

Die Polymer – Elektrolyt Brennstoffzelle

**Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch
elektrochemische Impedanzspektroskopie**

THÈSE No 2598 (2002)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BASE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Bernhard Heinrich ANDREAUS

Ingénieur physicien diplômé EPFL
originaire de Schattdorf UR

Composition du Jury

Prof. F.M. Wurm, président
Prof. M. Grätzel, directeur de thèse
Prof. A.A. Kornyshev, rapporteur
Prof. A. Wokaun, rapporteur
Dr. G.G. Scherer, rapporteur
Dr. A.J. McEvoy, rapporteur

Lausanne, EPFL, 2002

Danksagung

Es ist nicht leicht, das Wertvollste und Schönste der vergangenen dreieinhalb Jahre, die geteilte Zeit mit den Mitmenschen – Freunde, Familie, Bekannte und Unbekannte – auf ein, zwei Seiten zusammen zu fassen, um andererseits den vergleichsweise leichtgewichtigen wissenschaftlichen Ausführungen die restlichen hundertundzig Seiten zu widmen. Obwohl gerade diese dem mehr oder weniger geneigten Leser schwer im Magen liegen bleiben können.

So ist denn die untenstehende Liste alles andere als vollständig, und der Vergessene möge mir meine Achtlosigkeit nachsehen, auf dass mir die Teilnahme an zukünftigen Gratzzügen in den vergletscherten Zonen unserer Alpen, trotz ihrer Schönheit, erspart bleibe.

Meinem Betreuer am PSI, Günther Scherer, danke ich von Herzen für seine andauernde Unterstützung, seine aufmunternde Art, sowie die Freiheit, die ich bei der Arbeit geniessen durfte. Er zeichnet nicht zuletzt verantwortlich für das familiäre und herzliche Arbeitsumfeld in der Brennstoffzellengruppe.

Augustin McEvoy, meinem Betreuer an der EPFL, danke ich für seine fortwährenden Ideen und Ratschläge, die mir so manches mal weitergeholfen haben, ebenso wie für Bändigung des Monstrum Bureaucraticae, wenn ich wieder mal irgendeine Einreichungsfrist verpasst hatte. Der Leser möge ihm danken, dass durch ihn diese Arbeit in Deutsch geschrieben ist, so dass sich die Gralshüter der Anglistik nicht im Grabe wälzen müssen.

Prof. M. Grätzel, Vorsteher des Laboratoire de photonique et interfaces, EPFL, danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit unter seiner Ägide durchführen zu können. Prof. A. Wokaun, Bereichsleiter Allgemeine Energie am PSI, hat sich trotz seiner grossen anderweitigen Belastung stark für meine Arbeit interessiert und meine unregelmässigen Berichte kritisch durchleuchtet. Dank geht auch an Prof. A.A. Kornyshev, Imperial College, London, für die Übernahme des Koreferates.

Das Bundesamt für Energie, BfE, hat diese Arbeit in grosszügiger Weise finanziell unterstützt, merci!

Herzlich danken möchte ich natürlich allen Personen des Labors für Elektrochemie, insbesondere allen jetzigen und ehemaligen Kollegen der Brennstoffzellengruppe, für die gute

Atmosphäre, die angeregten Diskussionen und gemütlichen Stunden: der schwer geprüften Bürokollegin Fia Hajbolouri, Ursula Paulus, Nina Lempola und Friederike Geiger, Manuel Arcaro, dem Berner Wissenschaftskompodium Felix Büchi, Arne Geiger, Holger Kuhn, Christian Marmy für seinen steten Willen, die Entropie in der Experimentierhalle zu senken, Motorizza R. Panozzo und dem Elektrofringg 2000, Timo Rager, Thomas Schmidt, Tanzbär Leif Steuernagel, dem ewig jungen Aki Tsukada und den ehemaligen Mitstreitern Lorenz Gubler, Jörg Huslage und Joachim Kiefer, dem saarländischen Skiabfahrtspezialisten. Esther Schmid und Isabella Kalt haben es verstanden, die schon erwähnten administrativen Dämonen mit ihrer guten Laune in die ewigen Formularjagdgründe zu schicken.

Ohne die tatkräftige Hilfe von Thomas Gsponer, Diego Kuonen und Reinhard Furrer bei der \LaTeX -Schriftsetzung läge die Arbeit in dieser Form überhaupt nicht vor, das 'Sat' hätte zudem mit merklichen Einnahmeneinbussen zu hadern.

Allen Kollegen möchte ich vergällt's Gott sagen für die gute Zeit, in den Bergen oder im flachen Aargau beim Fussball mit Giuseppe Madia und Papa Jorn.

Mein tiefster Dank gebührt jedoch meinen Eltern und meinen Geschwistern, Annie Herger und natürlich Christine, welche mir durch ihr Vertrauen, ihre Unterstützung und ihre Liebe mein unbeschwertes Dasein ermöglichen.

Merci!

Im August 2002

Bernhard Andreaus

Summary

In this study, we investigate the fundamental processes inherent in the Polymer–Electrolyte Fuel Cell at different operational conditions by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

In a first section, we look at the origins of the potential losses along the current density line from open circuit potential to high current densities for a fuel cell running on pure hydrogen and pure oxygen. At low current densities, the cell potential is controlled by the activation over-potential of the oxygen reduction reaction (ORR). In the region of intermediate current densities where a current–voltage (IE) curve shows a linear decrease in potential, the impedance analysis reveals that the potential loss is only partly due to the ohmic membrane resistivity. An important part of the potential slope stems from the non-vanishing rise of the ORR over-potential. The rather surprising fact that at these high cathode over-potentials, the measured ORR charge transfer resistance is only slowly decreasing can be explained by a substantial decrease in the catalytically active area. If a Butler–Volmer type behavior for the ORR is assumed, a fit of the measured charge transfer resistances at low current densities results for a standard cell setup (Nafion 115 membrane, E–Tek electrodes with 0.6 mg/cm² Pt on Carbon) at a current density of 500 mA/cm² in a drop of the total catalyst utilization to only 8.5%. Even if the surface loss is overestimated, the trend of active surface diminution is clearly visible.

The region of high current densities is characterized by the onset of a further fall–off of voltage in the IE–characteristic. To explore the cause of this additional loss, we have studied cells with thick membranes under different operational conditions. Such cells show a sharply higher voltage drop already at moderate current densities. The impedance spectra revealed three main contributions for this additional voltage loss which are all connected to the substantial water shortage in the membrane adjacent to the anode as well as in the ionomer channels of the anode catalyst layer, caused by the electroosmotic drag of water from the anode to the cathode:

The low water content in the membrane adjacent to the anode leads to a strong increase in the local ionic resistivity which affects the overall membrane resistance. Secondly, due

to the drying out of the fine ionomer channels in the anodic active layer, the active area for the hydrogen oxidation reaction (HOR) is highly reduced, as the protons, if formed at all, cannot be hydrated and transported off the reaction sites. This leads to a significant increase in the HOR charge transfer resistance. The third contribution is caused by the limited water permeability in the electrolyte at low water content, leading to a mass transport impedance feature at low frequencies.

Consequentially, to corroborate our hypothesis, we tried to improve the back transport of water from the cathode to the anode by different means. First, we improved the intrinsic water permeability of the electrolyte by lowering its equivalent weight, either of the membrane or of the ionomer channels in the active layer of the anode. This led in both cases to a significant improvement of the cell performance at high current densities. Additionally, we tried to improve the back transport of water by applying a minor positive pressure difference between the cathode and the anode, resulting in a substantial increase of the cell performance at high current densities.

We may conclude that for the H_2/O_2 fuel cells employed in this study, the cell performance at intermediate and high current densities is mainly related to the water balance in the cell. A cell performance limitation by water flooding of the cathode could not be observed.

A second section of this thesis is devoted to the modeling of the impedance response of a fuel cell using H_2/CO as fuel. At high anode overpotentials, the experimental spectra typically show an inductive arc at the low frequency end in the Nyquist representation. In the literature, this inductive semi-circle is often attributed to the onset of CO-electrooxidation. Simulations of the model behavior showed that this statement is not correct, the appearance of the inductive arc is rather an interplay of all the processes involved in this kinetic model, the CO-adsorption and desorption as well as the electrooxidation of CO and of hydrogen. As the experimental spectra are often distorted by a time drift of the cell state and as the spectra show additional impedance features which are not accounted for in the model, we were not able to extract the model parameters from a fit to the experimental spectra. Even so, we present a method to yield the important cell parameters such as the charge transfer resistance of the HOR, the CO coverage and the equilibrium constant of the CO-adsorption from the experimental data.

The last part of the thesis deals with the problem to find an in-situ method to characterize a single cell in a fuel cell stack of arbitrary power and voltage output. Such a characterization method is a crucial tool for an optimization strategy for the stack design of application-oriented fuel cell systems.

As a proof of concept, we present a variant of the conventional impedance spectroscopy where the impedance of a single cell within the whole circuit — fuel cell & electronic load at constant current — is measured by applying a small AC-current signal in parallel to the DC-current of the fuel cell stack. With this configuration, we were able to determine

the impedance of a single cell of a fuel cell stack by means of a conventional, low power impedance measurement device.

Due to the large spatial and temporal inhomogeneities occurring for fuel cells with large active areas such as 200 cm^2 , the impedance response becomes deviant at lower frequencies, instability starting already at frequencies below 5 Hz. Nevertheless, the spectra are instructive, and comparative studies of the measured ohmic cell resistance and the apparent charge transfer resistance seem to be reliable. This knowledge is of great use for comparing the performance determining process of single cells at different locations in the stack in order to provide a guideline for stack design optimization.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die fundamentalen Prozesse, welche in einer Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle bei verschiedenen Betriebsbedingungen auftreten, mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS).

Im ersten Teil dieser Arbeit beschäftigen wir uns mit den Ursachen des Spannungsabfalls einer H_2/O_2 Brennstoffzelle bei verschiedenen Stromdichten. Im Bereich kleiner Stromdichten wird die Zellspannung durch die Aktivierungsüberspannung der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) kontrolliert. Im Bereich mittlerer Stromdichten, bei welchem die Strom-Spannungskennlinie (IE-Kennlinie) einen linearen Spannungsabfall zeigt, ergibt die Analyse der Impedanzspektren, dass der Spannungsabfall nur zum Teil vom ohmschen Membranwiderstand herrührt. Ein wichtiger Anteil an der Steigung der IE-Kennlinie hat der nicht-verschwindende Anstieg des ORR-Überpotentials. Diese auf den ersten Blick erstaunliche Begebenheit können wir durch einen erheblichen Verlust an aktiver Katalysatorfläche erklären. Mit der Annahme, dass die Sauerstoffreduktion ein Butler-Volmer Verhalten zeigt, konnten wir durch Kurvenanpassung an die durch EIS ermittelten Ladungsdurchtrittswiderstände bei kleinen Stromdichten den theoretischen Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes bei konstanter Aktivfläche ermitteln. Für eine Zelle mit Standardkomponenten (Nafion 115 Membran, E-Tek Elektroden mit 0.6 mg/cm^2 Pt auf Kohlenstoff) bei 75°C erbrachte ein Vergleich mit dem gemessenen Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes, dass bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 nur noch knapp 8.5 % aller Oberflächenatome des Katalysators elektrochemisch aktiv sind. Auch falls diese Abschätzung einen zu hohen Verlust an aktiver Fläche vorraussagt, ist eine Verminderung der 3-Phasengrenze mit zunehmender Stromdichte klar ersichtlich.

Der Anfang des Bereichs hoher Stromdichten wird durch den Beginn eines zusätzlichen Spannungsabfalles in der IE-Kennlinie markiert. Zur Ermittlung des Ursprungs dieses zusätzlichen Spannungsabfalls haben wir die Impedanzantwort von Zellen mit dicken Membranen untersucht, denn diese zeigen einen besonders ausgeprägten Spannungsabfall schon bei mittleren Stromdichten. Durch Variation der Betriebsbedingungen konnten wir feststellen, dass drei verschiedene Prozesse für diesen zusätzlichen Spannungsabfall bei hohen

Stromdichten verantwortlich zeichnen — alle drei hängen dabei mit einem starken Absinken des Wassergehalts in der zur Anode angrenzenden Membranschicht sowie in den feinen Ionomerkälen in der Aktivschicht der Anode zusammen. Die Ursache für die Wasserknappheit in dieser Region liegt im elektroosmotischen Effekt, durch welchen Wasser mit den Protonen von der Anode zur Kathode transportiert wird.

Der tiefe Wassergehalt in der Membranschicht nahe der Anode führt dort zu einer starken Zunahme des spezifischen Widerstandes, was sich in einem beträchtlichen Anstieg des gemessenen Membranwiderstandes äussert. Die Austrocknung der feinen Elektrolytkanäle in der anodischen Aktivschicht wiederum führt zu einer starken Abnahme der elektrochemisch aktiven Katalysatorplätze in der Anode, da die Protonen, falls sie gebildet werden, nicht mehr hydratisiert werden können. Dadurch ergibt sich eine signifikante Zunahme des anodischen Ladungsdurchtrittswiderstandes. Der dritte Anteil am zusätzlichen Spannungsabfall wird durch die verringerte Wasserpermeabilität im Elektrolyten bei tiefem Wassergehalt verursacht, in den Impedanzspektren wird dieser Umstand als Massentransportimpedanz bei tiefen Frequenzen sichtbar.

Konsequenterweise sollte sich das Zellverhalten verbessern, wenn der Wasserrücktransport von der Kathode zur Anode erleichtert wird. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, haben wir einerseits die intrinsische Wasserpermeabilität des Elektrolyten, durch den Einsatz einer Membran oder eines Ionomers in der Anodenaktivschicht mit tieferem Äquivalentgewicht, erhöht. Zum andern haben wir eine kleine positive Druckdifferenz zwischen Kathode und Anode aufgebracht. In beiden Fällen konnten wir eine signifikante Verbesserung der Zellspannung bei hohen Stromdichten feststellen.

Wir können aus diesen Befunden für den verwendeten Typ einer H_2/O_2 Zelle schliessen, dass die Zelleistung bei mittleren und hohen Stromdichten zum grössten Teil durch den Wasserhaushalt in der Zelle bestimmt wird. Eine Wasserflutung der Kathode und ein damit verbundener Spannungsabfall durch die begrenzte Sauerstoffdiffusion in Wasser tritt nicht auf.

Im zweiten Teil dieser Arbeit widmen wir uns einem kinetischen Modell zur Beschreibung der Impedanzantwort von mit H_2/CO betriebenen Brennstoffzellen. Bei hohen Anodenüberspannungen zeigen die Impedanzspektren einen 'induktiven' Halbkreis im 1. Quadranten des Nyquistdiagramms. Das Auftreten dieses Halbkreises wurde in der Literatur mit den Beginn der CO -Elektrooxidation in direkte Verbindung gebracht. Unsere Modellsimulationen zeigen aber, dass diese Aussage so nicht stimmt, vielmehr ist die Entstehung dieses induktiven Halbkreises ein Zusammenspiel aller wichtiger Parameter dieses Systems, der CO -Adsorption und Desorption sowie der Elektrooxidation von CO und Wasserstoff. Weil die Brennstoffzelle unter den vermessenen Bedingungen oftmals zu zeitlicher Instabilität neigt und weil die gemessenen Spektren Impedanzanteile aufweisen, welche nicht durch unser Modell erklärt werden können, konnten wir die relevanten Modellparameter nicht

direkt aus einer Kurvenanpassung an gemessene Spektren ermitteln. Trotz dieser Schwierigkeiten haben wir durch Analyse des Modellverhaltens an charakteristischen Punkten des Impedanzspektrums eine Methode gefunden, mit welcher sich aus den gemessenen Spektren wichtige Systemgrößen, wie der Ladungsdurchtrittswiderstand der Wasserstoffoxidationsreaktion, der CO-Bedeckungsgrad sowie die Gleichgewichtskonstante für die CO-Adsorption, quantifizieren lassen.

Der letzte Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit der Suche nach einer geeigneten in-situ Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Impedanzantwort einer Einzelzelle in einem Brennstoffzellenstapel von beliebiger Leistung und Stapelspannung. Eine solche Methode stellt ein wichtiges Werkzeug zur wirkungsvollen Optimierung des Stapeldesigns im Hinblick auf dessen Einsatz in anwendungsnahen Brennstoffzellensystemen dar.

Wir präsentieren in einer Machbarkeitsstudie eine Variante der konventionellen Impedanzspektroskopie, bei welcher nicht die Einzelzelle, sondern das Gesamtsystem — Brennstoffzellenstapel & elektronische Last — durch das Aufprägen eines AC-Stromsignals mit kleiner Amplitude parallel zum (grossen) DC-Strom des Stapels gemessen wird. Wir konnten mit Hilfe dieser Messkonfiguration erfolgreich die Impedanz einer Einzelzelle in einem Stapel vermessen — mit einer konventionellen Impedanzmessapparatur kleiner Maximalleistung. Die vermessenen Stapelzellen sind wegen ihrer grossen Aktivfläche von 200 cm^2 sowohl über die Zellfläche wie in der Zeit inhomogen in Stromdichte und Zellspannung. Deshalb wird auch die gemessene Zellimpedanz schon bei Frequenzen unterhalb 5 Hz fehlerbehaftet. Trotzdem sind diese Spektren aussagekräftig. Vergleicht man den gemessenen ohmschen Zellwiderstand und den 'effektiven' Durchtrittswiderstand verschiedener Zellen an unterschiedlichen Standorten im Stapel, kann man verlässliche Angaben über den leistungsbestimmenden Prozess jeder Zelle machen und anhand dieser Befunde das Stapeldesign wirkungsvoll optimieren.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes consacrés aux processus fondamentaux qui apparaissent dans la pile à combustible à membrane de polymère en les analysant par la méthode de spectroscopie d'impédance.

Dans la première partie, nous examinons les origines des pertes de tensions d'une pile à combustible de type hydrogène/oxygène en fonction de la densité de courant. Dans le domaine de faible densité, la tension de la pile est contrôlée par la surtension de la réaction de réduction d'oxygène (ORR). Dans la région de densité de courant intermédiaire, définie par une pente de tension linéaire dans un diagramme courant-tension de la pile, l'analyse des spectres d'impédance relève que la résistance ionique de la membrane ne fait qu'une part de cette chute de tension. L'autre part résulte d'une montée continue du surpotentiel de l'ORR. Nous pouvons expliquer ce fait plutôt surprenant dû à la diminution de la surface électrochimiquement active pour la réduction d'oxygène. La comparaison de la courbe expérimentale de la résistance de transfert de charge de l'ORR avec l'évolution théorique basée sur l'équation de Butler-Volmer a montré qu'à une densité de courant de 500 mA/cm^2 , moins de 10 % de tous les atomes de surface du catalyseur sont encore actifs. Ceci représente des pertes d'environ 75 % de surface active par rapport à celle en circuit ouvert.

Le début du domaine de haute densité de courant est marqué par une nouvelle montée de la pente négative de tension dans le diagramme courant-tension. Nous avons montré que trois processus différents contribuent principalement à cette chute de tension supplémentaire aux hautes densités de courant — dont tous les trois sont liés à un abaissement significatif de la teneur en eau dans la couche de membrane adjacente à l'anode ou dans les canaux d'ionomères de la zone active de l'anode. La faible teneur en eau issue de l'effet électro-osmotique décrivant l'entraînement de molécules d'eau par les protons.

La teneur basse en eau dans la zone de la membrane adjacente à l'anode mène à l'accroissement de la résistivité ionique locale et de la résistance globale de la membrane. Le desséchage des canaux électrolytiques dans la zone anodique active engendre une diminution de la surface active de l'anode, parce que les protons ne peuvent pas être hy-

dratés. Ceci se traduit par une montée de la résistance de transfert de charge de la réaction d'oxydation d'hydrogène. Le troisième processus est lié à la perméabilité de l'eau restreinte dans l'électrolyte en grande partie sec qui mène à l'apparition d'une impédance de transfert de masse dans les fréquences basses.

En conséquence, la performance de la pile devrait s'améliorer, quand le transport d'eau depuis la cathode à l'anode est facilité. En effet, c'est ce que nous avons pu constater, soit en augmentant la perméabilité intrinsèque d'eau de l'électrolyte en diminuant sa masse équivalente, soit en appliquant une différence de pression mineure entre la cathode et l'anode.

