in dem Bereich, in dem keine elektrochemischen Reaktionen stattfindet. Da die Doppelschichtkapazität unabhängig von der Scanrichtung ist, entspricht die Doppelschichtkapazität der Hälfte des Strombetrags bei $0,4$ V. Die Kapazität der Elektrode ergibt sich aus der Vorschubgeschwindigkeit ν und dem Strom i .

$$c_{DL} = \frac{i}{\nu} \quad (4.1)$$

- Die aktive Platinoberfläche kann im Bereich der Wasserstoff-Adsorption/Desorption integriert werden, wenn das CV um Crossoverstrom und Doppelschichtkapazität korrigiert wurde. Hier muss ein oberes und ein unteres Spannungslimit für die Integration gewählt werden. Diese beiden Grenzen haben einen starken Einfluss auf die berechnete Ladung, da im Bereich der kleinen Halbzellenpotentiale die Wasserstoffentwicklung/-Abreaktion die Adsorption/Desorption überlagert [97]. Mit einer theoretischen Ladung pro Platinoberfläche von $210 \text{ } \mu\text{C cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ kann aus der geflossenen Ladung die aktive Oberfläche berechnet werden [70].

$$Q_{Ads,Des} = \frac{1}{\nu} * \int_{U_u}^{U_o} i \, dU \quad (4.2)$$

In dieser Arbeit wird der Mittelwert aus dem H^+ -Adsorptions und H^+ -Desorptionspeak verwendet.

$$Q_{Pt} = (Q_{Ads} + Q_{Des}) * \frac{1}{2} \quad (4.3)$$

Die folgende Abbildung zeigt das korrigierte Cyclovoltammogramm aus Abbildung 4.1 mit den entsprechenden Messgrößen.

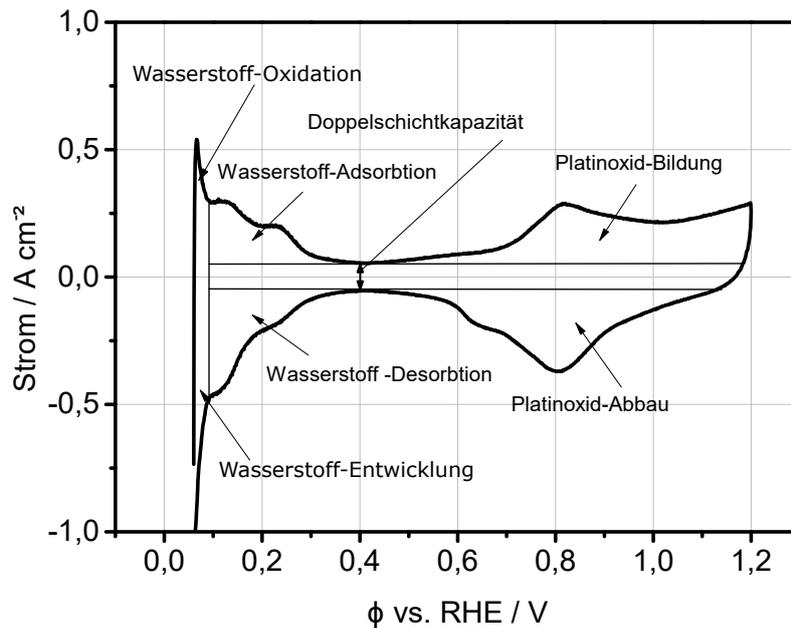


Abbildung 4.2: Um den Wasserstoff-Crossoverstrom korrigiertes Cyclovoltammogramm mit den auszuwertenden Größen Doppelschichtkapazität und Wasserstoff-Adsorption/Desorption.

4.1.1 Einflüsse der Betriebsbedingungen

Die Cyclovoltammetrie ist eine reproduzierbare Methode. Sie ist jedoch sensitiv für die eingestellten Betriebsbedingungen wie Gasflüsse, Temperatur oder Gasdruck.

Volumenströme der Konditionierungsgase

Die Flussrate der Gase hat einen starken Einfluss auf die Wasserstoff-Adsorptions/Desorptionsbereiche des Cyclovoltammogramms. Wasserstoff diffundiert durch die Membran auf die Kathodenseite und wird vom Stickstoffstrom dort mitgerissen. Dadurch entsteht ein Wasserstoff-Konzentrationsprofil entlang des Kanals auf der Kathode. Diese Änderung der Konzentration sorgt für ein früheres Abknicken des Stroms zum unteren Ende der Potentials $< 0,1$ V [25].

Die folgende Abbildung 4.3 zeigt den Einfluss der Gasflüsse auf das gemessene CV.

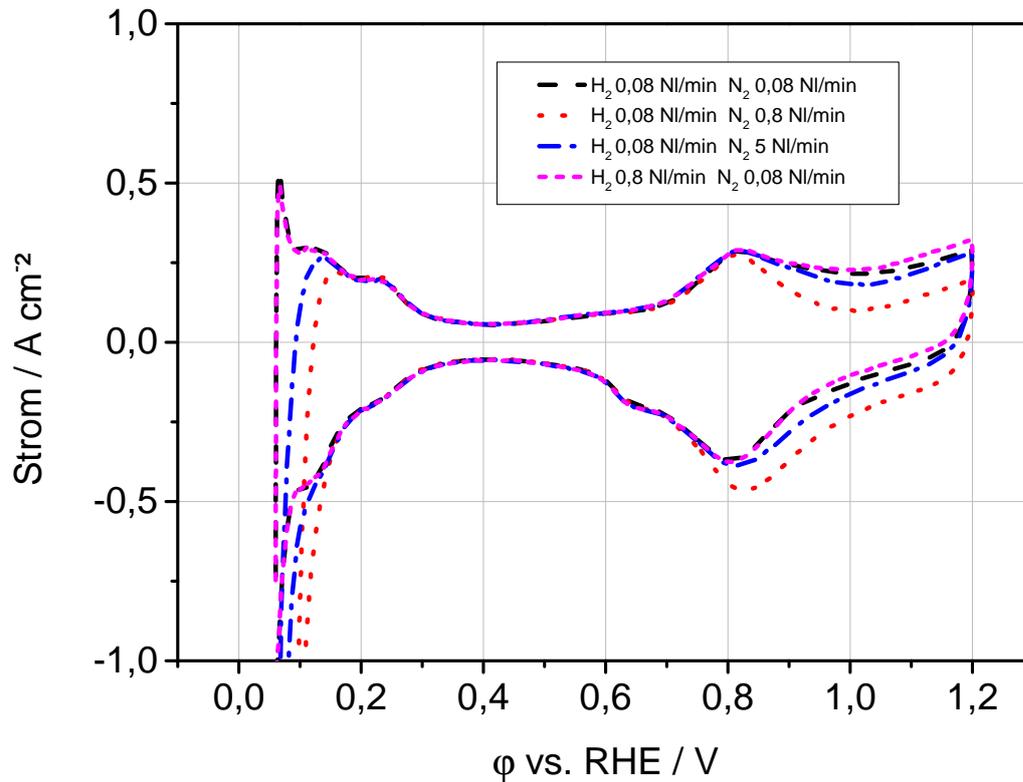


Abbildung 4.3: Einfluss des kathodenseitigen Gasflusses auf das Cyclovoltammogramm. (MEA: Pt/C, ECSA = $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4\text{mgPt cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1\text{mgPt cm}^{-2}$), $T_{\text{Zelle}} = 80^\circ\text{C}$, $rh_{\text{ein}} = 100\%$, $p_{\text{ein}} = 1\text{bar}$

Der starke Einfluss des Stickstoffflusses auf der Kathode zeigt sich im Abflachen des Wasserstoffpeaks bei Potentialen um 0,1 V. Im Gegensatz dazu wird durch den Anodenfluss keine signifikante Änderung des CV ausgelöst. Somit muss für ein scharfes CV ein möglichst kleiner Stickstofffluss eingestellt werden. Bei den in dieser Arbeit gezeigten CV wurde der Stickstofffluss auf der Kathode abgestellt, um diesen Einfluss auszuschließen.

Temperatur und Gasdruck

Bei Untersuchungen mit unterschiedlichen Temperaturen muss beachtet werden, dass der Sättigungsdampfdruck von Wasser stark von der Temperatur abhängig ist [94]. Dadurch verändert sich bei konstanter relativer Feuchte der Gase, bei den Messungen üblicherweise 100 %, der Wasserstoffpartialdruck auf der Anode. Der Effekt ist in der Abbildung 4.4a links dargestellt. Durch den sinkenden Wasserstoffpartialdruck ergibt sich eine Veränderung des Anodenhalbzellenpotentials, das als Referenzpotentials fungiert. Aufgrund der geringeren Wasserstoffkonzentration an der Anode steigt das

Halbzellenpotential, dadurch wird der linke Teil des CV abgeschnitten. Um diesen Effekt zu korrigieren, könnte das CV bei einer niedrigeren Spannung starten. Die Hydrogen Oxidation Reaction/Hydrogen Evolution Reaction (HER), die bei kleinen Potentialen ablaufen und somit den Strom durch Wasserstoff-Adsorption und Desorption überlagern, würden in diesem Falle jedoch das Ergebnis stark beeinflussen [97]. Dadurch kann das CV nicht bei kleineren Spannungen starten und damit kann diese Spannungsverschiebung nur schwer korrigiert werden.

Damit die Temperaturabhängigkeit des CV erfasst werden kann, muss der Absolutdruck angepasst werden, um dem steigenden Sättigungspartialdruck zu folgen. Die benötigten Druckverläufe sind in der Abbildung 4.4b rechts dargestellt.

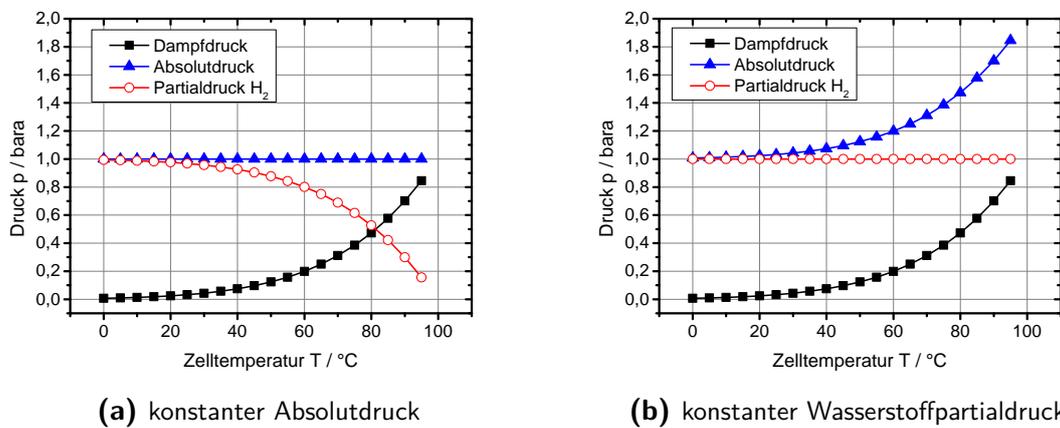


Abbildung 4.4: Partialdruckverläufe von Wasserstoff und Wasserdampf in Abhängigkeit der Temperatur bei konstanter relativer Feuchtigkeit von $rh_{\text{ein}} = 100\%$, bei konstantem und variablem Absolutdruck.

Mit konstantem Wasserstoffpartialdruck ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der aus dem CV bestimmten Parameter, wie in der Abbildung 4.5 gezeigt. Die Temperaturabhängigkeit von Wasserstoff-Crossoverstrom und Rauigkeitsfaktor werden in diesem Diagramm deutlich. Die gemessene aktive Oberfläche fällt leicht mit steigender Temperatur während der Wasserstoff-Crossover mit der Temperatur steigt.

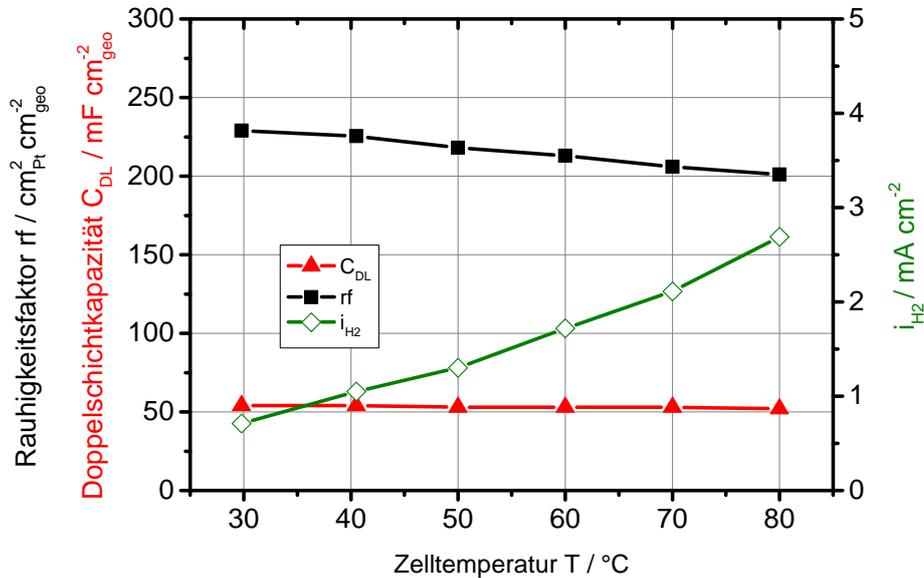


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit von i_{H_2} , Doppelschichtkapazität und Rauheitsfaktor bei konstantem Wasserstoffpartialdruck. (MEA: Pt/C, ECSA = 60 m² g⁻¹, L_{Kathode} = 0,4 mgPt cm⁻², L_{Anode} = 0,1 mgPt cm⁻²), rh = 100 %, p_{H2} = 0,1 bar

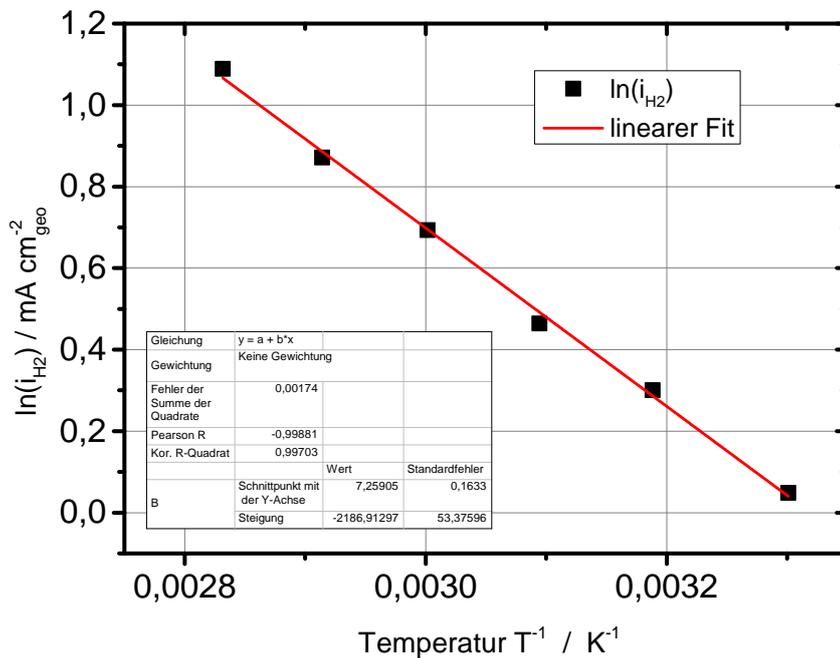
Aus diesen Daten können Arrhenius-Plots generiert werden, um die scheinbare Aktivierungsenergie von Wasserstoff-Crossoverstrom und Rauheitsfaktor zu berechnen. In der logarithmischen Auftragung gegen die reziproke Temperatur kann die Aktivierungsenergie direkt aus der Steigung berechnet werden.

Die Arrhenius-Gleichung 4.4 zeigt den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit k und der Temperatur T mit dem Proportionalitätsfaktor der Aktivierungsenergie E_A .

$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{E_A}{R}\right) * \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.4)$$

Die Aktivierungsenergie lässt sich aus 4.6 mit der folgenden Gleichung aus der Steigung m bestimmen.

$$E_A = m * (-R) \quad (4.5)$$



(a) Temperaturabhängigkeit des rf.

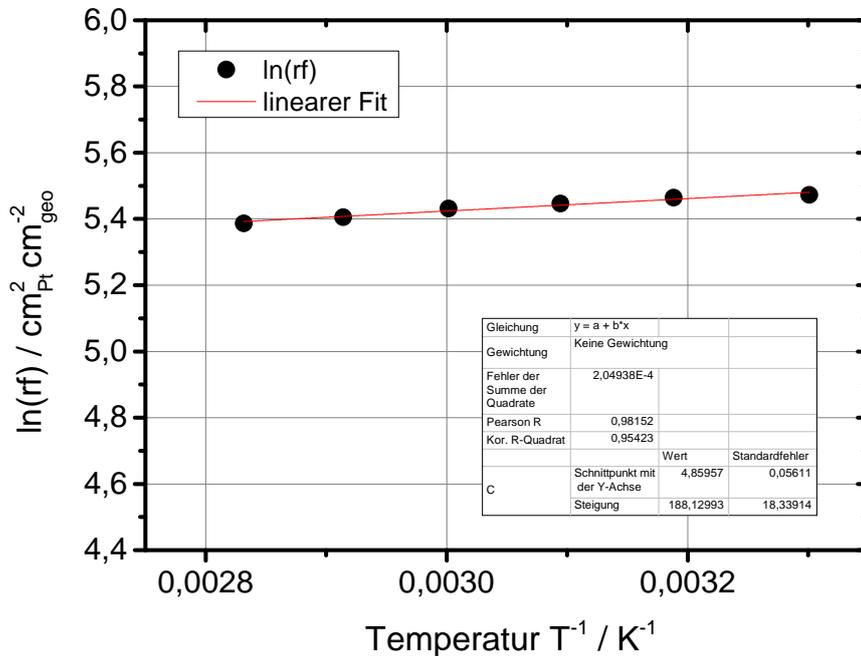
(b) Temperaturabhängigkeit des i_{H_2} .

Abbildung 4.6: Arrhenius-Plot des r_h und i_{H_2} ausgewertet aus CV bei verschiedenen Temperaturen. (MEA: Pt/C, ECSA = $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4 \text{ mgPt cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1 \text{ mgPt cm}^{-2}$), $r_h = 100 \%$

Es ergeben sich die folgenden Aktivierungsenergien für der Wasserstoff-Crossoverstrom und den Rauigkeitsfaktor aufgeführt in Tabelle 4.1

Tabelle 4.1: Aktivierungsenergie bei der Aufnahme von Cyclovoltammetrie von i_{H_2} und rh

Parameter	E_A kJ mol ⁻¹	Quellen
i_{H_2}	18,3	[64]
i_{H_2}	18	diese Arbeit
rh	10	diese Arbeit

Die Cyclovoltammetrie liefert wertvolle Daten zum Zustand der Elektroden und der Membran. Wie in dieser Arbeit gezeigt, ist die Methode sensitiv für Änderungen der Betriebsbedingungen. Darum ist es für die Vergleichbarkeit von Daten und die Sicherstellung der Reproduzierbarkeit notwendig, dass alle Messungen entweder bei den gleichen Bedingungen durchgeführt werden oder die Daten entsprechen korrigiert werden. In dieser Arbeit werden alle Cyclovoltammogramme mit den Parametern aus Tabelle 4.2 aufgenommen.

Tabelle 4.2: Parameter zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen

Parameter	Wert
<i>oberes Spannungslimit</i>	0,6 V
<i>unteres Spannungslimit</i>	0,06 V
<i>slewrates</i>	20 mV s ⁻¹
<i>H₂ – Fluss</i>	0,1 l/ min
<i>N₂ – Fluss</i>	0 l/ min

4.2 Polarisationskennlinien

Die Polarisationskennlinie beschreibt den Zusammenhang zwischen Zellstrom und Zellspannung für einen festgelegten Satz von Betriebsbedingungen. Sie ist ein klassisches Verfahren, um die Leistung einer MEA zu ermitteln. Zu beachten ist die starke Abhängigkeit der Kennlinie von den Betriebsparametern, dem Messprotokoll und der

verwendeten Zell-Hardware.

4.2.1 Betrieb in dem potentiostatischen und galvanostatischen Modus

Zur Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie kann entweder ein konstanter Strom eingestellt und die Spannung als Messwert aufgezeichnet (galvanostatisch) oder eine Spannung eingestellt und der Strom gemessen (potentiostatisch) werden. Abhängig davon welche Informationen aus der Kennlinie interpretiert werden sollen, ist ein Modus vorzuziehen.

Der galvanostatische Modus hat den Vorteil, dass durch den festgelegten Strom in der Kennlinie die Wasserproduktion und der Sauerstoffverbrauch auf der Kathode und damit auch die Transportwiderstände in der Zelle festgelegt sind. Dadurch ist dieser Modus sinnvoll, wenn die Performance von MEAs während Alterungstest betrachtet oder verschiedene MEAs verglichen werden sollen.

Ein Nachteil des galvanostatischen Modus ist, dass die Überspannung und damit das Halbzellenpotential am Messpunkt nicht festgelegt sind. Dies lässt sich durch eine potentiostatische Kennlinie erreichen, die für ohmsche- und Stofftransportwiderstände korrigiert wird. Eine solche Kennlinie ist für die Messung von Kinetikparametern vorteilhaft, da hier der Strom bei einem konstanten Halbzellenpotential entscheidend ist¹. Eine weitere wichtige Anwendung ist die Messung des Grenzstroms. Hier wird eine maximale Überspannung durch eine sehr geringe Zellspannung, meist 0,2 V, eingestellt und der Strom, der durch den Gastransport von Kanal zum Katalysator limitiert wird, gemessen. Da die Kennlinie im Bereich des Grenzstroms nahezu senkrecht abfällt, ist es nicht sinnvoll, den Grenzstrom galvanostatisch einzuregeln.

Es muss entsprechend des Versuchsziels der passende Modus zur Aufnahme der Kennlinien ausgewählt werden.

4.2.2 Haltezeiten und Hysterese

Die Haltezeit der Messpunkte und die Richtung, in der die Kennlinie aufgenommen wird², haben einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Messung. Wie in Kapitel

1 So wird z.B. die Aktivität eines Katalysatorsystems üblicherweise bei 0,9 V angegeben.

2 Entweder von hohen zu niedrigen Strömen oder niedrigen zu hohen.

2.1.4 beschrieben, bildet sich potentialabhängig eine Bedeckung mit Platinoxid auf der Kathode aus. Durch diese Bedeckung verringert sich die für die Reaktion an der Elektrode zur Verfügung stehende Platinoberfläche bzw. es verändert sich die katalytische Aktivität. Somit reduziert sich die Performance der Zelle. Da die Bedeckung mit Platinoxid zeitabhängig ist, führt dies zu einem starken Einfluss der Haltezeit der Messpunkte auf die Kennlinie. Je länger die Haltezeit, umso schlechter ist die Performance der Kennlinie, wenn man sich im Bereich der Platinoxidbildung befindet. Dieser Effekt bedingt auch die ausgeprägte Hysterese, die Kennlinien abhängig von der Richtung, in der sie gemessen werden, zeigen. In Abbildung 4.7 sind die Kennlinien einer MEA dargestellt, die von hoher Spannung zu kleiner Spannung und zurück zu hoher Spannung aufgenommen wurden.

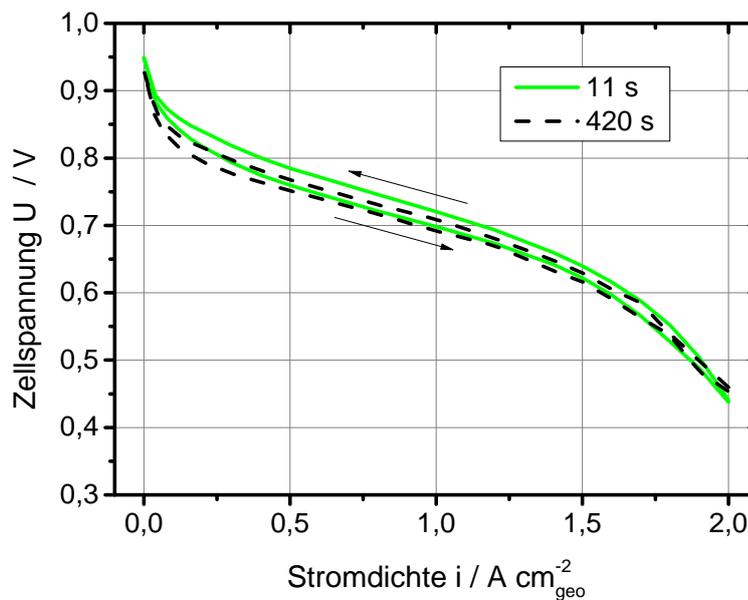


Abbildung 4.7: Beispiel für den Unterschied zwischen den Richtungen einer Kennlinie für zwei Haltezeiten der Lastpunkte von 11 s und 420 s. (MEA: Pt/Co, ECSA = 40 m² g⁻¹, L_{Kathode} = 0,4 mg_{Pt} cm⁻², L_{Anode} = 0,1 mg_{Pt} cm⁻²), T_{Zelle} = 80 °C, T_{Gas} = 82 °C, rh_{ein} = 100 %, p_{ein} = 1,5 bar, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 5 \text{ L min}^{-1}$

In dem Diagramm 4.7 ist die Hysterese bei beiden Kennlinien unabhängig von der Haltezeit zu erkennen. Die schlechtere Leistung bei der Kennlinie von hohen zu kleinen Spannungen ist charakteristisch. Startet man die Kennlinie im OCV, bildet sich eine Platinoxidbedeckung aus, welche bestehen bleibt, bis die Zellspannung bei hohen Strömen den Platinoxidbereich verlässt. Beginnt man bei niedrigen Spannungen und hohen Strömen, bildet sich die Oxidbedeckung erst im Laufe der Kennlinie langsam aus.

Dadurch liegt die Zellspannung bei dieser Kennlinie höher. Zudem kann bei Kennlinien mit geringer Feuchte, bzw. ungesättigter Membran und Elektrodenionomer, durch die höhere Wasserproduktion bei größeren Strömen, die MEA besser befeuchtet werden. Deshalb kann die Leistung bei Kennlinien von großen zu kleinen Strömen die Performance aufgrund des geringeren Protonenleitwiderstands höher sein. Es ergibt sich somit aus Haltezeit und Messrichtung der Kennlinie ein starker Einfluss auf das Ergebnis, welcher für die Interpretation beachtet werden muss.

4.2.3 Differentielle Kennlinie

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Aufnahme von Kennlinien sind die „Along-the-channel“-Effekte. Durch die Reaktionen in der Zelle verändern sich die Bedingungen in Flussrichtung der Gase. So verringert sich auf der Kathodenseite die Sauerstoffkonzentration im Kanal bei gleichzeitig steigender Feuchte. Dieser Effekt muss bei der Auslegung der Betriebsbedingungen für einen Versuch beachtet werden, damit die Ergebnisse interpretiert werden können. Das Verhältnis von zugeführten Wasserstoff/Sauerstoff zu dem basierend auf dem Zellstrom verbrauchten wird als Stöchiometrie $\lambda_{\text{Anode/Kathode}}$ bezeichnet.

Eine Möglichkeit sicherzustellen, dass die Verhältnisse im Kanal der Zelle vollständig bekannt sind, ist die Verwendung von differentiellen Bedingungen. Hierfür werden die Gasflüsse so hoch eingestellt, dass die Veränderungen durch die Reaktion so kleine Auswirkungen auf die Bedingungen im Kanal haben, dass sie vernachlässigt werden können. So können die Bedingungen am Einlass für die ganze Zelle angenommen werden, was einer sehr hohen Stöchiometrie entspricht. Die Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen die Verläufe der Konzentrationen und der Gasfeuchten, berechnet als Bilanzen entlang des Kanals einer angenommenen Einzelzelle mit 50 cm^2 aktiver Fläche bei einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} im Gleichstrombetrieb.

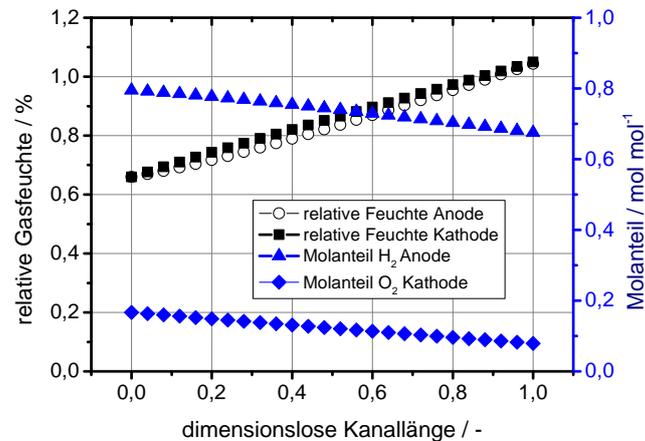


Abbildung 4.8: Verläufe der Gasfeuchten und Molanteile von Wasserstoff und Sauerstoff entlang des Kanals. $T_{\text{Zelle}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $rh_{\text{ein}} = 66\%$, $p_{\text{ein}} = 1,5\text{ bar}$, $\lambda_{\text{Anode}} = 1,5$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 2$

Das erste Beispiel in Abbildung 4.8 zeigt die Verläufe für geringe Gasflüsse und Eingangsfeuchten von unter 100 %. Dies entspricht anwendungsnahen Bedingungen im Betrieb einer MEA in automotiven Stapeln. Es ist klar zu erkennen, dass sich die Bedingungen entlang des Kanals verändern. So steigt die relative Feuchte der Gase zum Ende der Zelle an. Dies führt zu Ungleichverteilungen der Stromdichte, da durch den starken Einfluss der Membranfeuchte auf den Widerstand der Strom vermehrt im hinteren Teil der Zelle produziert wird. Zudem beeinflusst das Absinken der Konzentrationen im Gas, vor allem von Sauerstoff, entlang der Zelle aufgrund der Kinetik der Reaktionen die Zellperformance.

Diese Aspekte sind bei der Auslegung einer MEA für den Betrieb im Stapel in automotiven Anwendungen zu beachten. Beispielsweise ist es ein Ziel der Betriebsstrategie, den Stapel mit möglichst geringen Gasflüssen zu betreiben, um den Wirkungsgrad des Gesamtsystems zu optimieren. Zudem werden Along The Channel Effekte gezielt genutzt, um Wasser aus der Zelle auszutragen. Durch einen positiven Temperaturgradienten entlang des Kanals kann aufgrund des mit der Temperatur steigenden Dampfdrucks des Wassers mehr Feuchte aus der Zelle ausgetragen werden.

Diese Effekte sind nicht erwünscht, wenn die MEA und ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. Denn für die Gewinnung von elektrochemischen Parametern ist es unerlässlich, die Bedingungen in der Zelle genau zu kontrollieren. Daher ist es wichtig, sich für wissenschaftliche Untersuchungen von realitätsnahen Betriebsbedingungen zu lösen und Bedingungen zu verwenden, die nah an eine „differentielle“ Zelle kommen. In der folgenden Abbildungen 4.9 sind die Verläufe für die Bedingungen der Messungen aus Kapitel 7.1 dargestellt.

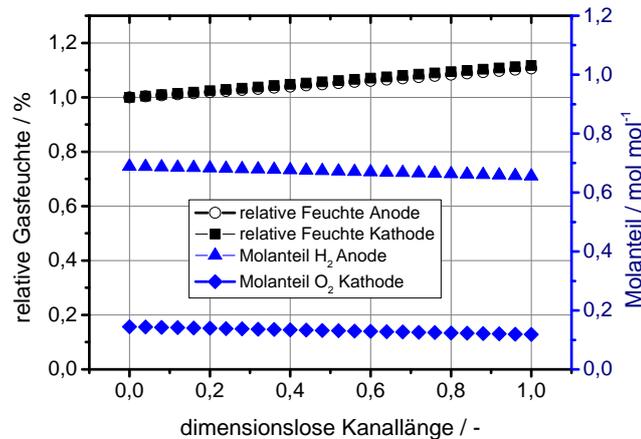


Abbildung 4.9: Verläufe der Gasfeuchten und Molanteile von Wasserstoff und Sauerstoff entlang des Kanals. $T_{\text{Zelle}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $rh_{\text{ein}} = 100\text{ }%$, $p_{\text{ein}} = 1,5\text{ bar}$, $\lambda_{\text{Anode}} = 3$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 5$

Bei diesen Betriebsbedingungen sind die Verläufe entlang des Kanals deutlich homogener als bei den anwendungsnahen Bedingungen. Die relative Gasfeuchte am Eingang von 100 % reduziert zudem die Effekte durch Veränderungen der Protonenleitfähigkeit entlang des Kanals. Zu beachten ist, dass bei relativen Feuchten von über 100 % flüssiges Wasser in der Zelle vorliegt. Aufgrund verfahrenstechnischer Beschränkungen, wie z.B. der Druckverlust über der Zelle oder die maximalen Flüsse des Prüfstands, ist es schwer, differentielle Bedingungen einzustellen.

Um nah an differentielle Bedingungen zu kommen, ist es zweckmäßig, das Flussfeld der verwendeten Laborzelle auf hohe Flüsse anzupassen. Durch entsprechend große Kanäle kann trotz hoher Gasflüsse der Druckverlust über das Flussfeld in einem sinnvollen Rahmen gehalten werden. Für große Flüsse bietet sich die Verwendung eines Flussfelds mit parallelen Kanälen an, da hier die Kanäle klar definiert sind und im Gegensatz zu der weit verbreiteten serpentin-Geometrie weniger Gasfluss zwischen den Kanälen stattfindet. Ein Nachteil der parallelen Kanäle ist, dass durch den geringeren Druckverlust dieser Struktur die Gleichverteilung zwischen den Kanälen schwerer zu erreichen ist und es bei unpassenden Betriebsbedingungen zur Flutung der Kanäle und damit verbundener Degradation kommen kann¹.

¹ Kapitel 3.4.2

4.2.4 Auswertung der Alterung

Aus Kennlinien kann der Zusammenhang zwischen der Alterung der Elektrode und dem sich einstellende Performanceverlust visualisiert werden. In dieser Arbeit wird der Performanceverlust als ein Spannungsverlust bei konstanter Stromdichte dargestellt. Dies hat den Vorteil, dass die Transportprozesse durch die Wasserproduktion in der Zelle aufgrund des konstanten Stroms auch konstant bleiben. Das ist bei potentiostatischer Betrachtungsweise nicht der Fall.

In der folgenden Abbildung 4.10 sind die Kennlinien über einen Alterungsversuch dargestellt, wobei eine Korrektur der Daten um den elektrischen Kontaktwiderstand sowie der protonische Membranwiderstand¹ erfolgt ist.

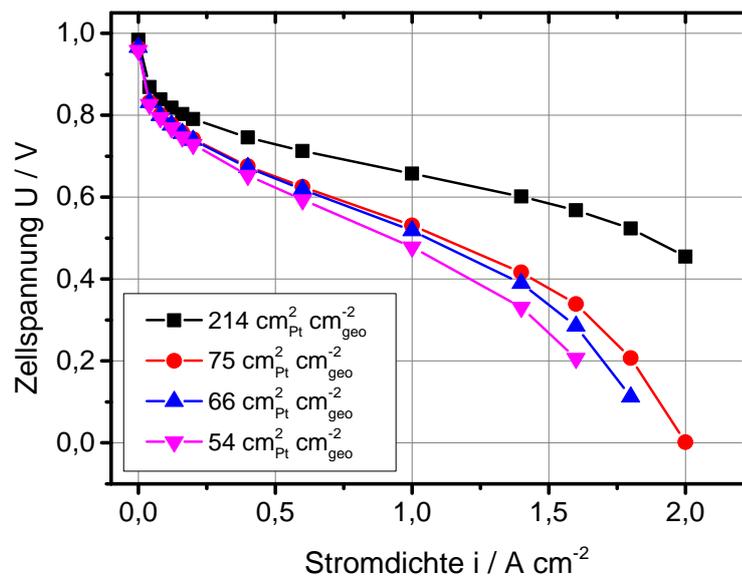


Abbildung 4.10: Kennlinien bei verschiedenen Rauigkeitsfaktoren einer MEA, die durch Spannungszyklen gealtert wurde. (MEA: Pt/C, $ECSA = 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) $U_{\text{UPL}} = 1 \text{ V}$, $U_{\text{LPL}} = 0,6 \text{ V}$, $t_{\text{UPL}} = 30 \text{ s}$, $t_{\text{LPL}} = 30 \text{ s}$, $T_{\text{Zelle}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$, $rh_{\text{ein}} = 100 \%$, $p_{\text{ein}} = 1,5 \text{ bar}$, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 5 \text{ L min}^{-1}$

Aufgrund der Alterung der MEA reduziert sich die aktive Oberfläche der Kathode von $214 \text{ cm}^2_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ auf $54 \text{ cm}^2_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Mit der sinkenden Oberfläche verringert sich die Leistung der MEA. Die Trends bzw. Einflussgrößen aus dieser Auftragung zu

¹ Der elektrische Widerstand wird über Impedanzspektroskopie ermittelt, s. Kapitel 4.3.

interpretieren ist jedoch komplex. Um den Verlauf des Spannungsverlustes zu betrachten, kann der Spannungsverlust bei verschiedenen Stromdichten gegen den logarithmischen Rauigkeitsfaktor abgebildet werden. In Abbildung 4.11 ist diese Auftragung für den gleichen Datensatz dargestellt.

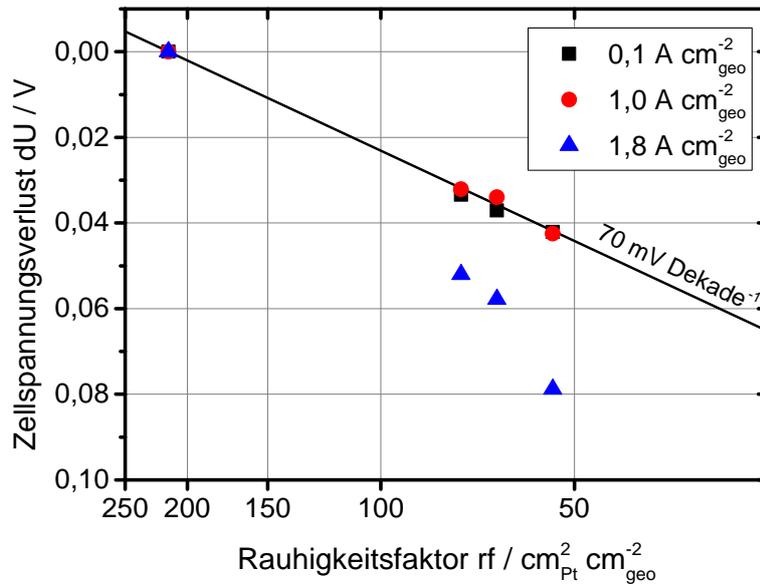


Abbildung 4.11: Normalisierter Spannungsverlust in Abhängigkeit der aktiven Oberfläche. (MEA: Pt/C, ECSA = $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4 \text{ mgPt cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,18 \text{ mgPt cm}^{-2}$) $U_{\text{UPL}} = 1 \text{ V}$, $U_{\text{LPL}} = 0,6 \text{ V}$, $t_{\text{UPL}} = 30 \text{ s}$, $t_{\text{LPL}} = 30 \text{ s}$, $T_{\text{Zelle}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$, $rh_{\text{ein}} = 100 \%$, $p_{\text{ein}} = 1,5 \text{ bar}$, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 5 \text{ L min}^{-1}$

Aus dieser Auftragung können die Verläufe des Spannungsverlusts für die verschiedenen Stromdichten getrennt interpretiert werden. Ist der Spannungsverlust rein kinetisch durch die Abnahme der aktiven Oberfläche begründet, muss er nach der Tafelgleichung mit 70 mV pro Dekade Abnahme der aktiven Oberfläche steigen. Da die Verläufe des Spannungsverlusts für $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ und 1 A cm^{-2} auf der 70 mV Linie liegen und die $1,8 \text{ A cm}^{-2}$ nicht, kann geschlossen werden, dass für die beiden kleinen Stromdichten der Spannungsverlust kinetischen Ursprungs ist und für große Stromdichten ein anderer Mechanismus hinzukommt. Um die Ursache dieser Spannungsverluste weiter zu analysieren, wird die Zellspannung gegen die spezifische Stromdichte in Abbildung 4.12 aufgetragen.

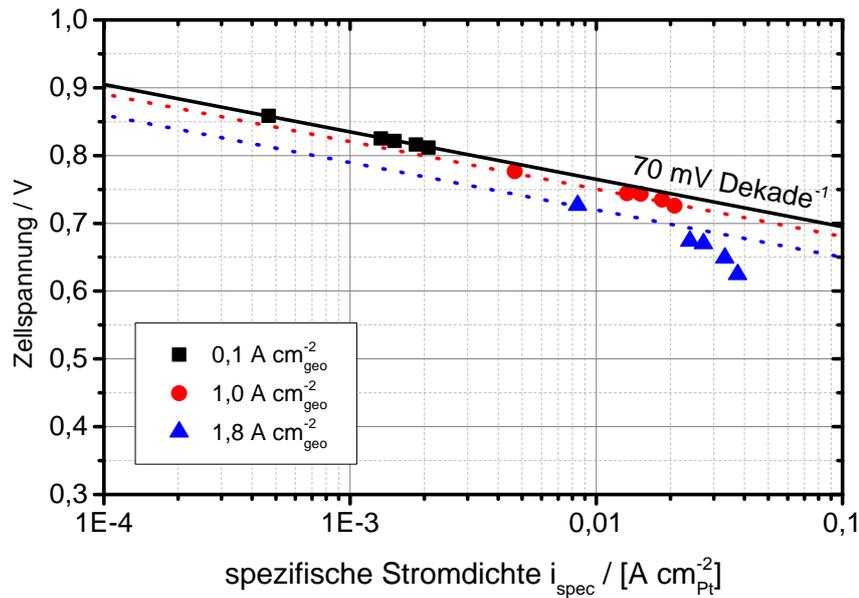


Abbildung 4.12: Normalisierter Spannungsverlust in Abhängigkeit der spezifischen Stromdichte. (MEA: Pt/C, ECSA = $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) $U_{\text{UPL}} = 1 \text{ V}$, $U_{\text{LPL}} = 0,6 \text{ V}$, $t_{\text{UPL}} = 30 \text{ s}$, $t_{\text{LPL}} = 30 \text{ s}$, $T_{\text{Zelle}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$, $rh_{\text{ein}} = 100 \%$, $p_{\text{ein}} = 1,5 \text{ bar}$, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 5 \text{ L min}^{-1}$

In dieser Darstellung lässt sich zum einen der Einfluss der geometrischen Stromdichte auf die Zellspannung erkennen, zum anderen zeigt sie auf, dass der zusätzlich nicht kinetische Spannungsverlust mit der spezifischen Stromdichte korreliert und sein Ursprung in den Transportprozessen der Elektrode zu suchen ist.

Durch die Auftragungen des Spannungsverlustes gegen den Rauigkeitsfaktor und der Auftragung von Zellspannung gegen die spezifische Stromdichte entstehen charakteristische Verläufe der Kennlinien, die Informationen über die Degradationsmechanismen der Elektrode visualisieren.

4.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird die Zelle entweder mit einem Strom- oder Spannungssignal, üblicherweise in Form eines Sinussignals, angeregt und die entsprechende Spannungs- oder Stromantwort des Systems ausgewertet. Durch das Anregen von verschiedenen Frequenzen lassen sich unterschiedliche Komponenten einer Brennstoffzelle untersuchen, da sich die Anteile der Komponenten am Antwortsignal mit der Frequenz ändern.

Um die erhaltenen Impedanzspektren zu analysieren, wird ein Ersatzschaltbild verwendet. In Abbildung 4.13 ist ein einfaches Ersatzschaltbild für eine PEM-Brennstoffzelle dargestellt.

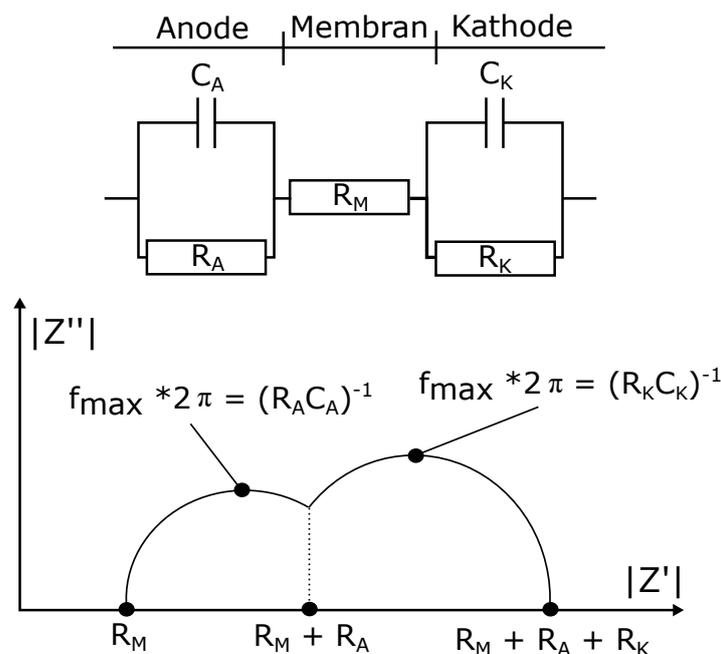


Abbildung 4.13: Einfaches Ersatzschaltbild mit einem beispielhaften Impedanzspektrum einer PEM-Brennstoffzelle in einem Nyquist-Plot nach [44]. R_M = Summe aus protonischem Membranwiderstand und elektrischen Kontaktwiderständen; $R_{A,K}$ = elektrischen Widerstand der Anoden/Kathodenelektrode; $C_{A,K}$ = Doppelschichtkapazität der Anoden/Kathodenelektrode

Mit diesem Ersatzschaltbild lassen sich die Impedanzen des Spektrums einzelnen Komponenten zuordnen. Im Bereich der hohen Frequenzen > 1 kHz befindet sich der sogenannte High-Frequenz-Resistance (HFR). Dieser entspricht der Summe der ohmschen Widerstände aus der Protonenleitung durch die Membran und der elektrischen Leitung durch Elektrode, GDL und Flussfeld. Die Bereiche niedrigerer Frequenzen können den

diffusiven und kinetischen Prozessen auf Anode und Kathode zugeordnet werden [110]. Wichtig bei der Aufnahme eines Impedanzspektrums ist die Stabilität der elektrochemischen Zelle während der Messung. Damit die Impedanzspektroskopie sinnvolle Ergebnisse liefert, dürfen sich die Bedingungen und Zustände in der Zelle während der Messung nicht ändern. So darf die anregende Sinuswelle nicht so groß sein, dass die Betriebsbedingungen der Zelle gestört werden. Sie muss aber ein ausreichend scharfes Antwortsignal liefern, um auswertbar zu sein. Bei hohen Frequenzen ist dies einfacher als bei niedrigen Frequenzen, denn je niedriger die Frequenz ist, umso länger wird ein Durchlauf einer Welle und damit das Antwortsignal anfälliger für Störungen. Hier können zum Beispiel Wassertropfen in den Kanälen der Zelle, die Verfahrenstechnik des Prüfstandes oder elektromagnetische Störquellen von außerhalb das Ergebnis verfälschen. In dieser Arbeit wurde aus Gründen der Störanfälligkeit nur der High-Frequenz-Resistance verwendet.

Mit dem HFR lässt sich der ohmsche Widerstand des Messaufbaus erfassen und entsprechend in den Messdaten korrigieren. Zudem erlaubt der HFR die in-situ Erfassung der Membranbefeuchtung, da sich der elektrische Widerstand der Zelle im Gegensatz zur ionischen Leitfähigkeit der Membran (Flussfeldplatten, GDL, Kohlenstoffträger der Elektrode) während des normalen Betriebs, an einem definierten Betriebspunkt nicht verändert.

4.4 Rotating-(Ring)-Disc-Electrode (RDE, RRDE)

Die RDE und RRDE sind Methoden, um einen Katalysator oder geträgerte Katalysatoren in einem flüssigen Elektrolyten elektrochemisch zu charakterisieren. Das zu untersuchende Material wird als dünner Film auf eine Scheibe (Disc) aufgebracht, die im Elektrolyten mit einer definierten Geschwindigkeit rotiert. Durch die Rotation der Disc wird der Elektrolyt von der sich drehenden Elektrode abgeschleudert. Es entsteht ein gut kontrollierbarer und gleichmäßiger Fluss des Elektrolyten über die Elektrodenoberfläche. Dieser Fluss und damit auch der Massentransport vom Elektrolyten zu der Elektrode lässt sich mathematisch exakt beschreiben und über die Umdrehungsgeschwindigkeit der Disc variieren [113]. So kann der Katalysator ohne die Effekte und Einflüsse der MEA-Herstellung untersucht werden [88]. Der Aufbau ist in der Abbildung 4.14 dargestellt und zeigt eine RRDE.

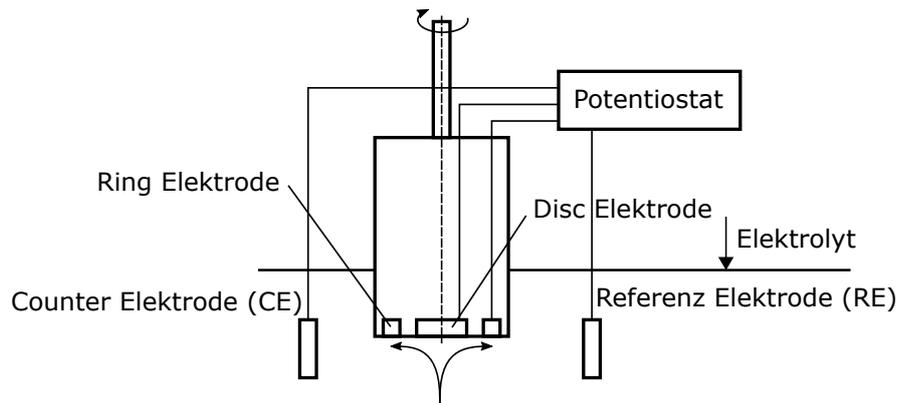


Abbildung 4.14: Schema des Aufbaus einer Rotating-Ring-Disc-Elektrode

Zusätzlich zu der RDE befindet sich außen um die Disc ein Ring, der zusammen mit der Disc rotiert. Der Zylinder mit der Disc und dem Ring rotiert im Elektrolyten, der mit dem zu untersuchenden Gas gesättigt wird. Im Elektrolyten befinden sich eine Referenz- und eine Gegenelektrode. Für die in der Abbildung dargestellte RRDE wird ein Potentiostat mit zwei Kanälen verwendet, um das Potential von Disc und Ring relativ zur Referenzelektrode unabhängig voneinander durch den Strom an der Gegenelektrode zu regeln. Die von der Disc abgeschleuderten Reaktionsprodukte und der Elektrolyt können am Ring elektrochemisch analysiert werden¹.

Ein großer Vorteil von Katalysatorstudien in der RDE ist die gegenüber der Herstellung einer MEA geringere Anzahl an Prozessparametern zur Herstellung der Elektrode. Dadurch lassen sich Katalysatoren untersuchen, deren Charakteristik durch die Einflüsse bei der Herstellung einer MEA überdeckt würden. Die in der RDE gemessenen Kinetikparameter lassen sich auf den Einsatz des Katalysators in einer MEA übertragen [29]. Somit ist die Methode der RDE ein wichtiges Verfahren zur Analyse von Katalysatoren für die Nutzung in PEM-Brennstoffzellen.

¹ In Kapitel 7.2 wird die Wasserstoffperoxid-Bildungsrate bei der ORR untersucht, indem an der Disc die ORR bei kleinen Potentialen abläuft und an dem Ring bei einem hohen Potential entstandenes H_2O_2 oxidiert wird.

4.5 Optische Detektion von Löchern in der Membran

In der Membran einer PEM-Brennstoffzelle können sich kleine Löcher, sogenannte Pinholes, befinden. Diese Löcher können im Betrieb durch Degradation oder bei der Herstellung der MEA entstehen. Durch diese Löcher kann Wasserstoff von der Anoden- zu Kathodenseite gelangen und den i_{H_2} signifikant erhöhen. Durch Cyclovoltammetrie lässt sich der i_{H_2} durch die Membran in-situ bestimmen. Die exakte Lage der Löcher ist durch diese Methode jedoch nicht zugänglich. Diese lässt sich durch das folgende Verfahren optisch ermitteln.

Die MEA wird in eine Vorrichtung eingespannt, in der sie auf einer Seite mit Wasserstoff und auf der anderen Seite mit Sauerstoff oder Umgebungsluft gespült wird. An den Löchern in der Membran reagieren Wasserstoff und Sauerstoff am Katalysator unter Wärmeabgabe ab. Diese Wärmeabgabe kann mit einer Wärmebildkamera erfasst werden. Hierzu wurde in dieser Arbeit ein Aufbau nach dem in Abbildung 4.15 verwendet.

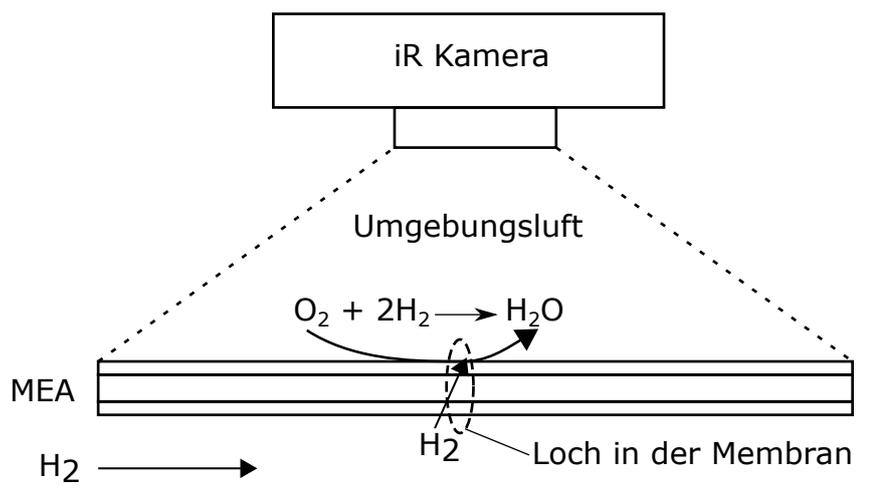


Abbildung 4.15: Aufbau zur Erfassung von Löchern in der Membran einer PEM-Brennstoffzelle

4.6 Limiting Current Measurement

Um den Sauerstoff-Transportwiderstand vom Kanal des Flussfeldes bis zum Katalysator in der Elektrode zu erfassen, wird die Methode des Limiting-Current verwendet. Die Zellspannung wird auf einen sehr niedrigen Wert $<0,3\text{ V}$ eingestellt. Der Strom der Zelle wird bei dieser Zellspannung nur durch den Sauerstofftransport auf der Kathodenseite limitiert. Am Grenzstrom fällt die Sauerstoffkonzentration am Katalysator auf Null. Dadurch verläuft die Kennlinie im Bereich des Grenzstromes nahezu vertikal, weil eine Erhöhung der Überspannung den Sauerstofftransport nicht erhöht. Dieser Grenzstrom kann verwendet werden, um unter Annahme des ersten Fick'schen Gesetzes einen Transportwiderstand zu berechnen. In der Methode nach Baker wird die Sauerstoffkonzentration variiert und durch die so entstehenden Grenzstromverläufe die Transporteigenschaften der GDL charakterisiert [6]. Es kann so z.B. das Flutungsverhalten der GDL untersucht werden [5]. In dieser Arbeit wird eine modifizierte Methode verwendet. Anstatt den Grenzstrom im Steady-State Zustand zu bestimmen, wird hier von einem Lastpunkt der Kennlinie kurz auf eine Spannung von $0,2\text{ V}$ gesprungen und der Grenzstrom bestimmt. Die bei dieser Methode gemessenen Grenzströme sind mit denen der Baker Methode bei $21\% \text{ O}_2$ vergleichbar [30]. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass sie schnell ist und darum einfach in bestehende Messabläufe integriert werden kann. Zudem ergibt sich durch die kurze Messzeit eine geringere Wärmeentwicklung im Grenzstrom.

5 Accelerated Stress Tests

Die Degradationsmechanismen der PEM-Brennstoffzelle im realen Betrieb zu untersuchen, wäre aufgrund der langen resultierenden Versuchslaufzeiten¹ nicht praktikabel. Darum wurden beschleunigte Verfahren entwickelt, mit denen die einzelnen Komponenten bzw. deren zu Grunde liegenden Schädigungsmechanismen geprüft werden können. Diese Testverfahren werden als Accelerated Stress Test (AST) bezeichnet. Es existieren verschiedene internationale Normen für AST, die verbreitetsten sind die des Department of Energy [22] und dem japanischen FCCJ [27, 71]. In der Abbildung 5.1 sind die verschiedenen Typen von AST für die Hauptkomponenten einer MEA dargestellt.

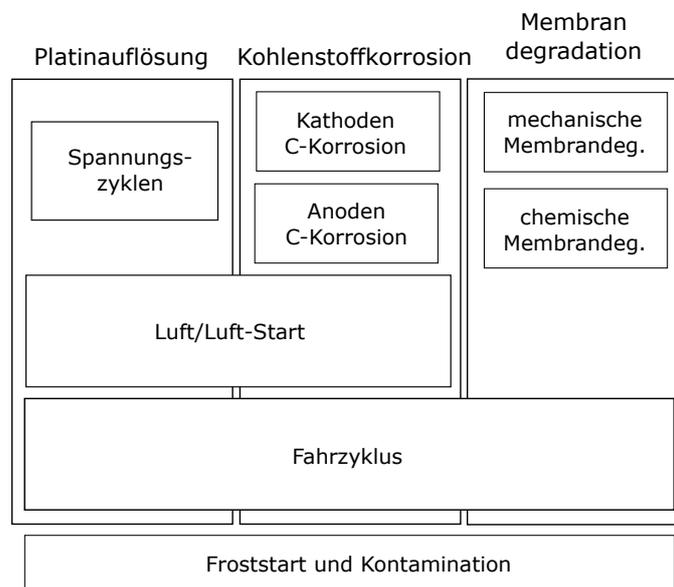


Abbildung 5.1: Übersicht über die verschiedenen Klassen von ASTs für die MEA, aufgeteilt nach den Schädigungsmechanismen.

¹ Das amerikanische Department of Energy gibt in seinem „Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan“, Stand November 2014, eine Lebensdauer von mindestens 5000 h an [22].

Die Übersicht zeigt die wichtigsten Degradationsmechanismen: Katalysatoralterung und Korrosion des Katalysatorträgers, sowie die Membrandegradation. Die verschiedenen Typen von AST sind den drei Degradationsmechanismen zugeordnet. Die Alterungsmechanismen bei Frost und Kontamination der MEA werden durch die verwendeten Betriebsbedingungen und das zugrunde liegende Design des Brennstoffzellensystems bestimmt. Sie müssen in einem auf das System zugeschnittenen Accelerated Stress Test abgeprüft werden und sind hier darum nicht beschrieben.

Im oberen Bereich sind die isolierten AST zu sehen, die jeweils nur einen spezifischen Effekt beschleunigen. Im unteren Bereich sind die realitätsnäheren Tests dargestellt, zum einen Luft/Luft-Start und zum anderen reale Fahrzyklen. Diese Tests beanspruchen mehrere Komponenten bzw. erzeugen gleichzeitig verschiedene Degradationsmechanismen. Da sich die Degradation der Komponenten gegenseitig beeinflussen kann, sollte immer geprüft werden, ob die Ergebnisse eines kombinierten Test die isolierten AST bestätigen. Nur so können die aus den beschleunigten Test gewonnenen Daten zur Vorhersage und Modellierung der realen Lebensdauer im Betrieb verwendet werden. Im folgenden Kapitel werden die AST zum Testen der isolierten Mechanismen und deren Umsetzung dargestellt.

5.1 Katalysatordegradation

Die Hauptstressoren, die zur Auflösung kleiner Platinpartikel und Abscheidung von größeren Partikeln führen, sind Spannungszyklen. Aus diesem Grunde besteht der AST, um die Stabilität des Katalysators gegenüber Auflösung und Übergangsmetallauswaschung zu testen, aus Spannungszyklen¹. Üblicherweise wird zwischen einer Spannung am oberen Spannungslimit (U_{UPL}) und einer Spannung am unteren Spannungslimit (U_{LPL}) mit den jeweiligen Haltezeiten t_{UPL} und t_{LPL} zyklert. Eine Beschleunigung der Katalysatordegradation ergibt sich aus hohen Gasfeuchten, hohen Temperaturen und schnellen Spannungswechseln. Daraus leiten sich die Betriebsbedingungen für einen Platinauflösungs-AST ab. In dieser Arbeit wurden die folgenden Parameter verwendet [122].

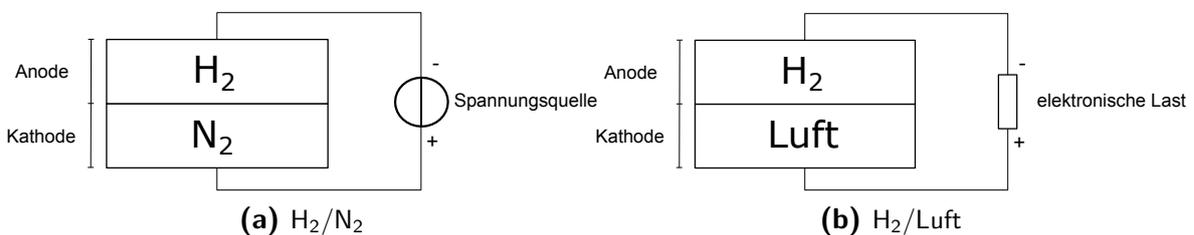
¹ vgl. 3.1

Tabelle 5.1: Betriebsparameter zur Durchführung von Accelerated Stress Tests

Parameter	Wert	Einheit
T	80	°C
p	1,5	bar
relative Feuchte	100	%
Fluß Anode	0,1	L/ min
Fluß Kathode	0,5	L/ min

Um eine Zelle zu zyklieren, muss im Betrieb zwischen zwei oder mehr Lastpunkten hin und her gesprungen werden. Da durch die Alterung der Elektrode sich dieser Lastpunkt aufgrund der abnehmenden Zellperformance verschiebt, würde die Zelle über den AST bei verschiedenen Lastpunkten betrieben werden. Dies erschwert die Interpretation der Ergebnisse.

Um diesem Effekt entgegenzuwirken, kann die Zelle unter Wasserstoff auf der Anode und Stickstoff auf der Kathode betrieben werden. In diesem Zustand produziert die Zelle selbst keine signifikante Leistung und hat eine OCV einer Wasserstoff/Wasserstoff-Konzentrationszelle abhängig vom Wasserstoff-Crossoverstrom durch die Membran von ca. 0,1 V. Der Vorteil dieser Anordnung ist, dass der apparative Aufwand des Versuchs deutlich sinkt und die Zelle leichter an einem festen Betriebspunkt zu betreiben ist. Da die Zelle selbst keine Leistung produziert, wird zur Aufprägung der Spannungszyklen eine externe Spannungsquelle verwendet. Dies kann z.B. ein Netzteil oder ein Potentiostat sein. Die Versuchsanordnung für diese Möglichkeit des Platinauflösungs-ASTs ist in der Abbildung 5.2 links dargestellt.

**Abbildung 5.2:** Verschaltung einer Brennstoffzelle zur Durchführung eines Katalysatordegradations-AST.

Ein Nachteil dieser Anordnung ist, dass sich aufgrund des nicht vorhandenen Sauerstoffs auf der Kathode kein Platinband in der Membran ausbildet, welches unter

realen Brennstoffzellen-Bedingungen entsteht. Für die Ausbildung dieses Platinbands ist eine Grenzschicht zwischen Sauerstoff und Wasserstoff in der Membran notwendig [119]. Zudem ist der AST unter Wasserstoff/Stickstoff aufgrund des Fehlens der Effekte durch echte Lastsprünge (Temperaturgradienten in der MEA, Feuchtezyklen, ...) nicht direkt mit einem realen Betrieb zu vergleichen. Darum kann es zweckmäßig sein, Platinauflösungs-ASTs unter realen Bedingungen ($H_2/Luft$) durchzuführen. Der Aufbau dieses Versuchs ist in der Abbildung 5.2 rechts dargestellt.

Zusätzlich ergibt die Form des Spannungszyklus einen signifikanten Einfluss auf die Alterung der Katalysatorschicht [105]. In der Abbildung 5.3 sind zwei der gebräuchlichsten Zyklenprofile dargestellt, ein Dreieckprofil und ein Stufenprofil.

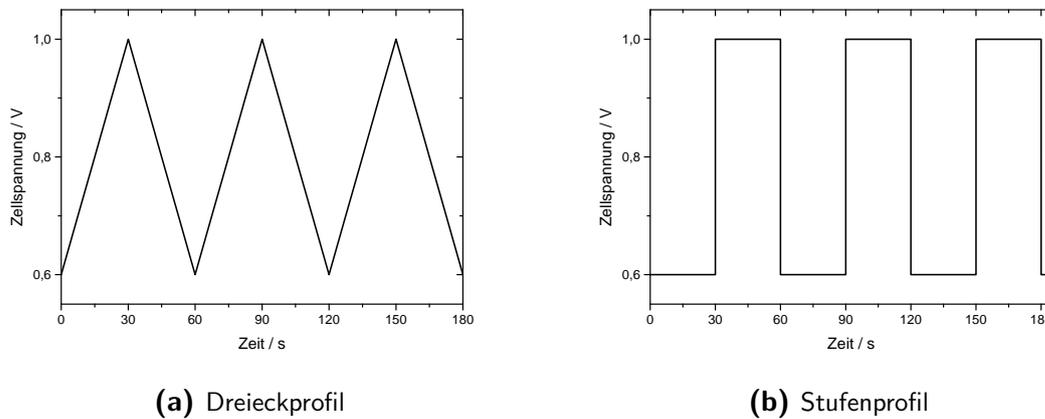


Abbildung 5.3: Beispielhafte Zellspannungsverläufe für die beiden gebräuchlichsten Profile

Die Alterung durch diese beiden Profile wird sich unterscheiden [105]. Beide Profile haben Vor- und Nachteile. So benötigt ein Dreieckprofil aufgrund der langsameren Spannungsänderungsrate, und der damit geringeren kapazitiven Ströme beim Umladen der Elektroden eine kleinere Spannungsquelle. So ergibt sich beim Umladen einer 50 cm^2 Elektrode mit einer ungefähren Kapazität von $2,5 \text{ F}$ um $0,4 \text{ V}$ in 100 ms ein kapazitiver Strom von 10 A . Ist keine Spannungsquelle vorhanden, um ausreichend große Ströme und Stromgradienten aufzubringen, ist ein Dreieckprofil eine gute Alternative. Ein großer Vorteil der Stufenprofile ist die klare Zuordnung der Zeit am oberen t_{UPL} und am unteren Spannungslimit t_{LPL} . Dies erleichtert die Modellierung und Interpretation der Ergebnisse, was bei Dreieckprofilen nur schwer möglich ist.

Außer der Form des Spannungsprofils ist die Zeit am oberen Spannungslimit vor dem Sprung auf das untere Spannungslimit sowie die Lage des unteren Limits U_{LPL} wichtig. Bei der Wahl des unteren Limits ist zu beachten, dass es sich in einem Spannungsbereich befindet, in dem Platinoxid vorliegt. Liegt am unteren Spannungslimit Platinoxid vor,

kann die Katalysatordegradation deutlich verstärkt werden [118]. Da mit steigender Zeit am oberen Spannungslimit die Degradation durch den Spannungssprung ansteigt, ist die Haltezeit des oberen Spannungslimits ein wichtiger Faktor [122]. Die Katalysatordegradation kann über den Verlauf des Rauigkeitsfaktors über die Spannungszyklen und über den Spannungsverlust von Kennlinien¹ dargestellt werden.

5.2 Kathoden-Kohlenstoffkorrosion

Um Kohlenstoffkorrosion auf der Kathode in einem AST zu untersuchen, kann ein Aufbau ähnlich dem zur Platinauflösung verwendet werden. Die Kohlenstoffkorrosion wird durch hohe Halbzellenpotentialen von > 1 V beschleunigt.

Hierzu kann ein Spannungsprofil analog zu den Katalysatoralterung-AST aufgeprägt werden, dessen U_{UPL} über 1 V liegt. Wenn der Degradationsanteil durch Platinauflösung während des AST minimiert werden soll, kann ein Profil ohne Spannungssprünge gewählt und die Kathode mit einer konstanten hohen Spannung² betrieben werden. Es ist hierbei wichtig zu beachten, dass die Kohlenstoffkorrosion durch Spannungszyklen gegenüber konstanten Spannungen > 1 V stark beschleunigt wird. So sind Ergebnisse zwischen AST mit konstantem Potential und Zyklen nur schwer vergleichbar [39].

Im realen Betrieb ist die Korrosion des Trägermaterials beim Starten des Brennstoffzellenstapels aus einem Luft/Luft-Status³ einer der Hauptauslöser für diesen Degradationsmechanismus. Bei einem Luft/Luft-Start läuft mit der Wasserstofffront auf der Anodenseite ein hohes Potential auf der Kathodenseite durch die Zelle. Die Schädigung durch diesen Event lässt sich durch Spannungsprofile, die homogen auf die gesamte MEA aufgeprägt werden, nur schwer nachstellen. Darum kann es sinnvoll sein, diesen Event auf einem dafür geeigneten Prüfstand als eigenen AST durchzuführen. Der Prüfstand muss hierfür in der Lage sein, die Anode mit Wasserstoff als auch mit Luft zu spülen. Bei der Auslegung von Kohlenstoffkorrosions-ASTs ist es wichtig darauf zu achten, dass die Kohlenstoffkorrosion stark temperaturabhängig ist⁴. Dadurch kann ein AST bei Raumtemperatur ein völlig anderes Schadensbild liefern als bei einer erhöhten

1 vgl. Kapitel 4.2

2 Die Zeit am t_{UPL} hängt vom Trägermaterial ab. Bei instabilen Trägern kann es nach Minuten zu signifikanten Schäden kommen, während stabile Träger Tage unbeschadet überstehen. Die Dauer muss an das zu untersuchende Material angepasst werden.

3 vgl. Kapitel 3.4.2

4 vgl. Kapitel 3.2

Temperatur.

Die Abbildung 5.4 zeigt eine mögliche Verschaltung zur Durchführung eines Start/Stop-ASTs.

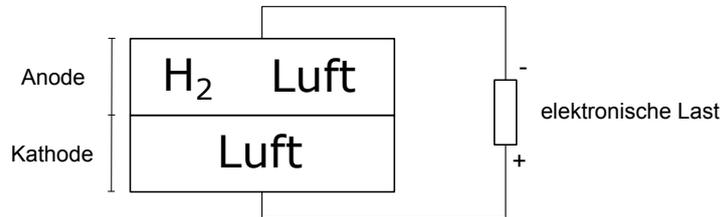


Abbildung 5.4: Verschaltung eine Brennstoffzelle zur Durchführung eines Start/Stop-AST

5.3 Anoden-Kohlenstoffkorrosion

Um eine Korrosion des Trägermaterials der Anode in einer Einzelzelle zu erzeugen, muss ein Strom auf die Zelle aufgeprägt werden. Um eine komplette Unterversorgung der Anode zu erhalten¹, muss die Kathode mit Luft und die Anode mit Stickstoff gespült werden. Der Aufbau ist in der Abbildung 5.5 dargestellt.

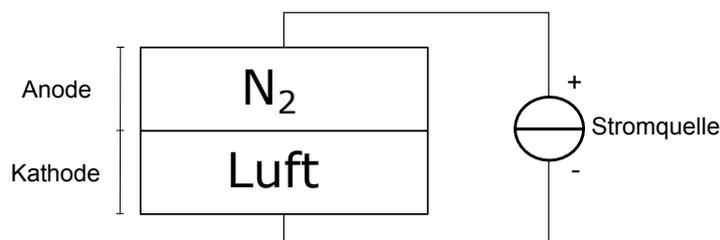


Abbildung 5.5: Verschaltung einer Brennstoffzelle zur Durchführung eines Anoden Kohlenstoffkorrosions-ASTs

Wird bei diesem Aufbau ein Strom durch die Zelle getrieben, wird die Zellspannung negativ. Die Spannung fällt schnell ins Negative, und hält sich auf einem Niveau zwischen $-0,7\text{ V}$ und $-1,2\text{ V}$. Ist die Widerstandsfähigkeit der Elektrode gegenüber der Korrosion auf der Anode aufgebraucht, fällt die Zellspannung weiter. Aus Sicherheitsgründen sollte der Versuch abgebrochen werden, wenn die Zellspannung $-1,5\text{ V}$ überschreitet, da es zu einem Kurzschluss durch die Membran kommen kann. Als Ergebnis dieses AST kann die Zeit bis zur Abschaltung aufgrund niedriger Spannung und der Zellspannungsverlauf

¹ Cell Reversal (Cell Reversal Test (CRT))

interpretiert werden.

Dieser AST ist sensitiv auf die Temperatur und den aufgeprägten Strom sowie die Befeuchtung der Zelle.

5.4 Membran

Es gibt zwei Hauptmechanismen für die Membrandegradation, die chemische und die mechanische Alterung. Beide Mechanismen lassen sich durch darauf zugeschnittene ASTs getrennt voneinander untersuchen [22].

Die mechanische Degradation der Membran wird durch das Zyklen der Membranfeuchte bei hoher Temperatur beschleunigt. Hierzu wird die MEA abwechselnd mit gesättigtem und mit trockenem Gas gespült. Durch das Quellen und Schrumpfen der Membran, aufgrund der Ein- und Auslagerung von Wasser, entsteht mechanischer Stress im Material und es kommt zu Rissen oder Löchern. Soll ausschließlich die mechanische Komponente der Alterung untersucht werden, kann die Zelle beidseitig mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff, betrieben werden, um einen Einfluss durch chemische Degradation zu verringern. Die chemische Membranalterung wird durch hohe Potentiale, hohe Temperaturen und geringe Feuchte der Membran beschleunigt. Zur chemischen Alterung der Membran wird üblicherweise die MEA bei erhöhten Temperaturen sowie geringer Gasfeuchte unter Wasserstoff/Luft im OCV betrieben.

Der Zustand der Membran kann über den Wasserstoff-Crossoverstrom durch die Membran sowie die Open Circuit Voltage während des Versuchs beobachtet werden. Zusätzlich kann im Wasser und Wasserdampf, die die Zelle verlassen, wenn komplett auskondensiert und aufgefangen, die Fluoridkonzentration bestimmt werden. Die Menge an ausgetragenen Fluorid lässt sich mit der Membranlebensdauer korrelieren. Ein Abfall des OCV über die Versuchslaufzeit weist auf eine Ausdünnung oder Löcher in der Membran hin. Ob in der Membran Löcher vorhanden sind, kann in-situ untersucht werden, indem ein Druckgradient über die Membran aufgebracht wird. Sinkt der OCV durch diesen Gradienten ab, sind Löcher vorhanden, siehe Kapitel 7.2.

Im realen Betrieb der MEA treten die Alterungsmechanismen nicht getrennt voneinander auf. Darum ist es wichtig die Kombination der mechanischen und chemischen Alterung zu testen [55]. So kann sichergestellt werden, dass die Membran im Betrieb die benötigte Lebensdauer erreicht.