La deuxième partie de ce travail est dédiée à la modélisation de l'impédance d'une pile à combustible actionnée par un mélange hydrogène/CO. Dans la région des surpotentiels anodiques élevés, on peut constater l'apparition d'un demi-cercle dit 'inductif' dans un spectre d'impédance en représentation de Nyquist. Dans la littérature, le commencement de ce demi-cercle a été attribué comme étant le début de l'électro-oxydation du CO. Nos simulations sur la base d'un modèle cinétique montre pourtant, que ce lien ne peut pas se faire directement. L'apparition de cet arc inductif est plutôt une interaction de tous les processus importants du système tels que l'adsorption et la désorption du CO ainsi que l'électro-oxydation du CO et de l'hydrogène. Comme les piles, dans ces conditions de mesure, peuvent montrer des instabilités temporelles et que les spectres mesurés montrent des caractéristiques non incluses dans notre modèle, celui-ci n'a pas pu être adapté aux spectres expérimentales pour en extraire les valeurs des paramètres. Néanmoins, il est possible de déterminer les valeurs des paramètres importants comme le taux de couverture par le CO, la résistance de transfert de charge pour l'oxydation d'hydrogène et la constante d'équilibre pour l'adsorption de CO par l'analyse de points significatifs des spectres.

La dernière partie de cette thèse concerne la faisabilité de mesurer l'impédance d'une pile individuelle dans une un empilement de cellules, le stack, à puissance et tension arbitraire, au moyen d'un appareil de mesure conventionnel. Nous présentons une variante de la spectroscopie d'impédance conventionnelle, où nous mesurons tout le système — stack & récepteur — en appliquant le signal de courant alternatif pour la mesure d'impédance parallèlement au courant de la pile. Ainsi, nous avons pu déterminer l'impédance d'une cellule individuelle. Due à la surface active élevée des cellules utilisées dans ces piles, le courant ainsi que la tension montrent des instabilités temporelles et spatiales. Celles-ci engendrent des erreurs de mesure importantes déjà au-dessous d'une fréquence d'environ 5 Hz. Néanmoins, ces spectres sont très informatifs, car les comparaisons des résistances ohmiques ainsi que des résistances de transfert de charge apparentes entre les différentes cellules nous semblent fiables. Ainsi, on peut déterminer le processus limitant de chaque cellule mesurée du stack qui représente des données cruciales pour l'optimisation efficace des piles à combustible.

Abkürzungen & Symbole

Tabelle 1: Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AC	sinusförmige Wechselstromauslenkung
BZ	Brennstoffzelle
CEM	engl. <i>Controlled Evaporator and Mixer</i>
CPE	engl. <i>Constant Phase Element</i>
CSTR	Kontinuierlicher Rührreaktor
dcc	Direkte Impedanzmessung bei konstant Strom
DC	Im stationären stromkontrollierten Betrieb
DFT	engl. <i>Density Functional Theory</i>
DGLS	Differentialgleichungssystem
DMFC	Direkt–Methanol Brennstoffzelle engl. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
DVB	Divinylbenzol
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EL101	Elektronische Last der Fa. Zahner
EL300	Elektronische Last der Fa. Zahner
emf	Elektromotorische Kraft
EW	Äquivalentgewicht, engl. <i>Equivalent Weight</i>
HOR	Wasserstoff (H)–Oxidationsreaktion
HP60503B	Elektronische Last der Fa. Agilent
IE	Strom–Spannung
IM6/IM6e	Impedanzmessgerät der Fa. Zahner
IR	Spannungsabfall durch ohmschen Widerstand R bei Stromfluss I
K–K	Kramers–Kronig (Transformation)
LU	engl. <i>Lower – Upper</i> Triangulärmatrix Zerlegung

... Fortsetzung nächste Seite ...

Tabelle 1: *Fortsetzung*

Abkürzung	Bedeutung
MEA	Membran–Elektroden Einheit engl. <i>Membrane Electrode Assembly</i>
MOSFET	Feldeffekttransistor
NHE	Normal–Wasserstoff (H) Elektrode, Referenzelektrode
NMR	Kernspinmagnetresonanz
ORR	Sauerstoff (O)–Reduktionsreaktion
pcr	Parallele konstant–Widerstand EIS–Messung
pcc	Parallele konstant–Strom EIS–Messung
PDA	Mobiles elektronisches Kleingerät engl. <i>Personal Digital Assistant</i>
PE	Polymer–Elektrolyt
PEFC	Polymer–Elektrolyt Brennstoffzelle engl. <i>Polymer–Electrolyte Fuel Cell</i>
PP200	Elektronische 4–Quadrantlast der Fa. Zahner
PSI	Paul Scherrer Institut
PTFE	Polytetrafluoräthylen
Q29	Zelltyp, siehe Abschnitt 3.2.2
RDE	Ringscheibenelektrode, engl. <i>Ring Disc Electrode</i>
R28SS	Zelltyp, siehe Abschnitt 3.2.1
SANS	Kleinwinkel–Neutronenstreuung
SAXS	Kleinwinkel–Röntgenstreuung
TFE	Tetrafluoräthylen
vs	versus
WAXS	Weitwinkel–Röntgenstreuung
ZHIT	Lokale Hilbert Transformation angewandt bei der Fa. Zahner
ZV	Zyklische Voltammetrie

Tabelle 2: **Römische Buchstaben**

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	Kapitel 1: Aktivität	—
	Kapitel 6: Konstante zur Impedanzberechnung bei CO-Vergiftung	1/s
a_n	Kapitel 4: Integrationskoeffizient	Ω/A
A_i	Amplitude des Parameters i	—
\mathcal{A}	Geometrische Aktivfläche	cm^2
b	Tafelsteigung	mV/Dekade
	Kapitel 6: Reziproke Tafelsteigung !	Dekade/mV
b_n	Kapitel 4: Integrationskoeffizient	Ω
B	Kapitel 6: Konstante zur Impedanzberechnung bei CO-Vergiftung	$\Omega\text{cm}^2/\text{s}$
c_i	Konzentration der Spezies i	mol/cm^3
c_i^0	Konzentration der Spezies i an der Reaktionsgrenzfläche	mol/cm^3
c_i^b	Konzentration der Spezies i im Bulk	mol/cm^3
C_{CPE}	Kapazität des Constant Phase Elementes	F oder F/cm^2
C_{dl}	Doppelschichtkapazität	F oder F/cm^2
c_n	Kapitel 4: Integrationskoeffizient	V
d_{krit}	kritischer Parameter bei der CO-Modellierung	$(\Omega\text{cm}^2)^2$
D_i	Diffusivität der Spezies i	cm^2/s
E	Zellspannung	V
E^{ss}	Zellspannung im stationären Zustand	V
E^0	Gleichgewichtspotential	V
E_i^0	Gleichgewichtspotential einer Reaktion i vs NHE	V
	Spannungsquelle der i-ten Stapelzelle	V
$E_{\sum(n-1)}^0$	Summe der Gleichgewichtspotentiale als Spannungsquellen von n-1 Stapelzellen	V
E^{00}	Standard Gleichgewichtspotential	V
E^{corr}	Ruhepotential falls Korrosionsstrom vorhanden	V
ΔE	Spannungsabfall	V
F	Faraday Konstante	$\text{A}\cdot\text{s}/\text{mol}$
ΔG	Gibbs'sche freie Reaktionsenergie	J
ΔG_{act}	Gibbs'sche Aktivierungsenergie	J
ΔG^{00}	Standard Gibbs'sche freie Reaktionsenergie	J

... Fortsetzung nächste Seite ...

Tabelle 2: Fortsetzung

Symbol	Bedeutung	Einheit
$h(t)$	Transferfunktion im Zeitraum	—
$H(s)$	Transferfunktion im Laplaceraum	—
ΔH	freie Reaktionsenthalpie	J
ΔH^{00}	Standard freie Reaktionsenthalpie	J
i	Stromdichte	mA/cm ²
i_{dl}	Stromdichte der Doppelschichtaufladung	mA/cm ²
i_F	Stromdichte des Faradaystromes	mA/cm ²
i_{korr}	Korrosionsstromdichte	mA/cm ²
i_L	Grenzstromdichte	mA/cm ²
i_0	Austauschstromdichte	mA/cm ²
I	Strom	A
$Im(Z)$	Imaginärteil der Impedanz Z	Ω
j	Imaginäre Einheit $j^2 = -1$	—
k_f	Reaktionsrate der Vorwärtsreaktion	cm/s
k_b	Reaktionsrate der Rückreaktion	cm/s
k_i^0	Standardreaktionsrate der Reaktion i	cm/s
k_{ad}^i	Adsorptionsrate der Spezies i	cm/s
k_{des}^i	Desorptionsrate der Spezies i	mol·cm ⁻² s ⁻¹
k_r^i	Reaktionsrate der Spezies i	mol·cm ⁻² s ⁻¹ oder mA/cm ²
$k_r^{i,0}$	Standardreaktionsrate der Spezies i	mol·cm ⁻² s ⁻¹ oder mA/cm ²
K	Permeabilitätskoeffizient	cm ²
K_{CO}	Adsorptions-Gleichgewichtskonstante von CO	cm/mol
L	Induktivität durch CO-Adsorption	$\Omega\text{cm}^2/\text{s}$
L_{kabel}	Induktivität durch Induktion in den Zuleitungskabeln	V·s/A = H
n	Elektro-osmotischer Koeffizient	—
$\mathcal{N}_Z(\omega)$	Zähler des Imaginärteiles von Z bei der CO-Modellierung	$\Omega\text{cm}^2/\text{s}^2$
Ox	Oxidierte Spezies	—
p	Druck	bar
p_i	Partialdruck der Spezies i	bar
$P(t)$	Störfunktion	—
Q	Ladung	C

... Fortsetzung nächste Seite ...

Tabelle 2: Fortsetzung

Symbol	Bedeutung	Einheit
r_{ath}	Stöchiometriefaktor zur autothermen Reformierung	—
$R(t)$	Antwortfunktion	—
R	Widerstand	$\Omega^{(1)}$
	Universelle Gaskonstante	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
R_{ct}	Ladungsdurchtrittswiderstand	Ω
R_e	Elektronischer Widerstand	Ω
R_i	Innenwiderstand der Brennstoffzelle	Ω
$R_{i,k}$	Innenwiderstand der k-ten Stapelzelle	Ω
$R_{i,\Sigma(n-1)}$	Summe aller Innenwiderstände im Stapel	Ω
\bar{R}_i	Mittlerer Innenwiderstand aller Stapelzellen	Ω
R_L	Lastwiderstand des Äquivalenzschaltbildes aus Abbildung 7.3	Ω
R_{Ln}	Lastwiderstand der Stromsenke bei Stapelmessungen	Ω
R_m	Ionischer Membranwiderstand	Ω
R_N^0	$Z_N(\omega \rightarrow 0)$	Ω
R_{ohm}	Ohmscher Widerstand	Ω
R_p	Tieffrequenzwiderstand der Impedanzmessung	Ω
R_p^0	Tieffrequenzwiderstand im Gleichgewicht	Ω
R_q	Widerstand des Realachsenschnittpunktes	Ω
R_0	Adsorptionswiderstand bei der CO-Modellierung	$(\Omega\text{cm}^2)^2$
R_∞	Hochfrequenzwiderstand der Impedanzmessung	Ω
Red	Reduzierte Spezies	—
$Re(Z)$	Realteil der Impedanz Z	Ω
s	Laplace-Operator	1/s
ΔS	Entropieänderung	J
ΔS^{00}	Standard Entropieänderung	J
t	Zeitvariable	s
T	Temperatur	$^\circ\text{C}$ oder K
U	Zellspannung	V
v	Anzahl Einheiten des PE-Grundgerüsts	—
x	Positionsvariable	—

... Fortsetzung nächste Seite ...

⁽¹⁾Bei allen folgenden Widerstands- und Impedanzeinheiten sind sowohl Ω , Ωcm wie auch Ωcm^2 möglich.

Tabelle 2: *Fortsetzung*

Symbol	Bedeutung	Einheit
x_{anode}	Anteil des elektrochemisch gebildeten Wassers, das an der Anode ausfließt	—
$x_{kathode}$	Anteil des elektrochemisch gebildeten Wassers, das an der Kathode ausfließt	—
\mathbf{x}	Vektor der Zustandsvariablen eines Systems	—
X	Variable, von der Faraday'scher Strom abhängt	—
y	Positionsvariable	—
$Y(s)$	Admittanz	S
z	Elektronenanzahl	—
Z	Allg. Impedanz	Ω
	Kapitel 6: Anodenimpedanz bei CO-Vergiftung	Ωcm^2
Z_{CPE}	Impedanz des CPE-Elements	Ω
Z_{dl}	Impedanz der Doppelschicht	Ω
Z_F	Impedanz der Durchtrittsreaktion	Ω
Z_N	Impedanz einer Nernst'schen Massentransportlimitierung	Ω

Tabelle 3: Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Symmetriekoeffizient der Durchtrittsreaktion	—
β	Oberflächendichte des Katalysators	mol/cm ²
γ	ω/D	1/cm
δ	Elektrolytdicke	cm
δ_N	Nernst'sche Diffusionsschichtdicke	cm
Δ	Differenz, Abweichung (eines Parameters X)	—
ϵ_i	Halbzellenpotential der Reaktion i	V
ϵ_i^0	Gleichgewichts-Halbzellenpotential der Reaktion i	V
ϵ_{Carnot}	Carnot-Wirkungsgrad	—
ϵ_{th}	Thermodynamischer Wirkungsgrad	—
ϵ_{BZ}	Brennstoffzellen-Wirkungsgrad	—
ζ	Flächenquotient aktiver Fläche	—
ζ_{hum}	ζ bezüglich Wassergehalt in der Membran	—
η	Überspannung	V
η_a	Überspannung der Anode	V
η_i	Allg. Überspannung der i-Reaktion	V
$\eta_{i,act}$	Aktivierungsüberspannung der i-Reaktion	V
$\eta_{i,konz}$	Konzentrationsüberspannung der i-Reaktion	V
θ_i	Katalysator-Bedeckungsgrad der Spezies i	—
ϑ	Funktionsparameter, siehe Abbildung 6.5	—
κ_i	Rate des Prozesses i	1/s
λ	Wassergehalt der PE-Membran	—
λ_{max}	Maximaler Wassergehalt der PE-Membran	—
λ_X	Stöchiometriefaktor des Reaktanden X	—
$\lambda_{X/Y}$	Stöchiometriefaktor der Reaktanden X und Y	—
ν	Vektor zusätzlicher Systemparameter	—
ϱ	Rauhigkeitsfaktor bezüglich aktiver Fläche	cm ² /cm ²
σ_{H^+}	Protonen-Leitfähigkeit	S/cm
τ	Zeitvariable, Zeitkonstante	s
τ_{RC}	Zeitkonstante eines RC _{parallel} -Gliedes	s
ϕ_i	Phasenwinkel des Parameters i	rad
φ	Potential	V
χ^2	Schätzer bei Methode der kleinsten Quadrate	—

... Fortsetzung nächste Seite ...

Tabelle 3: *Fortsetzung*

Symbol	Bedeutung	Einheit
ω	Kreisfrequenz	1/s
ω_{max}	Frequenz des Absolutimpedanz-Maximums	1/s
$\bar{\omega}$	Frequenz des Realachsenschnittpunktes	1/s

Tabelle 4: **Indizes**

Index	Bedeutung
ad	adsorbiert
anode	Die Anode betreffend
b	der Rückreaktion
bef	befeuchtet
BZ	Von der Brennstoffzelle
corr	Das Korrosionsgleichgewichtspotential betreffend
DC	im stationären stromkontrollierten Betrieb
EIS	Durch EIS ermittelt
f	der Vorwärtsreaktion
kathode	Die Kathode betreffend
Last	Von der Elektronischen Last
parallel	Parallel angeordnet
Puls	Durch die Strompulsmethode ermittelt
ss	Im stationären Zustand
trocken	im trockenen Zustand

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Summary	iii
Zusammenfassung	vi
Résumé	x
Nomenklatur	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Anlass dieser Arbeit	2
1.2 Aufbau dieser Arbeit	4
2 Die PEFC: Grundlegende Prozesse	5
2.1 Funktionsprinzip	5
2.1.1 Einführung	5
2.1.2 Thermodynamik	7
2.1.3 Kinetik	9

2.1.4	Reaktionsmechanismen	12
2.1.5	Wirkungsgradberechnung	13
3	Die PEFC: Materialien & Strukturen	15
3.1	Einführung	15
3.2	Zelldesigns	16
3.2.1	Die R28SS Zelle	17
3.2.2	Die Q29 Zelle	19
3.3	Komponenten der MEA	21
3.3.1	Die Gasdiffusionselektroden	21
3.3.2	Die Polymer-Elektrolyt Membran	22
3.4	Aufbau des Teststandes	27
3.5	Referenzelektroden	29
3.5.1	Problematik des Einbaus einer Referenzelektrode mit stabilem und definiertem Potential	30
3.5.2	Alternative Lösungsmöglichkeit: Die Symmetrische H ₂ /H ₂ -Zelle	34
3.5.3	Schlussbemerkungen zum Einsatz von Referenzelektroden	35
4	Diagnostik	37
4.1	Einleitung	37
4.2	Analyse durch Strom-Spannungskurven	38
4.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS	40

4.3.1	Grundlegendes	40
4.3.2	Elemente der Impedanzfunktion von PE-Brennstoffzellen	46
4.3.3	Verhalten der einzelnen Impedanzelemente bei Standardversuchen	51
4.3.4	Instrumentierung	58
4.3.5	Schlussfolgerungen	58
4.4	Die Strompuls Methode	59
4.4.1	Ein kurzer Einblick in die Grundlagen der Methode	59
4.4.2	Schlussfolgerungen	62
4.5	Zyklische Voltammetrie	62
5	Wasserhaushalt	65
5.1	Einleitung	65
5.2	Experimenteller Aufbau	68
5.3	Modellierung der Brennstoffzelle	70
5.4	Impedanzresultate	75
5.4.1	Variation der Membrandicke	75
5.4.2	Variation der Reaktionsgasbefeuchtung	80
5.4.3	Änderung der Ionendichte in der Membran	84
5.4.4	Einfluss der Ionendichte in den Elektrolytkanälen der Anodenaktivschicht	85
5.5	Druckdifferenz	88
5.6	Schlussfolgerungen	91

5.7	Ausblick	94
6	Modellrechnungen zur CO-Toleranz von PEFCs	95
6.1	Problemstellung	95
6.1.1	Anlass & Ziel dieses Kapitels	98
6.2	Zeitliche CO-Vergiftung	99
6.2.1	Einleitung	99
6.2.2	Das Modell	100
6.3	Modell der Zellimpedanz bei CO-Vergiftung	111
6.3.1	Ein kinetisches Modell	111
6.3.2	Experimentelles zu den Vorversuchen	124
6.3.3	Resultate & Diskussion	125
6.4	Schlussfolgerungen	136
6.5	Anhang	138
7	EIS an Brennstoffzellenstapeln	139
7.1	Vom Modellsystem zu realen Systemen	139
7.2	Theorie der Parallelmessung	141
7.2.1	Parallelmessung mit der Last im 'konstant Widerstand' (pcr) Modus	142
7.2.2	Parallelmessung mit der Last im 'konstant Strom' (pcc) Modus . . .	147
7.3	Der Machbarkeitsnachweis	150
7.3.1	Machbarkeitsnachweis an einer 28.3 cm ² Zelle	150

7.3.2	Die Parallelmessung an Einzelzellen in BZ–Stapeln	152
7.4	Schlussfolgerungen	159
8	Allgemeine Schlussfolgerungen & Ausblick	161
8.1	Strom–Spannungskurve	161
8.2	Brennstoffzellenprozesse	162
8.2.1	Bei der H ₂ /O ₂ –Brennstoffzelle	162
8.2.2	Modellierung der Impedanzantwort bei einer CO–Vergiftung der Anode	165
8.2.3	Zur Wahl der Untersuchungsmethode	166
8.3	EIS an BZ–Stapeln	166
8.4	Ausblick	168
	Bibliographie	170
	Publikationen	182
	Lebenslauf	184

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle	7
2.2	Typische Strom-Spannungskurve einer PEFC	11
3.1	Die R28SS Zelle	17
3.2	Druckverteilung in einer R28SS Zelle	18
3.3	Die Q29 Zelle	19
3.4	Druckverteilung in der Q29 Zelle	20
3.5	Chemische Struktur von Nafion	24
3.6	Detailliertes Schema der PEFC Prozesse	26
3.7	Glaskapillaren-Referenzelektrode	31
3.8	Seitliche Referenzelektrode	32
3.9	Potentialverteilung bei kongruenten Elektroden	32
3.10	Potentialverteilung bei inkongruenten Elektroden	33
4.1	Typische IE-Kurve einer PEFC	40
4.2	Nernst-Äquivalentschaltbild	47
4.3	Erstellen einer IE-Kurve aus Impedanzdaten	53