6 Einordnung der Publikationen in den Kontext der Brennstoffzellenentwicklung

Die Entwicklung eines Brennstoffzellensystems für die Nutzung als Antriebsstrang in einem Fahrzeug ist deutlich komplexer als die eines reinen Batteriefahrzeugs. Dies liegt darin begründet, dass neben dem elektrochemischen Brennstoffzellenstapel ein verfahrenstechnisches System, das den Brennstoffzellenstapel mit Medien versorgt, entwickelt werden muss. Zusätzlich zu dieser System/Stapel-Kombination wird eine passende Betriebsstrategie benötigt, die festlegt wie die Medien in verschiedenen Betriebssituationen konditioniert werden. Nur wenn diese drei Komponenten optimal aufeinander abgestimmt sind, kann ein Brennstoffzellen-Antriebsstrang die Anforderung an Leistungscharakteristik, Haltbarkeit und Kosten erfüllen. Im Gegensatz zu z.B. Verbrennungsmotoren, in denen die Vor- und Nachteile verschiedener Motorenkonzepte bekannt sind und durch Erfahrung und Modellierung abgebildet werden können, ist dies für die Brennstoffzellentechnologie noch nicht in diesem Maß der Fall. Die Eigenschaften eines Designs müssen in kleinem Maßstab über Versuche ermittelt und anschließend über Modellierung auf ein System in benötigten Maßstab übertragen werden. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung der Eigenschaften der Membran-Elektroden-Einheit (MEA), dem elektrochemischen Zentrum eines Brennstoffzellenstapels, in Bezug auf Alterungs- und Leistungscharakteristik.

Die erste Publikation „Voltage Cycling Induced Losses in Electrochemically Active Surface Area and in Hydrogen/Air-Performance of PEM Fuel Cells“ untersucht das Alterungsverhalten von MEA in Abhängigkeit der Betriebsstrategie in einem Fahrzyklus. Mit den hier erhaltenen Erkenntnissen kann für ein Fahrzeug mit einem Brennstoffzellensystem der Stapel und die Betriebsstrategie besser abgestimmt werden. Hierdurch wird sichergestellt, dass bei minimiertem Katalysatoreinsatz auch am Lebensende des Fahrzeugs noch eine ausreichende Leistung zur Verfügung steht. Da die Katalysatorbeladung früh im Entwicklungsprozess eines Brennstoffzellensystems festgelegt werden muss, ist eine gute Vorhersage des Alterungsverhaltens unerlässlich. Die Auslegung der Alterungseigenschaften der MEA können erst validiert werden, wenn im Entwicklungs-

prozess ein Prototyp zur Verfügung steht. Zusätzlich ergibt sich eine Herausforderung in der Korrelation von Laborergebnissen mit Daten aus Versuchen im Fahrzeug.

Um diese in isolierten Laborversuchen dargestellten Ergebnisse im realen Fahrzeugeinsatz zu validieren, ist es nötig ein Verfahren zu entwickeln, um die elektrochemischen Katalysatoreigenschaften im Fahrzeug zu messen. Hierzu wird in der Publikation „Improved electrochemical in-situ characterization of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks“ ein Verfahren vorgestellt, mit dem die lebensdauerrelevanten Eigenschaften analog zu den Versuchen der ersten Publikation im Fahrzeug, z.B. während einer Wartung in einer Werkstatt zugänglich sind.

Ist der Einfluss der Betriebsstrategie auf die Alterung der MEA verstanden, zeigen sich weitere Einflüsse durch die aufwendige Medienführung im Fahrzeug. Hier ergeben sich Betriebszustände, die in der Laborumgebung nicht existieren oder nur in kurzen Zeiträumen auftreten, die in Studien auf ihren Einfluss untersucht werden müssen.

Eine Herausforderung ist die Vermeidung der Wasserstoff-Emission bei bestimmten Betriebszuständen eines Brennstoffzellensystems. Hierzu wurden in der Publikation „Impact of Hydrogen Bleeding on the Cathode Side of a PEM Fuel Cell“ die Auswirkungen einer Einleitung von Wasserstoff aus dem Anodenabgas in die Eingangsluft auf den Kathodenseite untersucht. Mit diesen Ergebnissen können Betriebsstrategie und Medienversorgung zukünftiger System effizienter ausgelegt werden, da auf eine betriebszustandsabhängige zusätzliche Verdünnung der Abgase verzichtet werden kann. Die Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Arbeit helfen die Auslegung, insbesondere das Zusammenspiel zwischen Alterung und Betriebsstrategie, zu optimieren und so ein Brennstoffzellensystem zielgerichtet auf die geforderten Eigenschaften zu entwickeln.

7 Publikationen

7.1 Voltage Cycling Induced Losses in Electrochemically Active Surface Area and in Hydrogen/Air-Performance of PEM Fuel Cells

Die Publikation „Voltage Cycling Induced Losses in Electrochemically Active Surface Area and in H_2 /Air-Performance of PEM Fuel Cells“ beschäftigt sich mit der Alterung eines Kathoden Platinkatalysators für PEM-Brennstoffzellen ausgelöst durch Spannungszyklen. Im realen Betrieb einer MEA in einem Brennstoffzellenstapel in automobilen Anwendungen wird aufgrund der dynamischen Leistungsanforderungen im Fahrbetrieb die MEA zwischen Ruhe und Vollastphasen zyklert. Das Zyklieren der Leistung einer Brennstoffzelle ist gleichbedeutend mit dem Zyklieren der Zellspannung, da Zellspannung und die Stromdichte der Zelle miteinander verknüpft sind. Die Alterung des Platinkatalysators wird durch Spannungszyklen maßgeblich beeinflusst. So sind insbesondere die Grenzen des Spannungskorridors sowie die verbrachte Zeit an den Grenzen des Korridors wichtige Einflussgrößen für die Lebensdauer der MEA. Um die Lebensdauer einer MEA zu erhöhen bzw. die benötigte Katalysatormenge zu reduzieren, müssen die Zusammenhänge zwischen Spannungszyklen und der Alterung des Katalysators bekannt sein, um die Betriebsstrategie des Antriebsstrangs optimal auszulegen. In dieser Arbeit wurde der Einfluss dieser Spannungszyklen auf die Alterung der MEA untersucht. Hierzu wurden beschleunigte Alterungstests nach den Vorgaben internationaler Normen umgesetzt und mit diesen Tests das Alterungsverhalten einer kommerziell erhältlichen automotive MEA untersucht. Das Alterungsverhalten dieser MEA in Abhängigkeit des oberen Spannungslimits als auch der Zeit am oberen Limit wurde untersucht. Der durch die Spannungszyklen resultierende Leistungsverlust der Zelle konnte mit der Abnahme der aktiven Katalysatoroberfläche korreliert werden. Es konnte gezeigt werden, dass für große aktive Oberflächen die Verluste rein kinetisch

sind und für kleine Oberflächen ein weiterer nicht erklärter Spannungsverlust auftritt. Dieser Spannungsverlust wird in der Literatur bei niedrig beladenen, nicht gealterten MEAs beschrieben. In einer weiteren Versuchsreihe, in der die Grenzstromdichte als weitere Analysemethode verwendet wurde, konnte gezeigt werden, dass diese Verluste nicht durch den Gastransport verursacht werden. Diese Untersuchung liefert wertvolle Daten zum Alterungsverhalten von MEAs in Abhängigkeit der Spannungszyklen im Betrieb und verknüpft diese Daten mit aktuellem Forschungsthema der zusätzlichen Spannungsverluste bei kleinen aktiven Oberflächen.

Beiträge der Autoren

Das Konzept der Studie wurde von FH und PZ erstellt. Die Konzeption und Durchführung der Versuche stammen von PZ. Die Modellierung des Spannungsverlusts erfolgte durch SK und PZ. Die Messmethode zur schnellen Grenzstromdichte-Bestimmung wurden von SK, IH, PZ und HG entwickelt. Die schriftliche Ausarbeitung erfolgte durch PZ unter Mitwirkung von FH und HAG. An der Sichtung/Diskussion und Zusammenstellung der Daten sowie Konzeption der Veröffentlichung waren alle Autoren beteiligt.



Voltage Cycling Induced Losses in Electrochemically Active Surface Area and in H₂/Air-Performance of PEM Fuel Cells

Patrick Zihrl, ^{a,b,*} Ingmar Hartung, ^a Sebastian Kirsch, ^a Gerold Huebner, ^a Frédéric Hasché, ^{b,*} and Hubert A. Gasteiger ^{b,**}

^aVolkswagen AG, 38436 Wolfsburg, Germany

^bTechnische Universität München, Chair of Technical Electrochemistry, 85748 Garching, Germany

The influence of voltage cycling profiles on the degradation of MEAs (membrane electrode assemblies) for PEM (proton exchange membrane) fuel cells was investigated using MEAs with carbon supported catalysts. The loss of electrochemically active surface area (ECSA) of the cathode electrodes significantly increased with the upper potential limit. The ECSA loss was correlated with the performance decrease for hydrogen/air polarization curves, revealing purely kinetic losses at low and additional mass-transport related voltage losses at high platinum surface area normalized current densities (\equiv specific current densities). The absolute voltage losses only depended on the specific current density, independent of the extent of ECSA loss and the geometric current density.

© The Author(s) 2016. Published by ECS. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives 4.0 License (CC BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>), which permits non-commercial reuse, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is not changed in any way and is properly cited. For permission for commercial reuse, please email: oa@electrochem.org. [DOI: 10.1149/2.0561606jes] All rights reserved.

Manuscript submitted January 13, 2016; revised manuscript received February 23, 2016. Published March 9, 2016.

Low temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cells are widely seen as a promising technology for use in automotive drive trains. A major aspect of the ongoing development of the fuel cell stack is the durability and the precious metal content of the membrane electrode assembly (MEA) of the fuel cell stack.^{1,2} Amongst several degradation mechanisms, the loss of the electrochemically active surface area of the platinum (Pt) catalyst in the cathode electrode, particularly induced by voltage cycling (i.e., during load cycling), is a very important factor governing the performance degradation of the MEA. Thus, understanding the performance loss mechanism of voltage cycling is crucial for the successful commercialization of the PEM fuel cell for automotive applications.^{1,3}

Platinum Dissolution in PEM Fuel Cells

Platinum nanoparticles supported on high surface area carbon (e.g., Vulcan XC72) are widely used as catalyst in PEM fuel cells to catalyze the hydrogen oxidation reaction on the anode^{4,5,6} as well as the oxygen reduction reaction on the cathode.^{7,8} To maximize the electrochemically active surface area (ECSA) of the catalyst, smaller platinum nanoparticles are favorable. Unfortunately these small nanoparticles of <10 nm tend to be unstable during fuel cell operation^{9,10,11,12} owing to their high surface tension which leads to dissolution of platinum into the ionomer phase, resulting in a loss of ECSA via Pt particle growth and the formation of electronically disconnected Pt particles in the ionomer phase.^{11,13,14,15,16} The extent of platinum dissolution in an acidic environment depends on the electrode potential, as was shown in aqueous H₂SO₄ for the potential-dependent dissolution of platinum wires or platinum nanoparticles supported on carbon.^{16,17} These experiments show a strong dependency on temperature and potential for the solubility of platinum in H₂SO₄. The same effect can be observed in PEM fuel cells, where the sulfonic acid based ionomer acts as an acidic solvent.^{9,16} As one would expect based on surface tension arguments, the solubility of platinum nanoparticles on a carbon support is reported to be even higher than that of bulk platinum.^{9,12}

The process of platinum dissolution and therefore loss of electrochemically active surface area in a PEM fuel cell will thus be affected by voltage cycling. If the half-cell potential of the electrode is cycled above 0.7 V, the dissolution and growth of Pt nanoparticles will be greatly enhanced.^{18,19,20} While it has been shown that platinum surface oxide layers form at higher potentials and protect

platinum from dissolving into the ionomer, the reduction of Pt surface oxides during negative-going potential cycles leads to substantial platinum dissolution.^{12,21} The surface coverage and the kind of oxide strongly depend on the potential and the operation conditions.^{13,17,21} At high anodic potentials, the formation of subsurface oxygen will enhance platinum dissolution during subsequent negative-going potential excursions.^{12,22} Because of these dynamic surface processes, the shape and time scales of voltage cycling profiles strongly influence platinum dissolution.^{18,21} When the potential is reduced to a potential where the equilibrium concentration of platinum in the ionomer is lowered,¹⁶ dissolved platinum will redeposit on other platinum particles leading to particle growth. However, this can only happen if the platinum surface is not passivated by a surface oxide layer and, consequently, if Pt is covered by a surface oxide layer, dissolved platinum will predominantly deposit in the ionomer phase, leading to the well-known platinum band in the membrane.^{21,23} In general, the loss of electrochemically active Pt surface area during accelerated voltage cycling experiments decreases with decreasing temperature and decreasing relative humidity.^{4,24} In summary, the loss of ECSA caused by voltage cycling and the concomitant fuel cell performance loss will be influenced by the fuel cell operating conditions as well as by the upper and lower potential limits and the time transient of the voltage cycling profile.^{9,13,21,25,26}

Performance Loss Caused by Platinum Dissolution

The purely kinetic performance loss of the fuel cell due to platinum dissolution can be estimated based on the decrease in electrochemically active surface area (ECSA in units of m²_{Pt} g⁻¹_{Pt}) assuming that simple Tafel kinetics apply for the ORR:⁸

$$\eta_{ORR} = \frac{RT}{\alpha F} * \ln \left\{ \frac{i_{geo}}{i_0 * ECSA * L_{Pt} * 10} \right\} = \frac{RT}{\alpha F} * \ln \left\{ \frac{i_{spec}}{i_0} \right\} \quad [1]$$

where α is the cathodic transfer coefficient ($\alpha = 1$ in Reference⁸), i_{geo} is the geometric current density (in units of A cm⁻²_{geo}), i_0 is the exchange current density (in units of A cm⁻²_{Pt}) corrected for temperature and pressure influence to a reference $i_{0,ref}$ (commonly 80°C and 101.3 kPa_a O₂), L_{Pt} is the platinum loading (in units of mg_{Pt} cm⁻²_{geo}; note that the term ECSA * L_{Pt} * 10 corresponds to the so-called roughness factor (rf in units of cm²_{Pt} cm⁻²_{geo})), and i_{spec} is the Pt surface area normalized or so-called specific current density (in units of A cm⁻²_{Pt}). Based on Eq. 1, the predicted change in ORR overpotential at any given

*Electrochemical Society Member.

**Electrochemical Society Fellow.

^zE-mail: patrick.zihrl@volkswagen.de

geometric current density would amount to:

$$\Delta\eta_{ORR} = \frac{2.303 * RT}{\alpha F} * \log \left\{ \frac{(i_0 * ECSA)_{BOL}}{(i_0 * ECSA)_{EOL}} \right\} \quad [2]$$

where the subscripts BOL and EOL refer to beginning-of-life and end-of-life conditions. Assuming that the exchange current density $i_{0,ref}$ does not change significantly with the ECSA, the ORR kinetic voltage loss for a 10-fold decrease in ECSA predicted by Eq. 2 would be roughly 70 mV at 80°C. The latter assumption is reasonable if the Pt particle size remains within ca. 2.5 to 8 nm;²⁷ here it should be noted that large changes in ECSA can occur without a large change in Pt particle size if a significant fraction of the ECSA loss is due to Pt precipitation in the ionomer phase rather than to Pt particle growth. In this case, a plot of voltage loss at any given i_{geo} vs. the logarithm of the ECSA should result in a straight line with a slope of 70 mV decade⁻¹ at 80°C, if the observed voltage loss is entirely due to ORR kinetics (note that for substantial increases in Pt particle size during voltage-cycling, leading to an increase in $i_{0,ref}$, the slope predicted by Eq. 2 would be less than 70 mV decade⁻¹).

In summary, assuming purely kinetic losses, it makes no difference if the geometric current density, i_{geo} , is increased or if the electrochemically active surface area, ECSA, is decreased by the same factor, as long as i_{spec} (i.e., the value of $i_{geo}/(ECSA * L_{Pt} * 10)$ or i_{geo}/rf) remains constant (s. Eq. 1). However, in the presence of mass-transport losses (e.g., oxygen mass-transport losses or proton conduction resistances in the cathode electrode), an increase in specific current density, i_{spec} , leads to an increase in the local transport resistance in the electrode which will lead to additional voltage losses.^{25,26} This effect is similar to the observations which were made with cathode electrodes with very low Pt loadings, where the Tafel slope appears to change above a certain value of i_{spec} .^{29,28} The cause of these losses and possible counter-measures are still not completely understood and are a subject of recent studies.^{25,26,29,28} It is important to note that if carbon corrosion also occurs during the aging test, the voltage loss characteristics will differ from those of pure platinum dissolution.³⁰

The aim of this experimental study is to investigate the influence of the upper potential limit, U_{UPL} and the time at the upper potential limit, t_{UPL} , during voltage cycling experiments on the loss of electrochemically active platinum surface area. Furthermore, we will examine under which conditions the voltage losses caused by accelerated voltage cycling (at various U_{UPL} and t_{UPL} values) are consistent with purely kinetic losses and under which conditions additional mass transport related effects are observed.

Experimental

Material.—Commercial 50 cm² membrane electrode assemblies (MEAs) with a membrane thickness of 20 μm and a total loading of 0.5 mg_{Pt} cm⁻²_{MEA} (cathode loading of 0.4 mg_{Pt} cm⁻²_{MEA}) were used. Platinum on a high surface area carbon was used as catalyst on both electrodes with an ECSA of 53 ± 2 m²_{Pt} g_{Pt}⁻¹. Sigracet SGL GDL 25BC gas diffusion layers (GDL) were used on both sides which were compressed to roughly 80% of their uncompressed thickness.

In this study, two different kinds of cell hardware were used. The first part of this study which examines the influence of the upper potential limit (U_{UPL}) and the holding time at the upper potential limit (t_{UPL}) was carried out with a triple serpentine flow field (land/channel width ratio = 1/1, channel width = 1.2 mm). The second part of this study more closely investigates the voltage losses caused by the ECSA loss was performed with a parallel-channel flow field with straight channels (land/channel width ratio = 1/1; channel width = 0.5 mm), which allows limiting current measurements due to its lower pressure drop. Both cell designs have a geometric active area of 50 cm² and the same flow field geometry was used for anode and cathode. All experiments were operated in counter-flow mode.

Break-in procedure.—A break-in procedure was performed prior to each voltage cycling experiment. It consists of operating the MEA for 6 hours at a constant current density of 1 A cm⁻²_{geo} at 80°C, 250

kPa_a inlet pressure, 100% relative humidity (dew point 80°C) and stoichiometries of 2.0 (H₂) and 2.5 (air). After the break-in procedure, the beginning-of-life (BOL) reference polarization curve was measured.

Characterization.—To monitor the degradation of the MEAs during accelerated voltage cycling experiments, various polarization curves, cyclic voltammograms (CV), and the high frequency resistance (HFR) were recorded dependent on the number of applied voltage cycles.

Cyclic voltammograms were recorded between 0.06 V – 0.6 V (vs. the H₂-anode) with a scan rate of 20 mV s⁻¹, a cell temperature of 80°C, ambient pressure, 100% relative humidity, and 0.1 NL min⁻¹ pure H₂ flow on the anode side (using a Zahner IM6 equipped with a PP240 Booster). The nitrogen flow on the cathode side was set to zero during CVs in order to obtain a sharper H-adsorption/desorption peak. The electrochemically active surface area was calculated between a voltage range of 0.09 V - 0.4 V, assuming 210 μC cm⁻²_{Pt}. The reported ECSA value is the average value of the H-adsorption/desorption area of the third scan.

The polarization curves were recorded at 80°C cell temperature, 250 kPa_a inlet pressure, 100% relative humidity, and stoichiometries of 2.0 (H₂) and 2.5 (air). Each current density point (progressing from high to low current densities) was held for 5 min. and the average of the last 2 min. is reported. The limiting current density was measured with an air stoichiometry of 3 (stoichiometry of 2 for H₂) at 80°C, 200 kPa_a inlet pressure and 100% relative humidity. The cell voltage was held for 5 min. at 0.65 V, then lowered to 0.2 V where the limiting current was recorded after 0.5 min.

Accelerated stress testing (AST).—During the accelerated voltage cycling tests, cells were operated at 80°C, 100% relative humidity, 150 kPa_a inlet pressure with constant flows of 0.1 NL min⁻¹ H₂ (anode) and 0.5 NL min⁻¹ N₂ (cathode). The MEAs were subjected to roughly 20,000 cycles and at least three MEAs were tested for each condition.

The cell voltage for these voltage cycling experiments was applied with an external power supply (Kepco ABC 10-DM). Figure 1 and Figure 2 show the different resulting voltage profiles. A square-wave like profile (Figure 1), consisting of 30 s at the lower potential limit (U_{LPL}) of 0.6 V and of 30 s at the upper potential limit (U_{UPL}) of 0.8, 0.9, or 1.0 V was used to determine the influence of the upper potential limit on ECSA and performance loss. To evaluate the influence of the time at U_{UPL} , the U_{UPL} was kept constant at 0.9 V and the time at the upper potential limit, t_{UPL} , was varied. To keep the total time per cycle constant at 1 min., the time at U_{LPL} was adjusted. It can be seen from Figure 1 and Figure 2 that because of the limitations of the power supply used for the voltage cycling, the cell could not be

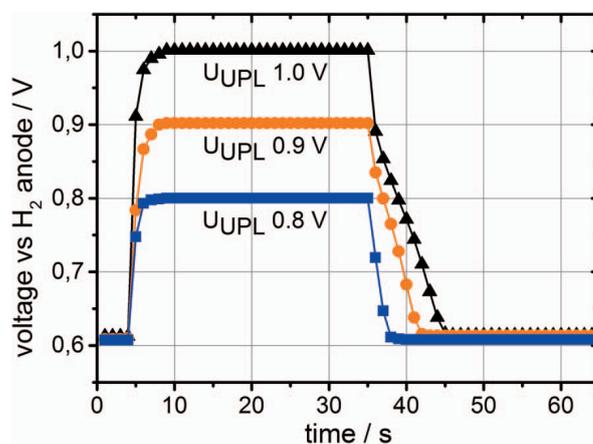


Figure 1. Actual voltage profiles versus time to evaluate the influence of the upper potential limit, U_{UPL} , on ECSA and performance loss. Conditions: 50 cm² MEA, 80°C cell temperature, 100% relative humidity, 150 kPa_a inlet pressure, and constant flows of 0.1 NL min⁻¹ H₂ (anode) and 0.5 NL min⁻¹ N₂ (cathode).

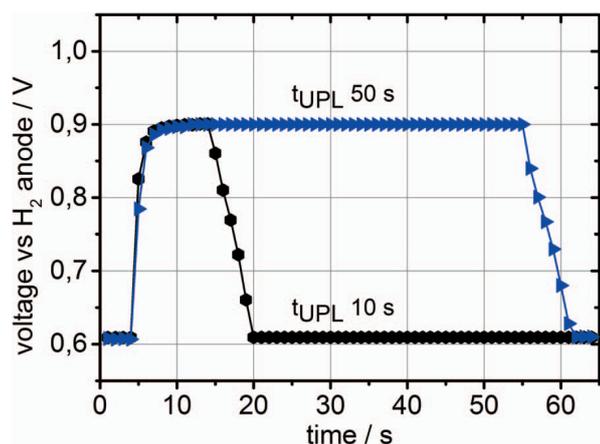


Figure 2. Actual voltage profiles versus time to evaluate the influence of the time at the upper potential limit, t_{UPL} , on ECSA and performance loss. Conditions: 50 cm² MEA, 80°C cell temperature, 100% relative humidity, 150 kPa_a inlet pressure, and constant flows of 0.1 NL min⁻¹ H₂ (anode) and 0.5 NL min⁻¹ N₂ (cathode).

actively discharged, which leads to a difference in the upward and downward voltage ramp rates. The upward ramp to U_{UPL} is limited by the maximum current which can be supplied by the used power supply; the downward ramp to U_{LPL} is slower (up to ca. 10 s) because of the slow discharge of the MEA since no discharge current can be imposed by the power supply. As a consequence, t_{UPL} is within 2 s of its desired value of 10 to 50 s, while the time at U_{LPL} can be up to 10 s shorter than what it would be for a perfect square-wave.

Results and Discussion

Influence of the upper potential limit on platinum degradation.—

The following experiments examine the influence of the upper potential limit on the degradation of the cathode electrode. Figure 3 shows the relative change of the ECSA in percent (i.e., normalized to its BOL value) over the course of voltage cycling for three different upper potential limits ($U_{UPL} = 1.0$ V, 0.9 V, and 0.8 V), keeping U_{LPL} at 0.6 V and t_{UPL} at 30 s. Three experiments were conducted for each

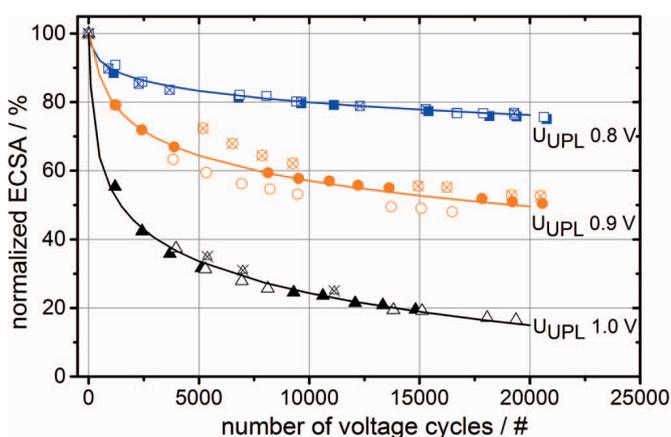


Figure 3. Relative change in ECSA (normalized to the ECSA at BOL) vs. the number of applied voltage cycles for various upper potential limits (U_{UPL}) at a constant $U_{LPL} = 0.6$ V, $t_{UPL} = 30$ s, and a cycle period of 60 s. The different U_{UPL} values are: 1.0 V (black triangles), 0.9 V (orange circles), and 0.8 V (blue squares). The full, open, and crossed symbols represent individually measured MEAs at each given condition (i.e., depicting three independent experiments). Conditions: 50 cm², $T_{cell} = 80^\circ\text{C}$, $RH = 100\%$, $P_{cell} = 100$ kPa_a, and flow rates of 0.1 NL min⁻¹ for H₂ (anode) and 0.5 NL min⁻¹ for N₂ (cathode). All experiments were conducted with the triple serpentine flow field, except for the black crossed triangles, which were conducted with the parallel-channel flow field used in the second part of this study.

Table I. Fitting parameters for ECSA vs AST-cycle shown in Figures 3 and 4.

AST-Cycle	a	b	c
$U_{UPL} 1.0$ V	1107	-965.8	0.0124
$U_{UPL} 0.9$ V	452	-308	0.027
$U_{UPL} 0.8$ V	113	-8	0.0154
$t_{UPL} 10$ s	278	-144.6	0.043
$t_{UPL} 50$ s	853	-696	0.015

U_{UPL} value (all beginning-of-life ECSA values were in the range of 53 ± 2 m²_{Pt} g⁻¹_{Pt}). The solid line shows an exponential fit of Eq. 3 with the parameters shown in Table I to the measured series, serving as guide-for-the-eye:

$$ECSA = a + b * cycle^c \quad [3]$$

It may be noted that the principle curve profile is very similar for the different measurement conditions and that the reproducibility of the various measured MEAs under the same conditions is very good.

As expected, the normalized loss in electrochemically active surface area per cycle strongly increases with increasing U_{UPL} , consistent with the literature.^{12,24} While cycling to a U_{UPL} of 0.8 V leads to an ECSA loss of roughly 20% after 20,000 cycles, cycling up to a U_{UPL} of 1.0 V leaves less than 20% of the pristine ECSA after the same numbers of cycles. With a U_{UPL} of 0.9 V, the ECSA loss lies in between that observed for 0.8 and 1.0 V U_{UPL} . The normalized ECSA loss vs. number of cycles shows a characteristic behavior for the three different U_{UPL} values. For roughly the first 2500 cycles, the ECSA decreases rapidly and then the rate of ECSA loss starts to level off. This behavior was also reported for voltage cycling experiments in a rotating disk electrode configuration³¹ and was rationalized by suggesting that there be a critical “quasi” stable particle size. After reaching this stable particle size, the platinum degradation rate declines and therefore the ECSA degradation profile is slowed down. However, this critical “quasi” stable particle size depends on the experimental conditions as shown in this study as well. The most obvious difference between the various U_{UPL} limits is the sharp initial ECSA decline, while the subsequent ECSA loss depends less strongly on the U_{UPL} value.

Influence of the time at the upper potential limit.—In the following part, we will discuss the influence of holding time (t_{UPL} of 10, 30, and 50 s) on the ECSA loss at constant upper and lower potential limits of 0.9 V and 0.6 V. Figure 4 shows the normalized electrochemically active surface area vs. the number of voltage cycles. The symbols show the measured data and the solid line shows a fit of Eq. 3 to the data. It can be seen that compared to the influence of the U_{UPL} value, the impact of the time at U_{UPL} is rather small and decreases only slightly with decreasing t_{UPL} . With a t_{UPL} of 10 s, 58% of the ECSA remains after 20,000 cycles, while with t_{UPL} of 50 s, 48% remain. Similar to Figure 3, the ECSA decreases sharply at the beginning and then levels off more gradually. Increasing t_{UPL} from 10 to 50 s, the difference in ECSA loss diminishes (s. Figure 4), which may be related to the formation of a near steady-state surface oxide coverage, at least in the time scale of these experiments. At a given time at the U_{UPL} , the equilibrium coverage of platinum surface oxide will be reached, which leads to the observed saturation-like behavior of ECSA loss vs. t_{UPL} , an effect which was shown in the recent literature.²¹

Effect of the electrochemically active surface area change on the voltage loss.—Voltage cycling leads to a loss of ECSA, which in the absence of mass transport resistance effects and at constant geometric current density would result in an ORR kinetics controlled voltage loss as described in Eq. 2. Particularly at low geometric current densities, purely kinetic losses are likely, and we would expect that a plot of fuel cell voltage loss at a given i_{geo} versus the logarithm of the ECSA (normalized to BOL) during the course of a voltage cycling experiment

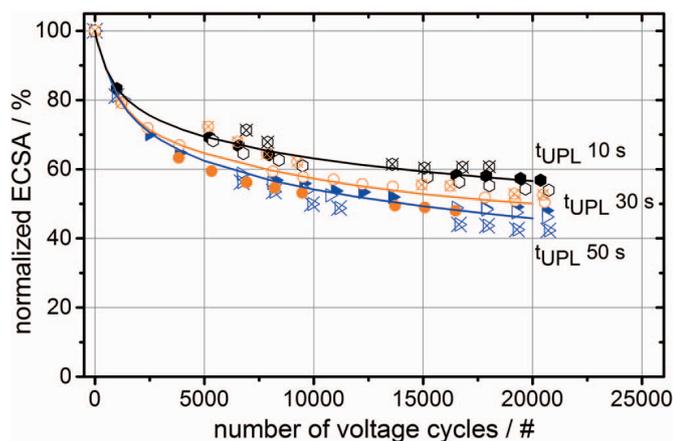


Figure 4. Relative ECSA loss (normalized to the ECSA at BOL) vs. the number of applied voltage cycles as a function of the time at the upper potential limit (t_{UPL}) for $U_{UPL} = 0.9$ V and $U_{LPL} = 0.6$ V. The different t_{UPL} values are: 10 s (black diamond symbols), 30 s (orange circular symbols) and 50 s (blue triangular symbols). The full, open, and crossed symbols represent individually measured MEAs at a given condition (i.e., depicting three independent experiments). Conditions: 50 cm^2 , $T_{cell} = 80^\circ\text{C}$, $RH = 100\%$, $P_{cell} = 100 \text{ kPa}_a$, and flow rates of 0.1 NL min^{-1} for H_2 (anode) and 0.5 NL min^{-1} for N_2 (cathode).

should result in a straight line with a slope of $2.303 \cdot RT / (\alpha F)$ or 70 mV/decade at 80°C . Figure 5 shows the voltage loss at $i_{geo} = 0.1 \text{ A cm}^{-2}_{geo}$ over the remaining normalized ECSA for the voltage cycling to three different upper potential limits shown in Figure 3.

Quite clearly, the voltage loss at $0.1 \text{ A cm}^{-2}_{geo}$ for the three different cycling experiments closely follows the Tafel slope of $70 \text{ mV decade}^{-1}$ predicted by Eq. 2, so that the observed losses can be ascribed to purely ORR kinetic losses. This behavior was expected because there should be no mass transport related losses in the electrode at very low geometric current densities.

The possible presence of mass-transport related voltage losses is examined in more detail in Figure 6, which compares the voltage losses with respect to the BOL values versus ECSA normalized to the BOL values at four selected geometric current densities in intermittently taken polarization curves for the voltage cycling experiments with $U_{UPL} = 1.0$ V (black triangles in Figure 3). The solid line in Figure 6

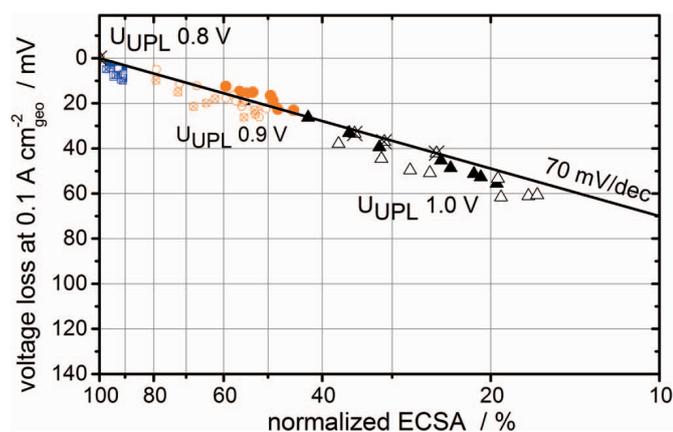


Figure 5. Voltage loss at a geometric current density of $0.1 \text{ A cm}^{-2}_{geo}$ referred to the initial performance versus the normalized remaining ECSA after different numbers of voltage cycles to various U_{UPL} values ($t_{UPL} = 30$ s and $U_{UPL} = 0.6$ V). Fuel cell performance test conditions: 50 cm^2 , $T_{cell} = 80^\circ\text{C}$, $RH = 100\%$, $P_{cell} = 250 \text{ kPa}_a$, and H_2/air stoichiometries of 2.0/2.5. The full, open, and crossed symbols represent the fuel cell performance of individually measured MEAs during the voltage cycling experiments shown in Figure 3, with upper potential limits of 1.0 V (black triangles), 0.9 V (orange circles) and 0.8 V (blue squares).

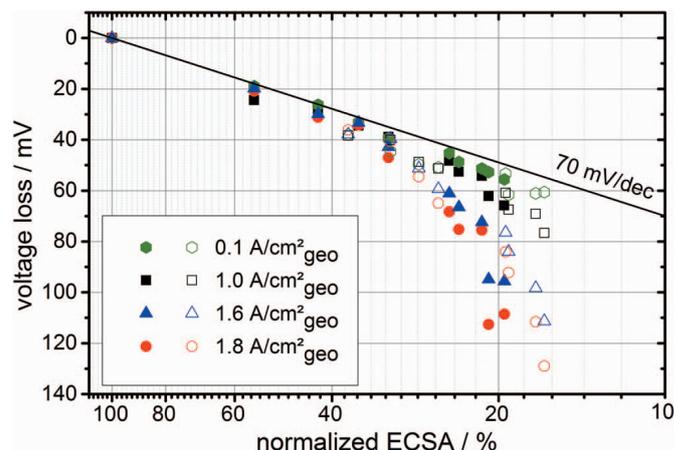


Figure 6. Voltage losses for four selected geometric current densities over the course of voltage cycling experiments ($U_{UPL} = 1.0$ V, $t_{UPL} = 30$ s, and $U_{UPL} = 0.6$ V) versus the remaining ECSA normalized to their initial values. Fuel cell performance test conditions: 50 cm^2 , $T_{cell} = 80^\circ\text{C}$, $RH = 100\%$, $P_{cell} = 250 \text{ kPa}_a$, and H_2/air stoichiometries of 2.0/2.5. The full and open symbols represent individually measured MEAs at given conditions. The voltage cycling data for these MEAs are shown in Figure 3 (only open and full triangles).

again indicates the ORR kinetics loss predicted by Eq. 2. The four i_{geo} values were picked to represent conditions where low and high mass-transport resistances would be expected: the green symbols mark $i_{geo} = 0.1 \text{ A cm}^{-2}_{geo}$ where the voltage losses were shown to be due to ORR kinetics losses (s. Fig. 5), while the red symbols mark $i_{geo} = 1.8 \text{ A cm}^{-2}_{geo}$, where additional mass-transport related voltage losses might appear. Quite clearly, the deviation of the voltage losses from the kinetic loss prediction (solid line in Figure 6), increases with increasing i_{geo} values, which is particularly apparent at ECSA values below ca. 50%. This indicates mass-transport resistances (due to gas or proton transport) which grow with increasing specific current densities, i.e., with increasing values of the ratio of i_{geo}/ECSA .

To have a closer look at the cause of the additional voltage losses at low ECSA and high i_{geo} values, the iR -corrected cell voltage for various geometric current densities is plotted against the specific current density, i_{spec} , in Figure 7. It can be seen that the four different geometric current densities show the same slope of roughly $70 \text{ mV decade}^{-1}$

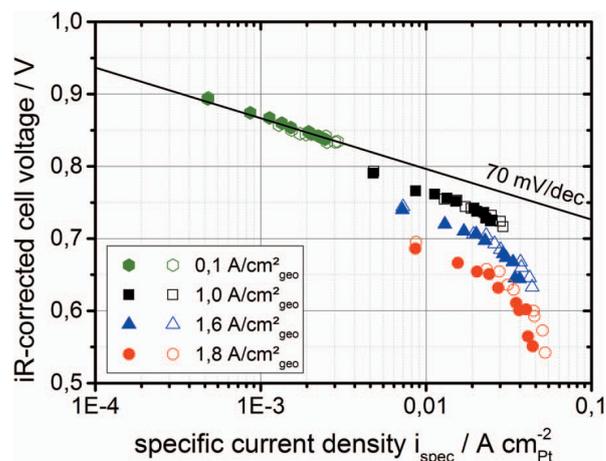


Figure 7. iR -corrected cell voltage losses for different geometric current densities over the course of voltage cycling experiments ($U_{UPL} = 1.0$ V, $t_{UPL} = 30$ s, and $U_{UPL} = 0.6$ V) versus the specific current density. Fuel cell performance test conditions: 50 cm^2 , $T_{cell} = 80^\circ\text{C}$, $RH = 100\%$, $P_{cell} = 250 \text{ kPa}_a$, and H_2/air stoichiometries of 2.0/2.5. The full and open symbols represent individually measured MEAs at the given conditions. The voltage cycling data for these MEAs are shown in Figure 3 (only open and full triangle).

until a specific current density of approximately $0.02 \text{ A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$ is reached. At higher specific current densities, the voltage losses for all values of i_{geo} strongly deviate from the $70 \text{ mV decade}^{-1}$ slope, which indicates that there is an additional voltage loss mechanism which is independent of the mass-transport resistance imposed by the gas diffusion medium, as the latter would depend only on i_{geo} . In the recent literature, a corresponding behavior was reported for electrodes with very low the platinum loading,^{28,29} which have similarly low Pt roughness factors as our electrodes after $>60\%$ ECSA loss. Similar to the behavior observed in Figure 7, Owejan et al. found that the slope of the iR and oxygen mass-transport resistance corrected cell voltage vs. the specific current density deviated from Tafel behavior at $\sim 0.02 \text{ A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$ for electrodes with low platinum loadings.²⁹ This suggests that a loss of ECSA during voltage cycling may have led to similar mass-transport losses as observed in electrodes with low Pt loading, which would imply that the underlying common factor is the electrode roughness factor ($\text{rf} = \text{ECSA} * L_{\text{Pt}} * 10$), which can be lowered either by a loss in ECSA or by lowering the Pt loading. A more rigorous comparison, however, requires a correction of the voltage cycling induced voltage loss by the oxygen mass-transport loss through the diffusion medium, which can be determined by limiting current measurements and which will be discussed in the following section.

Influence of the oxygen transport on the voltage loss.—To get more insight into the above described observation, limiting current measurements were performed to correct the measured cell voltage data for oxygen mass-transport through the diffusion medium. Therefore, one set of voltage cycling experiments was conducted with a parallel channel flow field, so that limiting current measurements could be conducted during the voltage cycling aging test. The ECSA degradation for this experiment ($U_{\text{UPL}} = 1.0 \text{ V}$, $U_{\text{LPL}} = 0.6 \text{ V}$, and $t_{\text{UPL}} = 30 \text{ s}$) was already shown in Figure 3 (black crossed triangles), where it can be seen that the change of the flow fields has no influence on the ECSA vs. number of voltage cycle relationship, even though the overall fuel cell performance differs slightly (not shown).

The limiting currents were measured at several points during the voltage cycling experiment in order to determine the total transport resistance R_{Total} at different remaining ECSA values using Eq. 4, published by Baker et al.:³²

$$R_{\text{Total}} = \frac{4F}{RT} * \frac{p_{\text{O}_2, \text{channel}}}{i_{\text{lim}}} \quad [4]$$

The total oxygen transport resistance, R_{Total} , describes the depletion of the oxygen partial pressure p_{O_2} from the channel to the catalyst surface. Caulk and Baker³³ describe a change in the oxygen transport resistances dependent on the water content of the diffusion medium (DM): in a dry DM, the entire pore volume can be used for oxygen transport, while in a water saturated DM, the amount of open pores for gas transport is significantly lower. This model results in three main states of the oxygen transport resistance in the DM, viz., a dry state with low R_{Total} , a transition state, and a wet state with roughly 2-fold higher R_{Total} .³³ In our study, the gas humidity at the flow field inlet is 100% and the current densities of interest are $1.0 - 1.8 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$, where one can assume that the DM is always in the wet state, so that the wet state oxygen transport resistance (obtained by limiting current measurements with air) should be the appropriate parameter for correcting the polarization curves.

The measured total oxygen transport resistances over the course of a voltage cycling experiment are shown in Figure 8 and remain at a constant value of $R_{\text{Total}} = 2.1 \pm 0.1 \text{ s cm}^{-1}$ from BOL to EOL. Cycling of electrodes with high surface area carbon support to voltages up to 1 V (as performed in this study), can cause carbon corrosion of the support with a strong effect onto the mass transport in the electrode.^{34,35} The fact that R_{Total} does not change significantly over the course of the voltage cycling aging experiment clearly indicates that carbon support corrosion is negligible under these conditions, as the latter would significantly increase the oxygen transport resistance.³⁰

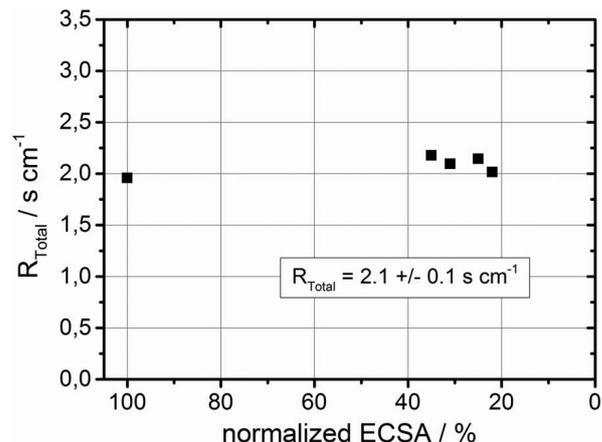


Figure 8. Calculated oxygen transport resistance (R_{Total}) versus ECSA normalized to BOL. Conditions: 50 cm^2 , $T_{\text{cell}} = 80^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 100\%$, $P_{\text{cell}} = 200 \text{ kPa}_a$, and H_2/air stoichiometries of 2.0/3.0. The voltage cycling data for this MEA are shown in Figure 3 (black crossed triangles).

The calculated total transport resistance based on the above limiting current measurements was used to estimate the voltage loss due to the reduced oxygen concentration at the cathode catalyst surface. Eq. 5 considers the effect of the reduced oxygen concentration at the electrode on the kinetic voltage losses and the Nernst potential; its derivation is given in the Appendix.

$$\Delta U_{\text{O}_2-\text{rx}} = \frac{RT}{F} * \left(\frac{1}{4} + \frac{\gamma}{\alpha} \right) * \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{channel}} - \frac{RT}{4F} * R_{\text{Total}} * i_{\text{geo}}}{p_{\text{O}_2, \text{channel}}} \right) \quad [5]$$

where γ is the ORR reaction order with respect to oxygen partial pressure. The measured cell voltage can thus be iR -corrected by the high frequency resistance (HFR) and by the effect of the oxygen transport resistance on the ORR kinetics and the reversible potential:

$$U_{\text{cell, corr}} = i_{\text{geo}} * \text{HFR} + \Delta U_{\text{O}_2-\text{rx}} \quad [6]$$

It should be noted that this correction does not include the proton transport resistance in the electrodes.

Figure 9 shows the oxygen transport and iR -corrected cell voltage, $U_{\text{cell, corr}}$, versus specific current density for different geometric current densities from polarization curves recorded over the course

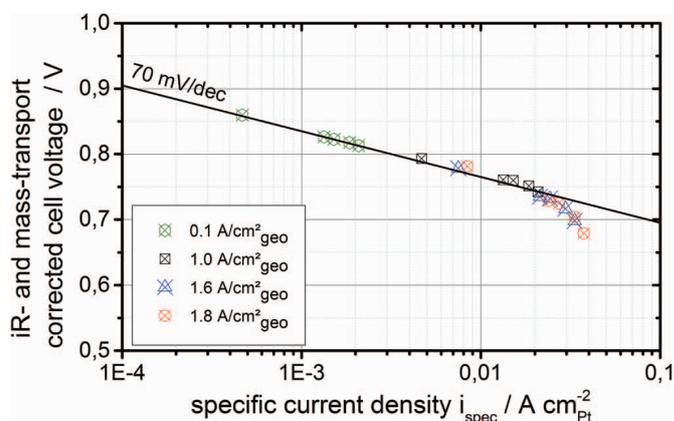


Figure 9. iR and oxygen mass transport corrected cell voltage, $U_{\text{cell, corr}}$ (s. Eqs. 5 and 6) for various geometric current densities recorded in fuel cell performance tests over the course of a voltage cycling experiments ($U_{\text{UPL}} = 1.0 \text{ V}$, $t_{\text{UPL}} = 30 \text{ s}$, and $U_{\text{LPL}} = 0.6 \text{ V}$) as a function of the specific current density. Fuel cell performance test conditions: 50 cm^2 , $T_{\text{cell}} = 80^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 100\%$, $P_{\text{cell}} = 250 \text{ kPa}_a$, and H_2/air stoichiometries of 2.0/2.5. The voltage cycling data for these MEAs are shown in Figure 3 (black crossed triangles).

of a voltage cycling experiment ($U_{UPL} = 1.0$ V, $t_{UPL} = 30$ s, and $U_{DPL} = 0.6$ V). For the thus corrected cell voltages, the data recorded at the various geometric current densities now align perfectly along the Tafel line for the ORR up to roughly 0.02 A cm⁻²_{Pt}, indicating purely ORR kinetic losses. Only above this specific current density threshold, additional non-specified mass-transport resistances occur, similar to what was observed by Owejan et al.²⁹ for electrodes with low Pt loadings. It is interesting to note that the data therefore do not suggest the presence of a potential dependent Tafel slope of the ORR kinetics for the roughness factors observed in this study, since the data points recorded at different geometric current densities show the same onset of the additional voltage losses even though the electrode potential was different because of the higher oxygen transport resistance at higher geometric current densities. The appearance of these additional unknown transport losses at high specific current densities is discussed in the recent literature. It is hypothesized to be due to an increase in the local oxygen diffusion resistance through the ionomer film covering the platinum surface.^{25,29,28} On the other hand, the effect seen in this study could also be related to the proton transport resistance in the catalyst layer. However, from the data presented in this study, it is not possible to distinguish between these two mechanisms.

Membrane degradation during accelerated voltage cycling tests.—To exclude degradation effects on the membrane electrode assembly caused by membrane degradation (e.g., membrane thinning) during accelerated voltage cycling stress testing, the high frequency resistance (HFR) as well as the hydrogen crossover current (i_{H_2}) were determined during the experiments. Due to a constant value of the HFR (40 ± 2.2 mΩ cm²) and i_{H_2} (1.5 ± 0.3 mA cm⁻²_{geo}) over the course of the experiments, it can be assumed that the observed voltage losses are not caused by membrane degradation/damage. It is unlikely that the ionomer in the electrode degraded, because the MEA was operated at high relative humidity at a constant temperature under a hydrogen/nitrogen atmosphere which will not lead to significant mechanical or chemical stress of the ionomer in the timeframe of the AST. However, since the ionomer resistance in the cathode electrode was not measured in this study, it may still be possible that (part of) the observed voltage losses are caused by degradation of the ionomer in the cathode electrode. At the same time, the fact that the voltage losses scale with the specific current density and not with cycle time suggests that ionomer degradation is a less likely cause for the observed mass-transport related voltage losses.

Conclusions and Outlook

This study reports on the influence of the voltage cycling upper potential limit and the time at the upper potential limit on the loss of electrochemically active surface area (ECSA) as well as its impact on cell performance. While the holding time at the upper potential limit ($t_{UPL} = 10$ – 50 s) has little influence on ECSA loss, increasing upper potential limits ($U_{UPL} = 0.8$ – 1.0 V) lead to substantial losses in ECSA and fuel cell performance.

For low specific current densities of < 0.02 A cm⁻²_{Pt}, the voltage loss follows a Tafel slope of 70 mV per decade, indicating that the observed voltage losses are solely controlled by ORR kinetics. On the other hand, at specific current densities of > 0.02 A cm⁻²_{Pt}, additional voltage losses occur which increase with specific current density. Limiting current measurements reveal that the observed additional voltage losses are not related to oxygen mass-transport. Polarization curves of oxygen mass-transport and ohmic loss corrected cell voltage vs. specific current density show the same behavior as that observed previously for cathode electrodes with low platinum loadings. Since the oxygen mass-transport resistance determined from limiting current measurements remains constant for ECSA losses up to 85% , a significant influence of carbon support corrosion can be excluded in these experiments. However, it should be noted that for a larger number of cycles, carbon support corrosion could still play a role.^{34,35}

A corollary of our analysis is that the ECSA loss caused by voltage cycling will result in additional voltage losses beyond simple ORR kinetics losses, whereby these additional voltage losses would be expected to increase with decreasing platinum loading of the cathode electrodes, since they increase with increasing specific current density. This issue has to be solved to enable MEAs with lower platinum loadings and more degradation robustness.

Acknowledgments

TUM acknowledge financial support by Volkswagen AG. We would also like to thank Thomas Mittermeier for valuable discussion and Stefan Neugebauer and Lars Rumberg for help with the experimental work.

Appendix

To correct the voltage losses for the oxygen concentration gradient from the flow field channel to the catalyst layer, two terms have to be considered: an increase in ORR kinetics voltage loss, $\Delta\eta_{ORR}$, and a decrease in the reversible potential according to the Nernst-equation, ΔU_{Nernst} .

Assuming simple Tafel kinetics, the ORR overpotential can be described by Eq. A1, whereby the O₂ partial pressure dependence of the exchange current density (i_0) can be described by Eq. A2,⁸ in which i_0^* is the exchange current density at any given temperature and at a reference oxygen partial, $p_{O_2,ref}$. Expanding Eq. A1 with A2 yields A3.

$$\eta_{ORR} = \frac{RT}{\alpha F} * \ln \left\{ \frac{i_{geo}}{i_0 * r f} \right\} \quad [A1]$$

$$i_0 = i_0^* * \left(\frac{p_{O_2,electrode}}{p_{O_2,ref}} \right)^\gamma \quad [A2]$$

$$\eta_{ORR} = \frac{RT}{\alpha F} * \ln \left\{ \frac{i_{geo}}{i_0^* * \left(\frac{p_{O_2,electrode}}{p_{O_2,ref}} \right)^\gamma * r f} \right\} \quad [A3]$$

To derive an expression for the influence of the oxygen transport from the flow field channel to the cathode electrode, the oxygen partial pressure term can be expanded as follows:

$$\frac{p_{O_2,electrode}}{p_{O_2,ref}} = \frac{p_{O_2,channel}}{p_{O_2,ref}} * \frac{p_{O_2,electrode}}{p_{O_2,channel}} \quad [A4]$$

Inserting A4 is into A3 yields A5, which can be divided in two parts, the first term on the right-hand-side describing η_{ORR} without oxygen transport resistance and the second term on the right-hand side describing the effect of mass transport resistance through the DM:

$$\eta_{ORR} = \frac{RT}{\alpha F} * \ln \left\{ \frac{i_0}{i_0^* * \left(\frac{p_{O_2,channel}}{p_{O_2,ref}} \right)^\gamma * r f} \right\} - \frac{RT}{\alpha F} * \gamma * \ln \left\{ \frac{p_{O_2,electrode}}{p_{O_2,channel}} \right\} \quad [A5]$$

The Nernstian decrease of the reversible cell voltage, U_{Nernst} , is given by Eq. A6, whereby the influence of the water partial pressure is assumed to be negligible:

$$U_{Nernst} = \frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{4F} * \ln \left\{ \left(\frac{p_{O_2,electrode}}{p_{O_2,ref}} \right) \left(\frac{p_{H_2,electrode}}{p_{H_2,ref}} \right)^2 \right\} \quad [A6]$$

To isolate the oxygen transport-free term from the oxygen transport-dependent term, the Eq. A4 is used. The resulting Eq. A7 shows the transport-free term in the first two terms on the right-hand-side and the transport-induced term by the DM as the last term on the right-hand-side (here, negligible H₂ concentration gradients are assumed):

$$U_{Nernst} = \frac{\Delta G}{4F} + \frac{RT}{4F} * \ln \left\{ \left(\frac{p_{H_2,electrode}}{p_{H_2,ref}} \right)^2 * \left(\frac{p_{O_2,channel}}{p_{O_2,ref}} \right) \right\} + \frac{RT}{4F} * \ln \left\{ \frac{p_{O_2,electrode}}{p_{O_2,channel}} \right\} \quad [A7]$$

The resulting voltage loss due to oxygen transport through the DM is described by a kinetic term, $\Delta\eta_{ORR(tx)}$, and a Nernstian term, ΔU_{Nernst} , which are given in Eq. A8 and A9:

$$\Delta\eta_{ORR(tx)} = \frac{RT}{\alpha F} * \gamma * \ln \left\{ \frac{p_{O_2,electrode}}{p_{O_2,channel}} \right\} \quad [A8]$$

$$\Delta U_{Nernst} = \frac{RT}{4F} * \ln \left\{ \frac{p_{O_2,electrode}}{p_{O_2,channel}} \right\} \quad [A9]$$

The partial pressure in the cathode electrode is described by the oxygen transport resistance R_{Total} , which is considered to be roughly constant through the relevant current densities in the polarization curves; furthermore, the minor p_{O_2} change from the inlet to the outlet of the flow field is ignored:

$$p_{\text{O}_2, \text{electrode}} = p_{\text{O}_2, \text{channel}} - \frac{RT}{4F} * R_{\text{Total}} * i_{\text{geo}} \quad [\text{A10}]$$

Combining Eq. A8, A9, and A10, the overall voltage loss due to oxygen transport resistance across the DM, $\Delta U_{\text{O}_2\text{-tx}}$, can be written as:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{O}_2\text{-tx}} &= \Delta \eta_{\text{ORR}(ix)} + \Delta U_{\text{Nernst}} \\ &= \frac{RT}{F} * \left(\frac{1}{4} + \frac{\gamma}{\alpha} \right) * \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{channel}} - \frac{RT}{4F} * R_{\text{Total}} * i_{\text{geo}}}{p_{\text{O}_2, \text{channel}}} \right) \quad [\text{A11}] \end{aligned}$$

List of Symbols

Symbol	Parameter	Value	Unit
A	Active area	50	cm^2_{geo}
F	Faraday constant	96485	C mol^{-1}
i_0	Exchange current density		$\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$
i_0^*	Exchange current density at a reference O_2 partial pressure ($p_{\text{O}_2, \text{ref}}$)		$\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$
$i_{0, \text{ref}}$	Exchange current density at reference conditions (80°C , $101.3 \text{ kPa}_a \text{ O}_2$)	$2.47 \cdot 10^{-8}$	$\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$
i_{geo}	Geometric current density		$\text{A cm}^{-2}_{\text{geo}}$
i_{H_2}	Hydrogen cross-over current density		$\text{mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$
i_{lim}	Limiting current density	-	$\text{A cm}^{-2}_{\text{geo}}$
i_{spec}	Specific current density		$\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$
L_{Pt}	Platinum loading		$\text{mgPt cm}^{-2}_{\text{geo}}$
$p_{\text{O}_2, \text{ref}}$	O_2 partial pressure at reference conditions of 101.3 kPa_a		Pa
$p_{\text{O}_2, \text{channel}}$	O_2 partial pressure in the flow field channel		Pa
$p_{\text{O}_2, \text{electrode}}$	O_2 partial pressure in the electrode		Pa
P	Cell pressure		Pa
R	Ideal gas constant	8.314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_{Total}	Oxygen transport resistance through GDL		s cm^{-1}
rf	Roughness factor		$\text{cm}^2_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}_{\text{geo}}$
T	Temperature		$^\circ\text{C}$
t_{LPL}	Time at lower potential limit		s
t_{UPL}	Time at upper potential limit		s
U	Cell voltage		V
U_{LPL}	Lower potential limit		V
U_{UPL}	Upper potential limit		V
$U_{\text{Cell, corr}}$	Mass transport and ohmic resistance corrected Cell voltage		V

Greek

α	Transfer coefficient	1	-
γ	ORR reaction order wrt. to p_{O_2}	0.54^8	-
η_{ORR}	Overpotential for the ORR		V
s	Stoichiometry		-

References

- U. Eberle, B. Müller, and R. von Helmholdt, *Energy Environmental Science*, **5**, 8780 (2012).
- B. Gröger, H.A. Gasteiger, and J.P. Suchsland, *Journal of the Electrochemical Society*, **162**(14), A2605 (2015).
- Department of Energy; Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Nov (2014).
- M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelsteadt, T. Xie, S. G. Yan, and P. T. Yu, *The Electrochemical Society Interface*, **14** (Fall issue), 24 (2005).
- K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, and H. A. Gasteiger, *Journal of the Electrochemical Society*, **154**(7), B631 (2007).
- J. Durst, C. Simon, F. Hasché, and H.A. Gasteiger, *Journal of the Electrochemical Society*, **162**(1), F190 (2015).
- G. Sandstede, E. J. Cairns, V. S. Bagotsky, and K. Wiesener, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*; John Wiley & Sons (2010).
- K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, and H. A. Gasteiger, *Journal of the Electrochemical Society*, **153** (10), A1955 (2006).
- R. K. Ahluwalia, S. Arisetty, X. Wang, X. Wang, R. Subbaraman, S. C. Ball, S. DeCrane, and D. J. Myersa, *Journal of the Electrochemical Society*, **160**(4), F447 (2013).
- Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, and D. Morgan, *Top Catal*, **46**, 285 (2007).
- S. G. Rinaldo, J. Stumper, and M. Eikerling, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5773 (2010).
- A. A. Topalov, I. Katsounaros, M. Auinger, S. Cherevko, J. C. Meier, S. O. Klemm, and K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, **51**, 12613 (2012).
- A. Z. Weber, R. L. Borup, R. M. Darling, P. K. Das, T. J. Dursch, W. Gu, D. Harvey, A. Kusoglu, S. Litster, M. M. Mench, R. Mukundan, J. P. Owejanand, J. G. Pharoah, M. Secanell, and I. V. Zenyuka, *Journal of the Electrochemical Society*, **161**(12), F1254 (2014).
- R. M. Darling and J. P. Meyers, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**(11), A1523 (2003).
- Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, *Journal of Power Sources*, **171**, 558 (2007).
- P. J. Ferreira and G. J. la O' and Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H. A. Gasteiger, *Journal of the Electrochemical Society*, **152**(11), A2256 (2005).
- Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Journal of the Electrochemical Society*, **159**(11), F779 (2012).
- M. Uchimura and S. Kocha, *ECS Transactions*, **11**(1), 1215 (2007).
- M. Uchimura, S. Sugawara, Y. Suzuki, J. Zhang, and S. Kocha, *ECS Transactions*, **16**(2), 225 (2008).
- M. Inaba, *ECS Transactions*, **25**(1), 573 (2009).
- H. Zhang, H. Haas, J. Hu, S. Kundu, M. Davis, and C. Chuy, *Journal of the Electrochemical Society*, **160**(8), F840 (2013).
- Y. Liu, M. Mathias, and J. Zhang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **13** (1), B1 (2010).
- J. Zhang, B. A. Litteer, W. Gu, H. Liu, and H. A. Gasteiger, *Journal of the Electrochemical Society*, **154**(10), B1006 (2007).
- R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, and M. A. Inbody, *Journal of Power Sources*, **163**, 76 (2006).
- S. Jomori, N. Nonoyama, and T. Yoshida, *Journal of Power Sources*, **215**, 18 (2012).
- N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi, and T. Yoshida, *Journal of the Electrochemical Society*, **158** (4), B416 (2011).
- A. Rabis, P. Rodriguez, and T. J. Schmidt, *ACS Catalysis*, **2**(5), 864 (2012).
- T. A. Greszler, D. Caulk, and P. Sinha, *Journal of the Electrochemical Society*, **159**(12), F831 (2012).
- J. P. Owejan, J. E. Owejan, and W. Gua, *Journal of the Electrochemical Society*, **160**(8), F824 (2013).
- S.R. Dhanushkodi, M. Tamb, S. Kundu, M.W. Fowler, and M.D. Pritzker, *Journal of Power Sources*, **240**, 114 (2013).
- F. Hasché, M. Oezaslan, and Peter Strasser, *ChemCatChem*, **3**, 1805 (2011).
- D. R. Baker, D. A. Caulk, K. C. Neyerlin, and M. W. Murphy, *Journal of the Electrochemical Society*, **156**(9), B991 (2009).
- D. A. Caulk and D. R. Baker, *Journal of the Electrochemical Society*, **157**(8), B1237 (2010).
- S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, and C. Merten, *Journal of Power Sources*, **176**(2), 444 (2008).
- R. L. Borup, D. D. Papadias, R. Mukundan, D. Spornjak, D. Langlois, R. Ahluwalia, K. More, and S. Grot, *ECS Transactions*, **69**(17), 1029 (2015).

7.2 Impact of Hydrogen Bleeding on the Cathode Side of a PEM Fuel Cell

Die Publikation „Impact of Hydrogen Bleeding on the Cathode Side of a PEM Fuel Cell“ untersucht die Schädlichkeit einer Wasserstoffdosierung mit geringer Konzentration in den Luftstrom der Kathodenseite einer PEM-Brennstoffzelle. Im Betrieb eines PEM-Brennstoffzellenstapels in einem automotiven Brennstoffzellensystem wird auf der Anodenseite Wasserstoff im Kreislauf geführt, da so der Wasserstoffverbrauch gesenkt werden kann. Durch diese Rezirkulation des Wasserstoffs reichert sich Stickstoff, der von der Luftseite durch die Membran in der aktiven Fläche diffundiert, im Anodenkreislauf an. Um die Wasserstoffkonzentration nicht zu weit absinken zu lassen, wird aus dem Anodenkreislauf regelmäßig ein Teil des Gemisches entnommen und durch reinen Wasserstoff ersetzt. Dieses Gemisch aus Wasserstoff, Wasser und Stickstoff kann im Abgasstrom der Kathode verdünnt das Fahrzeug verlassen, was zu einer geringen Wasserstoffemission führt. Um diese Emission zu vermeiden, kann das Gemisch jedoch auch in den Eingang der Kathode geleitet werden. Der Wasserstoff reagiert mit Sauerstoff am Katalysator in der aktiven Fläche zu Wasser ab. Die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff an einem Platinkatalysator läuft sehr schnell ab und kann so potentiell eine große Wärmemenge freisetzen, die die MEA beschädigen könnte. In einem ersten Schritt wurde in einer Rotating-Ring-Disc-Electrode Studie eine erhöhte Bildung von schädlichem Wasserstoffperoxid bei der Sauerstoffreduktion an Platin durch eine Wasserstoffzugabe ausgeschlossen. Die Schädigung der MEA wurde experimentell in beschleunigten Alterungstests untersucht und simulativ die sich bildende Wärme abgeschätzt. An der TU München wurden beschleunigte Membranalterungstests durchgeführt, bei denen teilweise Wasserstoff auf die Kathode dosiert wurde. Die gealterten MEAs wurden am Technologiezentrum Elektrotraktion in Isenbüttel mit einem speziellen Messsystem auf Löcher in der Membran untersucht. Es konnte durch die Dosierung von Wasserstoff keine zusätzliche Schädigung im Alterungstests festgestellt werden. Die im Eintrittsbereich der Kathode zusätzlich durch den Wasserstoff entstehende Wärme wurde mit einem Along-the-channel Modell abgeschätzt. Es zeigt sich, dass der gesamte Wasserstoff auf einer sehr kleinen Fläche im Eintrittsbereich abreagiert. Die entstehende Wärmemenge liegt um ein Vielfaches über der Wärme, die im normalen Betrieb entsteht. Da aus den Versuchen keine Hinweise auf eine Schädigung der Membran durch diese zusätzliche Wärme festgestellt wurden, scheint diese keinen signifikanten Einfluss zu haben. Bei einem Einsatz einer Wasserstoffdosierung in einem automotiven Stapel, sollte die ent-

stehende Wärme im Eingangsbereich für die verwendete Flussfeldgeometrie betrachtet werden, um eine Schädigung der Membran auszuschließen.

Beiträge der Autoren

Der Entwurf für die Studie wurde von PZ, FH und HAG erstellt. Die Versuche mit der Rotating-Ring-Disc-Electrode sowie die Schnellalterungstests an Membran-Elektroden-Einheiten wurden an der TU München von FH, PW, HG und JD durchgeführt. Die Simulation zur Wasserstoffdiffusion wurde von PZ erstellt. Die iR-Aufnahmen von den MEAs wurden von PZ angefertigt. Das Manuskript wurde von PZ und FH verfasst. An der Sichtung/Diskussion und Zusammenstellung der Daten sowie Konzeption der Veröffentlichung waren alle Autoren beteiligt.



Impact of Hydrogen Bleeding into the Cathode Feed of a PEM Fuel Cell

Patrick Zihrl,^{a,b,*} Philipp Weber,^a Julien Durst,^a Hubert A. Gasteiger,^{a,**} and Frédéric Hasché^{a,***,Z}

^aChair Technical Electrochemistry, Department of Chemistry and Catalysis Research Center, Technische Universität München, D-85748 Garching, Germany

^bVolkswagen AG, 38436 Wolfsburg, Germany

Hydrogen bleeding into the cathode inlet of a proton exchange membrane (PEM) fuel cell could be a simple approach to reduce the H₂ concentration in the fuel cell exhaust during transient operating conditions (e.g., start-up or fast transients) of a PEM fuel cell system; it could also serve as an additional heating source during cold start-up. In this experimental study, we address the question whether the chemical stability of the polymer electrolyte membrane is affected negatively by a hydrogen bleed into the cathode inlet of a PEM fuel cell. First, rotating ring disc electrode (RRDE) experiments were carried out to detect whether any additional H₂O₂ is produced during the oxygen reduction reaction in O₂ saturated electrolytes in the absence and presence of H₂. Dry open circuit voltage (OCV) experiments were then performed for more than 250 hours in 50 cm² single cells at 120°C and 18% relative humidity (RH) in order to investigate the effect of a 4 vol. % H₂-bleed into the cathode inlet on membrane stability. Finally, the distribution of membrane pin-holes was determined on membrane electrode assemblies (MEAs) after the dry OCV tests conducted with or without H₂-bleed using an infrared (IR) camera setup. In addition, the diffusion-limited hydrogen oxidation current on the cathode side was modeled in order to estimate the maximum areal heat flux near the cathode inlet, which would be caused if the H₂ oxidation rate were to be diffusion-limited.

© The Author(s) 2017. Published by ECS. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives 4.0 License (CC BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>), which permits non-commercial reuse, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is not changed in any way and is properly cited. For permission for commercial reuse, please email: oa@electrochem.org. [DOI: 10.1149/2.0161704jes] All rights reserved.



Manuscript submitted December 5, 2016; revised manuscript received January 9, 2017. Published January 24, 2017.

With the introduction of PEM (proton exchange membrane) based hydrogen fuel cell cars into the market, several government and state regulations have to be addressed, e.g., the global technical regulation on hydrogen and fuel cell vehicles which limits the exhaust gases (particularly non-consumed hydrogen) of a fuel cell car.¹ Furthermore, due to safety reasons, the lower explosive limit of 4 vol. % hydrogen in air has to be considered. During normal operating conditions, the non-consumed hydrogen exiting the anode flow-field will be recirculated to the fuel cell system,² with minute amounts of hydrogen exiting the anode loop. On the other hand, during cold start-up or fast load transients, substantial amounts of non-consumed hydrogen will exit the anode loop, in which case bleeding of the anode exit stream into to the cathode side inlet of the fuel cell stack could be a simple approach to meet the fuel cell system's H₂ exhaust gas regulations. However, it is clear that this approach is limited to < 4 vol. % hydrogen in air (i.e., well below the explosive limit) due to obvious safety reasons. Injecting H₂ into the air inlet has already been described and was reported to be beneficial when it comes to removing residual water from the flow-field channels prior to shut-down of fuel cell stacks for subsequent freeze-start (i.e., preventing ice formation in the flow-field channels at sub-zero temperatures, which would lead to cell components damage) and to prevent cell flooding during start-up from low temperatures.^{3,4}

While H₂-bleeding into the cathode feed clearly offers advantages for fuel cell system operation, it poses several questions regarding the long-term chemical and thermal stability of the membrane and the membrane electrode assembly (MEA), even though short-term degradation tests at normal operating conditions (≤ 100 h at 80°C) did not indicate any problems.^{3,4} Does H₂-bleed into the cathode feed lead to enhanced H₂O₂ production, which could accelerate polymer membrane degradation, resulting in membrane pin-holes and premature MEA failure? Does the injected H₂ react homogeneously across the entire active area or does it react locally near the inlet region, in which case local hot-spots could lead to accelerated polymer membrane degradation?

To address these questions, in the first part of this paper rotating ring disk electrode (RRDE) experiments in a liquid electrolyte cell were performed, by which the formation of H₂O₂ could be determined in the absence and presence of H₂ in an O₂-atmosphere in the potential range relevant for air cathode operation in a PEM fuel cell. The second part examines the effect of H₂-dosing into the cathode feed on the long-term stability of MEAs tested in fuel cells. As an accelerated degradation test, dry open circuit voltage (OCV) experiments in 50 cm² single cells were performed at 120°C and 18% relative humidity (RH) with and without H₂-bleeding into the cathode feed. Finally, computational simulation of the limiting hydrogen flux through the gas diffusion medium (GDL) were performed to estimate the diffusion-limited hydrogen consumption across the MEA, and the post-mortem pin-hole distribution of MEAs degraded with/without H₂-bleed into the cathode feed was determined by an infrared camera setup.

Experimental

Rotating ring disk electrode (RRDE) measurements.—Rotating ring disk electrode (RRDE) experiments were carried out in a three-electrode setup with a custom-made glass cell. A gold mesh was employed as counter electrode (CE), a reversible hydrogen electrode (RHE) as reference electrode (RE), and an interchangeable glassy carbon disk electrode (diameter 5 mm, 0.196 cm²) working electrode (WE) with a Pt ring (PINE Instruments). For thin-film electrode preparation, 10 μl of the catalyst suspension were pipetted onto a freshly polished glassy carbon disk electrode and dried in an air stream, resulting in a loading of 21.5 μg_{Pt} cm⁻²_{geo}. For the catalyst suspension, 5.6 mg catalyst (37.7 wt% Pt/C, TKK, TEC10V40E, Lot#109-0441), 4.0 ml de-ionized water (18.2 MΩ cm), 1 ml 2-propanol (Sigma-Aldrich, #650447-1L) and 20 μl ionomer solution (Sigma-Aldrich, Nafion solution, 5 wt%, #274704-25 ML) were bath-sonicated for 20 min. For each gas mixture, 5 voltammetric cycles were recorded between 0.06 – 1.10 V vs. RHE with 5 mV s⁻¹ and 1600 rotation per minute (rpm). Prior to the experiments, the fresh electrolyte solution (0.1 M HClO₄, prepared from 70% HClO₄, 99.999% purity, GFS) was purged with the desired gas (5.0 purity) mixture (adjusted with two calibrated flow meters) for at least 20 min. A potentiostat (Metrohm Autolab) and a PINE rotator were used for all RRDE measurements, which were conducted at room temperature.

*Electrochemical Society Student Member.

**Electrochemical Society Fellow.

***Electrochemical Society Member.

^ZE-mail: frederic.hasche@tum.de

50 cm² single cell test and diagnostics.—Dry open circuit voltage (OCV) test.—The dry OCV membrane stability tests were performed with 50 cm² MEAs (PRIMEA MESGA, A510.1/M715.18/C580.4, 18 μm membrane, catalyst loading 0.1/0.4 mg_{Pt} cm⁻²_{geo.}, W. L. Gore & Associates GmbH) and SGL 25 BC diffusion media (SGL Carbon GmbH) at a compressive strain between 20–25% adjusted via PFTE coated fiber glass subgaskets. Fuel Cell Technologies Inc. cell hardware with POCO graphite serpentine flow-fields and a custom-designed G60 fuel cell station (Greenlight Innovation Corp.) were used. The operating conditions for the dry OCV test were: cell temperature 120°C, 150 kPa(abs.) inlet pressure, and inlet gas humidification of 18% RH (74°C dew point) at flow rates of 100 nccm hydrogen at the anode and 100 nccm air or 79 nccm H₂ (5%)/Ar plus 21 nccm O₂ at the cathode, which corresponds to 3.95% H₂ in 21% O₂ (rest Ar). At least three measurements were done with H₂-bleed into the cathode feed (labeled as MEA-1 to 3) and without H₂-bleed as a reference case (labeled as MEA-4 to 7).

In-situ leak test.—During dry OCV stability tests, in-situ leak tests were performed every 5 hours. During these tests, the anode inlet pressure was increased from 150 to 180 kPa(abs.), raising it 30 kPa above the cathode pressure, and the corresponding change in cell voltage was measured. The voltage difference ($\Delta E_{\Delta p}$) between 150 kPa(abs.) and 180 kPa(abs.) anode pressure was used to indicate the formation of holes in the polymer membrane (see Results and Discussion section for further details).

Ex-situ leak test.—After the dry OCV tests, ex-situ leak tests were performed. For these, the cell was first shut down and cooled to room temperature, and the anode gas inlet as well as the cathode gas outlet of the cell were closed. Subsequently, with air through the 25°C humidifier a static pressure of 120 kPa(abs.) was applied to the cathode inlet. Under these conditions, the gas exiting at the anode outlet derived from permeation through the membrane or/and membrane pin-holes was then collected over a defined period of time, thereby determining the gas leak rate (in ml minute⁻¹) through the MEA from the collected volume.

Determination of the location of membrane pin-holes.—In order to detect the positions of the pin-holes created in the membrane after each dry OCV test, the anode side of the MEA was fixed to a serpentine flow-field while the cathode side was open to ambient air. In a distance of 50 cm from the MEA surface, an infrared camera (P160 T250, IRIS Infrared Innovation Systems GmbH) was installed in order to visualize the localized heat sources at the MEA surface, which are produced by the reaction of air with hydrogen leaking through membrane pin-holes. Thus, after purging the anode side with 900 sccm pure N₂ for several minutes, the gas was switched to a mixture of 10% H₂/N₂ (100 sccm H₂, 900 sccm N₂). The infrared images for the membrane pin-hole distribution analysis were taken roughly 30 s after the hydrogen entered the flow-field. All measured MEAs were installed so that the inlet and outlet were in the same positions in the flow-field as during the dry OCV tests.