4.4	Abnahme der aktiven Fläche anhand von R_{ct} -Daten	55
4.5	Hinweis auf höhere Elektrodenporosität bei tiefen Stromdichten	56
4.6	Variation der Doppelschichtkapazität	56
4.7	Vergleich der R_{ct} -Werte einer Nafion 112 Zelle	57
4.8	Strompulsantwort	61
4.9	Einfaches Nernst-Ersatzschaltbild einer PEFC	61
4.10	Zyklisches Voltammogramm einer PEFC	63
5.1	IE-Verhalten für Zellen mit verschiedenen Membrandicken	66
5.2	Ersatzschaltbild einer Reaktionsgrenzfläche mit Massentransportlimitierung .	67
5.3	Vergleich der IE-Kurven: Nafion 117 vs 2*Nafion 1135	69
5.4	Vergleich Anodenimpedanz – Zellimpedanz einer H_2/O_2 -Zelle	73
5.5	Ersatzschaltbild mit Nernstimpedanz für Anode und Kathode	74
5.6	Variation der Membrandicke	75
5.7	$R_{ct,anode}$, $R_{ct,kathode}$ und Membranwiderstand einer 254 μm Membran Zelle . . .	78
5.8	Zellimpedanzvergleich für unterschiedliche Kathodengasbefeuchtung	81
5.9	Einfluss der Befeuchtung des Anodengases, H_2 , auf die Zellimpedanz	82
5.10	Änderung des Äquivalentgewichtes des Elektrolyts	84
5.11	Änderung der Ionendichte der Elektrolytkanäle in der Anodenaktivschicht . .	86
5.12	Vergleich der Strom-Spannungskurven mit und ohne Druckdifferenz von 45 mbar	89
5.13	Impedanzmessungen mit oder ohne Druckunterschied	90

5.14	Schema des Wasserhaushaltes in der PE-Membran	92
6.1	Schema der Kurvenanpassung des Modells an die Messkurve $\eta_a(t)$	106
6.2	Vergleich von Messung und Modellverhalten der zeitabhängigen CO-Vergiftung	107
6.3	Verlauf der Bedeckungsgrade von CO sowie von H_{ad}	108
6.4	Ersatzschaltbild einer Elektrode mit einem zusätzlichen Adsorptionsschritt . .	118
6.5	Verhalten der Funktion $f(\vartheta, \omega) = \omega(\omega^2 + \vartheta)$	119
6.6	Verlauf von Z für $d_{krit} \leq 0$	120
6.7	Verlauf von Z für $d_{krit} > 0$	121
6.8	Einfluss des Korrekturtermes auf R_p	122
6.9	EIS einer Zelle mit 50 ppm CO im Anodengas bei 100 °C	125
6.10	Vergleichende Impedanzspektren: 100 ppm CO bei 90 °C und 50 ppm CO bei 100 °C	126
6.11	Einfluss einer Änderung um den Faktor 10 von $k_r^{CO,0} = 1e-14$	128
6.12	Einfluss einer Änderung um den Faktor 2 von $k_{ad}^{CO} = 2e-2$	129
6.13	Einfluss einer Änderung um den Faktor 2 von $k_{ad}^{CO} = 2e-2$, $K_{CO} = 1.61e9 =$ konstant	130
6.14	Einfluss einer Änderung um den Faktor 2 von $k_{ad}^{CO} = 2e-4$, $K_{CO} = 1.61e9 =$ konstant	130
6.15	Verhalten von θ_{CO} , R_{ct} und R_p und R_q sowie von R_{ct}/R_p und R_{ct}/R_q als Funktion von η_a bei Brennstoffzellenbedingungen	132
6.16	Verhalten von R_{ct} , R_p , R_q sowie von R_{ct}/R_p und R_{ct}/R_q als Funktion von η_a bei starker CO-Vergiftung	134
7.1	Schematische Darstellung der Impedanzmessung in Parallelschaltung	142

7.2	Schwankungen der Stapelspannung während einer Impedanzmessung einer 200 cm ² Bora-Einzelzelle	144
7.3	Ersatzschaltbild des Systems Einzelzelle plus Last	145
7.4	Elektrisches Analog eines Brennstoffzellenstapels	146
7.5	Messschema einer pcc-Impedanzmessung	148
7.6	Vergleich der pcc- und der dcc-Impedanzantworten	151
7.7	Vergleich der verschiedenen Messmethoden an einem 2er Bora-Stapel bei $i_{DC} = 90$ A	155
7.8	Äquivalenzschaltbild aus 2 RC Gliedern für die Bora-Stapelmessung	156

Tabellenverzeichnis

1	Abkürzungen	xiii
2	Römische Symbole	xv
3	Griechische Symbole	xix
4	Indizes	xx
2.1	Thermodynamische Daten der Brennstoffzellenreaktion	8
5.1	Modellparameter aus Abbildung 5.6	76
5.2	Modellparameter aus Abbildung 5.9	83
5.3	Wassermassenbilanz mit und ohne Druckunterschied	89
6.1	Parametertafel zur Modellierung CO–Vergiftung im Zeitraum	104
6.2	Startwerte der Fitparameter der CO–Modellierung im Zeitraum	105
6.3	Aus der Kurvenanpassung resultierende Parameterwerte	107
6.4	Werte der Modellparameter bei Brennstoffzellenbedingungen	131
6.5	Werte der Modellparameter bei starker CO–Vergiftung	133
7.1	Zellparameter für beide Messarten dcc und pcc aus der Kurvenanpassung an die Bora–Stapelmessung	156

Kapitel 1

Einleitung

Die Polymer–Elektrolyt Brennstoffzelle (PEFC)⁽¹⁾ hat in den letzten Jahren einen enormen Aufschwung an Interesse in der Gesellschaft, Industrie und nicht zuletzt in der Forschung erlebt.

Was hat nun diese Technologie wiederum so erfolgversprechend gemacht?

Zum einen ist angesichts der sinkenden Ressourcen an fossilen Brennstoffen und dem steigenden CO₂–Gehalt in der Erdatmosphäre wieder die Frage nach einer Technologie für die nachhaltige Energieerzeugung⁽²⁾ und einem nachhaltig produzierbaren Energieträger ins Blickfeld des Interesses gerückt. In letzterem Punkt hat sich der Wasserstoff wegen des unerschöpflichen Vorkommens seines Rohstoffs Wasser⁽³⁾, der relativ einfachen Produktionsmöglichkeiten und wegen seiner Energiedichte zum aussichtsreichsten Kandidaten emporgerungen. Zudem läuft die Umwandlung der chemischen Energie des Wasserstoffs in eine nutzbare Form durch einfache Reaktionen ab und verursacht so wenig Emissionen.

Für diese beiden Fragen bietet nun die Brennstoffzelle⁽⁴⁾ eine elegante Lösung. Die Wasserstoff–Brennstoffzelle produziert lokal keine schädlichen Emissionen. Unerwünschte Nebenprodukte wie etwa die bei der Verbrennung des vergleichsweise 'sauberen' fossilen Brennstoffes Erdgas anfallenden Stickoxide treten in diesem Reaktor nicht auf. Die

⁽¹⁾Aus dem Englischen *Polymer–Electrolyte Fuel Cell*.

⁽²⁾Vor allem im Sinne von Elektrizitätserzeugung.

⁽³⁾In Kombination mit der Energie Sonneneinstrahlung zur Gewinnung von Strom zur Wasserspaltung oder zur Erzeugung von Biomasse.

⁽⁴⁾Diese Aussagen gelten für Brennstoffzellen im Allgemeinen, und nicht nur für die Polymer–Elektrolyt Brennstoffzellen. An unserem Institut wird nur die Polymer–Elektrolyt Brennstoffzelle und die ihr verwandte Direktmethanolbrennstoffzelle erforscht, weswegen wir uns in dieser Arbeit auf diesen Typ beschränken. Wegen der vergleichsweise hohen Leistungsdichte und der kurzen Einfahrzeit dank der niedrigen Betriebstemperatur von 60–90 °C liegt die Stärke dieses Brennstoffzellentyps vor allem bei mobilen Anwendungen.

umweltbelastenden Nebenprodukte der Wasserstoffproduktion aus der Dampfreformierung von Erdgas können an den grossen, zentralen Produktionsstätten mit vergleichsweise hoher Effizienz eliminiert werden, als Abfallprodukt fällt im Idealfall lediglich das unvermeidbare CO_2 an. Beispielsweise als Automobylantrieb eingesetzt, könnte die Brennstoffzelle die Luftqualität und so die Lebensqualität in urbanen Gegenden markant verbessern.

Zum andern ist sie in der nachhaltigen Zukunft der Wasserstoffwirtschaft wegen ihrer Effizienz der bevorzugte Energiewandler. Da der nachhaltig erzeugte Wasserstoff in nächster Zukunft teuer sein wird, muss die Umwandlung in elektrische Energie möglichst effizient vonstatten gehen und als elektrochemischer Reaktor ist die Brennstoffzelle den thermischen Maschinen bei der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie an Effizienz überlegen.

Die Brennstoffzellentechnologie könnte also eine Brückenfunktion für den Übergang vom fossilen in ein nachhaltiges Energiezeitalter einnehmen.

Neben diesen Gründen der Nachhaltigkeit sprechen aber auch rein wirtschaftliche Gründe für den Einsatz von Brennstoffzellen, mit vielleicht besseren Realisierungschancen. Zusammen mit dem (Wasserstoff)–Speicher sind sie, insbesondere die Polymer–Elektrolyt Brennstoffzelle, in Bezug auf die Energiedichte bei gleichzeitig hoher Leistungsfähigkeit allen anderen elektrochemischen Energiewandlern und –Speichern wie Batterien oder Superkondensatoren überlegen. Zudem fällt im Gegensatz zu den Batterien der zeitraubende Aufladevorgang weg. Durch die damit möglichen längeren Betriebszeiten und die ungleich schnellere Neubefüllung des Brennstofftanks eröffnet sich für (Polymer–Elektrolyt) Brennstoffzellen ein grosses Marktpotential als Energielieferant der allgegenwärtigen mobilen Elektronik.

1.1 Anlass dieser Arbeit

Die Brennstoffzellengruppe am Paul Scherrer Institut beschäftigt sich mit vielen Aspekten der Polymer–Elektrolyt Brennstoffzelle. Auf der grundlagenorientierten Ebene arbeiten wir an der Verbesserung der elektrochemischen Komponenten der Zelle durch die Entwicklung einer kostengünstigen und leistungsfähigen Polymer-Membran und der Untersuchung von Katalysatormaterialien, sowohl an Modellsystemen als auch in der Brennstoffzelle. Den Fragen zum Brennstoff widmen sich die Untersuchung der CO –Toleranz der Brennstoffzelle beim Betrieb mit Reformatgas wie auch die Arbeiten zur Direktmethanolbrennstoffzelle. Auf der anderen Seite wurde mit dem Design und dem erfolgreichen Bau eines 48 kW_e –

Brennstoffzellensystems aus 6 Stapeln mit je 125 Zellen als Automobylantrieb fast alle Aspekte eines Brennstoffzellensystems bearbeitet [1].

Beide Bereiche, sowohl die grundlegenden Arbeiten an Einzelzellen wie auch der Bau eines Brennstoffzellenstapels benötigen beide wirkungsvolle Untersuchungsmethoden, die es erlauben, die in einer Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse während des Betriebs zu studieren. Für die grundlegenden Untersuchungen stehen uns dafür die zyklische Voltammetrie und die Strompulsmethode zur Verfügung. An Brennstoffzellenstapeln kann einzig die Strom-Spannungskurve Auskunft über das Zellverhalten geben.

Wie jede Untersuchungsmethode sind auch die erwähnten in ihren Aufklärungsmöglichkeiten beschränkt. Untersuchungen mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie ist nicht bei Stromfluss möglich, die Strompulsmethode erlaubt nur Aussagen über den ohmschen Zellwiderstand einer Zelle mit beschränkter Zellfläche und die Neutronenradiographie kann keine Angaben über die elektrochemischen Prozesse machen und ist auch nicht dauernd verfügbar.

Eine äusserst wirkungsvolle Methode sowohl zur grundlegenden Aufklärung der Prozesse an einer Reaktionsgrenzschicht wie auch zur Untersuchung von Einzelzellen in einem Brennstoffzellenstapel stellt die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) dar. Zwar ist auch sie, dem obgenannten Gesetz folgend, nicht ohne Tadel, doch erlaubt sie eine gute Auftrennung der einzelnen physico-chemischen Prozesse in einer Zelle während des Betriebs.

Ziel dieser Arbeit war es also, diese Methode in unserer Gruppe zu etablieren, um so zum einen die in einer Einzelzelle und auch an den Reaktionsgrenzflächen von Modellsystemen ablaufenden Prozesse zu erkennen und zu verstehen. Zum andern ermöglicht diese Methode auch die *in-situ* Untersuchung von Einzelzellen in einem Stapel um etwa die kritischen Punkte einer Stapelzelle, wie den Wasserhaushalt und die Reaktionsgaszufuhr, zu untersuchen, um so eventuelle Schwachpunkte im Stapeldesign zu orten. Dadurch kann das Stapeldesign gezielt verbessert werden.

1.2 Aufbau dieser Arbeit

In Kapitel 2 stellen wir das Funktionsprinzip der PE-Brennstoffzellen vor. Wir machen einige Angaben zur Kinetik und zur Thermodynamik dieses Systems.

In Kapitel 3 beschreiben wir die für die Messungen verwendeten Zellen und stellen den Aufbau und die Eigenschaften der elektrochemischen Komponenten einer Zelle, der Elektroden und des Polymer-Elektrolyten vor. Wir diskutieren kurz den Versuchsaufbau und schliessen mit einer Betrachtung der Möglichkeiten eines Einbaus einer Referenzelektrode. Diese würde es erlauben, die einzelnen Halbzellenreaktionen getrennt zu untersuchen. Wie es scheint, geht die Suche nach dem Gral Referenzelektrode und das 'Muss' der Messungen an einer Vollzelle weiter. . .

Wir stellen dann in Kapitel 4 die angewandten *in-situ* Untersuchungsmethoden vor – Die Strom-Spannungskurve, die zyklische Voltammetrie, wir besprechen den Nutzen einer Strompulsmessung und behandeln natürlich die Impedanzspektroskopie. Wir analysieren einige Messresultate von Standardzellen, die Impedanzresultate zeigen bei mittleren und hohen Stromdichten unerwartet hohe Ladungsdurchtritts- und Elektrolytwiderstände sowie eine Abhängigkeit der Tieffrequenzimpedanz von der Membrandicke. Die Frage um Aufklärung dieser Begebenheiten führt uns dann. . .

. . . zu Kapitel 5, wo wir der Ursache eben dieser Tieffrequenzimpedanz durch Variation der Betriebsbedingungen und des Elektrolyten mit Hilfe der Impedanzspektroskopie auf den Grund gehen. Dies in der Absicht, die ratenbestimmenden Prozesse über den ganzen Strombereich der Zelle zu identifizieren um so das Verhalten unseres H_2/O_2 -Brennstoffzellentyps zu verstehen.

Ganz anders geartete Probleme erwartet die Zelle, wenn im Hinblick auf alternative Brennstoffe statt des Wasserstoffs ein Reformatgas aus H_2 und CO in die Anode geführt wird. Wir diskutieren im Kapitel 6 Modelle der CO -Vergiftung der Anode im Zeit- und im Frequenzraum. Das Modell der Impedanzantwort einer $H_2/CO-O_2$ Brennstoffzelle kann uns einen Einblick in die wichtigen Systemparameter wie den CO -Bedeckungsgrad des Anodenkatalysators und den Ladungsdurchtrittswiderstand der Wasserstoffoxidation geben.

Was für die Einzelzellen recht ist, kann für die Stapelzellen nur billig sein — Wir diskutieren zum Schluss dieser Arbeit in Kapitel 7 die Möglichkeit, die Impedanzspektroskopie auch auf Einzelzellen in einem Stapel anzuwenden. Dies gibt uns einen Einblick in die ratenbestimmenden Prozesse einer anwendungsnahen Stapelzelle und erlaubt die wirkungsvolle Optimierung des Stapeldesign.

Kapitel 2

Die Polymer–Elektrolyt Brennstoffzelle (PEFC): Grundlegende Prozesse

2.1 Funktionsprinzip

2.1.1 Einführung

Die Brennstoffzelle ist wie eine Batterie ein elektrochemischer Reaktor, in welchem die in den Reaktanden gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird⁽¹⁾. Im Gegensatz zu den Batterien, in welchen der Brennstoff und die Reaktionsprodukte eine Einheit bilden, stellt die Brennstoffzelle nur die Reaktionszonen des Reaktors dar. Die Edukte und die Produkte werden von aussen zu- und nach aussen abgeführt. Die Brennstoffzelle kann damit im Gegensatz zur Batterie kontinuierlich betrieben werden, solange der Brennstoff von aussen zugeführt wird. Der langwierige Wiederaufladeprozess durch die Rückreaktion in der Batterie wird somit vermieden.

Das Herz der Brennstoffzelle besteht aus zwei elektronisch leitenden Elektroden, die Anode und die Kathode, und dem ionenleitenden Elektrolyten, welcher sich zwischen den Elektroden befindet. Eine schematische Darstellung einer solchen PE–Brennstoffzelle ist in Abbil-

⁽¹⁾Die theoretischen Erläuterungen dieses Abschnittes können in jedem Elektrochemiebuch nachgelesen werden, etwa in den Klassikern von Bard & Faulkner [2], Newman [3], aber auch in den kleinen und feinen Büchern von Albery [4] oder Schmickler [5]. Speziell für Brennstoffzellen bieten das Buch von Kordesch [6] oder etwa das Fuel Cell Handbook [7] einen guten Überblick.

dung 2.1 zu sehen. In der in dieser Arbeit untersuchten Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle (PEFC) besteht dieser Elektrolyt aus einem protonenleitenden Polymer. Diese Kombination von Anode—Membran—Kathode wird auch kurz MEA (Membrane-Electrode Assembly) genannt. Durch den Elektrolyten getrennt, laufen an den beiden Grenzflächen Elektrode-Elektrolyt zwei Halbzellenreaktionen ab. Die Reaktanden der PE-Brennstoffzelle sind ein wasserstoffhaltiges und sauerstoffhaltiges Gas. An der Anode wird der Wasserstoff oxidiert, an der Kathode der Sauerstoff reduziert. Die Reaktionen laufen dabei an Edelmetall-Katalysatoren in der Aktivschicht der Elektroden an der Grenzfläche zur Membran hin ab. Folgende Halbzellenreaktionen definieren die PE-Brennstoffzelle:

Die Anodenreaktion:



Die Kathodenreaktion:



Die Nettoreaktion lautet demnach:



Dies ist die gleiche Nettoreaktion wie bei der Knallgasreaktion. Im Gegensatz zu dieser wird wegen der räumlichen Trennung der zwei Teilreaktionen ein grosser Teil der chemischen Energie in elektrische Energie und nicht in Wärme umgewandelt. Die Membran dient dabei als Separator der beiden Halbzellenreaktionen und leitet die Protonen, nicht aber die Elektronen. Diese müssen über den Verbraucher, beispielsweise ein Elektromotor, von Anode zur Kathode gelangen.

Weil die chemische Energie direkt auf einem isothermalen Weg in elektrische Energie umgewandelt wird, fällt die Carnot-Limitierung des Wirkungsgrads weg. Diese bestimmt den theoretischen Wirkungsgrad thermischer Maschinen, welche über den Umweg thermischer und mechanischer Energie die elektrische Energie zur Verfügung stellen. So wird etwa in einem Gasturbinenkraftwerk die durch Verbrennung des Erdgases entstehende thermische Energie in der Turbine in mechanische Energie und schlussendlich im Generator in elektrische Energie umgewandelt.

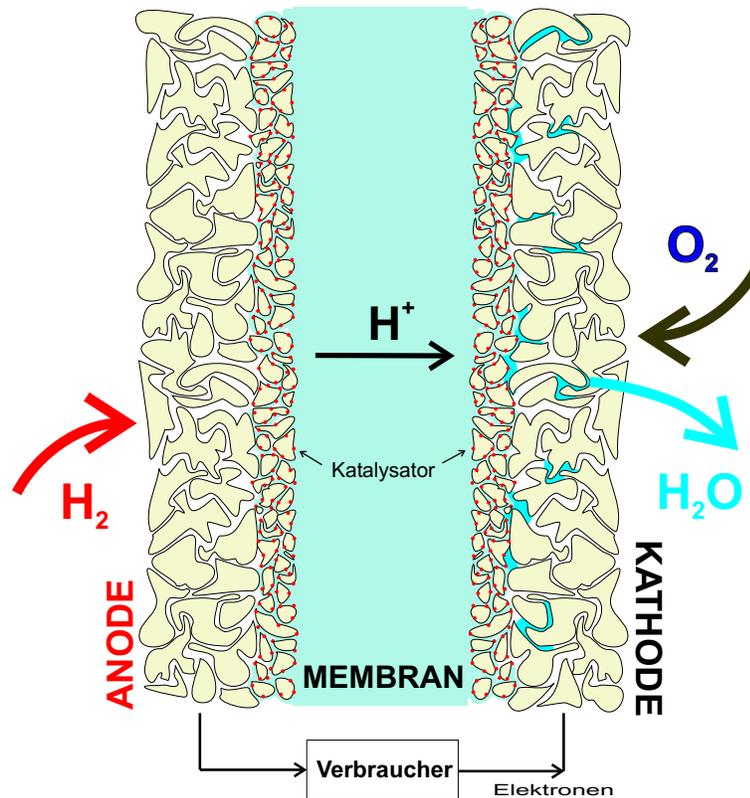


Abbildung 2.1: Schema einer Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle. Die zwischen den beiden Elektroden liegende Polymer-Membran ermöglicht den Protonentransport von Anode zu Kathode, verhindert aber gleichzeitig den Elektronendurchtritt. Die Elektronen wandern via Verbraucher von Anode zu Kathode. Die Elektroden sind porös, um einen einfachen Gaszutritt zu den aktiven Katalysatorplätzen und die Wasserabfuhr auf der Kathode zu ermöglichen.

2.1.2 Thermodynamik

Beide Halbzellenreaktionen 2.1 und 2.2 sind elektrochemische Reaktionen. Der Systemzustand wird wegen den Zustandsvariablen Temperatur und Druck, welche im System kontrolliert werden können, durch die Gibbs'sche freie Energie G beschrieben⁽²⁾. Im Gleichgewicht gleichen die elektrochemischen Potentiale an und es bildet sich eine Zellspannung, die *Elektromotorische Kraft* (*emf*) E^0 aus,

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (2.4)$$

wobei ΔG die *freie Reaktionsenergie*, z die Anzahl der bei der Reaktion ausgetauschten Elektronen und F die Faradaykonstante $F = 96485 \text{ A}\cdot\text{s/mol}$ darstellen. Die Elektromotorische Kraft ist die Spannungsdifferenz der zwei Halbzellenpotentiale ϵ_{red} und ϵ_{ox} . Als Potentialnullpunkt wurde dabei das Gleichgewichtspotential von Wasserstoff an einer Pla-

⁽²⁾Das System Brennstoffzelle ist in Kontakt mit einem Temperatur- und Druckreservoir, der Betriebstemperatur und dem Atmosphärendruck [8].

tinelektrode, Reaktion 2.1, bei Standardbedingungen $T = 298 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}_a$, die sogenannte Normalwasserstoffelektrode (NHE), definiert.

Unter reversiblen Bedingungen wird die gesamte freie Reaktionsenergie ΔG in elektrische Energie umgesetzt. Die gesamte Wärme hingegen, die man aus der Reaktion freisetzen kann, wie es etwa in der Knallgasreaktion geschieht, wird durch die Reaktionsenthalpie ΔH bestimmt. Die Relation zwischen ΔG und ΔH lautet:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.5)$$

ΔS bezeichnet dabei die Entropieänderung. ΔG und ΔH sind im Fall der Brennstoffzelle negativ, da Energie nach aussen abgegeben wird. Tabelle 2.1 gibt die thermodyna-

Thermodynamische Standardwerte der Brennstoffzellenreaktion 2.3

		H ₂ O (g)	H ₂ O (l)	Einheit
Gibbs'sche freie Energie	ΔG^{00}	-229	-237	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
freie Enthalpie	ΔH^{00}	-242	-286	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Entropie	ΔS^{00}	-44	-163	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
Elektromotorische Kraft	E^{00}	1.19	1.23	V

Tabelle 2.1: Thermodynamische Daten bei Standardbedingungen $T = 298 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}_a$ [9]. Die Tabelle unterscheidet, ob das Produktwasser flüssig (l) und gasförmig (g) vorliegt.

mischen Daten der Brennstoffzellenreaktion 2.3 bei Standardbedingungen an. Aus Tabelle 2.1 wird ersichtlich, dass das Standard-Gleichgewichtspotential der Kathodenreaktion $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ bei $\epsilon_{red} = 1.23 \text{ V}$ liegt.

Da die freie Reaktionsenergie ΔG temperaturabhängig ist, ist auch die elektromotorische Kraft eine Funktion von T, gemäss:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{zF} \quad (2.6)$$

ΔG ist ebenfalls eine Funktion der Aktivität a der Reaktanden, diese Abhängigkeit wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left\{ \frac{a_{\text{edukte}}}{a_{\text{produkte}}} \right\} \quad (2.7)$$

$R = 8.3144 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ bezeichnet die molare Gaskonstante. Wegen der für die H₂/O₂-Brennstoffzellenreaktion negativen Entropie nimmt die Zellspannung gemäss Gleichung 2.6 mit einer Temperaturzunahme ab.

In Wirklichkeit stellt sich in der Zelle kein Gleichgewichtspotential von 1.23 V sondern nur eine Spannung von etwa 1 V ein. Dies liegt daran, dass sich neben der Sauerstoffreduktion zu Wasser eine unerwünschte Nebenreaktion, der Bildung von Wasserstoffperoxyd mit einem Gleichgewichtspotential von $\epsilon_{H_2O_2}^0 = 0.682 \text{ V}$ einstellt. Das Potential an der Kathode ist dadurch ein Mischpotential beider Reaktionen.

2.1.3 Kinetik

Die Zellspannung E ist eine Funktion der Stromdichte i , der Zusammenhang $E = E(i)$ kann als Strom–Spannungskurve aufgezeichnet werden. $E(i)$ ist aus mehreren Gründen eine monoton fallende Funktion, man kann sie schreiben als:

$$E = E^0 - \eta_{a,act} - \eta_{k,act} - \eta_{a,konz} - \eta_{k,konz} - iR_{ohm} \quad (2.8)$$

Alle η werden als Überspannungen bezeichnet und stellen alle einen Abfall der Zellspannung dar. $\eta_{a,act}$ und $\eta_{k,act}$ bezeichnen die Aktivierungsüberpotentiale, $\eta_{a,konz}$ sowie $\eta_{k,konz}$ die Konzentrations– oder Diffusionsüberpotentiale. Ein weiterer Spannungsabfall rührt vom ohmschen Zellwiderstand her. Wir möchten im Folgenden die Ursachen der einzelnen Zellspannungsverluste näher beschreiben:

Die Beschreibung der Durchtrittsreaktion

Betrachten wir eine einfache Redoxreaktion an einer Grenzfläche:



Mindestens fünf Teilschritte laufen beim Übergang $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$ ab:

1. Transport von Red zur Grenzfläche
2. Adsorption von Red auf der Reaktionsoberfläche
3. Ladungsdurchtritt gemäss Gleichung 2.9
4. Desorption von Ox von der Oberfläche
5. Abtransport von Ox

Die Schritte 2)–4) werden im Begriff *Aktivierungsprozess* zusammengefasst, die Schritte 1) und 5) sind Massentransportprozesse.

Gemäss der Theorie des aktivierten Komplexes für eine Redoxreaktion sind beide Reaktionsraten k_f und k_b von der Form:

$$k_{f,b} \propto \exp \left\{ \frac{-\Delta G_{act}}{RT} \right\} \quad (2.10)$$

$$k_f = k_f^0 \exp((1 - \alpha)zFE/RT) \quad (2.11)$$

$$k_b = k_b^0 \exp(-\alpha zFE/RT) \quad (2.12)$$

wobei ΔG_{act} die freie Aktivierungsenergie darstellt. k_f^0 und k_b^0 sind potentialunabhängig, hängen hingegen von ΔG_{act} und vom Gleichgewichtspotential ab. Sie ist bei elektrochemischen Reaktionen von der Potentialdifferenz an der Grenzfläche abhängig. Die beobachtbare faraday'sche Nettostromdichte i ist die Differenz der Vor- und Rückreaktion der Redoxreaktion 2.9: $i_F = i_f - i_b$, wobei im Gleichgewicht E^0 der Faradaystrom i_F null wird. Die Abhängigkeit des Faradaystromes vom Zellpotential E kann ausgehend von Gleichung 2.11 wie folgt entwickelt werden:

$$i_F = i_0 \left\{ \frac{c_{Red}^0}{c_{Red}^b} \exp \left(\frac{(1 - \alpha)zF(E - E^0)}{RT} \right) - \frac{c_{Ox}^0}{c_{Ox}^b} \exp \left(\frac{-\alpha zF(E - E^0)}{RT} \right) \right\} \quad (2.13)$$

Diese Gleichung stellt die allgemeine Beziehung zwischen Stromdichte und Grenzflächenpotential dar. i_0 stellt die Austauschstromdichte, c_i^0 die Reaktandenkonzentrationen an der Reaktionsgrenzfläche, c_i^b die entsprechenden Konzentrationen im Bulk dar. α bezeichnet den Symmetriefaktor der Durchtrittsreaktion. Die Differenz $(E - E^0)$ wird als Überspannung η bezeichnet. Aus Gleichung 2.13 lässt sich demnach aus der Kenntnis der Reaktionsparameter die Funktion $\eta(i_F)$ berechnen.

Die Aktivierungsüberspannung Ist die Nachlieferung von Reaktanden zur Grenzfläche genügend schnell, können wir c_i^0 mit seinem Wert im Bulk gleichsetzen. Die daraus hervorgehenden vereinfachte Form der Gleichung 2.13 wird gemeinhin als *Butler-Volmer Gleichung* bezeichnet. Aus dieser Butler-Volmer Gleichung lässt sich dann die Aktivierungsüberspannung $\eta \equiv \eta_{act}$ als Funktion von i_F bestimmen.

Die Austauschstromdichte i_0 gibt an, wie gross die jeweiligen Stromdichten der Vor- und Rückreaktion im Gleichgewichtspotential E^0 bei $i_F = 0$ ist. Sie ist ein wichtiges Mass für die Aktivität der verwendeten Katalysators für die jeweilige Reaktion. Am in der Brennstoffzelle verwendeten Platin ist die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) 2.1 sehr schnell, die Austauschstromdichte ist im Bereich von 1–2 mA/cm² und daher bleibt das Aktivierungsüberpotential $\eta_{a,act}$ auch für hohe Stromdichten klein. Für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) 2.2 ist i_0 mit etwa 10 nA/cm² um Grössenordnungen kleiner [10], daher ist das im Zellspannungsabfall ersichtliche Aktivierungsüberpotential zumeist auf die Kathodenüberspannung zurückzuführen.

Die Konzentrationsüberspannung Ist der Massentransport limitierend, sinkt die Reaktandenkonzentration an der Grenzfläche und gemäss der Nernst-Gleichung 2.7 ändert sich das Reaktionspotential. Es ergibt sich damit eine Konzentrationsüberspannung η_{konz} :

$$\eta_{konz} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.14)$$

i_L bezeichnet den Grenzstrom, für welchen die Reaktandenkonzentration an der Oberfläche Null wird.

Der ohm'sche Widerstand Die begrenzte Protonenleitfähigkeit des Elektrolyten sowie elektronische Widerstände in der Elektrode und den Flussfeldplatten einer Brennstoffzelle bewirken einen Zellspannungsabfall nach dem ohm'schen Gesetz $\Delta E = R_{ohm}i^{(3)}$. Abbildung 2.2 zeigt eine typische Strom-Spannungskurve einer PEFC, welche aus den verschiedenen Überspannungen und dem ohmschen Widerstand resultiert.

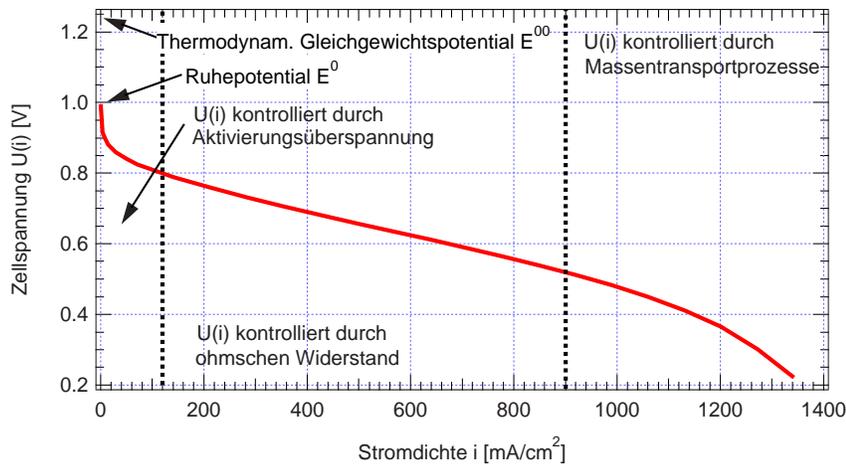


Abbildung 2.2: Typische Strom-Spannungskurve einer PEFC und die spannungskontrollierenden Prozesse in den einzelnen Stromdichte-Regionen.

⁽³⁾ $R_{ohm} = [\Omega\text{cm}^2]$.

2.1.4 Reaktionsmechanismen

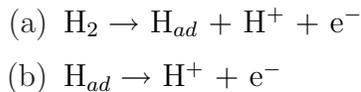
Die Wasserstoffoxiationsreaktion (HOR)

Zwei mögliche Mechanismen zur Oxidation des Wasserstoffes auf Platin werden hauptsächlich diskutiert:

a) Der Tafel–Volmer Mechanismus:



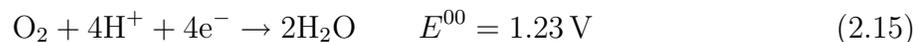
b) Der Heyrovski–Volmer Mechanismus:



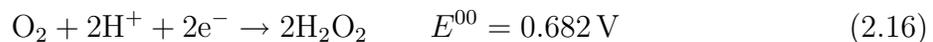
Beim Tafelmechanismus werden die zwei Wasserstoffatome in einem Schritt auf der Platin–Oberfläche der Elektrode adsorbiert. Es braucht daher zwei benachbarte freie Pt–Atome. Der Ladungsdurchtritt erfolgt dann erst im zweiten Schritt, der Volmer–Reaktion. Beim Heyrovski–Volmer Mechanismus wird nur eine freie Pt–Adsorptionsstelle benötigt, da bei beiden Schritten ein Wasserstoffatom oxidiert wird. Welcher der beiden Mechanismen in der HOR der Brennstoffzelle vorherrscht, ist immer noch nicht eindeutig geklärt [11, 12, 13]. Je nach Vorstellung a) oder b) werden zwei benachbarte Adsorptionsplätze (a) oder nur ein Adsorptionsplatz (b) zur Wasserstoffoxiation benötigt.

Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)

Neben Reaktion 2.2 können noch andere Reduktionsreaktionen in der Kathode ablaufen: Die in der Brennstoffzellenreaktion gewünschte ist die Reduktion von Sauerstoff in einem sogenannten 4-Elektronen Schritt direkt zu Wasser:



Andererseits kann der Sauerstoff in einem 2–Elektronenschritt auch zu Wasserstoffperoxyd reduziert werden.



Das H_2O_2 ist jedoch sehr reaktiv und kann so die Zellkomponenten wie den Polymer–Elektrolyten oder die Flussfeldplatten angreifen und ist deshalb eine unerwünschte Nebenreaktion. H_2O_2 kann sich über einen weiteren 2–Elektronen Schritt in zwei Wasser zersetzen.



Daneben bilden sich bei höheren Potentialen vs NHE oxidische Verbindungen auf der Platinoberfläche, etwa Pt—OH oder Pt—O_x.

Durch die Anwesenheit verschiedener Reaktionswege für die Sauerstoffreduktion bildet sich ein Mischpotential an dieser Elektrode aus. Dieses beträgt in einer Brennstoffzelle etwa 1 V anstatt die theoretischen $E^{00} = 1.23$ V für die direkte Reduktion zu Wasser aus Gleichung 2.15.

2.1.5 Wirkungsgradberechnung

Die elektrochemische Umwandlung der chemischen in elektrische Energie durch die Brennstoffzelle hat gegenüber der Umwandlung in einer thermischen Maschine den Vorteil, dass der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad $\varepsilon_{Carnot} = 1 - T_{kalt}/T_{heiss}$ begrenzt ist. Der thermodynamische Wirkungsgrad ε_{th} der Brennstoffzelle bezeichnet den Quotienten aus elektrischer Nutzarbeit und Reaktionsenthalpie:

$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.18)$$

Wegen den verschiedenen Überspannungen und dem Mischpotential auf der Kathode ist die Zellspannung jedoch kleiner als das Gleichgewichtspotential E^0 . Deshalb wird der reale Wirkungsgrad zu:

$$\varepsilon_{BZ} = \varepsilon_{th} \frac{U_{Zelle}}{E^0} = \frac{U_{Zelle}}{\frac{\Delta H}{zF}} \quad (2.19)$$

In der realen Zelle wird der Wirkungsgrad durch folgende Effekte weiter vermindert:

In der Brennstoffzelle muss aus technischen Gründen meistens mit einem Überschuss an Reaktanden gefahren werden. Wird der überschüssige Wasserstoff nicht wieder in den Systemkreislauf zurückgeführt, nimmt der Wirkungsgrad noch einmal um den Anteil des ausgestossenen Wasserstoffs ab.

Bei der Verwendung von dünnen Membranen zur Verminderung des ohmschen Widerstandes kann es zu einer nicht unerheblichen Diffusion von Wasserstoff oder Sauerstoff auf die Gegenseite kommen um dann am Katalysator direkt katalytisch zu Wasser zu reagieren. Somit liefern diese Reaktionen keine elektrische Nutzarbeit ΔG und werden damit den Wirkungsgrad um den Quotienten des realen und theoretischen Stromes $I/I_{theoretisch}$ verringern.

Kapitel 3

Die Polymer–Elektrolyt Brennstoffzelle: Materialien und Strukturen

3.1 Einführung

Im Hinblick auf möglichst grosse Leistungsdichten hat sich der elektrochemische Reaktor PE–Brennstoffzelle zu einem komplexen System entwickelt. So müssen die Reaktanden die Reaktionszone anoden– wie kathodenseitig gut erreichen können, das Produktwasser sollte effizient, die Sauerstoffzufuhr nicht behindernd, abgeführt werden. Die Reaktionszonen selbst besitzen die aktiven Zentren nur dort, wo alle Komponenten der elektrochemischen Reaktion gleichermaßen vorhanden sind — das Reaktionsgas, der Katalysator am elektrisch leitenden Elektrodenmaterial, sowie Elektrolyt als Ionenleiter des Produkts (Anode) und des Edukts (Kathode). Man spricht deshalb von einer *3–Phasengrenze*, welche ein solches elektrochemisch aktives Zentrum darstellt. Da der Katalysator für die elektrochemischen Reaktionen teuer ist, sollte seine verfügbare Oberfläche bei ausreichender Stabilität möglichst gross sein, was durch fein dispergierte Katalysatorpartikel mit einem Durchmesser von einigen Nanometern verwirklicht wird. Die ausreichende Gasversorgung wird durch eine poröse, teils hydrophobe Struktur bewerkstelligt. Die dritte Phase, der Elektrolyt, wird entweder direkt bei der Präparation der Aktivschicht oder später durch Aufsprühen eingebracht. Als Aktivschicht der Elektrode wird dabei jener Bereich der Elektrode bezeichnet, welcher den Katalysator enthält. Die Elektrolytmembran als Separator der zwei Halbzellenreaktionen besteht, wie der Elektrolyt in der Aktivschicht der Elektroden,

aus einem protonenleitenden Polymer. Der Wassergehalt des Polymers bestimmt dessen Ionenleitfähigkeit, diese nimmt mit sinkendem Wassergehalt stark ab. Deshalb kommt dem Wasserhaushalt in der Zelle eine grosse Bedeutung zu. Ein ausreichender Wassergehalt im Elektrolyten muss oft durch Befeuchtung der Reaktandengase sichergestellt werden.