Results and Discussion

Hydrogen peroxide formation in hydrogen/oxygen atmosphere.—To detect whether any additional hydrogen peroxide is produced during the oxygen reduction reaction (ORR) due to H₂-bleed into oxygen, rotating ring disk electrode (RRDE) experiments were performed. The lower panel of Figure 1 shows the steady-state polarization curves (positive-going scans) recorded when bubbling either pure O₂ (blue curve), pure H₂ (red curve), or H₂/O₂ mixtures (black and green curves) through the RRDE cell. The upper panel of Figure 1 shows the corresponding ring currents recorded at 1.2 V vs. RHE (for the oxygen-containing gas mixtures) which are baseline corrected by subtracting the small and disk-potential-independent hydrogen oxidation reaction (HOR) related ring current for each gas mixture (note that the HOR currents

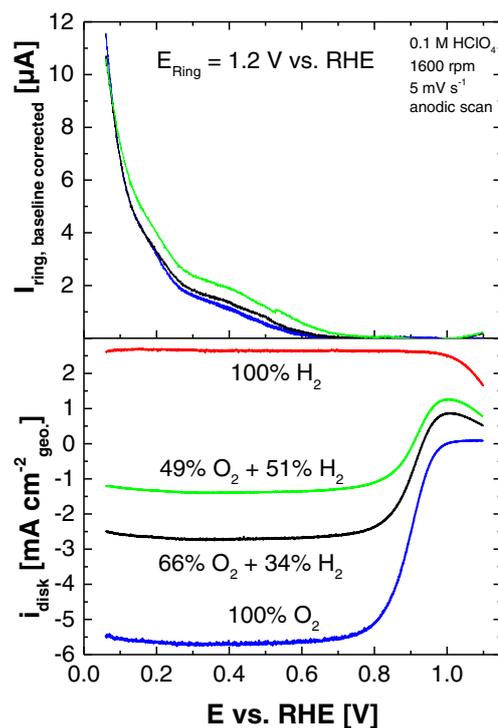


Figure 1. Rotating ring disk electrode (RRDE) measurements on Pt/C in 0.1 M HClO₄ conducted with various ratios of hydrogen/oxygen feed gases bubbling through the electrolyte. The ring current (upper panel) was detected on a pure Pt-ring at constant voltage (1.2 V vs. RHE) and is baseline corrected by the small and disk-potential-independent HOR current on the Pt-ring. The geometric area based current density (lower panel) was measured on the catalyst-coated glassy carbon disk during the linear voltage scan with 5 mV s⁻¹ (the positive-going steady-state polarization curves are shown in the figure). Conditions: room temperature, rotation rate of 1600 rpm, disk area 0.196 cm², catalyst loading 21.5 μg_{Pt} cm⁻²_{geo.}, potential range of 0.06–1.10 V vs. RHE.

on the Pt-ring at the ring potential of 1.2 V vs. RHE are only ≈ 3 μA for pure O₂ due to the low HOR activity of Pt at high potentials⁵); from the baseline corrected ring currents, the amount of hydrogen peroxide during the ORR can be determined.

With pure oxygen (Figure 1, lower panel, blue curve), a typical oxygen polarization curve is observed. For all measured gas compositions, diffusion-limited voltage plateaus between ≈ 0.2 and ≈ 0.7 V vs. RHE can be seen, where the diffusion of the reacting gas is the rate limiting process. The measured diffusion-limiting current density (i_{lim}) is -5.71 mA cm⁻²_{geo.} with pure O₂ (blue curves, Figure 1) and $+2.69$ mA cm⁻²_{geo.} with pure H₂ (red curve, lower panel of Figure 1). In the presence of both H₂ and O₂ and assuming that the reaction pathway of each gas is not affected by the presence of the other, the diffusion-limited current density would have to be directly proportional to the relative sum of the diffusion-limiting current densities of the HOR and the ORR, as described in Eq. 1.

$$i_{lim, x \% O_2 + y \% H_2} = (x \% \cdot i_{lim, 100\% O_2}) + (y \% \cdot i_{lim, 100\% H_2}) \quad [1]$$

Based on the measured values for 100% H₂ and 100% O₂, the calculated diffusion-limiting current densities for the gas mixtures (66% O₂ + 34% H₂ as well as 49% O₂ + 51% H₂) are -2.86 mA cm⁻²_{geo.} and -1.43 mA cm⁻²_{geo.}, respectively. These calculated values are in excellent agreement with the experimentally measured values of -2.72 mA cm⁻²_{geo.} and -1.38 mA cm⁻²_{geo.}, suggesting that the HOR and the ORR kinetics are not affected by the presence of the other reactant (the deviation of less than 5% is related to the accuracy of adjusting the gas mixtures).

The upper panel of Figure 1 shows the baseline corrected ring current during a positive-going linear potential sweep of the disk electrode coated with a thin-film catalyst layer, enabling the detection

of H_2O_2 produced on the disk by its subsequent oxidation on the Pt-ring held at 1.2 V vs. RHE. Comparing the ring currents for pure O_2 with that obtained in the 66% O_2 + 34% H_2 mixture (blue vs. black curve in the upper panel of Figure 1), it is quite clear that the H_2O_2 formation at the disk electrode during the ORR is not affected by the presence of H_2 : no H_2O_2 current is observed above ≈ 0.6 V, while the gradual ring current increase with decreasing potential below ≈ 0.6 V which is well known from the literature⁶ is identical for both pure O_2 and 66% O_2 + 34% H_2 . While the ring currents below ≈ 0.7 V are slightly higher in the 49% O_2 + 51% H_2 mixture (green curve in the upper panel of Figure 1) compared to pure O_2 , the overall currents are still extremely low. Therefore, up to a H_2/O_2 ratio of 1/2 (corresponding to 66% O_2 + 34% H_2), the extent of H_2O_2 formation during the ORR is not affected by the presence of H_2 , so that our RRDE analysis strongly suggests that bleeding of up to 4% H_2 into the cathode air feed (21% O_2) should not lead to increased H_2O_2 formation in the fuel cell cathode. In summary, up to H_2 concentrations relevant for the H_2 -bleed into the cathode compartment ($\leq 4\%$ H_2), the change in the diffusion-limiting current density and the equivalence of the H_2O_2 formation suggest that the ORR pathway is not changed.

For comparison, the effect of bleeding oxygen in an H_2 -atmosphere on the anode side of a PEM fuel cell is already well known and reported in the literature.⁷ It enables the electrooxidation of CO adsorbed on the anode catalyst surface to CO_2 , thereby mitigating the adverse effect of CO impurities in H_2 fuel.^{8–10} Here, the critical issue is an increased formation of hydrogen peroxide caused by the O_2 -bleed (indicated by the increased H_2O_2 formation at low potentials shown in the upper panel of Figure 1), which in turn reacts with Fenton's active ions in the membrane (e.g., Fe^{2+}) and finally leads to faster polymer membrane degradation.¹¹ Clearly, the difference between bleeding O_2 into the anode H_2 -feed to mitigate CO poisoning versus bleeding H_2 into the cathode air-feed, is that in the former case the presence of O_2 in the anode H_2 -feed leads to substantial H_2O_2 formation from the ORR in the anode potential range (≈ 0 – 0.05 V vs. RHE), while in the latter case the presence of H_2 in the air-feed does not affect the extent of H_2O_2 formation in the cathode potential range (≈ 0.6 – 1 V vs. RHE). This leads to the different chemical degradation mechanism for the polymer membrane, where in the case of O_2 -bleed into the anode H_2 -feed an accelerated chemical degradation of the polymer membrane is observed.¹¹

50 cm² single cell dry OCV membrane stability test.—While the RRDE experiments allow to exclude the possibility of additional H_2O_2 formation in the presence of a H_2 -bleed into the cathode air, possible local heating of the MEA due to possibly localized H_2 oxidation near the cathode inlet cannot be excluded. Therefore, 50 cm² single cell experiments were conducted under dry OCV conditions (120°C, 18% RH, 150 kPa(abs.) for H_2 and air at 100 nccm flows) without and with $\approx 4\%$ H_2 being bled into the cathode feed containing 21% O_2 . The experiments were conducted until the appearance of membrane pin-holes, which were detected by an increase of the OCV drop when raising the anode pressure 30 kPa above the cathode pressure (was done every 5 hours for ≈ 5 minutes). The basic principle of this pin-hole detection method is described in the following.

The expected open circuit voltage difference measured at balanced pressure (150/150 kPa(abs.) anode/cathode) and at anode over pressure (180/150 kPa(abs.) anode/cathode), $\Delta E_{\Delta p}$, is illustrated in Figure 2 in the case of a pin-hole free MEA. In this case, $\Delta E_{\Delta p}$ depends only on the difference in the applied hydrogen partial pressure on the anode side, since the partial pressure controlled H_2 -crossover current ($i_{\text{H}_2\text{-cross}}$) through the membrane affects the OCV, as explained in the following. First we discuss the standard case without H_2 -bleed. Here, the measured $i_{\text{H}_2\text{-cross}}$ at the given reaction conditions (120°C, 18% RH, 150/150 kPa(abs.) anode/cathode) is $3.4 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{MEA}}$ (blue dotted vertical line in Figure 2). Considering that the OCV is the result of a mixed potential where the oxygen reduction rate is balanced by the hydrogen oxidation rate. The predicted OCV at a H_2 permeation rate of $3.4 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{MEA}}$ is the potential at which the H_2 oxidation current is balanced by the ORR current, which can be estimated by the

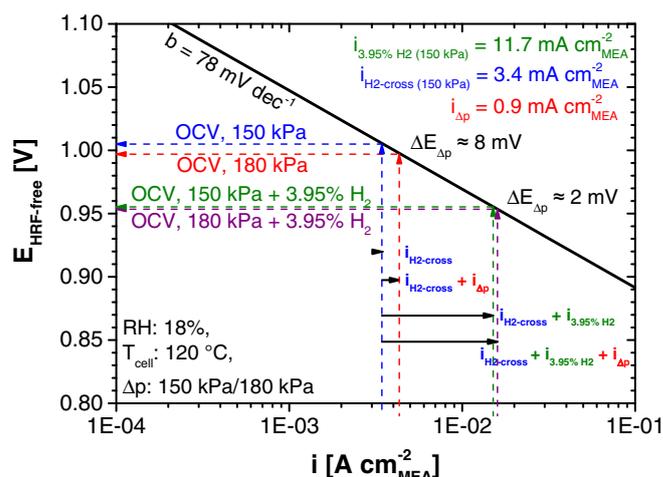


Figure 2. Predicted open circuit voltage (OCV) difference ($\Delta E_{\Delta p}$) upon increase of the anode pressure from 150 to 180 kPa(abs.) in the absence of membrane pin-holes, i.e., in the case of purely permeation limited H_2 -crossover. These estimates are based on the ORR kinetic data from Reference 12 and on the following OCV test conditions: cathode pressure of 150 kPa(abs.) using a cathode feed with 21% O_2 at 120°C, 18% RH.

known ORR kinetics of the catalyst¹² shown by the solid black line in Figure 2. The thus predicted OCV at 150/150 kPa(abs.) anode/cathode is 1.006 V. An increase of the anode pressure to 180 kPa(abs.) will increase the H_2 -crossover current by $i_{\Delta p} \approx 0.9 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{MEA}}$ (red dotted line in Figure 2), i.e., by a factor of ≈ 1.26 , as calculated by Eq. 1.

$$i_{\Delta p} = \frac{180 \text{ kPa (abs.)} - (\text{relative humidity} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}})}{150 \text{ kPa (abs.)} - (\text{relative humidity} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}})} \quad [2]$$

As illustrated in Figure 2, the increased H_2 -crossover current upon increasing the anode pressure from 150 to 180 kPa(abs.) should result in an OCV drop of $\Delta E_{\Delta p} \approx 8 \text{ mV}$.

Now let us examine the OCV behavior in the presence of an H_2 -bleed into the cathode feed. When introducing 3.95 nccm H_2 into the cathode feed, an additional (parasitic) HOR current of $i_{3.95\% \text{H}_2} = 11.7 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{MEA}}$ will be added to the H_2 -crossover current of $3.4 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{MEA}}$ at an anode pressure of 150 kPa(abs.), which is predicted to lower the OCV to $\approx 0.955 \text{ V}$ under these conditions (green dotted line in Figure 2). In this case, the increase of the H_2 -crossover current by $i_{\Delta p} \approx 0.9 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{MEA}}$ when increasing the anode pressure to 180 kPa(abs.) results in a much lower but still significant OCV drop of $\Delta E_{\Delta p} \approx 2 \text{ mV}$ (purple dotted line in Figure 2).

In summary, in the absence of membrane pin-holes, an increase of the anode pressure from 150 to 180 kPa(abs.) is estimated to result in an OCV drop of $\approx 8 \text{ mV}$ in the absence of an H_2 -bleed and of $\approx 2 \text{ mV}$ with $\approx 4\%$ H_2 -bleed. Once membrane pin-holes have formed, a positive pressure differential between anode and cathode will result in a substantially increased H_2 -crossover due to pressure-driven H_2 flow from the anode to the cathode, which in turn should result in a substantial increase of the OCV drop, $\Delta E_{\Delta p}$, and thus allow for the in-situ detection of membrane pin-holes during the dry OCV test. That this is indeed the case will be shown below.

Figure 3 shows the recorded open circuit voltage during the dry OCV membrane stability test at 120°C and 18% RH for the various MEAs with H_2 -bleed (black lines, MEA-1 to 3) and without H_2 -bleed (red lines, MEA-4 to 7) into the cathode inlet gas. The initial OCV values under these harsh membrane degrading conditions are $\approx 0.96 \pm 0.01 \text{ V}$ for the four MEAs operated without an H_2 -bleed into the cathode inlet (red lines in Figure 3), which is reasonably close to the estimated dry OCV value of $\approx 1.0 \text{ V}$ (see Figure 2). Similarly, the initial dry OCV values $\approx 0.92 \text{ V}$ for the two MEAs with H_2 -bleed of (MEA-2 and 3, black lines in Figure 3) is close to the

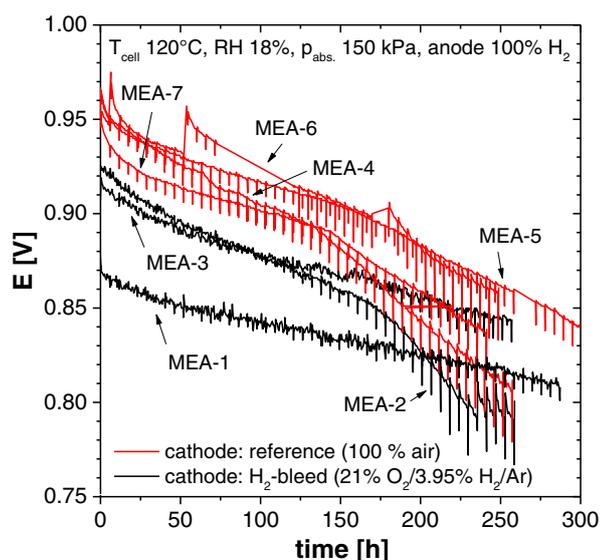


Figure 3. Open circuit voltage at 120°C, 18% RH and 150 kPa(abs.)_{cathode} vs. time for the various measured MEAs with H₂-bleed (black lines, MEA-1 to 3) and without H₂-bleed (red lines, MEA-4 to 7) into the cathode feed gas. The cathode inlet flows are 100 nccm air in the absence of an H₂-bleed and 79 nccm H₂ (5%)/Ar plus 21 nccm O₂ in the presence of an H₂-bleed; the anode inlet flow is 100 nccm at an inlet pressure of 150 kPa(abs.), with a short temporary increase to 180 kPa(abs.) every 5 hours, resulting in temporary OCV drops, $\Delta E_{\Delta p}$.

estimated value of ≈ 0.95 V (see Figure 2); unfortunately, the origin for the substantially lower dry OCV value of MEA-1 is not understood and could be explained by deviation in e.g. MEA manufacturing or cell assembly. The relatively fast decay of the dry OCV value with time for all MEAs is consistent with the observations by Zhang et al.,¹³ where it was shown to be due to rapid ionomer degradation under dry OCV conditions, leading to sulfate induced poisoning of the oxygen reduction reaction. They also showed that this decay is partially reversible under conditions where liquid water is present in the MEA, allowing the removal of sulfate ions from the cathode electrode. This can be seen in the OCV trace of MEA-6 (see Figure 2), for which the initial OCV of ≈ 0.96 V drops toward ≈ 0.93 V after ≈ 50 h, at which time an unintended shut-down occurred; after start-up of the cell from room temperature, the OCV recovered to essentially its initial value.

More essential for our detection of membrane pin-holes, however, is the OCV drop upon increasing the anode pressure by 30 kPa over the cathode pressure (see Experimental section): according to the discussion of Figure 2, the pressure induced OCV drop, $\Delta E_{\Delta p}$, for a pin-hole free membrane should amount to ≈ 8 mV and ≈ 2 mV in the absence and presence of an H₂-bleed into the cathode inlet, respectively. Inspecting the voltage spikes upon anode over-pressurization conducted every five hours for the MEAs operated without an H₂-bleed (red lines in Figure 3), the initially observed voltage drop is indeed in the predicted range of $\Delta E_{\Delta p} \approx 8$ mV. In the presence of an H₂-bleed (black lines in Figure 3), the predicted voltage drop upon anode over-pressurization of $\Delta E_{\Delta p} \approx 2$ mV is not clearly visible in Figure 3, but is quite apparent in Figure 4, where the values of $\Delta E_{\Delta p}$ vs. time are shown. As guide to the eye, the calculated $\Delta E_{\Delta p}$ values predicted by the analysis in Figure 2 are indicated in Figure 4 for MEAs operated without H₂-bleed (red dashed line) and with H₂-bleed (black dashed line) into the cathode inlet. Quite clearly, there is a surprisingly good agreement between the initially measured $\Delta E_{\Delta p}$ values and those predicted by the analysis in Figure 2, supporting our initial assumption that the OCV drop upon anode over-pressurization for a pin-hole free membrane is simply related to an increased hydrogen permeation.

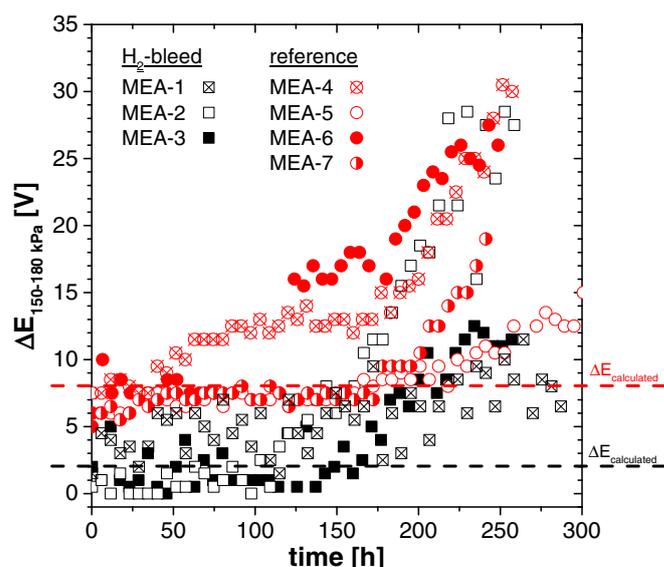


Figure 4. In-situ leak test during the dry OCV membrane stability test in the absence (MEA-4 to 7; red symbols) and presence (MEA-1 to 3; black symbols) of H₂-bleed into the cathode feed, showing the voltage difference ($\Delta E_{\Delta p}$) between 150 kPa(abs.) and 180 kPa(abs.) anode inlet pressure vs. time. The data are extracted from Figure 3 and the dotted lines represent the OCV drops, $\Delta E_{\Delta p}$, predicted by the analysis shown in Figure 2.

During the first ≈ 50 hours of the dry OCV test, the $\Delta E_{\Delta p}$ values of all tested MEAs remain constant near the predicted $\Delta E_{\Delta p}$ (Figure 4) and then increase gradually until about 150 hours, which we believe is due to a continuous thinning of the membrane with a concomitant increase of the H₂ permeation rate, caused by the fast ionomer degradation under dry OCV conditions at high temperature.¹³⁻¹⁵ Above ≈ 150 hours, the $\Delta E_{\Delta p}$ values of all MEAs increase at an accelerating rate, indicating the beginning of membrane pin-hole formation, independent of whether H₂ is being bled into the cathode inlet or not.

In order to confirm the in-situ leak data obtained by the analysis of the OCV drop upon anode over-pressurization, the ex-situ leak rates (see Experimental section) of all MEAs were measured after the dry OCV tests and the location of pin-holes were determined via the infrared camera test. Figure 5 shows the ex-situ determined leak rates

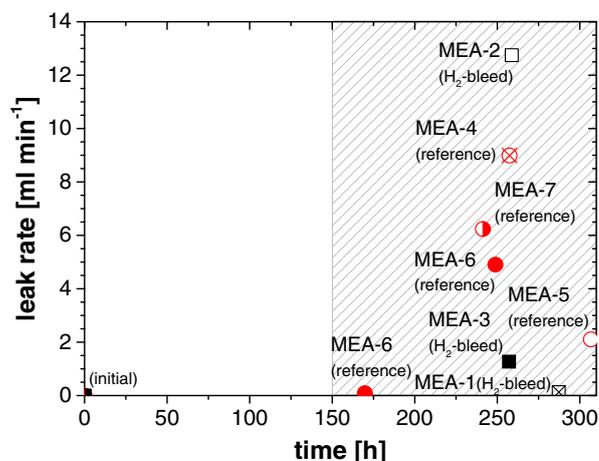


Figure 5. Ex-situ leak tests conducted at room temperature (see Experimental section) after the dry OCV membrane stability tests shown in Figures 3 and 4 for MEAs tested without H₂-bleed (MEA-4 to 7; red symbols) and with H₂-bleed (MEA-1 to 3; black symbols) into the cathode inlet. Note that the ex-situ leak of MEA-6 was determined both before and after the onset of the accelerated increase of the OCV drop, $\Delta E_{\Delta p}$, (solid red circle at ≈ 170 h and ≈ 250 h, respectively) in order to confirm the validity of the test.

after the dry OCV test, i.e., after a rapid increase of the OCV drop upon anode over-pressurization was observed. Let us first examine MEA-6 (reference case without H₂-bleed into the cathode inlet), for which the ex-situ leak test was conducted both before (at ≈170 h) and after (at ≈250 h) the accelerated increase in the OCV drop was noted: a leak rate above the permeation rate through a pin-hole free membrane was only observed once an acceleration of the OCV drop was detected, confirming the validity of the in-situ measurement. With the exception of MEA-1, all other MEAs which were examined after they had exhibited an accelerated increase of the OCV drop showed a pronounced leak in the ex-situ leak test. MEA-1 did not show the expected ex-situ leak, which we believe is related to the closing of small pin-holes caused by the expansion of the membrane upon water uptake (i.e., swelling) occurring in the presence of condensed liquid water at room temperature (note that the ΔE_{Δp} value of MEA-1 had only increased by ≈5 mV compared to >>10 mV for the other MEAs by the end of the dry OCV test; see Figure 4). Nevertheless, Figure 5 reflects the conclusions drawn from Figure 4, namely that there is no correlation between the onset of membrane pin-hole formation with the presence or absence of an H₂-bleed into the cathode inlet, consistent with the observation that the extent of H₂O₂ formation is not impacted by the H₂-bleed (see Figure 2).

Computation of the diffusion-limited hydrogen flux through the gas diffusion layer (GDL).—One of the consequences of bleeding hydrogen into the cathode inlet in the above conducted dry OCV test is that the oxidation of hydrogen with oxygen to water, catalyzed by the platinum catalyst in the cathode, might be so fast, that the hydrogen oxidation reaction could proceed at a diffusion-limited rate, i.e., would be controlled by the diffusion of hydrogen from the channel/GDL interface to the GDL/electrode interface. With the following along-the-channel model we will estimate the diffusion-controlled rate of hydrogen from the channel to the electrode, using it to estimate the concentration profile of hydrogen along the cathode channel and the additional local areal heat flux.

Along-the-channel model for the diffusion-limited H₂ consumption.—To estimate the H₂ concentration along the cathode channel when H₂ is bled into the cathode inlet under the assumption that the consumption of H₂ is purely limited by its diffusion from the channel/GDL interface to the GDL/electrode interface, an along-the-channel steady-state 1D-diffusion model was used. This model calculates the diffusion-limited hydrogen flux $\dot{J}_{H_2,lim}$ (in units of mol cm⁻² s⁻¹) for each segment along-the-channel. In every segment the amount of hydrogen diffusing to the catalyst layer is computed by the limiting hydrogen flux based on the hydrogen concentration in the channel. Here, the reaction is assumed to occur at the very GDL/electrode interface, i.e., the oxidation of H₂ at the cathode is assumed to be much faster compared to the diffusional transport of H₂ across the GDL. The limiting flux of hydrogen in the z-direction (i.e., in the direction normal to the GDL) is calculated by using the Maxwell-Stefan diffusion equations, assuming a constant pressure in the GDL.¹⁶

$$\frac{\partial x_i}{\partial z} = - \sum_{j \neq i}^n \frac{x_j \cdot \dot{J}_j - x_i \cdot \dot{J}_i}{c \cdot D_{ij}} \quad [3]$$

where x_i is the mole fraction of species i along the z-direction (i.e., across the GDL) in the presence of all other species j , \dot{J}_i is the molar flux of species i , c is the overall concentration of all species (in units of mol cm⁻³), and D_{ij} is the binary diffusion coefficient (in units of cm² s⁻¹). The latter are calculated with the following relation and the parameters taken from Reference 16–18:

$$D_{ij} = 0.0018583 \cdot \sqrt{T^3 \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \frac{1}{P \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_{ij}}} \quad [4]$$

with:

$$\Omega_{ij} = \frac{1.06063}{T^{*0.15610}} + \frac{0.19300}{e^{(0.47635 \cdot T^*)}} + \frac{1.03587}{e^{(1.52996 \cdot T^*)}} + \frac{1.76474}{e^{(3.89411 \cdot T^*)}}$$

$$T^* = \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon_{ij}}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\sigma_i + \sigma_j} \text{ and}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j}$$

where T is the temperature in Kelvin, M_i is the molecular mass of species i , P is the total pressure, and all the other parameters are specified in the List of Symbols. The binary diffusion coefficients D_{ij} are corrected for the effective diffusion through a porous media (D_{eff}) with the Bruggeman approximation,^{19,20} assuming constant through-plane properties for the GDL and the MPL with a porosity $\varepsilon = 66\%$.

$$\frac{D_{ij}}{D_{eff}} = \varepsilon^{-1.5} \quad [5]$$

The Maxwell-Stefan diffusion equation (Eq. 3) is solved with the following boundary conditions (Eq. 6), which set the molar fractions of all species at the channel/GDL interface ($z = 0$) to the local channel concentration and specify that the hydrogen concentration at the catalyst/GDL interface ($z = t_{GDL}$) is zero in the here considered diffusion-limited reaction rate of H₂. In that case, the resulting hydrogen flux, \dot{J}_{H_2} , is equal to the limiting hydrogen flux, $\dot{J}_{H_2,lim}$. In this model only the OCV case, no electrical current is generated, is considered. Thus the oxygen flux through the GDL, \dot{J}_{O_2} , is equal to half the hydrogen flux.

$$\begin{aligned} x_{(i)}(z=0) &= x_{(i)} \text{ (Channel)}; \\ x_{H_2}(z=t_{GDL}) &= 0; \\ \dot{J}_{O_2} &= 0.5 \cdot \dot{J}_{H_2}; \\ \dot{J}_{H_2O} &= -\dot{J}_{H_2}; \\ \dot{J}_k &= 0; k = N_2, Ar \end{aligned} \quad [6]$$

With the thus calculated limiting hydrogen flux, $\dot{J}_{H_2,lim}$, the limiting hydrogen current, i_{lim,H_2} , can be calculated according to:

$$i_{lim,H_2} = \dot{J}_{H_2,lim} \cdot 2 \cdot F \quad [7]$$

The resulting limiting hydrogen current density and the length of the reaction zone for the hydrogen oxidation reaction on the cathode side can now be estimated using an along-the-channel approach. Here we consider the combined area of three channels, where every channel has a width of 2 mm. The active area is segmented in 1 mm steps along-the-channel, resulting in 6 mm² areas (1 mm length and width of 6 mm). It is assumed that the gases are perfectly mixed within each segment. Furthermore, all diffusion and reactions are assumed to be taking place only above the channel area, i.e., assuming no diffusion or reaction under the flow-field landings which are not considered in this study. Figure 6 shows the along-the-channel model with the geometric settings and the molar balances which were used.

For the incoming gases, the molar flow rates are calculated based on the operating conditions (gas flow, relative humidity, temperature and hydrogen concentration). The percentage of hydrogen is based on the molar dry gas mixture. Table I shows the molar balances used for the computational simulations.

For the calculation of the water saturation pressure at the inlet, Eq. 8 is used:

$$\log(p_{sat}) = -2.7194 + 2.9535 \cdot 10^{-2} \cdot T - 9.1838 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1.4454 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \quad [8]$$

where T is the temperature in Kelvin.²¹

Predicted diffusion-limited hydrogen oxidation current densities.—In the dry OCV H₂-bleed experiments a mixture of argon, hydrogen and oxygen were used. To link the experimental condition and standard fuel cell operation with air, an additional computation for gas blend with nitrogen instead of argon was performed. Figure 7

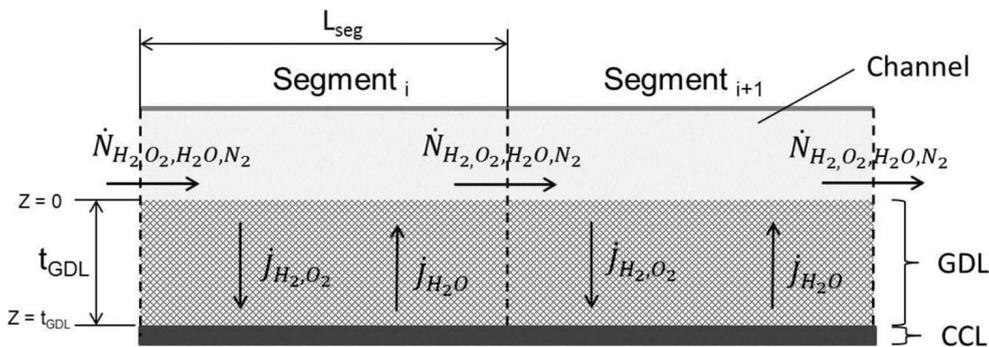


Figure 6. Along-the-channel model used for the computational simulations.

Table I. Molar balances used for the along-the-channel model (Figure 6), with \dot{N}_i representing the along-the-channel molar flow rates and \dot{J}_i : the through-plane molar fluxes.

Inlet conditions	Along-the-channel
$\dot{N}_{H_2,inlet} = \frac{\dot{N}_{O_2} + \dot{N}_{N_2}}{(1-x_{H_2})} \cdot x_{H_2}$	$\dot{N}_{H_2,i+1} = \dot{N}_{H_2,i} - \dot{J}_{H_2,i} * A_{seg}$
$\dot{N}_{O_2,inlet} = \lambda_C \cdot \frac{I}{4 \cdot F}$	$\dot{N}_{O_2,i+1} = \dot{N}_{O_2,i} - \dot{J}_{O_2,i} * A_{seg}$
$\dot{N}_{N_2,inlet} = \lambda_C \cdot \frac{I}{4 \cdot F} \cdot \left(\frac{1-x_{O_2}}{x_{O_2}} \right)$	$\dot{N}_{N_2,i+1} = \dot{N}_{N_2,i}$
$\dot{N}_{H_2O,inlet} = (\dot{N}_{O_2} + \dot{N}_{N_2} + \dot{N}_{H_2}) \cdot \left(\frac{RH \cdot p_{sat}}{p - (RH \cdot p_{sat})} \right)$	$\dot{N}_{H_2O,i+1} = \dot{N}_{H_2O,i} + \dot{J}_{H_2O,i} * A_{seg}$

shows the calculated diffusion-limited hydrogen oxidation current densities as a function of the hydrogen concentration in the channel for the dry OCV test operating conditions (120°C, 18% RH and 150 kPa(abs.)). The diffusion-limited hydrogen current density is a strong function of the hydrogen concentration in the channel, reaching a value of 6.8 A cm⁻²_{geo.} under the dry OCV test conditions (120°C, 18% RH, 150 kPa(abs.), 4% H_{2,dry} (≡ 3.1% H_{2,wet})). If argon is replaced by nitrogen, the limiting hydrogen current is a little bit lower (6.6 A cm⁻²_{geo.}), but still in the same range.

Diffusion-limited hydrogen concentration profile along-the-channel.—Based on the above described model assumptions and equations, the gas concentrations and the diffusion-limited hydrogen flux can be calculated along-the-channel under the dry OCV conditions

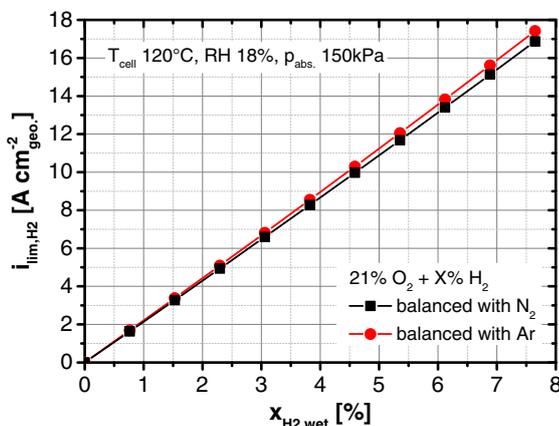


Figure 7. Calculated diffusion-limited hydrogen current densities (i_{lim,H_2}) for various hydrogen concentrations ($x_{H_2,wet}$) in 21% oxygen (balanced with argon, red circular or balanced with nitrogen, black square) under the dry OCV test conditions of 120°C, 18% RH and 150 kPa(abs.).

(120°C, 18% RH at 100 sccm cathode flow at 150 kPa(abs.) with 4% H_{2,dry} (≡ 3.1% H_{2,wet})). Here a high hydrogen flux in the inlet region appears (see Figure 8) and, consequently, under diffusion-limited reaction conditions the hydrogen in the cathode feed would be completely consumed within the first 6 mm along-the-channel. Due to the negligible difference in limiting hydrogen current using argon or nitrogen as inert gas, a H₂/Ar mixture is sufficient to use for the H₂-bled experiments.

Furthermore, the right axis of Figure 8 shows the produced heat for the diffusion-limited hydrogen oxidation. In the inlet region, the areal heat flux from the oxidation of hydrogen would be ≈8 W cm⁻², which is higher than under normal fuel cell operation at full load (e.g., at 0.6 V at 2 A cm⁻²_{geo.}, the areal heat flux would be ≈1.3 W cm⁻²). In summary, if one were to assume that the hydrogen oxidation kinetics at the cathode electrode are very fast and that the reaction would thus be diffusion-limited, the hydrogen from the 4% H_{2,dry}-bleed into the cathode inlet would be consumed in a very narrow region near the inlet and would result in a roughly 6-fold higher areal heat flux near the entrance of the cathode flow-field at our dry OCV test conditions. Thus, if the hydrogen oxidation rate would be diffusion-controlled, one would expect substantially higher local temperatures near the cathode inlet, which might ultimately lead to localized membrane degradation and pin-hole formation. Whether this is indeed the case will be examined in the following.

MEA pin-hole distribution after the dry OCV test with and without H₂-bleed.—In order to determine whether MEA pin-holes after the dry OCV tests with H₂-bleed into the cathode inlet were

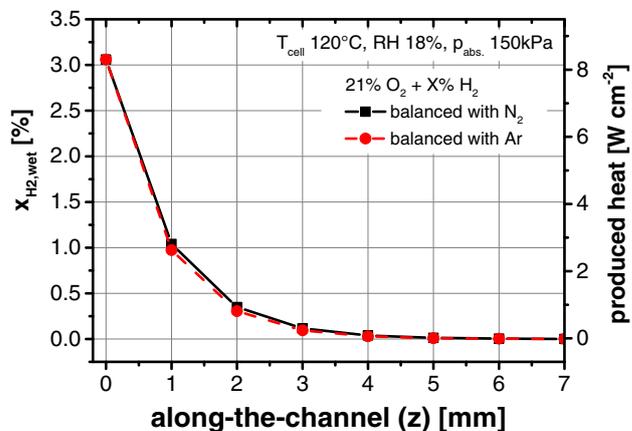


Figure 8. Calculated hydrogen concentration ($x_{H_2,wet}$) in the channel (left side) and produced heat (right side) vs. channel length in the along-the-channel (based on 6 mm² area segments) under the dry OCV conditions (120°C, 18% RH at 150 kPa(abs.) with 100 sccm flows containing 3,1 mol %H_{2,wet}, 21% O₂ and balanced with argon, red circular or balanced with nitrogen, black square).

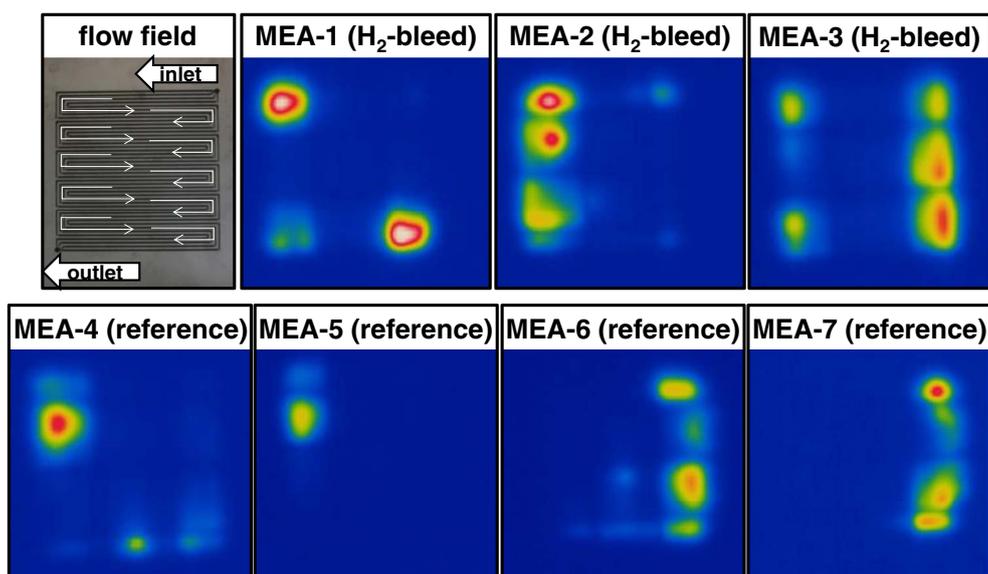


Figure 9. Flow-field geometry used for the 50 cm² dry OCV tests (left-most panel in the top row) and infrared images showing the pin-hole distribution after the dry OCV tests for H₂-bleed (MEA-1 to 3) and without H₂-bleed (MEA-4 to 7) into the cathode feed. Blue areas indicate pin-hole free regions, while green to red areas indicate an increased size of pin-holes.

formed predominantly in the cathode inlet region, as would be expected if the H₂ oxidation would be diffusion-controlled, we conducted a post-mortem pin-hole mapping analysis (see Experimental section) of all the MEAs after the dry OCV test. Figure 9 shows the ex-situ IR images for the various tested MEAs with H₂-bleed (MEA-1 to 3) and without H₂-bleed (MEA-4 to 7) into the cathode inlet during the dry OCV tests.