Das Betriebsverhalten und so auch die Messresultate einer in-situ Charakterisierung einer PEFC hängen deshalb stark von den verwendeten Zellkomponenten wie auch vom verwendeten Zelltyp ab. Es ist deshalb wichtig zu erkennen, dass sich die Messresultate immer auf einen bestimmten Zelltyp beziehen und dass sich die Erkenntnisse aus diesen Messungen nicht immer auf einen anderen Zelltyp übertragen lassen.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war es, elektrochemische in-situ Messmethoden, vor allem die Impedanzspektroskopie, in unserer Gruppe zu etablieren, um mit diesen Hilfsmitteln auch anwendungsnahe Systeme mit Brennstoffzellenstapeln (siehe Kapitel 7), oder genauer die Schwachpunkte dieser PEFC-Stapel charakterisieren zu können. Um also diese Messmethoden zu etablieren und mehr über die grundlegenden Prozesse in der Brennstoffzelle zu erfahren, haben wir die meisten Versuche an einer Einzelzelle von etwa 30 cm^2 aktiver Fläche vorgenommen. Einerseits ist diese Fläche klein genug, damit die Inhomogenitäten der Betriebsparameter, wie etwa der Stromdichte oder der Reaktandenkonzentration, nicht zu gross werden, und dass wir etwa die Elektrode als Isopotentialfläche betrachten dürfen. Andererseits ist die Zellfläche nicht zu klein, so dass die Randeffekte nicht überhand nehmen. Diese beschränken etwa die Aussagekraft von Messungen an Zellen mit nur 1 cm^2 oder wenig mehr aktiver Fläche.

3.2 Zelldesigns

Im folgenden Abschnitt werden wir die beiden verwendeten Zelltypen näher vorstellen. Die meisten Messungen wurden an der runden 28.3 cm^2 Stahlzelle ohne Flussfeld durchgeführt. Es wurden aber auch Vergleichsmessungen mit der 29.1 cm^2 Zelle mit Graphitflussfeldplatten vorgenommen. Beide wurden für solche Grundlagenuntersuchungen konzipiert und stellen keine Zellen für praktische Anwendungen in einem Stapel dar. Die für die im Kapitel 7 vorgestellten Messungen an einem Brennstoffzellenstapel verwendeten Zellen mit einer Aktivfläche von 200 cm^2 werden dort separat besprochen.

3.2.1 Die R28SS Zelle

Beim Zelltyp mit der internen Bezeichnung R28SS, Abbildung 3.1 zeigt die wichtigsten Zellkomponenten, handelt es sich um eine runde Edelstahlzelle aus 316 L Stahl ohne Flussfeld mit einer aktiven Fläche von 28.3 cm^2 .

Bei diesem Zelltyp erfolgt die Gasverteilung nicht wie sonst üblich durch ein Flussfeld aus feinen Gaskanälen. Das Gas verteilt sich nach dem Einlass in einem relativ grossen Gasraum von 35 ml Volumen und gelangt dann durch einen lamellenartigen Stromsammelner aus Edelstahl und einem Streckmetall mit feiner Gitterstruktur zu den runden Elektroden von 6 cm Durchmesser. Damit soll erreicht werden, dass sich das Gas gleichmässig über die ganze Zellfläche verteilt und so eine äusserst homogene Stromverteilung bei einer bestimmten Zellspannung erreicht werden kann. Da nun die H_2^- , O_2^- oder H_2O -Partialdrücke über die ganze Zelle gleich und deswegen die Stromdichte über die Zelle homogen ist, kann man auch von einer 1-dimensionalen Zelle sprechen. Die Stromsammelner und die Endplatten aus



Abbildung 3.1: Die eindimensionale PSI-Zelle R28SS mit 28.3 cm^2 aktiver Fläche. Die Stromsammelner und die Endplatte sind aus 316 L Edelstahl. Die Gasverteilung über die gesamte Zellfläche ist wegen dem fehlenden Flussfeld sehr homogen und garantiert eine gleichmässige Stromverteilung (1-D Zellkonstruktion).

Edelstahl garantieren einen geringen Anteil an elektronischem Widerstand, das Streckmetall garantiert einen gleichmässigen Anpressdruck über die Zellfläche.

Dieser Zelltyp kann also als kontinuierlicher Rührreaktor(CSTR) modelliert werden (siehe



Abbildung 3.2: Druckverteilung in einer R28SS-Zelle, sichtbar gemacht durch eine mehr oder weniger starke Einfärbung der Druckmessfolie Typ LW von Fuji Photo Film Co, Tokyo, Japan. Die hellsten Zonen entsprechen einem Anpressdruck von etwa 4 ± 1 MPa, an den dunkelsten Stellen beträgt sie etwa 9 ± 1 MPa. Der stark eingefärbte Aussenring entspricht dem Druck auf der ringförmigen Teflondichtungfläche und stellt keine aktive Fläche dar.

auch Abschnitt 6.2). Dies entspricht aber nur annähernd der Wirklichkeit, da die homogene Vermischung (das Rühren) nicht gewährleistet ist. Es hat sich denn wirklich auch gezeigt, dass dieser Zelltyp für den Betrieb mit Luft nicht geeignet ist, da sich wegen der fehlenden Durchmischung der Gase mit der Zeit an der Kathode ein Stickstoffpolster ausbildet und die Sauerstoffzufuhr erschwert.

Die Abdichtung zwischen den beiden Halbzellen erfolgt über Teflondichtungen und die Membran selbst. Nach aussen wird die Zelle mit O-Ringen abgedichtet, die Zelle ist aber immer nur bei Atmosphärendruck betrieben worden. Ein Teflonring von 0.25 mm Dicke garantiert, dass die beiden Elektroden jeweils auf diese Dicke zusammengepresst werden. Abbildung 3.1 zeigt die Komponenten dieser Brennstoffzelle. Beim Zusammenbau werden die acht Schrauben der Zelle mit etwa 4 Nm angezogen, so dass der Anpressdruck etwa 7 ± 4 MPa beträgt, wie wir mittels Druckmessfolien (Fuji Photo Film Co., Tokyo, Japan, Typ LW 2.5–10 MPa) feststellen konnten. Diese Technik gibt uns auch Aufschluss über die Verteilung des Anpressdruckes: Aus Abbildung 3.2 wird ersichtlich, dass der Anpressdruck regelmässig über die Zellfläche verteilt ist, wobei zwei Halbschalen niedrigeren Anpressdruckes links und rechts der vertikalen Spiegelachse ersichtlich sind. Dies rührt daher, dass am Orte dieser Achse der Stromsammler wie am Zellrand einen Steg zur Kraftübertragung auf die Endplatten besitzt. Somit wirkt dort und am Rand der Zellfläche ein stärkerer Anpressdruck.

Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein Thermoelement des Typs K⁽¹⁾ mit nur 0.25 mm im Durchmesser, welches via Sauerstoffeinlass direkt an der Grenzfläche Kathode–Membran Temperaturkontrolle angesetzt wurde. Da die beiden Endplatten ziemlich massiv gebaut sind, ergibt sich bei hohen Stromdichten, z.B. bei 500 mA/cm^2 und $T_{Zelle} = 75 \text{ °C}$ bald ein-

⁽¹⁾NiCr vs. NiAl

mal ein Temperaturunterschied von $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwischen der Temperatur an dieser Grenzfläche und in der Endplatte, etwa 5 mm von der Plattenoberfläche entfernt. Die Heizung erfolgt über ein Heizband, welches die Zelle umwickelt.

Die R28SS-Zelle verfügt über keine Referenzelektrode, es wird also immer die Vollzelle vermessen. Näheres zu dieser Problematik findet sich später in Abschnitt 3.5.

3.2.2 Die Q29 Zelle

Im Gegensatz zur R28SS-Zelle besitzt die Q29-Zelle ein Flussfeld zur Gasverteilung, wie es auch für die in der Praxis eingesetzten Stapelzellen der Fall ist. Durch die forcierte Strömung ist es deshalb möglich, Gasmische, wie etwa Luft, bei dieser Zelle zu verwenden. Die quadratische Membran-Elektrodeneinheit (MEA) mit einer aktiven Fläche von 29.1 cm^2 befindet sich zwischen zwei Flussfeldplatten aus Diabon NS Graphit (SGL Carbon, Wiesbaden, Deutschland). Das mäanderförmige Dreikanalflussfeld mit jeweils drei parallel

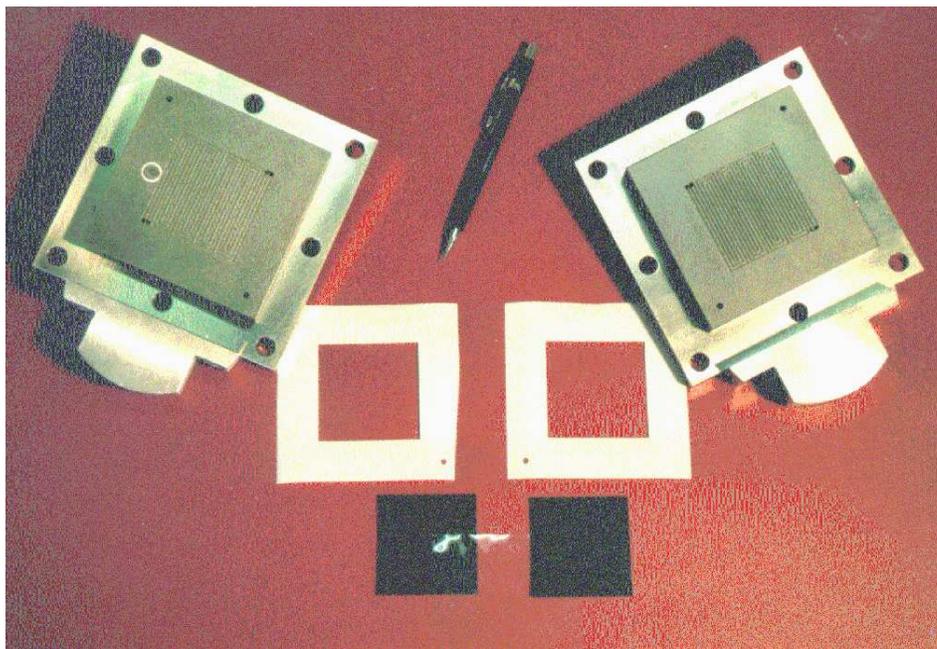


Abbildung 3.3: Die zweidimensionale PSI-Zelle Q29 mit 29.1 cm^2 aktiver Fläche. Die Endplatten sind aus 316L Edelstahl. Die Stromsammler bestehen aus Graphitplatten mit gefrästen Flussfeldern. Da die Betriebsparameter wie die Gaszusammensetzung, Stromdichte oder etwa die Temperatur über die Zellfläche variieren, spricht man von einem zweidimensionalen Design.

geführten Kanälen von je 1 mm Breite und 0.5 mm Tiefe weist ein Gesamtvolumen von nur 2 ml auf. Dieser Reaktortyp liesse sich deshalb am besten durch einen Pfropfströmungsreaktor modellieren. Bei diesem Zelltyp kann nicht mehr von einer homogenen Stromverteilung

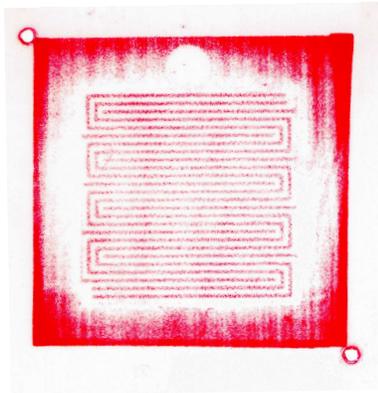


Abbildung 3.4: Druckverteilung in einer Q29-Zelle mit einem mäanderförmigen 3-Kanal Flussfeld. Die hellsten Zonen entsprechen einem Anpressdruck von kleiner als 2.5 MPa, an den dunkelsten Stellen beträgt sie etwa 9 ± 1 MPa. Gut ersichtlich sind die Stege zwischen den einzelnen Kanälen, und ebenfalls die Form der Mäander.

ausgegangen werden, da sich die Reaktandenkonzentration über die Zellfläche ändert.

Endplatten aus 316 L Stahl leiten den Anpressdruck durch die acht mit 4.5 Nm angezogenen Schrauben auf die Flussfeldplatten. Wegen der Kanalstruktur variiert natürlich auch der Anpressdruck über die Zellfläche, er beträgt etwa 7 ± 2 MPa bei den Kanalstegen, ist zwischen den Stegen aber kleiner als 2.5 MPa. Die Dichtung erfolgt durch Teflonflansche mit einer Dicke von 0.25 mm und der Membran. Die Teflondichtungen bestimmen gleichzeitig auch die Dicke der Elektroden. Die Dichtung der Gaskanalübergänge Endplatte–Flussfeldplatte wird durch O–Ringe sichergestellt. Dies verursacht aber einen relativ hohen Kontaktwiderstand zwischen diesen Platten, so dass bei höheren Stromdichten die gemessene Zellspannung zwischen den Endplatten deutlich niedriger als zwischen den Graphitplatten ist. Der Stromabnahme erfolgt der besseren Leitfähigkeit wegen von den Stahlendplatten.

Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein Thermoelement des Typs K, welches etwa 30 mm tief in der Graphitplatte rund 7 mm von der Reaktionsgrenzfläche Kathode–Membran entfernt eingelassen ist. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass die lokale Temperatur an den Reaktionsgrenzflächen etwas höher als gemessen ist, der Unterschied sollte aber nicht mehr als $\pm 2^\circ\text{C}$ betragen. Die Heizung erfolgt durch Heizpatronen in den Stahlendplatten.

Die Zelle besitzt auf der Anodenseite eine Wasserstoff–Referenzelektrode. Wegen der in Abschnitt 3.5 beschriebenen Problematik ist es aber schwierig, daraus die Absolutwerte der einzelnen Elektrodenpotentiale zu ermitteln.

3.3 Die elektrochemischen Komponenten der Membran–Elektrodeneinheit (MEA)

Die MEA einer PE–Brennstoffzelle besteht aus den beiden Gasdiffusionselektroden für die Wasserstoffoxidation (HOR, Anode) und die Sauerstoffreduktion (ORR, Kathode) sowie aus einem protonenleitenden Polymer–Elektrolyten.

3.3.1 Die Gasdiffusionselektroden

Die porösen Gasdiffusionselektroden der PEFC müssen zwei Voraussetzungen erfüllen: Erstens soll der Katalysator bestmöglichst ausgenutzt werden, indem seine Oberfläche möglichst gross wird, zweitens muss der Massenfluss der Reaktanden zu und der Produkte weg von der 3–Phasenzone gewährleistet sein. Man benötigt dazu ein poröses und elektrisch leitendes Material, welches gleichzeitig chemisch inert sein muss. Für die Brennstoffzellenelektroden verwendet man dazu ein Kohlenstoffgewebe oder –Papier. Dieses ist mit hydrophoben PTFE durchsetzt, um die Flutung der Elektrode mit Wasser, speziell auf der Kathodenseite, aber auch in der Anode, zu verhindern. Die Aktivschicht besteht aus einem Agglomerat von hochdispersiertem Platin in Clustern von einigen Nanometern Durchmesser auf einem Kohlenstoff von hoher Oberfläche, PTFE und einem Ionomerfilm als Ionenleiter zur Elektrolytmembran. Wichtig ist dabei eine gute Balance von hydrophilen und hydrophoben Poren in der Aktivschicht, um die Fläche der 3–Phasengrenzen zu optimieren und so zu möglichst leistungsfähigen Elektroden zu gelangen.

Für unsere Experimente haben wir ausschliesslich kommerzielle Elektroden der Firma E-Tek Inc. (Somerset NJ, USA) verwendet. Zum Einsatz kam dabei der Typ ELAT/Std/DS/V2 mit einer Katalysatorbeladung von 0.6 mg/cm^2 . Als Katalysator diente dabei Platin, im Fall der zeitabhängigen CO–Vergiftung in Abschnitt 6.2 Pt–Ru (50 atom%), auf Vulcan XC–72, einem Kohlenstoff von hoher Oberfläche. Der Gewichtsanteil von Metall zu Kohlenstoff betrug 20 %. Um die 3–Phasengrenze der Aktivschicht zu vergrössern, wurde diese mit einer Nafionlösung (5 gew% von Solution Technology, Inc., Mendenhall PA, USA) oder für die Experimente in Abschnitt 5.4.4 mit 10 % Flemionlösung (Asahi Glass Co., Japan) imprägniert [14]. Diese Lösung wurde mit Äthanol zu einer 1 % Lösung verdünnt und auf einer Heizplatte bei $50\text{--}70^\circ\text{C}$ mit einer Spritzpistole aufgebracht. Dabei ist es wichtig darauf zu achten, dass die hydrophile Ionomerlösung nicht in die Diffusionsschicht gerät und so die Wasserflutung begünstigt. Nach Arbeiten von Lee et al. liegt das Optimum bei $0.6\text{--}0.7 \text{ mg/cm}^2$ Nafion [15], was auch wir angestrebt haben. Nach dem Besprühen wurden die Elektroden für 2 Std. bei 120°C , die letzten 10 min bei 0.2 bar_a , getempert, um das

Lösungsmittel zu entfernen und den Ionomerfilm zu verfestigen.

3.3.2 Die Polymer–Elektrolyt Membran

Anforderung an die Elektrolytmembran

Wie sich schon aus dem Namen Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle erahnen lässt, bildet diese Membran eine Schlüsselkomponente dieses Brennstoffzellentyps. Der Elektrolyt einer Brennstoffzelle muss gleichermaßen Ionenleiter und Separator der beiden Halbzellenreaktionen sein. Die Verwendung eines Festelektrolyten vereinfacht die Fertigung von Niedertemperaturbrennstoffzellen um ein Vielfaches: So fällt erstens die aufwändige Dichtung eines aggressiven Flüssigelektrolyten weg, welche etwa den Bau von leistungsstarken Stapeln mit mehr als hundert Zellen stark erschweren würde, da es schwierig ist, einen sauberen Kraftschluss von diesen vielen Dichtflächen zu garantieren. Zweitens wird damit auch die Benetzbarkeit der porösen Elektroden weniger kritisch. Denn mit einem flüssigen Elektrolyten muss ein definiertes Gleichgewicht der Elektrolytbenetzung in der Aktivschicht der Elektrode gefunden werden, um weder deren Flutung noch eine zu kleine 3-Phasengrenze herbeizuführen. Zudem kann man durch den Einsatz einer Polymermembran viel dünnere Elektrolytschichten realisieren, so dass die ohmschen Verluste verringert werden.

Folgende Anforderung muss eine PE-Membrane für einen erfolgreichen Einsatz in der PEFC erfüllen:

1. Sie muss eine gute Protonenleitfähigkeit aufweisen, aber als elektronischer Isolator wirken.
2. Sie muss als Separator der beiden Halbzellenreaktionen eine geringe H_2 - und O_2 -Permeabilität aufweisen.
3. Sie muss über eine gute chemische und mechanische Stabilität auch bei höheren Temperaturen verfügen.

Neben diesen Grundanforderungen wird für einen kommerziellen Erfolg natürlich auch der Preis einer solchen Membran entscheidend sein, dieser schlägt etwa für die Nafionmembran wegen der teuren Herstellungsmethode heute mit etwa 1000 CHF/m² zu Buche. Dieser Preis wird sich auch bei Massenproduktion nur schwer unter eine etwa für automobiler Anwendungen wichtige Grenze von einigen CHF/m² drücken lassen. Deswegen werden am PSI preisgünstigere Alternativen getestet. Zudem muss die Lebensdauer für viele mobile Anwendungen mindestens 1000–2000 Std. betragen, für stationäre Anlagen sind sogar mehr als 10000 Std. erforderlich.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Zellversuche wurden allesamt mit einer Nafion-Membran gemacht. Wir wollen deshalb die Struktur dieses Elektrolyttyps im Folgenden etwas genauer untersuchen. Eine gute Übersicht über die Eigenschaften von Nafion finden sich etwa bei C. Heitner-Wirguin [16] und in der kürzlich erschienenen Dissertation von M. Eikerling [17].

Morphologische Struktur des Nafion

Nach verschiedenen Versuchen zur Herstellung einer protonenleitenden PE-Membran, wie etwa aus sulfoniertem, mit Divinylbenzol (DVB) vernetztem Polystyrol für die PEFC des Gemini-Raumfahrtsprogrammes, welche allesamt in Schwächen in der Protonenleitung oder in der Stabilität aufwiesen, konnte 1962 die Firma Du Pont de Nemours mit dem perfluorierten Ionomer Nafion [18] eine PE-Membran vorstellen, die beiden obgenannten Punkten genügte. Diese Membran erreicht bei Brennstoffzellenbedingungen eine Protonenleitfähigkeit von bis zu 0.2–0.4 S/cm. Nafion und die damit verwandten Produkte Flemion der Firma Asahi Glass, Tokyo, Japan, sowie die Membran Aciplex-S der Firma Asahi Kasei, Tokyo, Japan, sind auch heute trotz intensiver Forschung immer noch die besten Materialien für den PEFC-Einsatz.

Aufgrund seines perfluorierten Charakters ist Nafion chemisch sehr stabil. Es besteht aus einem Rückgrat aus Polytetrafluoräthylen (PTFE) und perfluorierten Ether-Seitenketten mit einer Sulfonsäure-Endgruppe HSO_3 , wie wir dies aus Abbildung 3.5 erkennen können. Die verschiedenen Membrantypen von du Pont oder andern Firmen unterscheiden sich dabei nur durch die Länge der Seitenkette. Das Äquivalentgewicht (EW) der Membran, dieses für die Protonenleitung wichtige Kriterium, gibt an, wieviel Gramm trockenes Polymer auf ein mol Säure-Endgruppen fällt. Dieses wird durch die Anzahl der Tetrafluoräthylen(TFE)-Einheiten v des Grundgerüsts pro hydrophile Seitenkette bestimmt. Bei Nafion mit einem EW von 1100 gibt es demnach durchschnittlich alle 6.5 TFE-Einheiten eine hydrophile Seitengruppe. Ein kleineres EW verbessert die H^+ -Leitfähigkeit, ist aber der mechanischen Stabilität abträglich, da das Polymer eine bessere Löslichkeit gegenüber Wasser hat. Denn die einzelnen PTFE Ketten sind, wie etwa auch beim reinen PTFE, nicht vernetzt. Die Kristallinität ist aber mit etwa 10–20 % nicht so hoch wie beim PTFE, so dass das Polymer in Alkoholen, oder bei Nafion bei sehr niedrigen EW schon in Wasser, löslich werden kann. In gelöster Form wird das Polymer etwa zur Imprägnierung der Elektroden verwendet. Durch die fehlende Vernetzung wird die Membran thermoplastisch, was ihr eine gute Handhabung und mechanische Stabilität (Elastizität) verleiht.

Charakteristisch für diesen Membrantyp ist, dass die Protonenleitung nicht wasserfrei abläuft. Diese Eigenschaft ist der Grund der meisten technologischen Probleme bei der Realisierung von PEFC's, weil die Membran nicht austrocknen darf, da die Ionenleitfähig-

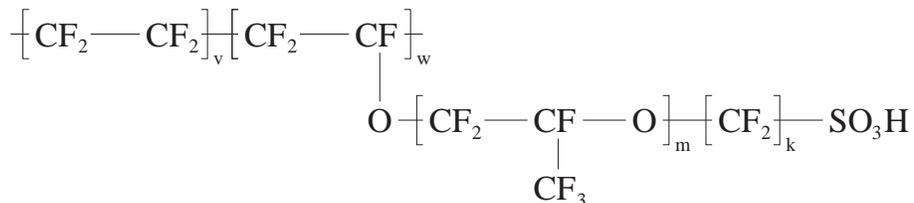


Abbildung 3.5: Die chemische Struktur der perfluorierten und Sulfongruppenhaltigen, nafi-onähnlichen Polymere. Für Nafion EW 1100 ist $v = 6.5$, $w = 1$, $m = 1$ und $k = 2$. Für die Aciplex-S Membran ist $v = 0 \dots 2$ und $k = 2 \dots 5$.

keit eine Funktion des Wassergehaltes in der Membran ist.

Bei Kontakt der trockenen Membran mit Wasser kommt es wegen der Wechselwirkung mit den hydrophilen Sulfongruppen zu einer Phasenseparation in hydrophile Cluster und dem hydrophoben Grundgerüst aus den grösstenteils amorph vorliegenden PTFE-Ketten [19]. Gemäss den Arbeiten von Gierke [20, 21] bilden sich in der wassergesättigten Membran hydrophile Cluster mit einem Durchmesser von etwa 40 Å, an deren inneren Oberfläche sich die SO_3^- -Kopfgruppen befinden. Die einzelnen Cluster sind in diesem Modell durch hydrophile Kanäle mit einem Durchmesser von etwa 10 Å miteinander verbunden. Diese aus SAXS und WAXS-Messungen ermittelten Daten ergeben für dieses Modell auch einen mittleren Abstand von 10 Å zwischen den Clustern, dieser Raum wird vom PTFE-Grundgerüst ausgefüllt. Im voll befeuchteten Zustand ergeben sich gemäss Modell für Nafion mit einem EW von 1100 g/mol_{H₂SO₃} etwa 85 Sulfongruppen und etwa 1200 Wassermoleküle pro Cluster. Je nach EW kann eine solche Membran also 20–50 gew% Wasser aufnehmen [18]. Gemäss Gierke existieren diese Cluster auch in der trockenen Membran, ihre Ausdehnung ist aber mit 19 Å nur halb so gross. Verbrugge et al. schlagen aus Permeabilitätsmessungen ein alternatives Modell ohne sphärische Cluster aber vielmehr mit zylindrischen, hydrophilen Poren, mit einem Durchmesser von 10–30 Å [22], zur Protonenleitung vor [23]. Wie auch immer die genaue morphologische Struktur der Cluster aussieht, so wird doch allgemein angenommen, dass sich in der Membran eine 2-Phasenstruktur ausbildet, wobei die eine Phase aus dem hydrophoben, wenig kristallinem PTFE Grundgerüst, die andere aus Mizellen der hydrophilen Seitenketten-Enden besteht, welche je nach Grad des Wassergehaltes in der Membran grosser oder kleiner und mehr oder weniger mit Wasser gefüllt sind. So ist die hydrophobe Phase für die mechanische Stabilität, die hydrophile Phase für die Protonenleitung zuständig.

Der Wassergehalt und dessen Auswirkungen auf die Protonenleitfähigkeit

Betrachten wir nun, was geschieht, wenn wir eine trockene Membran mit Wasser in Kontakt bringen, das heisst wenn wir den Wassergehalt λ langsam von null an erhöhen⁽²⁾. λ definieren wir wie folgt:

$$\lambda = \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol SO}_3} \quad (3.1)$$

Für $\lambda = 0 \dots 5$ wird das Wasser vollständig von den Sulfongruppen gebunden und die Membran bleibt konstant [17]. Erst bei höheren Wassergehalten, $\lambda_{max} = 22$, im Fall von Nafion mit einem EW von 1100, bildet sich freies Volumenwasser in den Clustern, diese gewinnen an Durchmesser und die Membran schwillt an. Man spricht von freiem Volumenwasser, weil sich die Mobilität dieser H₂O-Moleküle durchaus mit normalem Volumenwasser vergleichen lassen, wie das durch NMR- [25] und SANS-Untersuchungen [26] gezeigt werden konnte. Cappadonia et al. haben die Aktivierungsenergien des Protonentransports über die verschiedenen Wasserzustände berechnet [27], und es zeigt sich, dass für trockene Membranen mit $\lambda < 5$ eine fünf mal höhere Aktivierungsenergie von ~ 0.5 eV für den Protonentransport aufgebracht werden muss. Die Aktivierungsenergie im freien Volumenwasser der Pore entspricht wiederum etwa dem Wert in freiem Wasser.

Geht man davon aus, dass die Grenzfläche hydrophob|hydrophil minimiert wird [17], so ist es wahrscheinlich, dass sich für $\lambda > 5$ das freie Volumenwasser nicht gleichmässig über alle Poren verteilt, sondern dass sich einzelne Poren bis auf die Maximalgrösse füllen, während in den anderen nur das stark gebundene Oberflächenwasser verbleibt. Es bildet sich also ein Netzwerk aus wassergesättigten und trockenen (nur Oberflächenwasser) Poren aus. Diese beiden Porentypen unterscheiden sich aber stark in der H⁺-Leitfähigkeit, die wassergesättigte Pore besitzt wegen des freien Volumenwassers eine viel bessere Leitfähigkeit. Diese örtlichen Inhomogenitäten in der Protonenleitfähigkeit führen bei der Berechnung der globalen Leitfähigkeit der Membran zum Konzept der Perkolationstheorie. Dieser Ansatz wurde denn auch in den theoretischen Arbeiten zum PEFC-Wasserhaushalt von Eikerling et al. [17] verfolgt, um die Abhängigkeit der H⁺-Leitfähigkeit σ_{H^+} vom Wassergehalt zu berechnen und mit experimentellen Daten zu vergleichen [28]. Das Modell ergibt eine Perkolationsschwelle für σ_{H^+} welcher stark von den intrinsischen Eigenschaften der Membran wie EW oder Elastizität abhängt, und für Nafion 117 bei $\lambda \approx 7$ zu liegen kommt. Pourcelly et al. haben den Einfluss von Wassergehalt und Leitfähigkeit mit Hilfe der Impedanzspektroskopie für verschiedene Anionen untersucht und mit Modellrechnungen verglichen. Ihre Messungen zeigen einen starken Abfall der Leitfähigkeit im Bereich $6 < \lambda < 10$ [29].

Wir haben also gesehen, dass eine Abhängigkeit $\sigma_{H^+} = \sigma_{H^+}(\lambda)$ für diesen Membrantyp an

⁽²⁾Der Zusammenhang von Wassergehalt und Leitfähigkeit findet im kürzlich erschienenen Artikel von Kornyshev et al. [24] eine Darstellung auf der Basis der Perkolationstheorie.

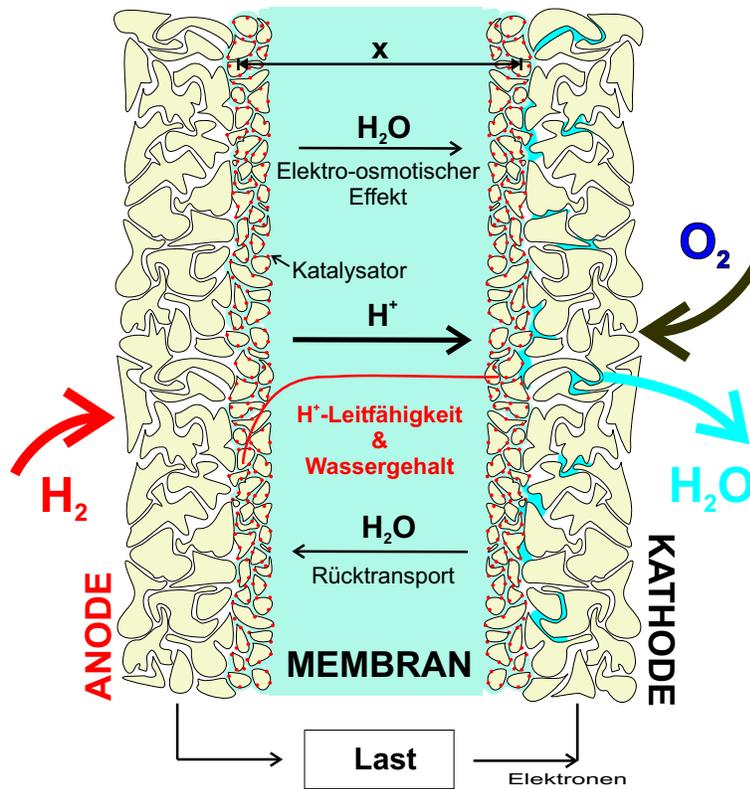


Abbildung 3.6: Schema einer PEFC, welches die Massenströme, den Wassergehalt und die damit verbundenen H^+ -Leitfähigkeit σ_{H^+} in der Membran verdeutlichen soll.

und für sich existiert. Im Brennstoffzelleneinsatz bei einem Protonenfluss $I_{Zelle} > 0$ kommt aber noch eine weitere Komponente, welche die Leitfähigkeit schlussendlich stark beeinflusst, hinzu: Der Wassergehalt und somit auch σ_{H^+} ist in diesem Fall eine Funktion des Ortes x zwischen Anode und Kathode. Der Grund dafür ist der elektro-osmotische Effekt. Dieser besagt, dass mit jedem Proton auch eine gewisse Anzahl Wassermoleküle von der Anode zur Kathode getragen werden, so dass sich ein H_2O -Konzentrationsgradient zwischen der Anode und der Kathode ausbildet.

Der elektro-osmotische Effekt hat zwei verschiedene Ursachen:

So werden die Protonen vorallem bei kleinen λ vorwiegend in Hydratform H_3O^+ transportiert, d.h. durch den sogenannten Vehikel-Mechanismus. Der Koeffizient $n(\lambda)$, welcher angibt, wieviele Wassermoleküle pro Proton mittransportiert werden, ist in diesem Fall gleich eins. Der Grotthus-Mechanismus, bei welchem die Protonen durch Umlagerung der H_2O -Moleküle von einem Wassermolekül zum anderen gelangen, wird gemäss Kreuer et al. erst bei hohen Membranwassergehalten signifikant [19]. $n(\lambda)$ ist in diesem Falle mit $n \approx 0.4$ aber wesentlich kleiner als bei Vehikel-Mechanismus.

Neben diesem molekularen Anteil am elektro-osmotischen Effekt gibt es noch eine hydrodynamische Komponente. Durch die Protonenmigration in einem viskosen Medium wird

dauernd Wasser in Richtung des Protonenflusses transportiert. Der elektro-osmotische Koeffizient n wird im Beisein einer hydrodynamischen Komponente grösser als eins.

Messungen des Koeffizienten $n(\lambda)$ von Zawodzinski et al. [28] bei Raumtemperatur ergaben einen Wert von $n \approx 1$ für $\lambda = 1-14$, welcher dann für die vollständig Flüssigwasser-gesättigte Membran mit $\lambda = 22$ bis auf $n \approx 2-3$ ansteigt. Daraus können wir schliessen, dass der Vehikelmechanismus bei tiefen Wassergehalten der vorherrschende Transportmechanismus darstellt. Der Anstieg von $n > 1$ erst bei Wassergehalten über der Dampfsättigung bei $\lambda = 14$, deutet darauf hin, dass wegen der Existenz von engen hydrophilen Hälsen zwischen den einzelnen protonenleitenden Clustern der hydrodynamische Anteil nur bei einem hohen H_2O -Sättigungsgrad der Membrane zum Tragen kommt⁽³⁾. In freiem Volumenwasser sollte der Wassertransport durch den Vehikelmechanismus durch diffusiven oder konvektiven Wassertransport in die Gegenrichtung ausgeglichen werden können, in unserem Fall ist dieser Rücktransport jedoch limitiert, etwa durch die engen hydrophilen Hälse zwischen den Clustern oder allgemein durch die limitierte Wasserpermeabilität für den konvektiven Rücktransport durch einen d'Arcy-Rückfluss [30, 17].

Bei hoher Stromdichte kann es wegen des elektro-osmotischen Effekts in der Brennstoffzellenmembran zu einer Austrocknung derselben an der Grenzschicht zur Anode kommen, wie dies etwa von Büchi et al. [31] experimentell ermittelt wurde. Wegen des tieferen Wassergehaltes wird auch die Protonenleitfähigkeit $\sigma_{H^+}(\lambda)$ abnehmen. Dadurch werden dort die hydrophilen Cluster kleiner, der Wasserrücktransport wird weiter erschwert und somit die Austrocknung der Membran weiter gefördert. Es kann damit zu einem steilen Abfall der Protonenleitfähigkeit in dieser Region der Membran kommen, welches die Zelleistung stark beeinflussen kann. Diesen Aspekt werden wir in Kapitel 5 ausführlich diskutieren.

3.4 Aufbau des Teststandes

Der Betrieb einer Brennstoffzelle erfordert eine Reihe von Geräten, welche die Reaktanzufuhr und deren Befeuchtung, die Zelltemperatur, die Zellspannung und den Zellstrom regeln und kontrollieren und die Messdaten speichern. Diese sind alle in einem sogenannten Teststand vereinigt, welcher das Testen einer solchen Brennstoffzelle unter kontrollierten Bedingungen erlaubt. Für die Kleinzellen R28SS und Q29 standen zwei Teststandtypen zur Verfügung, welche sich in der Art der Gasbefeuchtung unterscheiden.

⁽³⁾Dieser Anstieg von n für $\lambda > 14$ könnte ein Indiz für den Übergang der hydrophilen Cluster von einer sphärischen Geometrie in eine Struktur zylindrischer Poren beim Aufquellen mit flüssigem Wasser sein.

Gasversorgung Beim Typ I wird die Gasversorgung über Massenflussregler EL-Flow der Firma Bronkhorst Hi-Tec B.V. (Ruurlo, Niederlande) kontrolliert. Der Maximalfluss von Wasserstoff mit 1 ln/min⁽⁴⁾ und 1 mln/min für den Sauerstoff, resp. bis 20 ln/min für Luft, erlaubt den Betrieb der Zelle bis zu einer Stromdichte von 1 A/cm² bei einer Stöchiometrie von $\lambda_{H_2/O_2} = 1.5$, $\lambda_{Luft} > 3$.

Beim Zellstand des zweiten Typs erfolgt die Gasversorgung durch Massenflussregler Brooks 5850E (Brooks Instruments B.V., Veendendaal, Niederlande), welche durch ein WMR-24 (Westphal Mess- und Regeltechnik, Ottobrunn, Deutschland) angesteuert werden. Der Maximalfluss betrug typischerweise 1 ln/min für den Wasserstoff und 600 mln/min für den Sauerstoff, Massenflussregler mit verschiedenen Maximalflüssen standen aber zur Auswahl. Die untere Regelgrenze für die Geräte beider Firmen beträgt typischerweise 2.5 %, deshalb wurde für alle Versuche ein Flussminimum von H₂/O₂ von 60/30 mln/min gewählt, auch wenn dies bei Strömen unter 6 A (entspricht etwa 200 mA/cm²) eine Stöchiometrie $\lambda_{H_2/O_2} > 1.5$ bedeutete.

Gasbefeuchtung Beim Zellstand des ersten Typs erfolgte die Wasserstoffbefeuchtung über ein CEM W-202-3030-P (Controlled Evaporater Mixer) der Firma Bronkhorst Hi-Tec, durch welches sich eine exakte relative Feuchte mit einem Fehler von < 2 % einstellen lässt. Dabei wird durch ein Feindosierventil eine durch ein Durchflussmessgerät Liquiflow (Bronkhorst Hi-Tec) gemessene Menge an Wasser in einen Verdampfer eingespiessen, mit dem Wasserstoff gemischt und bei der Solltemperatur als Gasgemisch ausgegeben wird. Die Maximaleinspeisung an Wasser beträgt 50 g/h H₂O.

Beim Teststand des Typs II wird die Befeuchtung der Reaktanden mittels Bubbler erreicht. Ein geheizter 1 l Glaskolben wird vom Gas in kleinen Bläschen durchströmt, das befeuchtete Gas gelangt dann durch eine geheizte Leitung zur Zelle⁽⁵⁾. Der Taupunkt ist in diesem Fall eine Funktion des Gasflusses und ist sicherlich weniger exakt definiert als bei der Gasbefeuchtung durch ein CEM-Gerät, bei höheren Flüssen > 150 mln/min liegt der Taupunkt wohl einige °C unterhalb des Sollwerts. Die Sauerstoffbefeuchtung beim Teststand des Typs I funktionierte ebenfalls nach diesem Prinzip.

Strom-, Spannungs-, und Temperaturkontrolle Die Zelleistung wird von einer HP60503A Last von Agilent Technologies, Palo Alto, USA, kontrolliert abgeführt. Der Maximalstrom beträgt 60 A. Die Last kann Strom-, Spannungs-, Leistungs-, und Wider-

⁽⁴⁾Normliter pro Minute, d.h. T = 25 °C bei 1 bar_a.