The colored infrared images in Figure 9 show the measured temperature differences across the MEAs, with blue areas indicating pin-hole free regions (i.e., no temperature increase), while green to red areas indicate an increasing temperatures derived from increasingly larger pin-holes. By comparing the infrared images of both experimental datasets (with and without H₂-bleed), no systematic accumulation of pin-holes in the cathode inlet region of the flow-field can be discerned. In addition, pin-holes formed after the dry OCV test seem to be distributed randomly over the active area, without any preference for the cathode inlet region neither with nor without H₂-bleed in the dry OCV test. This leads to the conclusion that the H₂-bleed into the cathode feed does not seem to accelerate chemical degradation of the membrane, consistent with the observation that the extent of H₂O₂ formation is not affected by the H₂-bleed (see Figure 2). The fact that pin-holes are not observed predominantly in the inlet region also suggests that the oxidation of hydrogen is likely not diffusion-limited, at least not under the conditions of the dry OCV test. Furthermore, the most pin-holes were detected in the edge areas of the MEA, independent, which is likely related to mechanical stress of the membrane at the perimeter of the active area, i.e., at the edge of the catalyst layer. These observations are consistent with the above described in-situ (Figure 4) and ex-situ (Figure 5) leak tests where also no differences were observed for MEAs operated with or without H₂-bleed.

In summary, our analysis suggests that a H₂-bleed into the cathode feed at the level of $\approx 4\%$ does not seem to accelerate membrane degradation due to chemical or thermal effects. However it should be kept in mind that the dry OCV test does not include the possible impact of mechanical stresses caused by a potentially local RH-cycling in the inlet region, which could occur for fast hydrogen oxidation kinetics, as was shown by the above calculations for diffusion-limited hydrogen oxidation, in which case the areal heat flux near the cathode inlet could lead to temperature-cycles, and thus RH-cycles, when varying the H₂-bleed rate. In this context, the effect of different locations

for H₂-bleed injecting (e.g. near the air exit) is also of interest and a potential option to reduce additional stress at the air inlet for real-world systems.

Conclusions

In conclusion, we have demonstrated that the bleeding of hydrogen into the cathode inlet does not lead to any additional hydrogen peroxide formation during the oxygen reduction reaction, as was shown by rotating ring disk electrode measurements performed with different H₂/O₂ gas mixtures. Furthermore, dry open circuit voltage membrane stability tests at 120°C and 18% RH were conducted with and without 4% H₂-bleed into the cathode feed, clearly showing that the degradation of the membrane and the formation of membrane pin-holes were not affected by the H₂-bleed.

A post-mortem MEA pin-hole distribution analysis showed no preference for pin-hole formation near the cathode inlet in the presence (or absence) of an H₂-bleed, even though an along-the-channel model on the diffusion-controlled hydrogen oxidation rate at the cathode electrode showed that a substantially higher local temperature near the cathode inlet could occur under this assumption, which in turn would be expected to lead to very localized MEA failure near the cathode inlet in the presence of an H₂-bleed.

Based on our findings, the bleeding of H₂ into the cathode inlet up to 4 vol. % is a promising approach, which could be used to reduce/prevent temporarily high hydrogen concentrations in the fuel cell exhaust during transient operation (e.g., start-up or fast transients). However, a mechanical degradation of the polymer membrane due to, e.g., local RH-cycling of the membrane induced by local hot-spots from hydrogen oxidation near the cathode inlet cannot be excluded and needs further investigation.

Acknowledgments

W. L. Gore & Associates GmbH and SGL Carbon GmbH is acknowledged for supplying of MEA and GDL materials, the TEC Fuel Cell Crew (TU München) for support as well as the Volkswagen Group Research Fuel Cell team for fruitful discussions. This project was supported by the Volkswagen AG, Group Research Fuel Cell.

List of Symbols

Symbol	Parameter	Value	Unit
A	geometric area		cm^2
c	total molar concentration of all species	-	mol m^{-3}
c_h	channel height	3	mm
c_w	channel width	2	mm
D	diffusion coefficient	-	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_{ij}	binary diffusion coefficient	-	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_{eff}	effective diffusion coefficient	-	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
d	compressed thickness of the GDL	150	μm
F	Faraday constant	96485.3	C mol^{-1}
I	current	-	A
i	current density	-	A cm^{-2}
J_i	flux of species i through the GDL	-	$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
L_{seg}	length of channel segment	1	mm
M	molar mass	-	g mol^{-1}
\dot{N}	molar flow rate	-	mol s^{-1}
n_c	number of channels	3	-
P	pressure	-	Pa
R	ideal gas constant	8.31451	J (mol K)^{-1}
RH	relative humidity	-	%
T^*	dimensionless temperature	-	-
t_{GDL}	compressed thickness of the GDL	150	μm
x_i	molar fraction of component i	-	-
Greek			
ε	porosity ¹⁹	0.66	-
ε_{ij}	characteristic Lennard-Jones energy	-	J
k_B	Boltzmann constant	$1.38066 \cdot 10^{-23}$	J K^{-1}
λ_i	stoichiometry of reactant i	1.8	-
σ_{ij}	characteristic Lennard-Jones length	-	\AA
Ω_{ij}	collision integral	-	-

References

1. United Nations - Economic and Social Council, Proposal for a global technical regulation on hydrogen and fuel cell vehicles. 2013; Vol. ECE/TRANS/WP.29/2013/41.
2. E. Schießwohl, T. von Unwerth, F. Seyfried, and D. Brüggemann, *Journal of Power Sources*, **193**(1), 107 (2009).
3. S. I. Kim, N. W. Lee, Y. S. Kim, and M. S. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**(26), 11357 (2013).
4. S. I. Kim, K. D. Baik, B. J. Kim, N. W. Lee, and M. S. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**(3), 1544 (2013).
5. C. M. Zaltis, D. Kramer, and A. R. Kucernak, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**(12), 4329 (2013).
6. A. Bonakdarpour, T. R. Dahn, R. T. Atanasoski, M. K. Debe, and J. R. Dahn, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11**(11), B208 (2008).
7. S. Gottesfeld and J. Pafford, *Journal of The Electrochemical Society*, **135**(10), 2651 (1988).
8. W. Wang, *Journal of Power Sources*, **191**(2), 400 (2009).
9. H. A. Gasteiger, J. E. Panels, and S. G. Yan, *Journal of Power Sources*, **127**(1–2), 162 (2004).
10. T. R. Ralph and M. P. Hogarth, *Platinum Metal Rev.*, **3**(46), 117 (2002).
11. M. Inaba, M. Sugishita, J. Wada, K. Matsuzawa, H. Yamada, and A. Tasaka, *Journal of Power Sources*, **178**(2), 699 (2008).
12. K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, and H. A. Gasteiger, *Journal of The Electrochemical Society*, **153**(10), A1955 (2006).
13. J. Zhang, B. A. Litteer, F. D. Coms, and R. Makharia, *Journal of The Electrochemical Society*, **159**(7), F287 (2012).
14. C. S. Gittleman, F. D. Coms, and Y.-H. Lai, Chapter 2 - Membrane Durability: Physical and Chemical Degradation A2 - Mench, Matthew M. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, E. C. Kumbur; T. N. Veziroglu, Eds. Academic Press: Boston, 2012; pp 15.
15. F. D. Coms, H. Xu, T. McCallum, and C. Mittelsteadt, *ECS Transactions*, **64**(3), 389 (2014).
16. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*. 2007; Vol. Revised 2nd Edition.
17. Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill: New York, 2001; Vol. 5th Edition.
18. C. F. Curtiss and J. O. Hirschfelder, *The Journal of Chemical Physics*, **17**(6), 550 (1949).
19. J. P. Owejan, T. A. Trabold, and M. M. Mench, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **71**, 585 (2014).
20. D. A. G. Brüggeman, *Annalen der Physik*, **416**(7), 636 (1935).
21. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *Journal of The Electrochemical Society*, **138**(8), 2334 (1991).

7.3 Improved electrochemical in-situ characterization of of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks

Die Publikation „Improved electrochemical in-situ characterization of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks“ beschäftigt sich mit der Charakterisierung von MEAs in einem Brennstoffzellenstapel. Die Cyclovoltammetrie ist eine Standardmethode der Elektrochemie und ermöglicht die Ermittlung von wichtigen Kenngrößen zu dem Zustand einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Die klassische Methode der Cyclovoltammetrie kann nur an einer einzelnen Zelle angewandt werden, da sie eine konstante definierte Spannungsrampe erfordert. In einem Brennstoffzellenstapel sind die MEAs in Reihe geschaltet und so elektrisch verbunden. Da sich an den MEAs abhängig ihres Zustands unterschiedliche Spannungen durch den angelegten Strom einstellen, können nicht alle Zellen gleichzeitig vermessen werden. Eine Methode, dieses Problem zu umgehen, ist eine galvanostatische Messung. Hierbei wird der Stapel mit einer Stromrampe beaufschlagt und die Spannungsanstiege der einzelnen Zellen ausgewertet. Ein Problem dieser Methode ist die Ermittlung des Wasserstoff-Crossoverstroms, da er nicht eindeutig aus den Messdaten ablesbar ist. In dieser Arbeit wurde eine Methode vorgeschlagen, mit der durch einen definierten Spannungsverlauf der Wasserstoff-Crossover der MEAs in einem Brennstoffzellenstapel bestimmt werden kann. Indem die durchschnittliche Stapelspannung in einen speziellen Verlauf geregelt wird, kann der Wasserstoff Crossover direkt abgelesen werden. Diese Methode funktioniert auch mit gealterten MEAs solange die Unterschiede zwischen den MEAs insbesondere in der Doppelschichtkapazität nicht zu groß sind. Die Ergebnisse dieser Methode wurden mit den Ergebnissen der klassischen Cyclovoltammetrie verglichen. Beide Methoden zeigen eine gute Übereinstimmung. Somit ergibt sich durch die Erweiterung der Methode um eine exakte Bestimmung des Wasserstoff-Crossoverstroms eine gute Möglichkeit den Zustand von MEAs in einem Stapel zu untersuchen.

Beiträge der Autoren

Das Idee zur Messmethode wurde von IH, SK und PZ entwickelt. Die Konzeption der Versuchsplans und Durchführung stammt von IH, OM und PZ. Die Auswertung der Daten sowie die Erstellung des Manuskriptes erfolge von IH. Das Manuskript wurde von IH unter Mitwirkung von SK und PZ verfasst. An der Sichtung/Diskussion und Zusammenstellung der Daten sowie Konzeption der Veröffentlichung waren alle Autoren beteiligt.



Improved electrochemical in-situ characterization of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks



I. Hartung^{a,*}, S. Kirsch^a, P. Zihrl^a, O. Müller^a, T. von Unwerth^b

^a Volkswagen Group Research, Fuel Cell Department, Am Krainhop 5, 38550 Isenbüttel, Germany

^b Chemnitz University of Technology, Department of Advanced Powertrains, 09107 Chemnitz, Germany

HIGHLIGHTS

- A method for measuring hydrogen crossover currents in PEMFC stacks is presented.
- Quantitative characterization of membrane and electrode in stacks has been achieved.
- The method shows good quantitative agreement for all individual cells.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 September 2015

Received in revised form

7 December 2015

Accepted 16 December 2015

Available online 8 January 2016

Keywords:

Fuel cells

PEMFC stack

Diagnosis

In-situ

Electrochemical active surface area

Hydrogen crossover current

ABSTRACT

In-situ diagnostics for single polymer electrolyte membrane fuel cells are well known and established. Comparable stack level techniques are urgently needed to enhance the understanding of degradation during real system operation, but have not yet reached a similar level of sophistication. We have therefore developed a new method for the quantification of the hydrogen crossover current in stacks, which in combination with a previously published technique now allows a clear quantitative characterization of the individual cells' membranes and electrodes. The limits of the reported methods are theoretically assessed and application is then demonstrated on automotive short stacks. The results prove to be highly reproducible and are validated for individual cells of the respective stacks by direct comparison with cyclic voltammetry results, showing good quantitative agreement for the hydrogen crossover current, the double layer capacitance and the electrochemically active surface area.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Despite an extensive and ever increasing research effort, both the reduction of costs and the enhancement of durability remain significant challenges for manufacturers of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells and fuel cell systems. Additionally, these problems are coupled, e.g. by the price of the membrane and catalyst materials [1].

In order to (a) improve the general understanding of degradation, (b) progressively decouple these challenges and (c) provide a precise ageing prognosis, the evolution of certain descriptive degradation parameters of membrane electrode assembly (MEA) needs to be known along their lifetimes as a function of load profile and operating conditions. These parameters comprise

- the membrane gas permeability, represented by the hydrogen crossover current density (i_{H_2}),
- the amount of corrosion of the carbon catalyst carrier, represented by the double layer capacitance c_{DL} and
- the electrochemically active surface area (ECSA)

For single cell testing, the corresponding quantifications can be executed by potentiodynamic cyclic voltammetry (CV) [2]; however, these specimens are usually used on a laboratory scale, e.g. for benchmarking purposes. For stack testing, determination of these parameters in the past was typically carried out by disassembly of the stack, sequential characterization of each cell and reassembly [3], which can be laborious and difficult depending on stack design. Fuel cell manufacturers are thus in need of test procedures capable of a quick and reliable quantification of the above mentioned parameters of all individual cells in assembled stacks.

Although the need for such methods is obvious, only very few researchers have reported on such methods. Both Brightman et al.

* Corresponding author.

E-mail address: ingmar.hartung@volkswagen.de (I. Hartung).

[4] and Lee et al. [5] independently presented similar galvanostatic methods. These methods enable a characterization of the electrode by assigning specific parts of the applied current to the above mentioned parameters using analogies to CV measurements. Both groups derived and applied these methods on single cells first, comparing the results with conventional CV measurements. Then the methods were demonstrated at the stack level, yielding plausible yet not fully validated results for the double layer capacitance and the ECSA. The main difference between both publications lies in the treatment of the hydrogen crossover current, which needs to be accounted for to precisely characterize the working electrode. While Lee et al. present a method of estimating the hydrogen crossover current by comparing results obtained at different applied current densities (an approach followed as well by Ref. [6]), Brightman et al. propose to simply minimize its effect (and thus the resulting error) by minimizing the hydrogen concentration gradient across the membrane, e.g. by dilution of the employed hydrogen.

In this publication, the original galvanostatic procedure is extended with a new test method (herein referred to as electrode and membrane characterization, respectively) specifically designed to measure the hydrogen crossover current of each cell. The combination of both methods is demonstrated on a short stack and afterwards validated by direct comparison with cyclic voltammograms of the very same cells after disassembling the stack. Additionally, the reproducibility of the procedure is assessed and its limitations are discussed.

2. Theory

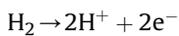
Since the individual cells in PEM fuel cell stacks are electrically connected in series, it is not possible to influence the individual cell voltages independently, which makes application of cyclic voltammetry unsuitable. However, both the procedures for membrane and electrode characterization presented below rely on the charging of the double layers of the individual cells and are thus closely related to standard cyclic voltammetry (CV). The new test method will therefore be explained by use of these analogies.

Both procedures will first be explained for single cell conditions, using the analogies to typical CVs. This is done in the first of the following subsections. In the second subsection, the practical and theoretical constraints for usage with stacks are analysed and a mitigation is outlined.

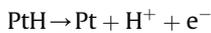
2.1. Derivation of the test procedure

In a PEM fuel cell CV setup the counter and working electrodes are usually under hydrogen/inert gas atmospheres, respectively. A typical result is shown in Fig. 1(a), where the applied current density i_{DC} can generally be split up into five components:

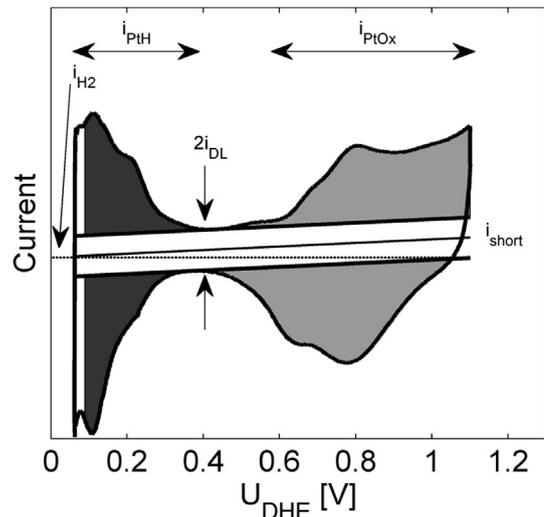
- The current oxidizing the molar hydrogen crossover flux (i_{H_2}),



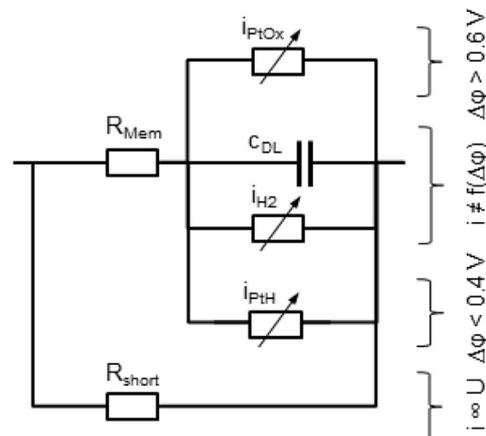
- The current oxidizing previously adsorbed hydrogen on the catalyst (i_{PtH}),



- The current needed to form any catalyst oxides during the measurement (i_{PtOx}), e.g.



(a)



(b)

Fig. 1. Decomposition of the applied current during characterization (a) Typical CV as measured in a PEM fuel cell. (b) Equivalent circuit for an individual cell with DHE.



- The double layer charging current (i_{DL})

$$i_{DL} = c_{DL} \frac{dU}{dt} \quad (1)$$

- The electrical shorting current (i_{short}),

$$i_{short} = \frac{U}{R_{short}}$$

When using a Dynamic Hydrogen Electrode (DHE) as counter electrode, its contributions are assumed to be negligible due to the fast hydrogen kinetics. The cell can then be visualized as the equivalent circuit depicted in Fig. 1(b), where the different current paths all are distinctly viable w.r.t. the working electrode's half-cell voltage. For the following derivation of the test procedure, it will

further be assumed that

1. The protonic resistance of the (fully humidified) membrane R_{Mem} is negligible as the applied current densities are sufficiently small,
2. The cell voltage only rises up to 0.6 V vs. DHE during the test procedure,
3. Thus, no oxide formation takes place during the procedure ($i_{PtOx} = 0$), and
4. The electrical shorting current through the membrane i_{short} is negligible.

The equivalent circuit can thus be simplified to comprise the three relevant components (i.e., i_{H2} , i_{DL} and i_{PtH}). As all hydrogen adsorbed by the catalyst is oxidized at half-cell voltages up to 0.4 V vs. DHE (cf. Fig. 1(a)),

$$i_{PtH} = 0 \quad \text{for } U_{DHE} > 0.4 \text{ V} \quad (2)$$

and hence an externally applied (anodic) current density i_{DC} in the regime below 0.6 V vs. DHE can be written as

$$i_{DC} = \begin{cases} i_{H2} + i_{DL} + i_{PtH}, & U_{DHE} \leq 0.4 \text{ V} \\ i_{H2} + i_{DL}, & 0.6 \text{ V} > U_{DHE} > 0.4 \text{ V} \end{cases} \quad (3)$$

As each of these components gives specific insight into the characteristics of the respective cell, a precise dissection of these three currents for each individual cell within the stack is the key to a successful characterization. This differentiation is the basis for the design of the test procedure outlined herein.

While both Lee et al. [5] and Brightman et al. [4] were able to differentiate between the double layer charging i_{DL} and the adsorbate oxidation currents i_{PtH} (by exploiting the mechanism change displayed in eqn. (3)), both groups dealt differently with the problem of determining the hydrogen crossover current i_{H2} : While Brightman et al. neglected it completely and thus concluded that all current flowing above 0.4 V was capacitive in nature, Lee et al. developed a method to obtain this additional Faradaic contribution by repeating the measurement with different applied current densities, observing the time differences and fitting i_{H2} accordingly.

We herein report a new procedure to determine the hydrogen crossover current, which we believe to be faster and more reliable. The procedure is based on a pre-defined potentiodynamic transient (see Fig. 2).

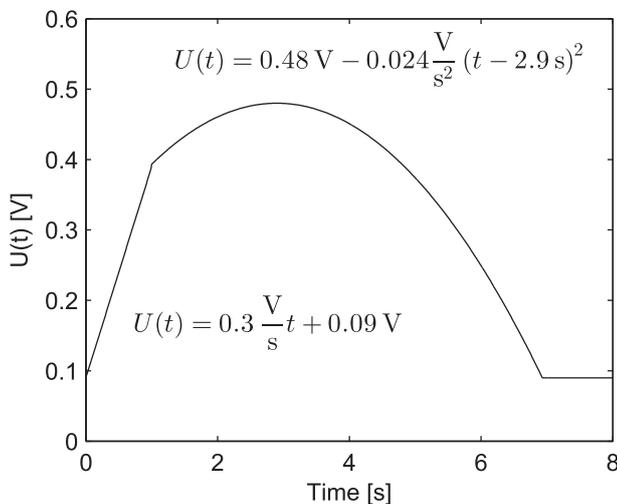


Fig. 2. Average cell voltage as controlled during the measurement procedure.

The basic idea behind this transient is to induce a well-defined voltage maximum, thus making use of the capacitive nature of the double layer charging current (eqn. (1)) to directly identify the hydrogen crossover current. In detail, for $U_{DHE} > 0.4 \text{ V}$ and $dU/dt = 0$, eqn. (3) yields

$$i_{DC} = i_{H2}$$

Therefore, a test procedure needs to be designed in such a way that all cell voltages within the stack are simultaneously boosted to a range between 0.4 V and 0.6 V and form a definite maximum within this range (cf. Fig. 2). The individual hydrogen crossover current for each cell is then given by the stack current at the voltage maximum of the respective cell.

Once i_{H2} is known, the electrode characterization procedure can be executed as reported previously [4,5], i.e. using a constant anodic current i_{DC} . From this second measurement, first the double layer current is determined using eqn. (3) for half-cell voltages in excess of 0.4 V. The respective capacitances are subsequently calculated from eqn. (1), enabling the identification of the capacitive currents in the hydrogen adsorption regime below 0.4 V DHE. Thus, eqn. (3) yields the Faradaic contribution i_{PtH} and hence the roughness factor (in dimensions of cm_{Pt}^2 per cm_{MEA}^2):

$$rf = \frac{1}{210 \mu C cm_{Pt}^{-2}} \int_{0.09 \text{ V}}^{0.4 \text{ V}} i_{PtH} dt \quad (4)$$

In theory, a single current application procedure like the one depicted in Fig. 2 should be sufficient to determine all three components separately, thus making the electrode characterization obsolete. In practice however, a precise calculation of the double layer capacitance necessitates a high voltage gradient dU/dt , whereas the determination of i_{H2} requires $dU/dt = 0$. It was therefore decided to combine two individual measurements.

2.2. Theoretical limitation of the procedure

Although the application of an anodic current was successfully proven at single cell level by Brightman et al., they resolved to rather use cathodic currents for stack characterization because voltage inhomogeneities between the different cells might lead to dangerously high voltages in some cells, whereas others might not rise to the necessary voltages at all. Fig. 3 displays such voltage inhomogeneities during the electrode characterization procedure

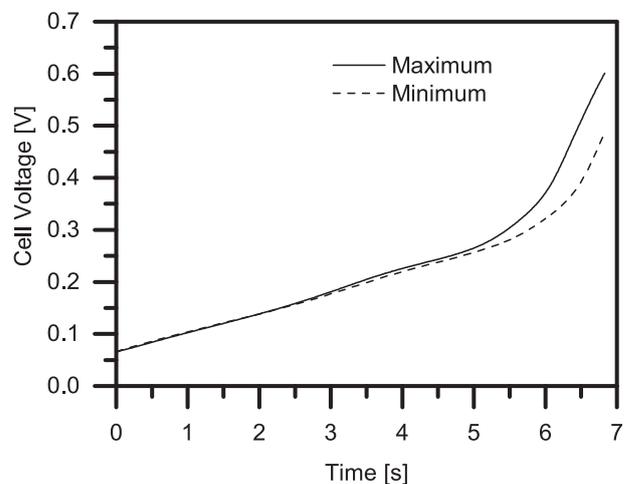


Fig. 3. Measured cell voltage evolution during electrode characterization procedure.

(i.e., under a constant applied anodic current density). These inhomogeneities originate from the differing contributions discussed in section 2.1. If a cell k has e.g. a membrane leakage and thus a significantly increased hydrogen permeation current $i_{H2,k} \gg i_{H2,avg}$, for a comparable ECSA the double layer current $i_{DL,k}$ and hence the voltage gradient will be lower than the stack average, as $i_{DC,k} \equiv i_{DC,avg}$ (cf. eqn. (3)).

While the difficulty or even impossibility of boosting all cells homogeneously is undisputed for low current densities, this limitation of the procedure and its mitigation will be assessed in the following paragraph. In order to outline the critical restriction for all cells to be characterized correctly, first a mathematical description for the individual cell voltages as a function of time will be derived, which is then analysed for the worst allowable case of voltage inhomogeneities.

The evolution of the cell voltage with time can be described by integrating eqn. (1). If the applied current density i_{DC} is high enough, $i_{DL} \approx const$. Then, integration of eqn. (1) yields

$$U_{DHE}(t) = \frac{i_{DL}}{c_{DL}} t + C_1 \quad (5)$$

where the integration constant C_1 is the open circuit voltage (OCV, ≈ 0.1 V). Rearranging eqn. (5) and using eqn. (3), the following expression is obtained for the duration of the procedure:

$$t(\Delta U) = \begin{cases} \frac{c_{DL}\Delta U}{i_{DC} - i_{H2} - i_{pTH}}, & \Delta U \leq 0.3 \text{ V} \\ \frac{c_{DL}\Delta U}{i_{DC} - i_{H2}}, & \Delta U > 0.3 \text{ V} \end{cases} \quad (6)$$

This approximates the time for the cell voltage to reach a certain value (at a constant applied current density) as a linear function of this value, but with two different slopes depending on the voltage range. Although the above mentioned assumption $i_{DL} = const$ is not strictly valid, this approximation describes the reality very well, except in the transition region between the two voltage ranges, as can be seen from Fig. 3.

Due to the fact that the voltage range for measuring the hydrogen crossover current is between 0.4 and 0.6 V, the limiting case for a valid measurement can now be defined as a scenario where the fastest and the slowest rising cell voltage simultaneously hit 0.6 and 0.4 V after a time t^* , respectively:

$$t^*(\Delta U^f \approx 0.5 \text{ V}) = t^*(\Delta U^s \approx 0.3 \text{ V}) \quad (7)$$

where the superscripts f and s denote the fastest and the slowest rising cell. Using eqn. (6), the rise times of the individual cells can be calculated by

$$t^*(\Delta U^f = 0.5 \text{ V}) = \frac{c_{DL}^f \cdot 0.3 \text{ V}}{i_{DC} - i_{H2}^f - i_{pTH}^f} + \frac{c_{DL}^f \cdot 0.2 \text{ V}}{i_{DC} - i_{H2}^f} \quad (8)$$

$$t^*(\Delta U^s = 0.3 \text{ V}) = \frac{c_{DL}^s \cdot 0.3 \text{ V}}{i_{DC} - i_{H2}^s - i_{pTH}^s} \quad (9)$$

Dividing eqn. (8) by eqn. (9) yields

$$1 = \frac{c_{DL}^f \cdot i_{DC} - i_{H2}^s - i_{pTH}^s}{c_{DL}^s \cdot i_{DC} - i_{H2}^f - i_{pTH}^f} + \frac{2}{3} \frac{c_{DL}^f \cdot i_{DC} - i_{H2}^s - i_{pTH}^s}{c_{DL}^s \cdot i_{DC} - i_{H2}^f} \quad (10)$$

Now considering the case $i_{DC} \rightarrow \infty$, one obtains

$$1 \approx \frac{c_{DL}^f}{c_{DL}^s} \cdot \frac{i_{DC}}{i_{DC}} + \frac{2}{3} \frac{c_{DL}^f}{c_{DL}^s} \cdot \frac{i_{DC}}{i_{DC}} = \frac{5}{3} \cdot \frac{c_{DL}^f}{c_{DL}^s} \quad (11)$$

and thus

$$\left(\frac{c_{DL}^f}{c_{DL}^s} \right)_{lim} \geq \frac{3}{5} \quad (12)$$

as a theoretical limit for infinite charging currents. For practical applications, this equation holds as well, with the sole exception that at least one of the current fraction terms (typically the left one) in eqn. (10) is significantly larger than one. For comparable hydrogen crossover currents $i_{H2}^f \approx i_{H2}^s$, this would be the case only for $i_{pTH}^s \ll i_{pTH}^f$. As ECSA and double layer capacitance correlate, this would contradict $c_{DL}^s > c_{DL}^f$.

Thus, one can conclude that with a sufficiently high applied current density i_{DC} , the procedure should always meet the validity criterion (eqn. (7)) as long as the capacitances do not violate eqn. (12).

3. Experimental

In order to provide a valid proof of concept of the test method outlined in section 2, the experimental work was divided into two portions, which are separately described in the following paragraphs. First, we report our measurements on two short stacks, of which the first was used to show the sensitivity w.r.t. leaking cells and to verify reproducibility and the second was used to obtain the dependencies on temperature and hydrogen partial pressure. In the second part, this second stack was then disassembled and the stack measurements of certain interesting cells were cross-checked using standard cyclic voltammetry.

3.1. Stack measurements

3.1.1. Test setup

Two automotive short stacks with 10 cells each and several hundred cm^2 active area were used. Our measurements aimed at the characterization of the air side of the cells, usually denoted as the cathode side and herein referred to as the working electrode. The hydrogen side served as counter and reference electrode at the same time. The stacks were operated on a FuelCon stack test bench, which controlled all operating conditions (i.e., temperature, relative humidity, pressure and flows).

The current collector plates of the stacks were connected to a laboratory DC power supply in such a way that it evoked an anodic current in the working electrode. The current was measured externally using a 10 $\text{m}\Omega$ shunt (Isabellenhütte Heusler GmbH, Germany). Both the current and the voltage of the DC power supply were remotely controlled by means of a 0 to 5 V analogue control voltage. Generally, any arbitrary DC power supply can be used for the procedure as long as it satisfies the following requirements:

- The remote control and the power supply's response should be sufficiently fast (< 50 ms),
- The maximum current should correspond to a sufficiently high current density (recommended $50 \text{ mA cm}^{-2} < i_{DC} < 200 \text{ mA cm}^{-2}$) and
- The maximum voltage should match an average cell voltage of approx. 0.8 V.

A universal measurement rack (MCM, SMART Testsolutions GmbH, Germany) equipped with additional voltage input/output

cards was used as the measurement and control centre during the procedure. A self-designed algorithm prescribed the voltage/current set values for the DC power supply as a function of time, acquired the relevant data (i.e., current, stack voltage and individual cell voltages) and continually compared it with predefined limits to cut off the DC power supply before any damage to the test specimen could occur. The measurement error was specified to be < 1 mV and data was sampled at 100 Hz. Such a high sampling rate is important as it helps to determine the points in time of the individual voltage maxima more precisely.

3.1.2. Procedure

During all measurements, the electrodes were flushed with pure hydrogen/nitrogen (counter/working electrode, respectively). The relative humidity (RH) w.r.t. stack temperature was always 100%.

To test the reproducibility, eight measurements were performed at 70 °C and counter electrode pressure of 1.6 bara. In order to show the sensitivity of the hydrogen crossover measurement procedure, a leaking MEA was included and the procedure was executed at two different working electrode pressure levels (1.6 and 1.4 bara). In the latter case, the absolute pressure gradient induces an additional convective flow, which should increase the crossover current significantly if there were any pinholes in the membrane.

For the parametric study, the test specimen was subjected to three different temperatures (50, 60 and 70 °C), each at four different pressures (1.6, 1.8, 2.0 and 2.2 bara). The pressure difference across the membrane was ensured to be < 10 mbar to avoid convective hydrogen crossover currents. All tests are depicted in Table 1.

For each measurement point, the following test procedure was executed:

1. Stack conditioning
2. Reduction of gas flows
3. Catalyst cleaning
4. H₂ crossover measurement
5. Electrode characterization

In more detail, the test procedure was carried out as follows:

First, the stack was conditioned at 0.1/0.25 Nl min⁻¹ per cm² MEA (H₂/N₂). The conditioning time period at equilibrated operating conditions was chosen to be 5 min in case the pressure had been changed compared to the previous measurement, and 45 min in case of a temperature change.

Second, gas flows were reduced to 0.005/0.025 Nl min⁻¹ per cm² MEA (H₂/N₂).

Third, catalyst cleaning was intended. To remove possible

contaminants from the catalyst, a constant current density of 12 mA cm⁻² was applied until the first cell voltage reached 0.8 V.

Fourth, the H₂ crossover was measured as laid out in section 2. To that intent, the DC power supply was used in voltage-controlled mode in such a way that the average cell voltage follows the voltage trend depicted in Fig. 2, in detail:

$$U(t) = \begin{cases} 0.3 \frac{V}{s} t + 0.09 \text{ V} & t \leq 1 \text{ s} \\ 0.48 \text{ V} - 0.024 \frac{V}{s^2} (t - 2.9 \text{ s})^2 & t > 1 \text{ s} \end{cases}$$

Our experience shows that the detailed shape of the function has only little influence on the results of the procedure, as long as the voltage maxima lie in the range specified in section 2. Following this premise, the function can be tuned according to the user's needs. In this example, the first part of the function was chosen to raise the average cell voltage to values > 0.4 V as fast as possible without exceeding the DC power supply capability of 50 mA cm⁻². The following quadratic function was designed to obtain the desired distinct voltage maxima. In order to acquire precise current data, the current gradient should furthermore be relatively flat, i.e. $|di_{DC}/dt| \rightarrow 0$. To that intent, it is favourable to choose the opening angle of the quadratic function wide enough.

Finally, the electrode characterization procedure was executed by – again – employing a constant current density of 12 mA cm⁻² and cutting off at 0.8 V maximum cell voltage. Both the catalyst cleaning and electrode characterization procedure are thus identical with the sole difference that only the data of the latter is analysed.

3.1.3. Data processing

Analysis of the measurements was performed separately for each cell k using the following algorithm:

1. The H₂ crossover measurement was analysed by searching $U_{max,k}$, where $U_{max,k} > 0.4$ V. The current at this specific time stamp is equivalent to the hydrogen crossover current:

$$i_{H2,k} = i_{DC}(t_{U_{max,k}})$$

2. Correction of the electrode characterization current (from section 3.1.2, step (5)) by the hydrogen crossover current:

$$i_{corr,k} = i_{DC} - i_{H2,k} = i_{PtH,k} + i_{DL,k}$$

Table 1
Measurement program overview.

No.	Temp. [°C]	Counter electrode pressure [bara]	Working electrode pressure [bara]	Stack parametric study	Single cell parametric study	Reproducibility test
1	50	1.6	1.6	stack 2	stack 2	–
2	50	1.8	1.8	stack 2	stack 2	–
3	50	2.0	2.0	stack 2	stack 2	–
4	50	2.2	2.2	stack 2	stack 2	–
5	60	1.6	1.6	stack 2	stack 2	–
6	60	1.8	1.6	stack 2	stack 2	–
7	60	2.0	2.0	stack 2	stack 2	–
8	60	2.2	2.2	stack 2	stack 2	–
9	70	1.6	1.6	stack 2	stack 2	stack 1
10	70	1.6	1.4	–	–	stack 1
11	70	1.8	1.8	stack 2	stack 2	–
12	70	2.0	2.0	stack 2	stack 2	–
13	70	2.2	2.2	stack 2	stack 2	–

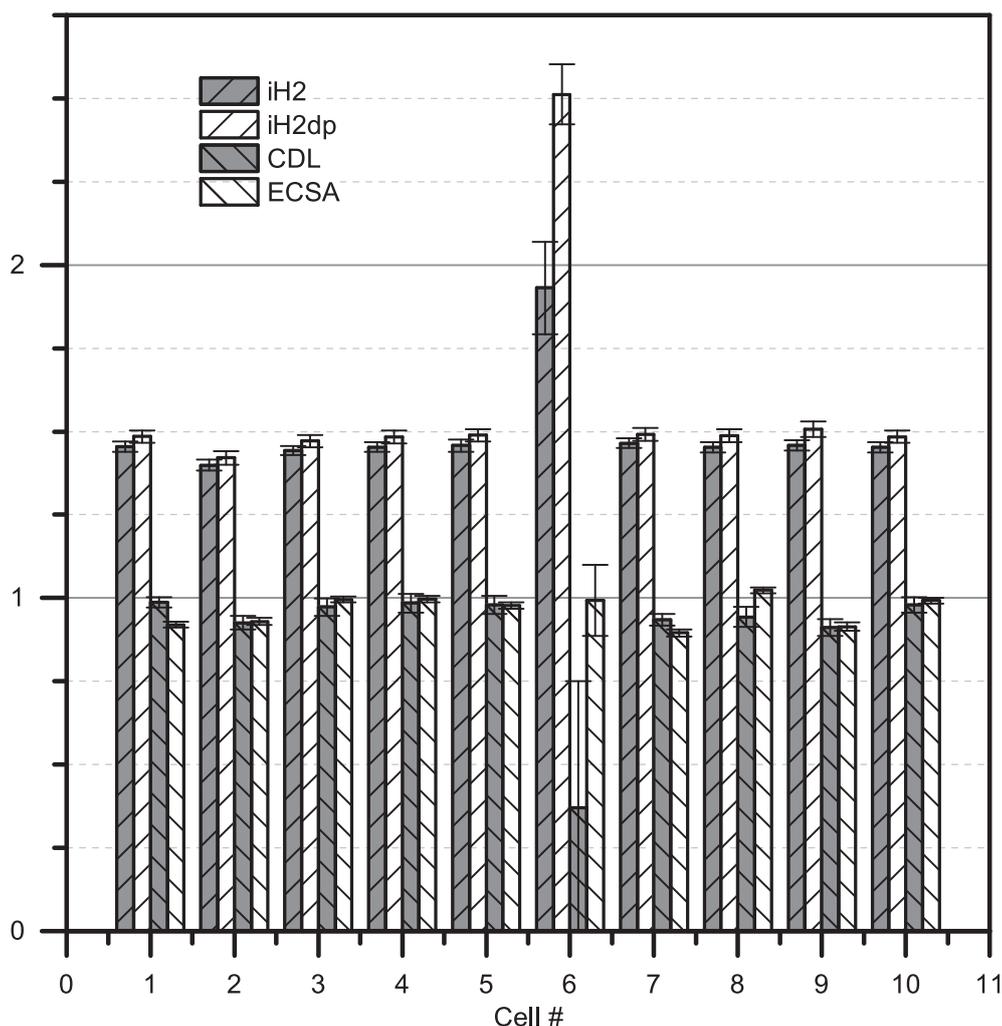


Fig. 4. Reproducibility of eight measurements at 70 °C and 1.6 bar for the hydrogen crossover current with (iH2dp) and without (iH2) pressure difference, the double layer capacitance and the ECSA.