⁽⁵⁾Es ist wichtig, dass die Befeuchtungswassertemperatur im Kolben im Gasraum und nicht im flüssigen Wasser gemessen wird. Ansonsten erhält man einen zu tiefen Taupunkt.

standskontrolliert gefahren werden, allerdings wird der Widerstand intern über die Spannung geregelt und besitzt einen relativ grossen Fehler von 8%. Da die Last nicht in der Lage ist, hohe Zellströme bei tiefen Zellspannungen zu regeln, wurde ein Speisegerät mit 5 V Ausgangsspannung (Kepco RAX 5-60K, Kepco Inc., Flushing, NY, USA) in Serie geschaltet. Dadurch erhöht sich die Klemmenspannung an der Last. Die Zellspannung wird separat von einem Multimeter HP 1326B erfasst, welches in einem HP E1301A Mainframe der HP 75000 Serie B eingebaut war. Ein Spannungs-Multiplexer des Typs HP E1345A und ein Thermoelement-Multiplexer HP E1347A dienen zur simultanen Erfassung von Zellspannungen und Temperaturen von 3 Testständen (Typ I) respektive 6 Testständen für den Typ II.

Als Temperaturregler für die Gasbefeuchtung und die Zelle dienen PID-Regler RKC REX-C100 der Firma RKC Instruments Inc., (Kugahasa, Tokyo, Japan). Die Thermoelemente waren vom Typ K.

Teststandregelung und Datenspeicherung Die Zellparameter wie Zellstrom(t), Zellspannung(t), Gasflüsse etc. wurden mittels PC geregelt. Die Kontrolle, Datenspeicherung und Visualisierung erfolgte durch das Programm LabView (National Instruments, Austin TX, USA).

3.5 Referenzelektroden

Für grundlegende Untersuchungen des Betriebsverhaltens der Kleinzellen ist es wichtig, die Anzahl der unbestimmten Zellparameter möglichst zu reduzieren. Dies gelingt am besten wenn die beiden Halbzellenreaktionen mit Hilfe einer Referenzelektrode getrennt untersucht werden können. So wäre es mit Hilfe einer solchen Referenzelektrode möglich, die Kathodenüberspannung für Untersuchungen der Aktivität des Sauerstoffreduktionskatalysators separat zu vermessen, ohne die Anode als vollständig reversibel betrachten zu müssen. So könnte der Beitrag der Anode zur Zellimpedanz bei dem im Kapitel 5 diskutierten Zellverhalten bei hohen Stromdichten direkt ermittelt werden. Ebenso gelänge die Quantifizierung der Anodenüberspannung bei der Katalysator-Vergiftung mit CO. Die CO-Vergiftung wird das Thema von Kapitel 6 sein. Auch bei der EIS-Messung einer Vollzelle lassen sich die Anteile von Anode und Kathode leider nicht einfach auftrennen. Sie überlagern sich im Spektrum und die einzelnen Beiträge von Anode und Kathode sind deswegen nur schwer aufzutrennen.

3.5.1 Problematik des Einbaus einer Referenzelektrode mit stabilem und definiertem Potential

Der Einbau einer zeitstabilen Referenzelektrode mit definiertem Potential in eine PEFC ist schwierig. Der Grund dafür ist der sehr dünne Festelektrolyt der PEFC, welcher zwei grosse Nachteile beim Einbau einer Referenzelektrode mit sich bringt:

I. Erschwerter Einbau einer Lugginkapillare Der nur 50–200 μm dünne Festelektrolyte erschwert den Einbau einer konventionellen Lugginkapillare, da ihr Durchmesser um ein Vielfaches grösser als die Elektrolytdicke ist. Dies bedeutet eine beträchtliche Störung des Protonenstromverlaufs durch den Elektrolyten. Dadurch verändert wird dort auch der Wasserhaushalt in der Membran und somit deren Leitfähigkeit. Das Referenzpotential befindet sich damit in einer nicht repräsentativen Umgebung.

Wir haben auf der Suche nach einer Referenzelektrode für die R28SS-Zelle versucht, dieses Problem zu umgehen, indem wir durch eine sehr dünne Kapillare deren Einfluss auf die Stromverteilung minimieren wollten. Dazu benutzten wir feine Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 1 mm, welche mit Hilfe eines Kapillar-Ziehgerätes Mécanax BB-CH (Mécanax SA, Arare GE, Schweiz) an der Spitze bis zu einem Durchmesser von nur 10–50 μm ausgezogen wurden. Die Wandstärke betrug etwa 1 μm . Dünnere Kapillaren bis zu 0.7 μm Aussendurchmesser wären möglich, der Eingangswiderstand am Spannungsmessgerät kann dann aber zu gross werden. Die Kapillarspitzen mit Aussendurchmessern $< 50 \mu\text{m}$ sind mechanisch sehr flexibel und weisen eine gute mechanische Stabilität auf. Lohrengel et. al haben solche Kapillaren bereits als Mikroelektroden für lokale Impedanzmessungen bei Korrosionsuntersuchungen benutzt [32]. Die Auflagefläche der Kapillare auf dem zu untersuchenden Metall wird dabei sogar noch mit einem feinen Silikonring gedichtet.

Als Elektrolytbrücke sollte entweder Schwefelsäure oder festes Nafion, welches als Lösung eingefüllt und dann ausgehärtet wird, dienen. Der Gebrauch von Nafion hätte den Vorteil, dass kein zusätzlicher Elektrolyt ins BZ-System fließen könnte. Die Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Referenzelektrode.

Leider konnte diese Referenzelektrode im Rahmen dieser Arbeit nicht bis zur einwandfreien Funktionstüchtigkeit fertiggestellt werden. Es hat sich gezeigt, dass beim Befüllen der Kapillare mit 0.5 molarer H_2SO_4 die Säure mit der Zeit in die Membran diffundierte und so den natürlichen Wasserhaushalt der Zelle störte. Deshalb haben wir versucht, die Kapillarspitze mit Nafionlösung zu füllen und diese Lösung dann eintrocknen zu lassen. Der damit verbundene Volumenschwund konnte aber nicht kontrolliert werden, es gelang nicht, die Kapillarspitze gleichmässig und ohne nichtleitende Hohlräume zu füllen.

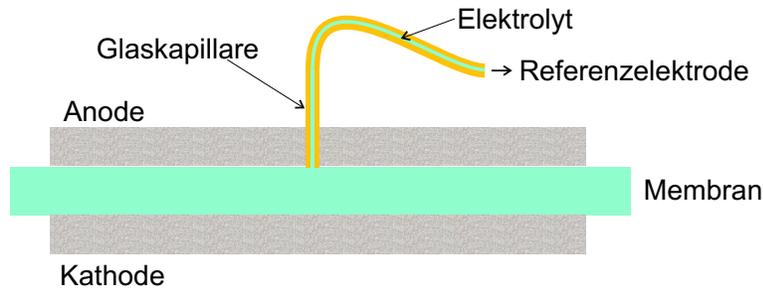


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung einer elektrolytgefüllten, feinen Glaskapillare als Elektrolytbrücke zu einer Referenzelektrode. Um den Stromfluss durch die Elektrolytmembran nicht zu stören, sollte der Durchmesser der Kapillare kleiner als die Membrandicke ($\approx 50 - 150 \mu\text{m}$) sein. Kapillaren mit Aussendurchmessern im Bereich von einigen μm (Wanddicke $< 1 \mu\text{m}$) sind kommerziell erhältlich.

Zudem müsste der Prozess des Kapillarenziehens noch verbessert werden, da der Kapillardurchmesser und eine ebene Kapillar-Endfläche noch nicht definiert hergestellt werden konnten.

Als Alternative wäre denkbar, einen isolierten feinen Platin- oder Palladiumdraht als Referenzelektrode auf der Wasserstoffseite mit der Membran zu kontaktieren. Es stellt sich aber die Frage, ob die Wasserstoffkonzentration an einer solchen Wasserstoffelektrode über die Zeit hin stabil genug ist, um ein definiertes Referenzpotential zu erhalten. Dies ist aber gerade für die langwierigen Impedanzmessungen vonnöten. Eine dynamische Wasserstoffelektrode würde diesbezüglich wenig Sinn machen, da sie lokal das Zellgleichgewicht und so die Messung beeinträchtigt. Zudem könnte eine solche Elektrode bei der Verwendung eines Reformatgases durch CO vergiftet werden.

II. Undefinierter ohmscher Potentialabfall in der Membran Einen Ausweg aus der Störung des Protonenflusses und des Wasserhaushalts in der Zelle durch den Einsatz einer Lugginkapillare bietet die Platzierung der Referenzelektrode ausserhalb des H^+ -stromdurchflossenen Bereichs der Membran, wie es in Abbildung 3.8 gezeigt ist. In der Q29-Zelle befindet sich auf der Anodenseite bereits eine solche (Wasserstoff-) Referenzelektrode. Aber auch hier ergibt sich wegen der geringen Dicke des Elektrolyten ein Problem des definierten Referenzpotentials. Genauer gesagt ist es in der Praxis nicht möglich, festzustellen, an welchem Ort im Elektrolyten das Potential gemessen wird, d.h. wieviel Anteil der ohmsche Potentialabfall (IR-Abfall) im Elektrolyten am gemessenen Potentialunterschied zwischen Arbeits- und Referenzelektrode hat.

Betrachten wir dazu zuerst den idealen Fall, in welchem sich die Arbeits- und die Gegenelektrode deckungsgleich gegenüberliegen, wie es in Abbildung 3.9 gezeigt ist. Das Potentialfeld

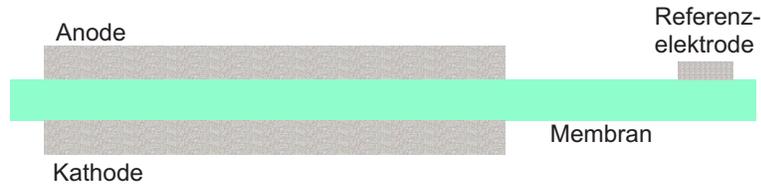


Abbildung 3.8: Seitliche Anordnung der Referenzelektrode. Die Elektrolytbrücke wird durch die Membran selber gebildet. Als Referenzelektrode kann entweder eine Wasserstoffreferenzelektrode oder eine Calomel-Referenzelektrode dienen.

$\varphi(x, y)$ wird im Elektrolytinnern durch die Laplacegleichung 3.2 beschrieben, im Fall einer homogenen Stromdichte über die Aktivfläche lässt sich das Problem auf zwei Dimensionen längs der Membran (x) und längs der Membran- und Elektrodennormalen (y) reduzieren:

$$\nabla^2 \varphi(x, y) = 0 \quad (3.2)$$

Sei δ die Elektrolytdicke. Wenn wir annehmen, dass die Referenzelektrode in einem Abstand

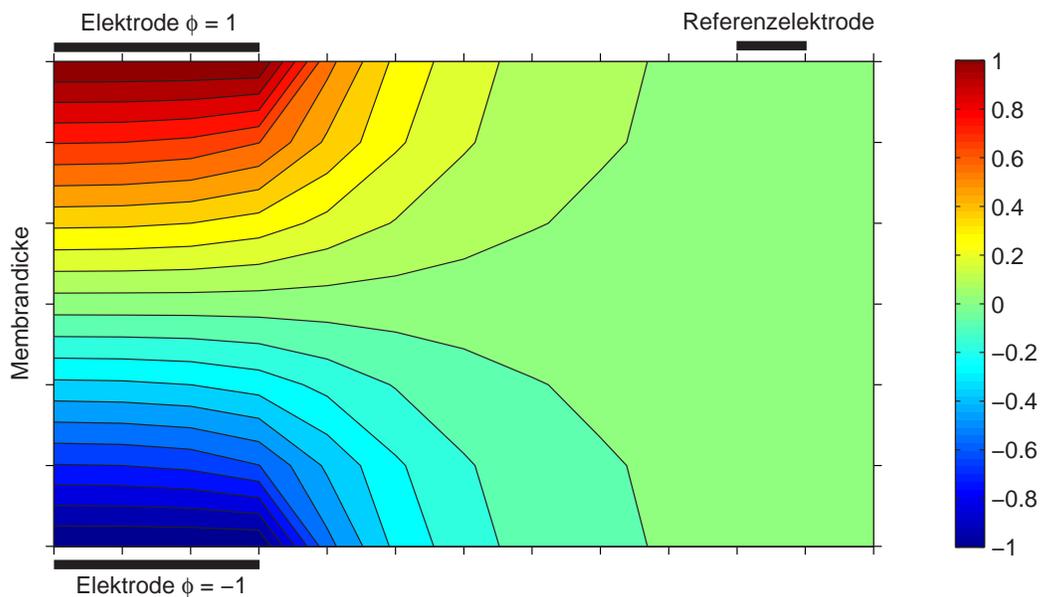


Abbildung 3.9: Modellrechnung der Potentialverteilung $\varphi(x, y)$ in der Polymer-Elektrolyt-Membran im Falle deckungsgleicher (d.h. perfekt übereinanderliegenden) Elektroden. Als Elektrodenpotential wurde +1 und -1 angenommen. Die Berechnung der Laplace-Gleichung erfolgte durch die Methode der finiten Differenzen zweiter Ordnung auf einem Gitter von 7 mal 14 Punkten. Die gewählten Randbedingungen: $\partial\varphi/\partial x = 0$ am linken Rand, in der Membran zwischen den Elektroden; $\partial\varphi/\partial y = 0$ an der Grenze Isolator-Membran rechts der Elektroden; $d\varphi = 0$ am rechten Rand. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgte durch eine LU-Zerlegung.

$d > \delta$ vom Elektrodenrand entfernt ist, wird bei einer konstanten Protonenleitfähigkeit in der Membran die Referenzelektrode das Potential in der Mitte des Elektrolyten messen.

Vom Spannungsunterschied zwischen Arbeits- und Referenzelektrode müsste demnach der halbe Elektrolytwiderstand, messbar durch Impedanzspektroskopie oder mittels Strompuls-messung, abgezogen werden.

In zwei Fällen ist diese Schlussfolgerung hingegen falsch:

Nichtkongruente Elektroden Sind Anode und Kathode der Brennstoffzelle hingegen nicht deckungsgleich positioniert, so verschiebt sich das Messpotential an der Referenzelektrode. Dieser Effekt wird schon bei kleinen Verschiebungen einer Elektrode, $\Delta x \approx \delta$ signifikant, d. h. schon bei einer Verschiebung von nur 50–150 μm . Es ist aber in der Praxis nicht möglich, die Elektroden auf 1/20–1/50 Millimeter genau zu positionieren. Deshalb wird auch der IR-Abfall, welcher zwischen Arbeits- und Referenzpotential abfällt, unbekannt. Die Abbildung 3.10 verdeutlicht diese Problematik. Man erkennt, dass das mit Hilfe der

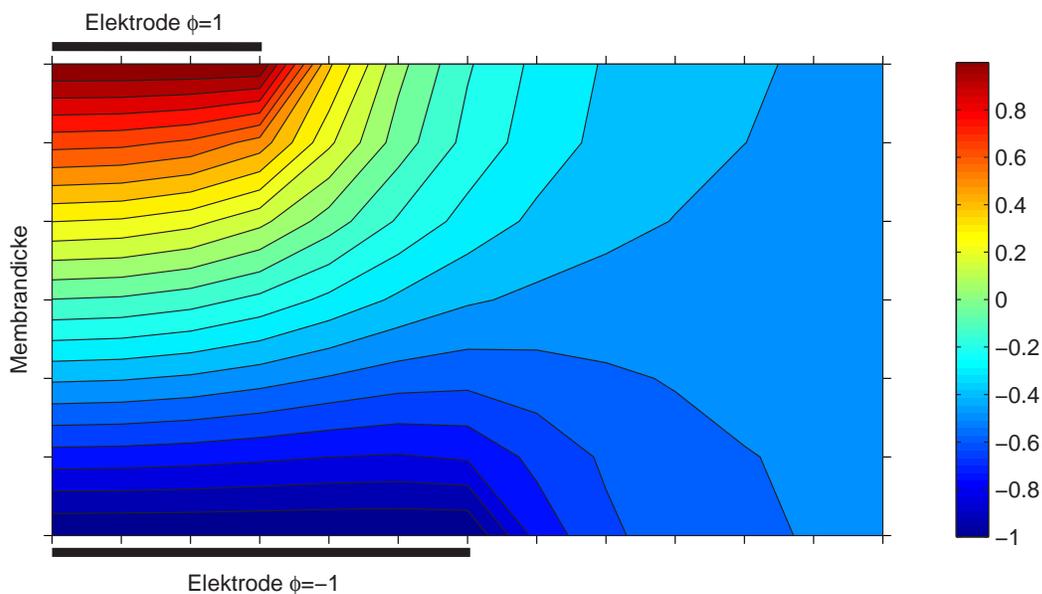


Abbildung 3.10: Effekt einer gegenseitigen Verschiebung der Elektrodenfläche auf die Potentialverteilung $\varphi(x, y)$. Die Modellrechnung zeigt den Effekt einer Verschiebung um nur die halbe Membrandicke: $\Delta x = \delta/2$. Das Potential im Abstand $d > \delta$ von der Elektrode entfernt, stimmt nicht mehr mit dem Potential in der Membranmitte überein. Die Rechnungen basieren auf dem gleichen Algorithmus und verwenden die gleichen Randbedingungen wie in Abbildung 3.9 beschrieben.

finiten Differenzen Methode berechnete Potentialfeld an der Referenzelektrode nicht dem in der Mitte der Membran entspricht. Bereits bei einer relativen Verschiebung der Elektroden von nur einer halben Membrandicke, $\Delta x = \delta/2$, nimmt das Potential weit ausserhalb des H^+ -stromdurchflossenen Membranteils (d.h. bei grossen x) den Wert $\varphi(x, y) = -0.458$ an. Dies entspricht dem Potential in fast 3/4 der Membrandicke gegen die negative Elektrode

hin. Gegenseitige Verschiebungen im Bereich von 1/10 mm sind hingegen in den benutzten Zellen schwer zu vermeiden. Besonders beim Einsatz dünner Membranen, wie etwa den gequollen rund 60–65 μm dicken Nafion 112 Membranen, bedeutet dies einen Fehler von bereits zwei Membrandicken. In einem solchen Fall wird das Potential $\varphi(x, y)$ für grosse x beliebig zwischen φ_{anode} und φ_{kathode} schwanken.

Variable Protonenleitfähigkeit der Membran Bei hohen Stromdichten kann nicht mehr von einer konstanten Protonenleitfähigkeit in der Membran ausgegangen werden. Vielmehr zeigt sich, dass die H^+ -Leitfähigkeit an der Grenzschicht zur Anode stark abnimmt [31]. So verändert sich auch das Messpotential an der Referenzelektrode. Da die lokale Leitfähigkeit in unseren Versuchen nicht bekannt ist, ist es nicht möglich, dieses Messpotential abzuschätzen, zumal noch das Problem der nicht deckungsgleichen Elektroden hinzukommt.

3.5.2 Alternative Lösungsmöglichkeit: Die Symmetrische H_2/H_2 -Zelle

Trotz der genannten Probleme, eine Referenzelektrode mit zeitstabilem und definiertem Potential zu verwirklichen, bietet sich in der PEFC die Möglichkeit, nur die Anodenreaktion zu messen und somit die beiden Halbzellenreaktionen aufzutrennen. Dazu wird die Zelle als Wasserstoffpumpe betrieben: An der PEFC-Anode wird weiterhin Wasserstoff oxidiert und an der PEFC-Kathode dann wieder zu H_2 reduziert. Nimmt man dann an, dass die Oxidation und die Reduktion vom Wasserstoff dieselben Symmetriefaktoren aufweisen, dann misst die Überspannung der Anode genau die Hälfte der widerstandskorrigierten (IR-korrigierten) Zellüberspannung. So lässt sich, bei gleicher Stromdichte der H_2/H_2 - und der PEFC-Messung, der Anodenanteil der Zellüberspannung einer PEFC bestimmen. Dieses Vorgehen wurde schon vermehrt für die Auftrennung von Anode und Kathode im Brennstoffzellenbetrieb benutzt [33, 34, 35]. Dieselbe Technik wird oft auch für Untersuchungen der CO-Vergiftung an der Anode beim Einsatz von Reformatgas als Brennstoff verwendet [36, 37].

Auch wir haben diese Technik zur Auftrennung der Anoden- und Kathodenbeiträge zur Zellimpedanz benutzt. In Abschnitt 5.3 werden die Resultate dieser Auftrennung im Zusammenhang mit Impedanzmessungen an Zellen bei hohen Stromdichten diskutiert.