3. Determination of the double layer current (where $U_k > 0.4$ V):

$$i_{DL,k} = i_{corr,k}$$

4. Determination of the double layer capacitance $c_{DL,k}$ via eqn. (1) at the maximum voltage gradient.

5. Calculation of the hydrogen oxidation current:

$$i_{PtH,k} = i_{corr,k} - c_{DL,k} \frac{dU_k}{dt}$$

6. Calculation of the ECSA using eqn. (4).

Since the above algorithm proved to be susceptible to measurement noise, both the voltage and the current data were smoothed slightly using a second order Savitzky–Golay filter before analysing it.

3.2. Single cell validation

After finishing the parametric study, the second stack was disassembled and four cells were characterized by means of cyclic voltammetry. Of these four cells, two showed the lowest values in

ECSA and c_{DL} (cells 1 and 4) of all cells in the stack, while the other two (cells 7 and 8) had been measured to have the highest corresponding values, the cell count starting from the side opposite to the gas inlets.

The cells were operated on a FuelCon single cell test bench together with an electrochemical workstation (Zennium) and the compatible potentiostat (PP241, both Zahner Elektrik GmbH, Germany).

Each of the four cells was subjected to the same conditions (temperatures, pressures, RH) as described in section 3.1.2. Only the flows differed slightly due to limitations imposed by the test bench and the procedures themselves. In detail, the procedure for each test (as described in Table 1) was as follows:

1. Conditioning was executed in the same way as described in section 3.1.2, except that the flows were 0.0225/0.025 Nl min^{-1} per cm^2 MEA (H_2/N_2 , respectively).
2. Flows were decreased to 0.002/0.005 Nl min^{-1} per cm^2 MEA (H_2/N_2); after equilibration, the nitrogen flow was cut off completely as recommended by Ref. [7].
3. A cyclic voltammogram was carried out with a sweep rate of 20 mV s^{-1} between 0.08 and 0.6 V. Four subsequent cycles were recorded.

Out of these four cycles, only the last one was analysed, yielding ECSA, c_{DL} and i_{H_2} . Integration limits for the ECSA

determination were the same as for the stack measurements, i.e. 0.09 and 0.4 V.

4. Results and discussion

In the following sections, first the results of the reproducibility investigation (stack 1) are presented. Secondly, the parametric study is analysed, finally followed by the validation with cyclic voltammetry (both stack 2). For confidentiality, all values (both stack and CV measurements) have been normalized by means of the respective average value of stack 2 at 50 °C and 1.6 bara.

4.1. Reproducibility

The results of the reproducibility investigation (cf. Table 1) are collected in Fig. 4. It shows the measured hydrogen crossover currents i_{H_2} and $i_{H_2,dp}$ (both without and with a pressure difference across the membrane), the double layer capacitances and the ECSA for each of the ten cells. Generally, the hydrogen crossover current can be expressed as the sum of a diffusive and a convective part:

$$i_{H_2} \approx D(T) \frac{\Delta p_{H_2}^*}{t_{Mem}} + C_c \frac{\Delta p}{t_{Mem}} \quad (13)$$

where D is the diffusive permeability coefficient, T is temperature, p and $p_{H_2}^*$ denote the absolute and hydrogen partial pressure, respectively. t_{Mem} is the membrane thickness and C_c stands for a convective permeability coefficient. In an ideal membrane (i.e. a membrane without any pinholes), $C_c = 0$, thus yielding identical crossover measurements both with and without pressure difference.

For the majority of the cells, this can indeed be observed, as the crossover current is only increased by 1–2% when applying a membrane cross pressure of 0.2 barg. For all cells except the leaking cell 6, the procedure proves to yield highly reproducible values. Their average relative errors (defined as the standard deviations divided by the arithmetic average) are determined to be 0.58%, 0.83%, 2.43% and 0.92% for the hydrogen crossover (without and with pressure difference), the double layer capacitance and the ECSA measurements, respectively.

In cell 6 however, the crossover current is raised by 22% when applying the cross pressure to the membrane. Due to the high crossover current the voltage of cell 6 does not rise to the necessary minimum of 0.4 V during electrode characterization (carried out at 12 mA cm^{-2}) and thus the results for the double layer capacitance and the ECSA do not satisfy the validity criterion (see eqn. (7)), as can also be seen from the increased error. Mitigation of this problem is possible by applying a higher current as has been discussed in section 2, but was not possible in this study due to restrictions of the DC power supply.

4.2. Dependence on temperature/partial pressure

The dependencies of the obtained hydrogen crossover current density i_{H_2} , double layer capacitance C_{DL} and ECSA values on temperature and partial pressure are displayed in Fig. 5. It should be highlighted that within these figures, the symbols represent the arithmetic stack average of all cells, while the bars do not show the measurement error, but the cell spread, explicitly marking the cells with the minimum and maximum value.

As no absolute pressure difference was applied during these measurements, the second term of eqn. (13) becomes zero, thus reducing the equation to Fick's first law. In this case, the hydrogen crossover current is a linear function of partial pressure. As can be seen from Fig. 5, the stack measurements show excellent

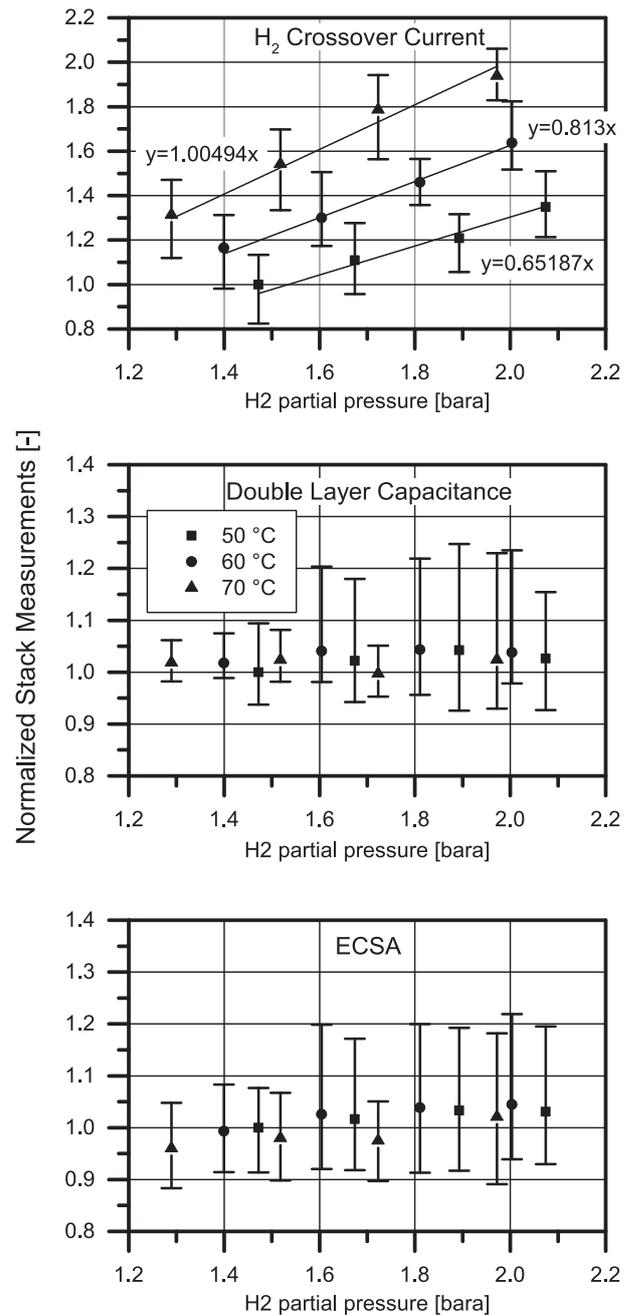


Fig. 5. Dependencies of the results on hydrogen partial pressure and temperature. Bars denote the minimums and maximums within the stack.

agreement with this dependency.

In order to additionally check the temperature behaviour of the membrane diffusivity, the average diffusion coefficients $D(T)$ as obtained from Fig. 5 were plotted against $1/T$ (see Fig. 6). As has been shown by Mittelsteadt and Liu [8], the membrane diffusivity follows the Arrhenius law, yielding activation energies of 20.28 and 18.93 kJ mol^{-1} for dry and wet phase transport, respectively. Considering the fact that those values were published for Nafion 112, the agreement with our result (19.78 kJ mol^{-1} for fully humidified membranes) seems reasonable.

When looking at the double layer capacitance in Fig. 5, neither a dependency on hydrogen partial pressure nor on temperature is evident. Some fluctuations of the average value with temperature

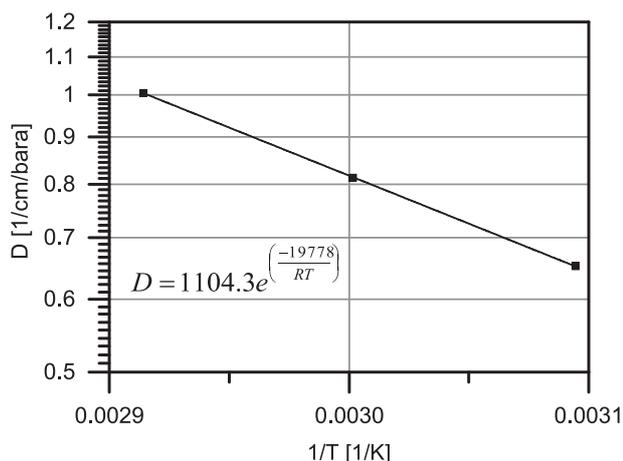


Fig. 6. Arrhenius plot of the obtained average (normalized) hydrogen diffusion coefficients.

can be observed; however, considering that the standard deviation for this measurement was found to be 2.43% (as reported above), this scatter is most likely due to measurement noise.

In contrast, the ECSA values show relatively small yet more obvious dependencies both on temperature and partial pressure, where the measured ECSA increases with partial pressure and decreases with temperature. This was to be expected, as higher hydrogen partial pressures will shift the equilibrium coverage of adsorbed hydrogen towards higher values and hence there is more charge to be oxidized during measurement. Contrarily, an increasing temperature will facilitate hydrogen desorption, thereby seemingly reducing ECSA.

Interestingly, the difference between the minimum and maximum individual cells increases notably with hydrogen partial pressure both for the capacitance and the ECSA measurements. This phenomenon cannot be observed in the hydrogen crossover measurements. We therefore conclude that the signal-to-noise ratio of the electrode characterization test decreases with higher partial pressures as the hydrogen crossover current increases. This indicates the need for higher current densities (especially for high crossover currents) to reduce any statistical error sources.

4.3. Comparison with cyclic voltammograms

In order to provide conclusive proof of the usability and effectiveness of the method, the results of four individual cells (1, 4, 7, 8), which were already subjected to the parametric study (as discussed in section 4.2), are now directly compared to their respective cyclic voltammetry measurements, especially investigating the correlations between both methods.

The results of these comparisons are plotted in Fig. 7. It shows the hydrogen crossover currents, the double layer capacitance and the ECSA as obtained by the newly developed method plotted against the cyclic voltammetry results.

For the hydrogen crossover currents, a good linear correlation between both results is given, although a slight offset is visible. This is attributed to slightly different hydrogen concentrations in the working electrodes arising from different flow conditions in these electrodes during the measurements: While the nitrogen flow was switched off completely during CV measurements as recommended (e.g. in Ref. [7]), this proved to have an adverse effect in stack measurements during initial tests (not shown). Due to the hydrodynamic connections between the cells, the different hydrogen permeabilities of the individual MEAs can induce

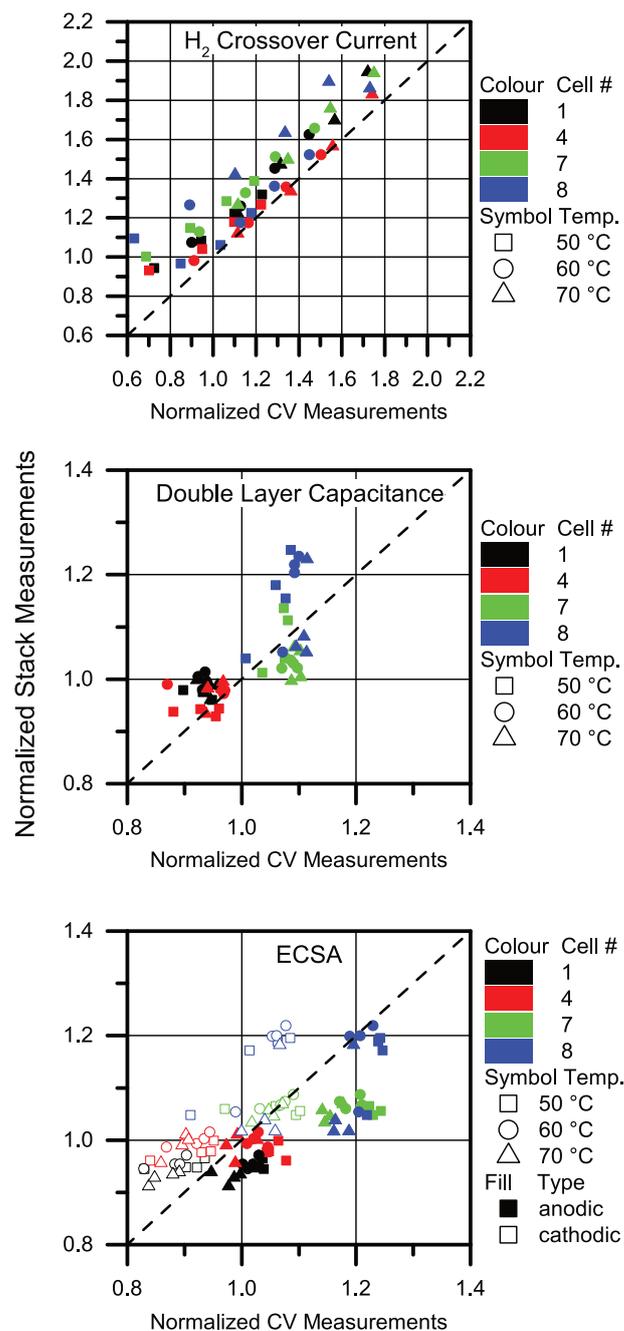


Fig. 7. Correlation of stack and single cell measurements.

significant hydrogen concentration gradients in the respective working electrodes, which negatively influence the measurements when the flows are shut off. For direct comparison, one would therefore have had to run the CV under constant nitrogen flows, but instead we decided to compare both methods under their respective optimum conditions, thus accepting this restriction.

The comparison of the double layer capacitance results shows that good agreement is achieved for all cells except cell 8, the reason for this anomaly being unknown. Besides, the stack measurements scatter widely, yielding relative errors of more than 10% per cell, which seems to contradict the reproducibility measurements (Fig. 4). However, the CV measurements (which are believed to be more reliable) show similar variance, leading to the conclusion that only part of the observed scatter is due to measurement

errors, whereas the rest is indeed caused by physical reasons, e.g. test bench noise.

When looking at the scatter of the ECSA values (again, cf. Fig. 7), one might think that the galvanostatic stack measurements provide better results than the CV itself as the horizontal extent of the (CV) data points is wider than the vertical (stack) span. However, considering the facts that (a) the CV results comprise both the integrated anodic and cathodic charges (hydrogen adsorption and hydrogen desorption, respectively) and (b) the results of both methods include the inaccuracies from the capacitance determination, it becomes clear that the stack method is not yet as precise as CV reference measurements.

Besides the general aspects, once again cell 8 shows some deviations. The fact that the deviating data points correspond to the same measurements as the double layer capacitance inconsistencies indicates that these measurements might have been corrupted, possibly even starting from the hydrogen crossover measurement procedure (where these data points are those closest to ideal correlation).

Nevertheless, the stack values overall correspond well with the CV, strikingly showing better agreement with the cathodic data than with the anodic values. Again, this is due to the different flow conditions: As reported by Schneider et al. [7], an inert gas flow in the working electrode induces an additional cathodic current, thereby diminishing the anodic values from the stack method and thus imposing an error proportional to the gas flux, which has not been accounted for herein.

5. Conclusions

A new method to measure the hydrogen crossover current density in a PEM fuel cell stack has been presented, which relies on the application of an external current. It was theoretically shown that this method is viable as long as the double layer capacitances

of the individual cells do not differ too much. Therefore, the viability of the method may be restricted by practical constraints (as the test equipment) or else if degradation along the stack is too inhomogeneous. Despite these limitations, the method has been proven to yield results of high reproducibility that can be compared well with results from standard single cell cyclic voltammetry measurements (electrochemically active surface area, electrical double layer capacitance and hydrogen crossover current). We therefore conclude that this method is a promising way to future stack diagnostics, enabling better comprehension of degradation in field operation.

Acknowledgements

We would like to thank Dr. Martin Arendt and Mr. Manuel Schneiter for reviewing the draft and providing valuable remarks.

References

- [1] M. Mathias, R. Makharia, H. Gasteiger, J. Conley, T. Fuller, C. Gittleman, S. Kocha, D. Miller, C. Mittelsteadt, T. Xie, et al., *Electrochem. Soc. Interface* 14 (2005) 24–36.
- [2] H. Wang, X.-Z. Yuan, H. Li, *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*, vol. 2, CRC Press, 2011.
- [3] J. Wu, X. Yuan, J. Martin, H. Wang, D. Yang, J. Qiao, J. Ma, *J. Power Sources* 195 (2010) 1171–1176, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.095>.
- [4] E. Brightman, G. Hinds, R. O'Malley, *J. Power Sources* 242 (2013) 244–254, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.046>.
- [5] K.-S. Lee, B.-S. Lee, S.J. Yoo, S.-K. Kim, S.J. Hwang, H.-J. Kim, E. Cho, D. Henkensmeier, J.W. Yun, S.W. Nam, et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 5891–5900, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.152>.
- [6] P. Pei, H. Xu, X. Zeng, H. Zha, M. Song, *J. Power Sources* 245 (2014) 175–182, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.201>.
- [7] I. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G. Scherer, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1607–1612, <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2007.03.002>.
- [8] C. Mittelsteadt, H. Liu, in: W. Vielstich, H. Yokokawa, H. Gasteiger (Eds.), *Handbook of Fuel Cells*, vol. 5, John Wiley & Sons, 2009, pp. 345–358, <http://dx.doi.org/10.1002/9780470974001>.

8 Patentschriften

8.1 Liste der veröffentlichten Patentschriften

- DE: 10 2014 216 856.2; „Verfahren zum Starten einer Brennstoffzelle sowie Brennstoffzellensystem“; S. Kirsch, P. Zihrul, I. Hartung
- DE: 10 2014 219 164.5; „Brennstoffzellenstapel mit integriertem Befeuchter sowie Fahrzeug mit einem solchen“; P. Zihrul, P. Mohr, Dr. S. Kirsch
- DE: 10 2015 207 600.8; „Verfahren zum Steuern eines Betriebspunktwechsels eines Brennstoffzellenstapels sowie Brennstoffzellensystem“; M. R. Kirchhoff, S. Kirsch, P. Zihrul, I. Hartung
- DE: 10 2015 209 096.5; „Verfahren zur Start-Stopp-Steuerung eines Brennstoffzellenstapels sowie Brennstoffzellensystem und Fahrzeug“; M. R. Kirchhoff, I. Hartung, Dr. S. Kirsch, P. Zihrul
- DE: 10 2015 210 836.8; „Diagnoseverfahren zur Ermittlung eines Zustands eines Brennstoffzellenstapels“; I. Hartung, S. Kirsch, P. Zihrul
- DE: 10 2015 210 839.2; „Diagnoseverfahren zur Ermittlung eines Zustands eines Brennstoffzellenstapels und Brennstoffzellensystem“; P. Zihrul, I. Hartung, S. Kirsch

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das betriebsabhängige Alterungsverhalten von MEAs für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen untersucht. Hierbei stand besonders die Degradation der Kathodenelektrode im Fokus, da aufgrund der langsamen Kinetik der Sauerstoffreaktion hier ein Großteil des verwendeten Katalysators, meist Platin, eingesetzt ist. Für einen flächendeckenden Einsatz der Brennstoffzellentechnologie in der Mobilität ist die Reduktion der benötigten Katalysatormenge eine der Schlüsselherausforderungen, um Kosten und Lebensdauer an konventionelle Antriebe anzugleichen. Um den Einfluss der Betriebsstrategie auf die Alterung der Kathodenelektrode zu erfassen, wurden in dieser Arbeit beschleunigte Alterungstests durchgeführt und die sich ergebende Alterung, insbesondere der MEA mit geeigneten elektrochemischen Messmethoden erfasst. Ein Hauptstressor der Kathodenelektrode sind Lastwechsel von niedriger zu hoher Last, bei denen das Halbzellpotential der Kathode von hohen zu niedrigen Spannungen zyklert wird. Bei diesen Spannungszyklen löst sich der Platinkatalysator auf und scheidet sich in größeren Partikeln ab. Durch dieses Partikelwachstum sinkt die aktive Fläche des Katalysators.

In der ersten Untersuchung dieser Arbeit wurde der Effekt des oberen Spannungslimits bei Spannungszyklen auf die Degradation der Elektrode untersucht. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Alterung vom oberen Spannungslimit und eine geringe von der Zeit am unteren Limit. Somit ergibt sich für eine Betriebsstrategie, die die Lebensdauer der Elektrode erhöhen soll, eine Fahrweise, bei der möglichst wenig bei hohen Spannungen zyklert wird. Dies kann in einem Fahrzeug zum Beispiel durch eine geeignete Hybridisierung der Brennstoffzelle mit einer Batterie erreicht werden. Ein weiteres Ergebnis ist die Relation des Spannungsverlusts der MEA zu der verringerten aktiven Oberfläche. Der Spannungsverlust bei konstanter Stromdichte folgt der kinetischen Vorhersage bis zu einer gewissen spezifischen Stromdichte. Danach steigt der Spannungsverlust stärker an als vorhergesagt. Dies weist auf einen zusätzlichen Verlustmechanismus hin, der auch bei MEAs mit niedriger Katalysatorbeladung beobachtet wurde. Da beide Verluste bei ähnlichen spezifischen Stromdichten auftreten, kann hier der gleiche Mechanismus vermutet werden. Eine Beherrschung dieses zusätzlichen

Spannungsverlusts könnte MEAs mit deutlich geringeren Beladungen als heute üblich ermöglichen und somit die Brennstoffzellentechnologie konkurrenzfähiger machen.

In einer zweiten Untersuchung wurde der Einfluss einer Wasserstoffdosierung von 4 % in den Luftstrom der Kathode untersucht. Aus dem Gasraum der Anode wird in regelmäßigen Abständen ein Teil des Gasgemisches entfernt und durch reinen Wasserstoff ersetzt, um den Stickstoffanteil zu senken. Dieses Gemisch kann entweder in die Abgasanlage oder in den Eingang der Luftseite geleitet werden. Der Vorteil der Einleitung in den Luftstrom ist, dass der Wasserstoff hier zu Wasser reagieren kann und es zu keiner Wasserstoffemission kommt. Um zu ermitteln, ob es durch den Wasserstoff im Eingang der Kathode zu Schäden an der MEA kommt, wurden in dieser Arbeit beschleunigte Alterungstests durchgeführt, bei denen Wasserstoff auf der Kathodenseite zugegeben wurde, sowie die Wärmeentwicklung durch den Wasserstoff auf der Kathodenseite simuliert. Die Modellierung zeigt, dass durch den Wasserstoff ein signifikanter Wärmebeitrag im Eingangsbereich des Flussfelds entsteht. Die Analysen der gealterten MEAs zeigten allerdings keinen Einfluss des Wasserstoffs auf die Degradation der Brennstoffzellenmembran. Somit ergibt sich für die Einleitung von kleinen Wasserstoffmengen in den Kathodeneingang keine Erhöhung der Membrandegradation. Es muss jedoch das Flussfeld der Kathodenseite in der Lage sein, die entstehende Wärme aufzunehmen.

Die dritte Untersuchung beschäftigt sich mit der Anwendung der Cyclovoltammetrie als Standardmethode der Elektrochemie auf einen Brennstoffzellenstapel. Da in einem Stapel die Zellen elektrisch miteinander verbunden sind, kann die potentialkontrollierte Methode hier nur schwer angewendet werden. In dieser Arbeit wird eine Möglichkeit vorgestellt, mit der, galvanostatisch kontrolliert, ähnliche Informationen über den Zustand der MEAs in einem Stapel gewonnen werden können wie mit einem Cyclovoltammogramm aus einer einzelnen Zelle. Hierbei wird der Stapel mit einer Stromrampe aufgeladen, bei der der Stromanstieg so geregelt wird, dass die Zellen alle in einem bestimmten Spannungsbereich ein Spannungsmaximum zeigen. Aus diesem Maximum sowie den Spannungsanstiegen können die relevanten Größen berechnet werden. Diese Methode erlaubt in-situ Messungen an Brennstoffzellenstapeln und ermöglicht so den Alterungszustand eines Stapel zerstörungsfrei festzustellen.

Literatur

- [1] L. AG. *Die treibende Kraft. Mit Linde Wasserstoffprojekte realisieren*. 2016 (siehe S. 2).
- [2] V. AG. „VW e-Golf Produktinformation“. In: (2018) (siehe S. 3).
- [3] R. K. Ahluwalia, S. Arisetty, X. Wang, X. Wang, R. Subbaraman, S. C. Ball, S. Decrane und D. J. Myers. „Thermodynamics and Kinetics of Platinum Dissolution from Carbon-Supported Electrocatalysts in Aqueous Media under Potentiostatic and Potentiodynamic Conditions“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.160(4) (2013), F447–F455 (siehe S. 13, 26).
- [4] K. Ayers, E. Anderson, K. Dreier und K. Harrison. „Fueling Vehicles with Sun and Water“. In: *ECS Transactions*.50(49) (2013), S. 35–46 (siehe S. 2).
- [5] D. R. Baker, D. A. Caulk, K. C. Neyerlin und M. W. Murphy. „Measurement of oxygen transport resistance in PEM fuel cells by limiting current methods“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.156(9) (2009), B991–B1003 (siehe S. 22, 65).
- [6] D. R. Baker, C. Wieser, K. C. Neyerlin und M. W. Murphy. „The use of limiting current to determine transport resistance in PEM fuel cells“. In: *ECS Transactions*.3(1) (2006), S. 989–999 (siehe S. 22, 65).
- [7] D. Banham, S. Ye, T. Cheng, S. Knights S. Stewart und F. Garzon. „Impact of CeOx Additives on Cathode Catalyst Layer Poisoning“. In: *ECS Transactions*.58(1) (2013), S. 369–380 (siehe S. 31).
- [8] M. Bernt, A. Siebel und H. Gasteiger. „Analysis of Voltage Losses in PEM Water Electrolyzers with Low Platinum Group Metal Loadings“. In: *J. Electrochemical Society* 165.5 (2018), F305–F314 (siehe S. 2).
- [9] BMBF. *Nationaler Entwicklungsplan Elektromobilität der Bundesregierung*. 2009. Bundesministerium für Bildung und Forschung, 2009 (siehe S. 1).

- [10] A. Bonakdarpour, R. Dahn, R. Atanasoski, M. Debe und J. andDahna. „H₂O₂ Release during Oxygen Reduction Reaction on Pt Nanoparticles“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters*.11(11) (2008), B208–B211 (siehe S. 31).
- [11] R. Borup, D. D. Papadias, R. Mukundan, D. Spornjak, D. Langlois, R. Ahluwalia, K. Morec und S. Grot. „Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells During Drive Cycle Operation“. In: *ECS Transactions*.69(17) (2015), S. 1029–1038 (siehe S. 13, 27, 28, 41).
- [12] BPS. *FCgen-1020ACS Data Sheet*. Ballard Power Systems. 2015 (siehe S. 8).
- [13] E. Brightman, G. Hinds und R. O’Malley. „In situ measurement of active catalyst surface area in fuel cell stacks“. In: *Journal of Power Sources*.242 (2013), S. 244–254 (siehe S. 44).
- [14] Bundesnetzagentur. *Bestätigung des Netzentwicklungsplans Strom für das Zieljahr 2030*. Techn. Ber. 2017 (siehe S. 2).
- [15] D. Bundestag. „Gesetz zur Einführung von Ausschreibungen für Strom aus erneuerbaren Energien und zu weiteren Änderungen des Rechts der erneuerbaren Energien“. In: *Bundesgesetzblatt* 1.49 (2016), S. 2260 (siehe S. 3).
- [16] Y. Cai, a. Kongkanand, W. Gu und T. Moylana. „Effects of Cobalt Cation on Low Pt-loaded PEM Fuel Cell Performance“. In: *ECS Transactions*.69(17) (2015), S. 1047–1061 (siehe S. 26).
- [17] C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H. Xin, J. Snyder, D. Li, J. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K. More, N. Li Y. Markovic, G. Somorjai, P. Yang und V. Stamenkovic. „Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces“. In: *Science*.343(6177) (2014), S. 1339–1343 (siehe S. 12, 13).
- [18] S. Chen, H. Gasteiger, K. Hayakawa und Y. Tada T. andShao-Horn. „Platinum-Alloy Cathode Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Nanometer-Scale Compositional and Morphological Changes.“ In: *Journal of The Electrochemical Society*.157(1) (2009), A82–A92 (siehe S. 26).
- [19] T. T. Cheng, S. Wessel und S. Knights. „Interactive Effects of Membrane Additives on PEMFC Catalyst Layer Degradation“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.160(1) (2013), F27–F33 (siehe S. 26).
- [20] S. Cleghorn, J. Kolde und W. Liu. „Catalyst coated composite membranes“. In: *Handbook of Fuel Cells*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. A. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2009 (siehe S. 11).

- [21] S. Dhanushkodi, M. Tam, S. Kundu, M. Fowler und M. Pritzker. „Carbon corrosion fingerprint development and de-convolution of performance loss according to degradation mechanism in PEM fuel cells“. In: *Journal of Power Sources*.240 (2013), S. 114–121 (siehe S. 28, 41).
- [22] DOE. *Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan; Nov (2014)*. Department of Energy. 2014 (siehe S. 67, 73).
- [23] M. Doyle und G. Rajendran. „Perfluorinated membranes“. In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Technology and Applications*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 10).
- [24] U. Eberle, B. Muller und R. von Helmolt. „Fuel cell electric vehicles and hydrogen infrastructure: status 2012“. In: *Energy Environmental Science*.(5) (2012), S. 8780–8798 (siehe S. 1, 6).
- [25] M. Edmundson und F. Busby. „Overcoming Artifacts in Cyclic Voltammetry Through the Use of Multiple Scan Rates and Potential Windows“. In: *ECS Transactions*.41(1) (2011), S. 661–671 (siehe S. 47).
- [26] A. Europaeische Union. *Verordnung (EU) Nr. 333/2014 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. März 2014 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 443/2009 hinsichtlich der Festlegung der Modalitäten für das Erreichen des Ziels für 2020 zur Verringerung der CO₂-Emissionen neuer Personenkraftwagen*. 2014 (siehe S. 1, 3).
- [27] FCCCJ. *Objectivees, R&D Challenge Topics and Proposed Evaluation Methods for Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Fuel Cell Commercialization Conference of Japan. 2011 (siehe S. 67).
- [28] F. Garzon und F. Uribe. „Effects of contaminants on catalyst activity“. In: *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysts, Materials, Diagnostics and Durability*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. Bd. 5. 5. John Wiley & Sons, 2010. Kap. 48 (siehe S. 27).
- [29] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli und F. T. Wagner. „Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs“. In: *Applied Catalysis B: Environmental*.56(1) (2005), S. 9–35 (siehe S. 13, 63).
- [30] M. Goebel. „Unpublished Results“. In: (2016) (siehe S. 9, 10, 65).

- [31] T. A. Greszler, T. Moylan und H. Gasteiger. „Modelling the Impact of cation contaminations in a polymer electrolyte membrane fuel cell“. In: *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysts, Materials, Diagnostics and Durability*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 26, 32).
- [32] T. A. Greszler, D. Caulk und P. Sinha. „The impact of platinum loading on oxygen transport resistance“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.159(12) (2012), F831–F840 (siehe S. 20, 40).
- [33] O. Groeger, H. A. Gasteiger und J. P. Suchsland. „Review - Electromobility: Batteries or Fuel Cells?“ In: *Journal of The Electrochemical Society*.162(14) (2015), A2605–A2622 (siehe S. 1–3).
- [34] W. Gu, D. R. Baker, L. Y. und H. A. Gasteiger. „Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) down-the-channel performance model“. In: *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysts, Materials, Diagnostics and Durability*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. Bd. 5. 5. John Wiley & Sons, 2010. Kap. 43 (siehe S. 15, 16, 18).
- [35] W. Gu, P. Yu, R. Carter, R. Makharia und H. Gasteiger. „Modeling of Membrane-Electrode-Assembly Degradation in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells at Local H₂ Starvation and Start/Stop Induced Carbon-Support Corrosion“. English. In: *Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Hrsg. von C.-Y. Wang und U. Pasaogullari. Modern Aspects of Electrochemistry. Springer New York, 2010, S. 45–87. ISBN: 978-0-387-98067-6 (siehe S. 28, 29, 36).
- [36] A. Hamnett. „Introduction to fuel-cell types“. In: *Handbook of Fuel Cells*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 5, 6).
- [37] B. Han, C. E. Carlton, A. Kongkanand, R. S. Kukreja, B. R. Theobald, L. Gan, R. O’Malley, P. Strasser, F. T. Wagner und Y. Shao-Horn. „Record activity and stability of dealloyed bimetallic catalysts for proton exchange membrane fuel cells“. In: *Energy Environmental Science*.8 (1 2015), S. 258–266 (siehe S. 12, 13).
- [38] I. Hartung, S. Kirsch, P. Zihrl, O. Mueller und T. von Unwerth. „Improved electrochemical in-situ characterization of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks“. In: *Journal of Power Sources*.307 (2016), S. 280–288 (siehe S. 44).
- [39] A. Hashimasa, Y. Matsuda und T. Shimizu. „Comparison of Carbon Corrosion Test Methods for Polymer Electrolyte Fuel Cell“. In: *Electrochimica Acta*.179 (2015), S. 119–125 (siehe S. 71).

- [40] Honda. *Honda 2017 Website*. 2016 (siehe S. 3).
- [41] Y. Hsieh, Y. Zhang, D. Su, V. Volkov, S. Si, L. Wu, Y. Zhu, W. An, P. Liu, P. He, S. Ye, R. Adzic und J. Wang. „Ordered bilayer ruthenium–platinum core-shell nanoparticles as carbon monoxide-tolerant fuel cell catalysts“. In: *Nature Communications*.4 Article Number:2466 (2013) (siehe S. 14).
- [42] Hyundai. „Hyundai ix35 Fuel Cell Prospekt“. In: (2016) (siehe S. 3).
- [43] IEA. *CO2 Emissions from Fuel Combustion*. 2015. Aufl. International Energy Agency, 2015 (siehe S. 1).
- [44] E. Ivers-Tiffée, A. Weber und H. Schichlein. „Electrochemical impedance spectroscopy“. In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Electrocatalysis*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 61).
- [45] S. Jomori, N. Nonoyama und T. Yoshida. „Analysis and modeling of PEMFC degradation: Effect on oxygen transport“. In: *Journal of Power Sources*.215 (2012), S. 18–27 (siehe S. 11, 14, 22, 39).
- [46] T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe und Z. Ogumi. „Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide“. In: *Journal of Power Sources* 158.2 (2006). Special issue including selected papers from the 6th International Conference on Lead-Acid Batteries (LABAT 2005, Varna, Bulgaria) and the 11th Asian Battery Conference (11 ABC, Ho Chi Minh City, Vietnam) together with regular papers, S. 1222–1228. ISSN: 0378-7753. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.043> (siehe S. 31).
- [47] S. S. Kocha. „Principles of MEA preparation“. In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Technology and Applications*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Gasteiger und A. Lamm. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 6, 10, 11, 14).
- [48] A. Kongkanand und M. Mathias. „The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 7.7 (2016), S. 1127–1137 (siehe S. 3, 40).
- [49] N. Konno, S. Mizuno, H. Nakaji und Y. Ishikawa. „Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack“. In: *SAE International Journal of Alternative Powertrains*.4(1) (2015), S. 123–129 (siehe S. 2, 6, 8, 10, 12, 13).
- [50] A. Kulikovskiy. „Analytical Solutions for Polarization Curve and Impedance of the Cathode Catalyst Layer with Fast Oxygen Transport in a PEM Fuel Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.161(8) (2014), E3171–E3179 (siehe S. 21).

- [51] A. LaConti, M. Hamdan und R. C. McDonald. „Mechanisms of membrane degradation“. In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Technology and Applications*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 31).
- [52] A. LaConti, H. Liu, C. Mittelsteadt und R. C. McDonald. „Polymer Electrolyte Membrane Degradation Mechanisms in Fuel Cells – Findings over the past 30 years and comparison with Electrolysers“. In: *ECS Trans. 2006, Volume 1, Issue 8, Pages 199-219*. (2006) (siehe S. 31).
- [53] H. Lee, M. Han, Y.-W. Choi und B. Bae. „Hydrocarbon-based polymer electrolyte cerium composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell durability“. In: *Journal of Power Sources*.295 (2015), S. 221–227 (siehe S. 10).
- [54] X. Li und I. Sabir. „Review of bipolar plates in PEM fuel cells Flow-field designs“. In: *International Journal of Hydrogen Energy*.30(4) (2005). Fuel Cells, S. 359–371 (siehe S. 8).
- [55] C. Lim, L. Ghassemzadeh, F. V. Hove, M. Lauritzen, J. Kolodziej, G. Wang, S. Holdcroft und E. Kjeang. „Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells“. In: *Journal of Power Sources*.257 (2014), S. 102–110 (siehe S. 73).
- [56] W. Liu, S. Cleghorn, B. E. Delaney und M. Crum. „Chemical and mechanical membrane degradation“. In: *Handbook of Fuel Cells: Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysts, Materials, Diagnostics and Durability*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010. Kap. 26 (siehe S. 31).
- [57] Y. Liu, M. Mathias und J. Zhang. „Measurement of Platinum Oxide Coverage in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters*.13(1) (2010), B1–B3 (siehe S. 20, 45).
- [58] Y. Liu, M. Murphy, D. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne und H. A. Gasteiger. „Determination of electrode sheet resistance in cathode catalyst layer by AC impedance“. In: *ECS Transactions*.11(1) (2007), S. 473–484 (siehe S. 21).
- [59] Z. Liu, B. Brady, R. Carter, B. Litteer, M. Budinski, J. Hyun und D. A. Muller. „Characterization of Carbon Corrosion-Induced Structural Damage of PEM Fuel Cell Cathode Electrodes Caused by Local Fuel Starvation“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.155(10) (2008), B979–B984 (siehe S. 27, 36).

- [60] M. Lopez-Haroa, L. Dubaua, L. Castanheiraa, J. Dursta, M. Chateneta, P. Bayle-Guillemaud, L. Guétazc und F. Maillarda. „Pt3Co Nanoparticles and Carbon to the Test of PEMFC Operation“. In: *ECS Transactions*.58(1) (2013), S. 937–943 (siehe S. 26).
- [61] N. Macauley, L. Ghassemzadeh, C. Lim, M. Watson, J. Kolodziej, M. Lauritzen, S. Holdcroft und E. Kjeanga. „Pt Band Formation Enhances the Stability of Fuel Cell Membranes“. In: *ECS Electrochemistry Letters*.2(4) (2013), F33–F35 (siehe S. 31).
- [62] M. Mathias, J. Roth, J. Fleming und W. Lehnert. „Diffusion media materials and characterisation“. In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Technology and Applications*. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 9, 10).
- [63] G. Mepsted und J. M. Moore. „Performance and durability of bipolar plate materials“. In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Technology and Applications*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 7).
- [64] C. Mittelsteadt und H. Liu. „Conductivity, permeability, and ohmic shorting of ionomeric membranes“. In: *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysts, Materials, Diagnostics and Durability*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. Bd. 5. 5. John Wiley & Sons, 2009. Kap. 23, S. 345–358 (siehe S. 10, 52).
- [65] T. Mittermeier, A. Weiß, F. Hasche, G. Hubner und H. Gasteiger. „PEM Fuel Cell Start-up/Shut-down Losses vs Temperature for Non-Graphitized and Graphitized Cathode Carbon Supports“. In: *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2) F127-F137 (2017) (siehe S. 28, 30).
- [66] T. Mittermeier, A. Weiss, F. Hasche und H. A. Gasteiger. „Activity, Stability and Degradation of Carbon Supported Palladium (Pd/C) Fuel Cell Electrocatalysts for the Oxygen Reduction“. In: *ECS Transactions*.69(17) (2015), S. 303–313. DOI: 10.1149/06917.0303ecst (siehe S. 13).
- [67] P. Mohr. „Optimierung von Brennstoffzellen-Bipolarplatten für die automobile Anwendung“. Diss. Universität Duisburg-Essen, 2018 (siehe S. 8, 9).
- [68] A. Moro und L. Lonza. „Electricity carbon intensity in European Member States: Impacts on GHG emissions of electric vehicles“. In: *Transportation Research D* (2017) (siehe S. 2).
- [69] M. Nakao und Y. M. „Composite perfluorinate membranes“. In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Technology and Applications*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 10, 31).

- [70] F. Nart und W. Vielstich. „Normalization of porous active surfaces“. In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Electrocatalysis*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 46).
- [71] NEDO. *Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline*. Hrsg. von D. University, R. University, T. I. of Technology und J. A. R. Institute. New Energy und Industrial Technology Development Organization (NEDO), 2014 (siehe S. 67).
- [72] W. Nernst. „Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4 1 (1889), S. 129–181 (siehe S. 15).
- [73] K. Neyerlin, W. Gu, H. Gasteiger und A. Clark. „Cathode Electrode Proton Resistance Impact on PEMFC Performance“. In: *207th ECS Meeting, Abstract 1509* (2005) (siehe S. 21).
- [74] K. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, A. Clark und H. Gasteiger. „Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC Analytical Model and Experimental Validation“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.154(2) (2007), B279–B287 (siehe S. 14).
- [75] K. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne und H. Gasteiger. „Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.153(10) (2006), A1955–A1963 (siehe S. 13, 16, 17).
- [76] K. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne und H. Gasteiger. „Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.154(7) (2007), B631–B635 (siehe S. 14).
- [77] R. O’Hayre. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, 2009 (siehe S. 7).
- [78] J. P. Owejan, J. E. Owejan und W. Gu. „Impact of Platinum Loading and Catalyst Layer Structure on PEMFC Performance“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.160(8) (2013), F824–F833 (siehe S. 20, 40).
- [79] M. Perry, T. Patterson und C. Reiser. „Systems strategies to mitigate carbon corrosion in fuel cells“. In: *ECS Transactions*.3(1) 3.1 (2006), S. 783–795 (siehe S. 36).
- [80] A. Rabis, P. Rodriguez und T. J. Schmidt. „Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges“. In: *ACS Catalysis*.2(5) (2012), S. 864–890 (siehe S. 13).
- [81] T. Ralph und D. Hudson S.and Wilkinson. „Electrocatalyst stability in PEMFCs and the role of Fuel Starvation and Cell Reversal“. In: *ECS Transactions*.1(8) (2006), S. 67–84 (siehe S. 14, 30).

- [82] C. Reiser, L. Bregoli, T. Patterson, S. Jung, J. Yang, M. Perry und T. Jarvi. „A reverse-current decay mechanism for fuel cells“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters*.8(6) (2005), A273–A276 (siehe S. 35).
- [83] S. Rinaldo, J. Stumper und M. Eikerling. „Physical theory of platinum nanoparticle dissolution in polymer electrolyte fuel cells“. In: *The Journal of Physical Chemistry*.114(13) (2010), S. 5773–5785 (siehe S. 13).
- [84] K. Rippel, T. Wiede, M. Meinecke und R. König. *Szenariorahmen für den Netzentwicklungsplan Strom 2030 (Version 2019)*. Techn. Ber. 2018 (siehe S. 1).
- [85] M. Robinius, J. Linßen, T. Grube, M. Reuß, P. Stenzel, K. Syranidis, P. Kuckertz und D. Stolten. *Comparative Analysis of Infrastructures: Hydrogen Fueling and Electric Charging of Vehicles*. Techn. Ber. 2018 (siehe S. 2).
- [86] L. Roen, C. Paik und T. Jarvic. „Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters*.7(1) (2004), A19–A22 (siehe S. 27, 28).
- [87] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb und R. J. Behm. „Characterization of High Surface Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.145(7) (1998), S. 2354–2358. DOI: 10.1149/1.1838642 (siehe S. 44).
- [88] T. Schmidt und H. Gasteiger. „Rotating thin-film method for supported catalysts“. In: *Handbook of Fuel Cells: Rotating thin-film method for supported catalysts*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Gasteiger und A. Lamm. John Wiley & Sons, 2012 (siehe S. 62).
- [89] S. Schoenung. *Economic Analysis of Large-Scale Hydrogen Storage for Renewable Utility Applications*. Techn. Ber. SAND2011-4845. Sandia National Laboratories, 2011 (siehe S. 2).
- [90] A. Schroeder und T. Traber. „The economics of fast charging infrastructure for electric vehicles“. In: *Energy Policy*.(43) (2012), S. 136–144 (siehe S. 1).
- [91] A. Shah und F. C. Ralph T.R.and Walsh. „Modeling and Simulation of the Degradation of Perfluorinated Ion-Exchange Membranes in PEM Fuel Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.156(4) (2009), B465–B484 (siehe S. 31).
- [92] Y. Shao-Horn, W. Sheng, S. Chen, P. Ferreira, E. Holby und D. Morgan. „Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells“. In: *Topics in Catalysis*.46(3) (2007), S. 285–305 (siehe S. 13, 26).

- [93] J. Speder, A. Zana, I. Spanos, J. Kirkensgaard, K. Mortensen und M. Arenz. „On the Influence of the Pt to Carbon ratio on the degradation of high surface area carbon supported PEM Fuel Cells“. In: *Electrochemistry Communications* 34 153-156 (2013) (siehe S. 12, 13, 28).
- [94] T. E. Springer, T. Zawodzinski und S. Gottesfeld. „Polymer electrolyte fuel cell model“. In: *Journal of the Electrochemical Society*.138(8) (1991), S. 2334–2342 (siehe S. 31, 48).
- [95] J. Stäglich, T. Fritz, D. Manteuffel, G. Friedl und F. Walcher. *BLACKOUT E-Mobilität setzt Netzbetreiber unter Druck*. Techn. Ber. 2018 (siehe S. 2).
- [96] V. Stamenkovic und N. Markovic. „Nanosegregated Cathode Catalysts with Ultra-Low Platinum Loading“. In: *2015 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Review*. 2015 (siehe S. 13).
- [97] D. Strmcnik, D. Tripkovic, D. van der Vliet, V. Stamenkovic und N. Markovitch. „Adsorption of hydrogen on Pt(111) and Pt(100) surfaces and its role in the HOR“. In: *Electrochemistry Communications*.10(10) 10.10 (2008), S. 1602–1605. ISSN: 1388-2481 (siehe S. 44, 46, 49).
- [98] S. Subianto, M. Pica, M. Casciola, P. Cojocaru, L. Merlo, G. Hards und D. J. Jones. „Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells“. In: *Journal of Power Sources*.233 (2013), S. 216–230 (siehe S. 10).
- [99] N. Subramanian, T. Greszler, J. Zhang, W. Gu und R. Makharia. „Pt-Oxide Coverage-Dependent Oxygen Reduction Reaction (ORR) Kinetics“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.159(5) (2012), B531–B540 (siehe S. 20).
- [100] Tesla. „Tesla Model S Product Information“. In: (2018) (siehe S. 3).
- [101] D. Thompsett. „Pt alloys as oxygen reduction catalysts“. In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Technology and Applications*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 13).
- [102] A. A. Topalov, I. Katsounaros, M. Auinger, S. Cherevko, J. C. Meier, S. O. Klemm und K. J. J. Mayrhofer. „Dissolution of Platinum: Limits for the Deployment of Electrochemical Energy Conversion?“ In: *Angewandte Chemie International Edition*.51(50) (2012), S. 12613–12615. DOI: 10.1002/anie.201207256 (siehe S. 26).
- [103] Toyota. „Toyota Mirai 2016 Product Information“. In: (2016) (siehe S. 2, 3).
- [104] UBA. *Weiterentwicklung und vertiefte Analyse der Umweltbilanz von Elektrofahrzeugen*. Umweltbundesamt. 2016 (siehe S. 1).

- [105] M. Uchimura und S. S. Kocha. „The impact of cycle profile on PEMFC durability“. In: *ECS Transactions*.11(1) (2007), S. 1215–1226 (siehe S. 26, 70).
- [106] R. Uhlig, M. Zdrallek, P. Klöcker und W. Friedrich. *Projekt NEmo - Abschlussbericht*. Techn. Ber. 2016 (siehe S. 2).
- [107] J. Varcoe, P. Atanassov, D. Dekel, A. Herring, M. Hickner, P. Kohl, A. Kucernak, W. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xuk und L. Zhuangl. „Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems“. In: *Energy Environmental Science*.7 (2014), S. 3135–3191 (siehe S. 27).
- [108] W. Vielstich. „Cyclic voltammetry“. In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Electrocatalysis*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010 (siehe S. 43).
- [109] F. T. Wagner, H. A. Gasteiger, R. Makharia, K. C. Neyerlin, E. L. Thompson und S. G. Yan. „Catalyst Development Needs and Pathways for Automotive PEM Fuel Cells“. In: *ECS Transactions*.3(1) (2006), S. 19–29 (siehe S. 12, 13).
- [110] N. Wagner. „PEM Fuel Cell Diagnostic Tools“. In: Hrsg. von H. L. Haijiang Wang Xiao-Zi Yuan. CRC Press, 2011. Kap. Electrochemical Impedance Spectroscopy (siehe S. 21, 62).
- [111] J. X. Wang, J. Zhang und R. R. Adzic. „Double-trap kinetic equation for the oxygen reduction reaction on Pt (111) in acidic media“. In: *The Journal of Physical Chemistry A*.111(49) (2007), S. 12702–12710 (siehe S. 20).
- [112] A. Z. Weber, R. L. Borup, R. M. Darling, P. K. Das, T. J. Dursch, W. Gu, D. Harvey, A. Kusoglu, S. Litster, M. M. Mench u. a. „A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.161(12) (2014), F1254–F1299 (siehe S. 14).
- [113] C. Xuan, L. Hengyi und Z. Qiaoming. „PEM Fuel Cell Diagnostic Tools“. In: Hrsg. von H. L. Haijiang Wang Xiao-Zi Yuan. CRC Press, 2011. Kap. Rotating Disk Electrode/ Rotating Ring-Disk Electrode (siehe S. 62).
- [114] S. Ye, M. Hall und P. He. „PEM Fuel Cell Catalysts: The Importance of Catalyst Support“. In: *ECS Transactions*.16(2) (2008), S. 2101–2113 (siehe S. 13).
- [115] T. Yoda, H. Uchida und M. Watanabe. „Effects of operating potential and temperature on degradation of electrocatalyst layer for PEFCs“. In: *Electrochimica acta*.52(19) (2007), S. 5997–6005 (siehe S. 28).

- [116] P. Yu, Z. Liu und R. Makhariaa. „Investigation of Carbon Corrosion Behavior and Kinetics in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.160(6) (2013), F645–F650 (siehe S. 14, 28).
- [117] T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio und S. Gottesfeld. „A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes“. In: *Journal of the Electrochemical Society*.140(7) (1993), S. 1981–1985 (siehe S. 10).
- [118] H. Zhang, H. Haas, J. Hu, S. Kundu, M. Davis und C. Chuy. „The Impact of Potential Cycling on PEMFC Durability“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.8 (2013), F840–F847 (siehe S. 71).
- [119] J. Zhang, B. Litteer, W. Gu, H. Liu und H. Gasteiger. „Effect of Hydrogen and Oxygen Partial Pressure on Pt Precipitation within the Membrane of PEMFCs“. In: *Journal of the Electrochemical Society*.154(10) (2007), B1006–B1011 (siehe S. 26, 70).
- [120] J. Zhang, H. A. Gasteiger und W. Gu. „Electrochemical Measurement of the Oxygen Permeation Rate through Polymer Electrolyte Membranes“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.160(6) (2013), F616–F622. DOI: 10.1149/2.081306jes (siehe S. 28–30).
- [121] J. Zhang. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. Hrsg. von J. Zhang. Springer, 2008. ISBN: 978-1-84800-935-6 (siehe S. 15–17).
- [122] P. Zihrl, I. Hartung, S. Kirsch, G. Huebner, F. Hasché und H. A. Gasteiger. „Voltage Cycling Induced Losses in Electrochemically Active Surface Area and in H₂/Air-Performance of PEM Fuel Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society*.163(6) (2016), F492–F498. DOI: 10.1149/2.0561606jes (siehe S. 20, 22, 39, 68, 71).

Formelzeichenverzeichnis

E_A	J mol^{-1}	Aktivierungsenergie	18, 50, 51
F	C mol^{-1}	Farraday Konstante	18, 19
Q	C	Ladung	46
R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}$	Gaskonstante	18, 19, 50
T	K	Temperatur	18, 19, 50, 67
U	V	Zellspannung	23, 46
α	–	Symmetriefaktor	18, 19
η	V	Überspannung	16–24, 28, 40, 139, 143
γ	–	Reaktionsordnung	18, 28
ν	V s^{-1}	Vorschubgeschwindigkeit	43, 46
φ	V	Halbzellpotential	20
b	V cm^{-2}	Tafel Steigung	19, 28
c_{DL}	$\text{mF cm}_{\text{MEA}}^{-2}$	Doppelschichtkapazität	46
i_0	A cm^{-2}	Austauschstromdichte	13, 14, 18, 19, 143

i_{H_2}	$\text{mA cm}_{\text{MEA}}^{-2}$	Wasserstoff-Crossoverstrom	19, 23, 46, 50, 51, 64, 141, 143
i	A cm^{-2}	Stromdichte	18–20
n	–	Anzahl der bei geschwindigkeitsbestimmenden Schritt übertragenen Elektronen	18
p	kPa	Druck	67
rh	$\text{cm}_{\text{Pt}}^2 \text{cm}_{\text{MEA}}^{-2}$	Rauhigkeitsfaktor	18, 19, 51, 141, 143

Abkürzungsverzeichnis

AST	Accelerated Stress Test	65–70, 134
i_{akt}	Aktivität	13, 135
BPP	Bipolarplatte	7–9, 29
COR	Carbon Corrosion Reaction	14, 27, 28, 132
CCM	Catalyst Coated Membrane	8–10
CV	Cyclovoltammetrie	41–47, 49, 50, 62, 133, 135
ECSA	Electrochemically Active Surface Area	12, 13, 17, 37–39, 41, 43, 129, 135
GDL	Gasdiffusionslage	8, 9, 131
Graph-C	Graphitized Carbon	27, 132
HSA-C	High Surface Area Carbon	27, 28, 132
HFR	High-Frequency-Resistance	59, 60
HER	Hydrogen Evolution Reaction	18, 47, 131

HOR	Hydrogen Oxidation Reaction	6, 12, 14, 18, 19, 34, 47, 131, 135
L_{Pt}	Katalysatorbeladung	17
MEA	Membran-Elektroden-Einheit	3
MPL	Mikroporöse Schicht	9, 10
OCV	Open Circuit Voltage	6, 15, 21, 52, 67, 71
OER	Oxygen Evolution Reaction	14, 18, 27, 28, 35, 36, 131, 132
ORR	Oxygen Reduction Reaction	6, 12, 13, 18, 19, 24, 25, 29, 34, 61, 131, 135
PFSA	Perfluorosulfonic Acid	10, 29
R_{Sheet}	Protonischer Schichtwiderstand der Elektrode	20
rf	Rauhigkeitsfaktor	16–18, 47–50, 58, 69, 122, 133
RHE	Reversible Hydrogen Electrode	18, 19
U_{rev}	reversible Zellspannung	15, 22, 131
RDE	Rotating Disc Electrode	60, 61
RRDE	Rotating Ring Disc Electrode	60, 61

U_{UPL}	Spannung am oberen Spannungslimit	32, 33, 38, 39, 56–58, 66, 69, 132–134
U_{LPL}	Spannung am unteren Spannungslimit	38, 39, 56–58, 66, 68, 132–134
Substrat	Substratschicht	9
i_{H_2}	Wasserstoff-Crossoverstrom	15, 17, 29, 41, 43, 47, 48, 50, 67, 71, 122
t_{LPL}	Zeit am unteren Spannungslimit	38, 39, 56–58, 66, 68, 132–134
t_{UPL}	Zeit am unteren Spannungslimit	38, 39, 56–58, 66, 68, 69, 132–134

Glossar

Accelerated Stress Test	Beschleunigter Alterungstest, dient zum beschleunigen eines Alterungsmechanismus einer Komponente einer MEA	65–70, 134
Aktivität	Auf die aktive Fläche bezogene Stromdichte eines Katalysators bei einer festgelegten Spannung	13, 135
Bipolarplatte	Bauteil in einem Brennstoffzellenstapel. Bestehend aus einem Anoden und einem Kathodenflussfeld, meist mit dazwischenliegendem Kühlmittelflussfeld	7–9, 29
Carbon Corrosion Reaction	Reaktion des Trägerkohlenstoffes zu Kohlenstoffdioxid	14, 27, 28, 132
Catalyst Coated Membrane	Brennstoffzellenmembran mit anoden- und kathodenseitig aufgebrachtten Elektroden	8–10
Cyclovoltammetrie	Elektrochemisches Messverfahren zur Bestimmung der Elektrodeneigenschaften einer Brennstoffzelle	41–47, 49, 50, 62, 133, 135
Doppelschichtkapazität	Elektrische Kapazität der Doppelschicht	41, 43, 44, 48, 121, 133
Electrochemically Active Surface Area	Elektrochemisch aktive Katalysatoroberfläche	12, 13, 17, 37–39, 41, 43, 129, 135

Gasdiffusionslage	Gas Diffusions Lage. Bauteil zwischen Flussfeld und Elektrode. Ermöglicht Stofftransport und elektrische Leitung bei gleichzeitiger mechanischer Stabilisierung	8, 9, 131
Graphitized Carbon	Kohlenstoffträgermaterial das graphitisiert und damit robust gegenüber Korrosion ist	27, 132
High Surface Area Carbon	Kohlenstoffträgermaterial mit hoher Oberfläche	27, 28, 132
High-Frequenzy-Resistance	Realteil der Impedanz einer Brennstoffzelle bei hohen Anregungsfrequenzen	59, 60
Hydrogen Evolution Reaction	Reaktion bei der sich aus Protonen unter Elektronenaufnahme Wasserstoff bildet	18, 47, 131
Hydrogen Oxidation Reaction	Reaktion bei der sich aus Wasserstoff unter Elektronen- und Protonenabgabe Protonen bilden	6, 12, 14, 18, 19, 34, 47, 131, 135
Katalysatorbeladung	Die Katalysatorbeladung gibt die Flächenbeladung einer Elektrode mit Katalysator an	17
Membran-Elektroden-Einheit	Membran-Elektroden-Einheit	3
Mikroporöse Schicht	Auf einer Seite des GDL Substrats aufgebrachte feinporige Schicht aus Kohlenstoff	9, 10
Open Circuit Voltage	Zellspannung bei geöffnetem Stromkreis.	6, 15, 21, 52, 67, 71
Oxygen Evolution Reaction	Reaktion bei der sich aus Wasser unter Elektronenabgabe Sauerstoff und Protonen bilden	14, 18, 27, 28, 35, 36, 131, 132

Oxygen Reduction Reaction	Reaktion bei der sich aus Sauerstoff unter Elektronen- und Protonenaufnahme Wasser bildet	6, 12, 13, 18, 19, 24, 25, 29, 34, 61, 131, 135
Perfluorosulfonic Acid	Grundmaterial einer PFSA Membran. Bestehend aus einem Teflon Rückgrat mit Sulfonsäureseitenketten.	10, 29
Protonischer Schichtwiderstand der Elektrode	Protonenleitwiderstand in der Elektrode. Aufgrund der Porosität der Elektrode ist dieser oft größer als der Widerstand in der Membran	20
Rauhigkeitsfaktor	Darstellungsform der Electrochemically Active Surface Area. Gibt die aktive Katalysator-Oberfläche pro geometrischer MEA-Oberfläche an	16–18, 47–50, 58, 69, 122, 133
Reversible Hydrogen Electrode	Reversible Wasserstoff-Elektrode. Wasserstoff-Elektrode, die meist als Referenzelektrode zur Messung des elektrischen Potentials von Halbzellen genutzt wird	18, 19
reversible Zellspannung	Die reversible Zellspannung einer Brennstoffzelle	15, 22, 131
Rotating Disc Electrode	Die Rotating Disc Elektrode ist ein elektrochemisches Messverfahren zur elektrochemischen Untersuchung von Katalysatoren und chemischen Reaktionen	60, 61
Rotating Ring Disc Electrode	Die Rotating Ring Disc Elektrode ist ein elektrochemisches Messverfahren zur elektrochemischen Untersuchung von Katalysatoren chemischen Reaktionen	60, 61
Spannung am oberen Spannungslimit		32, 33, 38, 39, 56–58, 66, 69, 132–134

Spannung am unteren B Spannungslimit		38, 39, 56–58, 66, 68, 132–134
Substratschicht	Grundgerüst der GDL aus Kohlenstofffasern	9
Wasserstoff- Crossoverstrom	Elektrischer Strom, der der Summe aus diffusiven und konvektiven Wasserstoff-Stoffmengenfluss durch die Membran entspricht	15, 17, 29, 41, 43, 47, 48, 50, 67, 71, 122
Zeit am unteren Span- nungslimit		38, 39, 56–58, 66, 68, 132–134
Zeit am unteren Span- nungslimit		38, 39, 56–58, 66, 68, 69, 132–134

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau einer Proton Exchange Membrane Brennstoffzelle (PEMFC) bestehend aus Membran, Elektroden, Gasdiffusionslagen und Gaskanälen. Die elektrochemischen Reaktionen an der Anoden- und Kathodenelektrode sind oben und unten dargestellt.	5
2.2	Schematischer Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstapels mit den Gasflüssen der Anode (H_2) und der Kathode (<i>Luft</i>) im Gleichstrom. Nicht dargestellt ist der Kühlmittelfluss durch die Bipolarplatten.	7
2.3	Schematischer Schnitt durch eine Bipolarplatte mit den Kanälen für Wasserstoff, Luft und Kühlmittel. Dargestellt ist eine einfach Geometrie; reale Flussfelder können deutlich von den gezeigten Verhältnissen abweichen.	8
2.4	Aufbau einer Gasdiffusionslage bestehend aus einem Vlies-Substrat und einer mesoporösen Schicht (MPL) [30]. Das Gas diffundiert von Kanal des Flussfelds durch das Substrat zur MPL und von dort zur Elektrode. Die dichte MPL verbessert zum einen den Kontakt zwischen GDL und Elektrode sowie das Wassermanagement der MEA.	9
2.5	Schematischer Aufbau der Catalyst Coated Membrane (CCM) einer PEM-Brennstoffzellen MEA. Dargestellt sind Anode und Kathode. Die Elektroden sind aus auf Kohlenstoff geträgertem Katalysator aufgebaut und werden durch die Membran protonisch angebunden.	11
2.6	Butler-Vomer-Kinetik nach Gl. 2.6 von HOR/ HER und ORR/ OER. (MEA: Pt/C, ECSA = $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$), $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{rh} = 100\%$, $p = 1,013\text{bar}$	19
2.7	Zusammensetzung einer Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle aus der reversiblen Zellspannung U_{rev} und den sich ergebenden Spannungsverlusten η . (MEA: Pt/C, ECSA = $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$), $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{rh} = 100\%$, $p = 2\text{bar}$	23

- 3.1 Schematische Darstellung der Veränderungen in der Catalyst Coated Membrane (CCM) durch Platinauflösung, Kohlenstoffkorrosion und Membranausdünnung. 25
- 3.2 Kinetik der Carbon Corrosion Reaction für High Surface Area Carbon und Graphitized Carbon sowie Oxygen Evolution Reaction an Platin. (MEA: Pt/C, ECSA = $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$), $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{rh} = 100\%$, $p = 1\text{bar}$, die Kinetikparameter aus [35] und [120] 29
- 3.3 Reaktionskinetik analog zu Abbildung 3.2 bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $T = -30^\circ\text{C}$. 30
- 3.4 Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle mit dem zu erwartenden Arbeitsbereich. (MEA: Pt/Co, ECSA = $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$), $T_{\text{Zelle}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 82^\circ\text{C}$, $\text{rh}_{\text{ein}} = 100\%$, $p_{\text{ein}} = 1,5\text{bar}$, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 1\text{L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 5\text{L min}^{-1}$ 33
- 3.5 Beispielhafter Spannungsverlauf einer PEM-Brennstoffzelle beim Durchfahren eines abstrahierten NEFZ-Fahrzyklusses bei angenommenem U_{UPL} von $0,9\text{V}$ 34
- 3.6 Schematische Darstellung der Wasserstoff/Luft-Front, die bei einem Start der Brennstoffzelle durch die Anodenkanäle strömt. Hierbei entsteht auf der Kathodenseite ein hohes Halbzellenpotential, das zu Kohlenstoffkorrosion und Platinauflösung führt. 35
- 3.7 Schematische Darstellung der Local Fuel Starvation. Durch eine lokale Unterversorgung der Anode entsteht ein hohes Potential auf der Kathodenseite, welches zu Kohlenstoffkorrosion und Platinauflösung führen kann. 37
- 3.8 Schematische Darstellung der Global Fuel Starvation. Durch eine Unterversorgung der gesamten Anode steigt das Halbzellenpotential der Anode stark an und es kommt zu starker Korrosion des Trägermaterials. 38
- 3.9 Normalisierter Spannungsverlust für vier verschiedene Stromdichten aufgenommen entlang der Alterung eines Platinauflösungs-AST. (MEA: Pt/C, ECSA = $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$) $U_{\text{UPL}} = 1\text{V}$, $U_{\text{LPL}} = 0,6\text{V}$, $t_{\text{UPL}} = 30\text{s}$, $t_{\text{LPL}} = 30\text{s}$, $T_{\text{Zelle}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 82^\circ\text{C}$, $\text{rh}_{\text{ein}} = 100\%$, $p_{\text{ein}} = 1,5\text{bar}$, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 1\text{L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 5\text{L min}^{-1}$. . . 39
- 3.10 Darstellung der Veränderungen in der für Gas- und Protonentransport zur Verfügung stehenden Oberfläche durch die Degradation der Elektrode. 40
- 3.11 Verläufe des Spannungsverlustes während der Alterung durch Spannungszyklen mit und ohne Kohlenstoffkorrosion. (MEA: Pt/C, ECSA = $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $L_{\text{Kathode}} = 0,4\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$, $L_{\text{Anode}} = 0,1\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$) $U_{\text{UPL}} = 1\text{V}$, $U_{\text{LPL}} = 0,6\text{V}$, $t_{\text{UPL}} = 30\text{s}$, $t_{\text{LPL}} = 30\text{s}$, $T_{\text{Zelle}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{Gas}} = 82^\circ\text{C}$, $\text{rh}_{\text{ein}} = 100\%$, $p_{\text{ein}} = 1,5\text{bar}$, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 1\text{L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 5\text{L min}^{-1}$ 41

- 4.1 Cyclovoltammogramm einer 50 cm² PEM-Brennstoffzellen Kathode. (MEA: Pt/C, ECSA = 60 m² g⁻¹, L_{Kathode} = 0,4 mg_{Pt} cm⁻², L_{Anode} = 0,1 mg_{Pt} cm⁻²), T_{Zelle} = 80 °C, T_{Gas} = 82 °C, rh_{ein} = 100 %, p_{ein} = 1 bar, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 0 \text{ L min}^{-1}$ 45
- 4.2 Um den Wasserstoff-Crossoverstrom korrigiertes Cyclovoltammogramm mit den auszuwertenden Größen Doppelschichtkapazität und Wasserstoff-Adsorption/Desorption. 47
- 4.3 Einfluss des kathodenseitigen Gasflusses auf das Cyclovoltammogramm. (MEA: Pt/C, ECSA = 60 m² g⁻¹, L_{Kathode} = 0,4 mg_{Pt} cm⁻², L_{Anode} = 0,1 mg_{Pt} cm⁻²), T_{Zelle} = 80 °C, rh_{ein} = 100 %, p_{ein} = 1 bar 48
- 4.4 Partialdruckverläufe von Wasserstoff und Wasserdampf in Abhängigkeit der Temperatur bei konstanter relativer Feuchte von rh_{ein} = 100 %, bei konstantem und variablem Absolutdruck. 49
- 4.5 Temperaturabhängigkeit von i_{H_2} , Doppelschichtkapazität und Rauigkeitsfaktor bei konstantem Wasserstoffpartialdruck. (MEA: Pt/C, ECSA = 60 m² g⁻¹, L_{Kathode} = 0,4 mg_{Pt} cm⁻², L_{Anode} = 0,1 mg_{Pt} cm⁻²), rh = 100 %, p_{H₂} = 0,1 bar 50
- 4.6 Arrhenius-Plot des rh und i_{H_2} ausgewertet aus CV bei verschiedenen Temperaturen. (MEA: Pt/C, ECSA = 60 m² g⁻¹, L_{Kathode} = 0,4 mg_{Pt} cm⁻², L_{Anode} = 0,1 mg_{Pt} cm⁻²), rh = 100 % 51
- 4.7 Beispiel für den Unterschied zwischen den Richtungen einer Kennlinie für zwei Haltezeiten der Lastpunkte von 11 s und 420 s. (MEA: Pt/Co, ECSA = 40 m² g⁻¹, L_{Kathode} = 0,4 mg_{Pt} cm⁻², L_{Anode} = 0,1 mg_{Pt} cm⁻²), T_{Zelle} = 80 °C, T_{Gas} = 82 °C, rh_{ein} = 100 %, p_{ein} = 1,5 bar, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 5 \text{ L min}^{-1}$ 54
- 4.8 Verläufe der Gasfeuchten und Molanteile von Wasserstoff und Sauerstoff entlang des Kanals. T_{Zelle} = 80 °C, T_{Gas} = 80 °C, rh_{ein} = 66 %, p_{ein} = 1,5 bar, $\lambda_{\text{Anode}} = 1,5$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 2$ 56
- 4.9 Verläufe der Gasfeuchten und Molanteile von Wasserstoff und Sauerstoff entlang des Kanals. T_{Zelle} = 80 °C, T_{Gas} = 80 °C, rh_{ein} = 100 %, p_{ein} = 1,5 bar, $\lambda_{\text{Anode}} = 3$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 5$ 57
- 4.10 Kennlinien bei verschiedenen Rauigkeitsfaktoren einer MEA, die durch Spannungszyklen gealtert wurde. (MEA: Pt/C, ECSA = 60 m² g⁻¹, L_{Kathode} = 0,4 mg_{Pt} cm⁻², L_{Anode} = 0,1 mg_{Pt} cm⁻²) U_{UPL} = 1 V, U_{LPL} = 0,6 V, t_{UPL} = 30 s, t_{LPL} = 30 s, T_{Zelle} = 80 °C, T_{Gas} = 82 °C, rh_{ein} = 100 %, p_{ein} = 1,5 bar, $\dot{v}_{\text{Anode}} = 1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{\text{Kathode}} = 5 \text{ L min}^{-1}$ 58

- 4.11 Normalisierter Spannungsverlust in Abhängigkeit der aktiven Oberfläche.
 (MEA: Pt/C, ECSA = 60 m² g⁻¹, L_{Kathode} = 0,4 mg_{Pt} cm⁻², L_{Anode} = 0,13 mg_{Pt} cm⁻²)
 $U_{UPL} = 1 \text{ V}$, $U_{LPL} = 0,6 \text{ V}$, $t_{UPL} = 30 \text{ s}$, $t_{LPL} = 30 \text{ s}$, $T_{Zelle} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Gas} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $rh_{ein} = 100 \%$, $p_{ein} = 1,5 \text{ bar}$, $\dot{v}_{Anode} = 1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{Kathode} = 5 \text{ L min}^{-1}$. . . 59
- 4.12 Normalisierter Spannungsverlust in Abhängigkeit der spezifischen Strom-
 dichte. (MEA: Pt/C, ECSA = 60 m² g⁻¹, L_{Kathode} = 0,4 mg_{Pt} cm⁻², L_{Anode} = 0,1 mg_{Pt} cm⁻²)
 $U_{UPL} = 1 \text{ V}$, $U_{LPL} = 0,6 \text{ V}$, $t_{UPL} = 30 \text{ s}$, $t_{LPL} = 30 \text{ s}$, $T_{Zelle} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Gas} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $rh_{ein} = 100 \%$, $p_{ein} = 1,5 \text{ bar}$, $\dot{v}_{Anode} = 1 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{v}_{Kathode} = 5 \text{ L min}^{-1}$. . . 60
- 4.13 Einfaches Ersatzschaltbild mit einem beispielhaften Impedanzspektrum
 einer PEM-Brennstoffzelle in einem Nyquist-Plot nach [44]. R_M = Summe
 aus protonischem Membranwiderstand und elektrischen Kontaktwider-
 ständen; $R_{A,K}$ = elektrischen Widerstand der Anoden/Kathodenelektro-
 de; $C_{A,K}$ = Doppelschichtkapazität der Anoden/Kathodenelektrode . . . 61
- 4.14 Schema des Aufbaus einer Rotating-Ring-Disc-Elektrode 63
- 4.15 Aufbau zur Erfassung von Löchern in der Membran einer PEM-Brennstoffzelle 64
- 5.1 Übersicht über die verschiedenen Klassen von ASTs für die MEA, aufge-
 teilt nach den Schädigungsmechanismen. 67
- 5.2 Verschaltung eine Brennstoffzelle zur Durchführung eines Katalysatordegradations-
 AST. 69
- 5.3 Beispielhafte Zellspannungsverläufe für die beiden gebräuchlichsten Profile 70
- 5.4 Verschaltung eine Brennstoffzelle zur Durchführung eines Start/Stop-AST 72
- 5.5 Verschaltung einer Brennstoffzelle zur Durchführung eines Anoden Kohlenstoffkorrosions-
 ASTs 72

Tabellenverzeichnis

2.1	Kennwerte für die Aktivität i_{akt} und aktiver Oberfläche ECSA verschiedener Kathoden-Katalysatoren für die Oxygen Reduction Reaction . . .	13
2.2	Parameter zur Berechnung der reversiblen Zellspannung aus [75]	16
2.3	Parameter zur Berechnung der Überspannung η durch die Elektrodenkinetik an Anode, (HOR) und Kathode, (ORR) aus [34]	18
4.1	Aktivierungsenergie bei der Aufnahme von Cyclovoltammetrie von i_{H_2} und r_h	52
4.2	Parameter zur Aufnahme von Cyclovoltamogrammen	52
5.1	Betriebsparameter zur Durchführung von Accelerated Stress Tests . . .	69

A Anhang