Zwei Probleme treten jedoch bei der Anwendung dieser Technik auf:

1. Im Betrieb als Wasserstoffpumpe wird im Gegensatz zum Brennstoffzellenbetrieb kein Wasser an der Kathode gebildet. Dadurch ändert sich der Wasserhaushalt in der Zelle grundsätzlich. Der Wasserhaushalt ist aber ein fundamentaler Parameter im Betriebsverhalten der Brennstoffzelle und hat einen starken Einfluss auf die Anodenüberspannung, wie wir in Kapitel 5 sehen werden. Deshalb sind die aus einer H_2/H_2 -Messung gewonnenen Resultate für die Anode nur sehr bedingt auf den Brennstoffzellenbetrieb übertragbar.
2. Bei den verwendeten imprägnierten E-Tek Elektroden können die Zellen nur bei sehr kleinen Strömen ($< 100 \text{ mA/cm}^2$) im H_2/H_2 -Modus betrieben werden. Bei grösseren Strömen wird die 3-Phasengrenze an der Kathode wegen der starken Wasserstoffentwicklung irreversibel zerstört, da sich wahrscheinlich die Elektrolytimprägnierung vom Katalysator löst. So kann die Anodenüberspannung gerade in dem für uns interessanten Bereich hoher Stromdichten nicht direkt ermittelt werden. Hingegen ist es möglich, die H_2 -Pt Austauschstromdichte damit zu bestimmen. Eine Verbesserung der Stabilität der Kathode für höhere Stromdichten könnte eventuell durch den Einsatz nichtimprägnierter Platin-Schwarz Elektroden mit hoher Platinbeladung⁽⁶⁾ erreicht werden. Entsprechende Versuche dazu wurden hingegen nicht unternommen.

3.5.3 Schlussbemerkungen zum Einsatz von Referenzelektroden

Abschliessend bleibt festzustellen, dass der Weisheit letzter Schluss in Sachen Referenzelektrode für PEFC noch nicht gefunden wurde. Deshalb werden in vielen Arbeiten immer Vollzellen vermessen, etwa wenn die Impedanzantwort der Zelle gemessen wird. Aus den oben dargestellten Gründen haben auch wir bei unseren Impedanzmessungen immer die Vollzelle gemessen und nur bei niederen Stromdichten die Methode der symmetrischen H_2/H_2 -Zelle zur Bestimmung des Anodenanteils angewandt.

⁽⁶⁾Geträgerte Katalysatoren haben ohne Imprägnierung einen zu kleinen Ausnutzungsgrad.

Kapitel 4

Diagnostik

4.1 Einleitung

In diesem Abschnitt wollen wir die verwendeten Untersuchungsmethoden, allen voran natürlich die elektrochemische Impedanzspektroskopie, vorstellen. Neben den Grundlagen dieser Messmethoden wollen wir auch typische Resultate solcher Messungen bei den benutzten Brennstoffzellentypen aufzeigen.

Die physico-chemischen Vorgänge im vielschichtigen System Brennstoffzelle können sich in ihrem Verhalten grundsätzlich von demjenigen in idealen Versuchsaufbauten unterscheiden. So kann sich etwa die Kinetik der beiden Halbzellenreaktionen an einer realen Elektrode mit ihrer porösen Struktur und einer breiten Partikelgrößenverteilung des Katalysators bei schlecht definierbaren Reaktandenkonzentrationen stark von der Kinetik an einer Einkristalloberfläche oder auch einer dünnen Katalysatorschicht in einer RDE⁽¹⁾ Messung unterscheiden. Deshalb ist es für uns im Hinblick auf die Anwendung von grosser Wichtigkeit, die physico-chemischen Vorgänge in der Brennstoffzelle *in-situ* zu charakterisieren.

Verschiedene Arten von *in-situ* Methoden stehen zur Auswahl:

Zum Einen kann das System bei verschiedenen Betriebszuständen im stationären Zustand betrachtet und mit anderen Betriebszuständen verglichen werden. Eine solche stationäre Methode stellt etwa die Strom-Spannungskurve dar. Sie vergleicht die Zellspannung bei verschiedenen Zellströmen, oder, der besseren Vergleichbarkeit wegen, bei verschiedenen Stromdichten. Eine andere stationäre Methode, die buchstäblich mehr Einblick in das Zellverhalten gibt, bildet die Neutronenradiographie, wie sie am PSI zur Visualisierung der

⁽¹⁾Rotierende Scheiben-Elektrode, englisch *Rotating Disk Electode*.

Wasserflutung von Gaskanälen [38] oder der CO_2 Bildung bei Direktmethanolbrennstoffzellen [39] eingesetzt wird.

Die für uns relevanten Untersuchungsmethoden sind dagegen alle transienten Methoden, bei welchen das zu untersuchende System aus dem Gleichgewicht ausgelenkt wird, um dann die Antwort auf diese Auslenkung zu analysieren. Wir betrachten hier Auslenkungen in Form eines Strompulses (Die Strompuls-Methode), einer linearen Spannungsänderung in Form einer Dreiecksignals (Zyklische Voltammetrie, ZV) sowie in Form von kleinen Sinusschwingungen verschiedener Frequenzen (Elektrochemische Impedanzspektroskopie, EIS).

4.2 Analyse durch Strom–Spannungskurven

Die Analyse von Strom–Spannungskurven (IE–Kurven) bildet das einfachste Mittel, eine Brennstoffzelle zu charakterisieren. Trotz ihrer Einfachheit veranschaulicht sie schon die wichtigsten Charakteristika einer PE–Brennstoffzelle:

Das Ruhepotential $i_F = 0$: Das Ruhepotential E^0 bei $i_F = 0$ gibt einerseits Auskunft über die Güte der Membran als Separator der beiden Halbzellenreaktionen. Ist die Membran nicht dicht gegen einen oder beide Reaktanden, sinkt durch den Durchtritt der Reaktanden auf die Gegenseite und des sich dort ergebenden Mischpotentials die Ruhespannung der Zelle. Andererseits ist E^0 auch durch die Katalysatoren und ihre Neigungen zur Bildung von Nebenreaktionen und der sich daraus ergebenden Mischpotentiale bestimmt.

ORR–Aktivationskontrollierter Bereich: Im Bereich kleiner Stromdichten bei $i < 100 - 200 \text{ mA/cm}^2$ wird die Zellspannung durch die Sauerstoffreduktion (ORR) kontrolliert. Die Höhe des exponentiellen Spannungsabfalls in dieser Region gibt demnach Auskunft über die Wirksamkeit des ORR–Katalysators. Auch beim Einsatz eines Reformatgases H_2/CO sollte bei kleinen i die Kinetik der Wasserstoffoxidation (HOR) an einem Pt– oder PtRu–Katalysator auch bei nicht allzu hohen CO–Bedeckungsgraden im Vergleich zur ORR immer noch schneller sein. Die obere Stromdichtegrenze dieser ORR–Aktivierungsregion hängt von der verwendeten Zellkonfiguration ab. Abbildung 4.1 zeigt die verschiedenen hier diskutierten Bereiche.

Linearer Spannungsabfall bei mittleren Stromdichten: An die ORR–ratenkontrollierte Region schliesst sich bei mittleren Stromdichten eine Zone mit einem beinahe linearen Spannungsabfall an. Durch die Höhe der Überspannungen an beiden Halbzellenreaktionen ist die Kinetik nicht mehr ratenlimitierend, der Spannungsabfall wird zu einem grossen Teil durch den ohmschen Zellwiderstand verursacht. Der allergrösste

Teil davon verursacht die begrenzte Ionenleitfähigkeit in der Membran. Es wäre jedoch zu einfach, aus der Steigung der IE–Kurve direkt den Membranwiderstand zu ermitteln. Wie wir in diesem Kapitel noch sehen werden, nimmt mit steigender Stromdichte die aktive Katalysatoroberfläche ab, so dass die ORR–Aktivierungsüberspannung weiterhin ansteigt.

Massentransportlimitierung bei hohen Stromdichten Bei hohen Stromdichten nimmt der Spannungsabfall erneut zu. Der Beginn dieses Abfalls ist zellenspezifisch und beginnt nach dem Wendepunkt der (negativen) Steigung der IE–Kurve. Die Ursache dieser wiederum grösseren negativen Steigung ist ein Zusammenspiel von Elektrolytwiderstand, der ORR–Aktivierung und einer Massentransportlimitierung.

Den Fall, dass dieser zusätzliche Spannungsabfall bei H_2/O_2 Zellen auftritt, besprechen wir ausführlich in Kapitel 5. Wir führen ihn auf einen Austrocknungseffekt des Elektrolyten in der Grenzschicht zur Anode hin zurück. Der Spannungsabfall ist somit nur teilweise massentransportbedingt, ein weiterer Anteil stammt vom grösseren Elektrolytwiderstand und der nicht zu vernachlässigenden ORR–Aktivierung her.

Für H_2 /Luft–Brennstoffzellen kann dieser Abfall einerseits auf die Sauerstoffverarmung an der Reaktionsgrenzfläche der Kathode zurückgeführt werden. Andererseits ist es aber auch möglich, dass beim Einsatz nicht genügend befeuchteter Gase die Membran austrocknet. Damit wäre dieser zusätzliche Spannungsabfall wiederum nur zum Teil massentransportbedingt.

Aus dieser Diskussion wird rasch ersichtlich, dass IE–Kurven kein exaktes Bild der genauen Vorgänge in der Brennstoffzelle liefern können. Einen besseren Einblick können nur die nachfolgend diskutierten Methoden geben. Zum Vergleich der Leistungsfähigkeit von verschiedenen Zellen, wieviel Zellspannung bei welchem Strom, ist sie jedoch sehr gut geeignet.

In der Praxis werden die einzelnen Messpunkte der IE–Kurve nur selten in einem wirklich stationären Zustand der Zelle aufgenommen, da man oft nicht bis zum Erreichen des stationären Zustandes warten will. Man verwendet statt dessen eine fixe 'Equilibrierzeit' von typischerweise 20–30 s zwischen den einzelnen Stromschritten, welche in unserem Fall 142 mA/cm^2 betragen, nur der erste Stromsprung wurde jeweils in 6 Unterschritte unterteilt, um den Bereich der ORR–Aktivierung detaillierter aufzulösen.

Die schnelle Messung der IE–Kurve mit nicht ausreichender Equilibrierzeit bewirkt im allgemeinen eine Verbesserung der Kurve zu einer höheren Zellspannung bei einer gewählten Stromdichte, weil die langsamen Prozesse, wie die Massentransportlimitierung bei höheren Stromdichten oder das Austrocknen des Elektrolyten bei der nicht-stationären Messung, noch nicht ihre ganze Wirkung entfalten konnten. Für eine schnelle Messung der IE–Kurve lässt sich argumentieren, dass in der Praxis hohe Lasten nur kurzzeitig auftreten, so dass

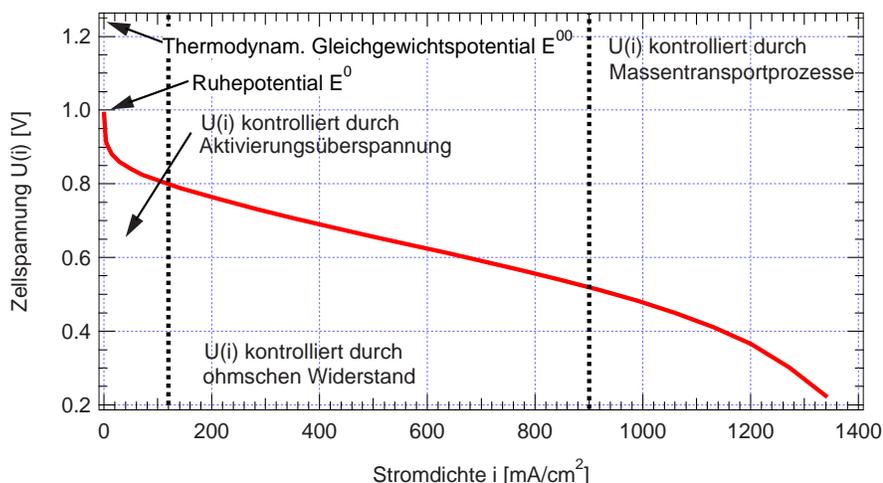


Abbildung 4.1: Typische Strom-Spannungskurve einer H_2/O_2 PE-Brennstoffzelle. Als Membran diente Nafion 115 mit einer Dicke von $127 \mu\text{m}_{\text{trocken}}$. Als Zelle diente eine R28SS, die Zelltemperatur betrug 75°C . Ansonsten Standardkomponenten und -Betriebedingungen, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Die Messung wurde in $142 \text{ mA}/\text{cm}^2$ Schritten vollzogen, die Equilibrierzeit betrug 20 s.

diese gut von einer solchen IE-Kurve beschrieben werden.

4.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS

4.3.1 Grundlegendes

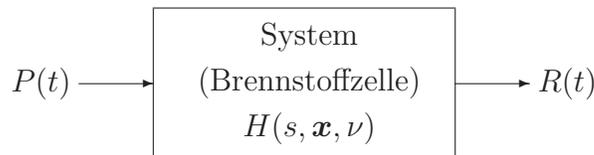
Die elektrochemische Impedanzspektroskopie, EIS, stellt eine aufschlussreiche Methode zur Untersuchung von heterogenen Reaktionen an Elektrodenoberflächen dar. Sie eignet sich sehr gut zu einer ersten Analyse unbekannter Systeme. Im Bereich der Brennstoffzellen stellt sie mithin die wirksamste Methode zur *in-situ* Untersuchung dieses vielparametrischen Systems dar.

Schon 1947 hat etwa Randles die Impedanz einer Durchtrittsreaktion mit Massentransportlimitierung diskutiert [40], wobei die Diffusionsimpedanz der Massentransportlimitierung schon lange vorher durch Warburg beschrieben wurde. Gerischer und Mehl haben in den fünfziger Jahren die Wasserstoffadsorption an Platin mit Hilfe der EIS untersucht [41]. Weitgreifende Übersichtsartikel existieren schon seit geraumer Zeit. Sluyters und Sluyters haben den allgemeinen Formalismus der Impedanzantwort eines elektrochemischen Systems schon in den sechziger Jahren dargestellt [42, 43]. Smith hat die Mathematik der verwandten

Polarographie erarbeitet [44, 45]. Digby D. MacDonald hat den Einsatz transienter Techniken im allgemeinen [46], J. Ross MacDonald vor allem auf dem Gebiet der EIS umfassend beschrieben [47, 48]. Klassisch sind auch die Arbeiten der 'französischen Schule' um Gabrielli, Keddam, Eppelboin et al., welche sich zu Adsorption und Korrosion [49] sowie mit dem Formalismus der Transferfunktion im Allgemeinen und mit der Zustandsraummodellierung der Transferfunktion auseinandergesetzt haben [50, 51, 52]. R. de Levie hat sich, wie etwa auch Armstrong [53], mit der Beschreibung von Systemen mit Adsorbaten [54] aber auch mit der Impedanzantwort poröser Elektroden beschäftigt [55]. Eine neuere Arbeit von Lasia gibt einen guten und formal einfachen Überblick über die Analyse der Impedanzen elektrochemischer Systeme [56].

Dass sich die Impedanzspektroskopie bei PE-Brennstoffzellen erst heute durchsetzt, liegt einerseits daran, dass durch die Fortschritte in der Elektronik die Messtechnik stark verbessert und vereinfacht wurde. Andererseits ist der Formalismus bei der Beschreibung der Impedanzfunktion umständlich und deswegen ist die EIS auf diesem Gebiet etwas vernachlässigt worden.

Bei der Impedanzmessung, wie bei jeder transienten Messmethode, wird das zu untersuchende System durch eine Störfunktion $P(t)$ aus dem Gleichgewicht ausgelenkt und dann die Antwort des Systems $R(t)$ gemessen. Das zu untersuchende System wird dann durch die Transferfunktion $H(s)$ beschrieben:



$$H(s) = \frac{\tilde{R}(s)}{\tilde{P}(s)} \quad (4.1)$$

wobei $\tilde{R}(s)$ und $\tilde{P}(s)$ die Laplacetransformierten von $R(t)$ und $P(t)$ darstellen⁽²⁾. \mathbf{x} bezeichnet den Vektor der Zustandsvariablen unseres Systems mit $P \in \mathbf{x}$. In unserem Fall beschreiben typischerweise das Potential E , die Temperatur T und die Reaktandenkonzentrationen an der Grenzfläche c_i^0 den Zustand des Systems (Durch die Gleichung 2.13 und die Diffusionsgleichung). ν stellt einen Vektor von zusätzlichen Systemparametern wie etwa die Größe der aktiven Oberfläche, etc.. dar. Die Antwortfunktion $R(t)$ ist wiederum eine Funktion der Zustandsvariablen $R(t) = R(t, \mathbf{x}, \nu)$.

⁽²⁾ $H(s)$ ist per Definition der Quotient der *Laplacetransformierten* von R und P und nicht von $R(t)$ und $P(t)$ selbst. Denn die allgemeinste lineare Beziehung zwischen R und P ist gegeben durch die Konvolution $R(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(\tau)P(\tau-t)d\tau$. Die Laplacetransformierte dieser Gleichung ist wohlbekannt: $\tilde{R}(s) = H(s)\tilde{P}(s)$.

Bei der EIS wird diese Auslenkung $P(t)$ durch eine kleine sinusförmige Schwingung von $E(\omega)$ oder $i(\omega)$ um den stationären Wert des Elektrodenpotentials E oder der Reaktionsstromdichte i getätigt. $R(t)$ misst dann die Änderung der Reaktionsstromdichte i oder respektive des Potentials E . Betrachtet man die Transferfunktion $H(s)$, so stimmt sie im ersten Fall mit der Admittanzfunktion $Y(s)$, im zweiten Fall mit der Impedanzfunktion $Z(s)$ überein.

$$Z(s) = \frac{\tilde{E}(s)}{\tilde{i}(s)} \quad \text{und} \quad Y(s) = \frac{\tilde{i}(s)}{\tilde{E}(s)} \quad (4.2)$$

Da die Störfunktion eine sinusförmige Schwingung darstellt, können wir den Laplaceoperator $s = \sigma + j\omega$ zur Kreisfrequenz ω vereinfachen und schreiben:

$$P(s) = P(\omega) = \Delta P e^{j\omega t} \quad \text{mit} \quad \Delta P = A_P e^{j\phi_P} \quad (4.3)$$

wobei A_P die Amplitude, ϕ_P die Phasenverschiebung der Schwingung angibt. $H(s)$ ist im allgemeinen eine komplizierte, nichtlineare⁽³⁾ Funktion von ω , \mathbf{x} und ν , so dass sich im allgemeinen keine analytische Beschreibung von $H(s)$ finden lässt. Die Dinge würden sich stark vereinfachen, wenn man das System linearisiert. Dies gelingt, indem man die Zustandsvariablen bei der Systemauslenkung nur wenig um ihren Wert im stationären Zustand auslenkt. Aus dem allgemeinen Zustandsraummodell mit:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = f(\mathbf{x}, \nu) \quad (4.4)$$

$$R(t) = g(\mathbf{x}, \nu) \quad (4.5)$$

wird in linearer Annäherung:

$$\frac{d\Delta\mathbf{x}}{dt} = j\omega\Delta\mathbf{x} = \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}\right)_{ss} \Delta\mathbf{x} + \left(\frac{\partial f}{\partial \nu}\right)_{ss} \Delta\nu \quad (4.6)$$

$$\Delta R(t) = \left(\frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}}\right)_{ss} \Delta\mathbf{x} + \left(\frac{\partial g}{\partial \nu}\right)_{ss} \Delta\nu \quad (4.7)$$

Das zu untersuchende System wird also durch ein lineares Differentialgleichungssystem beschrieben. Für ein lineares System ist die Transferfunktion (in unserem Fall $Z(\omega)$) unabhängig von der Amplitude der Auslenkung. Nach einer Einschwingphase können demnach auch die anderen Zustandsvariablen in der Form von Gleichung 4.3 dargestellt werden:

$$\mathbf{x}(\omega) = \Delta\mathbf{x} e^{j\omega t} \quad \text{mit} \quad \Delta\mathbf{x} = A_{\mathbf{x}} e^{j\phi_{\mathbf{x}}} \quad (4.8)$$

Damit ein gemessenes Impedanzspektrum überhaupt auswertbar ist, müssen vier Grundvoraussetzungen erfüllt sein — Kausalität, Linearität, Stabilität und Endlichkeit. Wird eine der vier Bedingungen verletzt, kann nicht mehr von einem 'guten' Messresultat gesprochen werden, denn die Voraussetzungen für einen Vergleich mit einem Modell, das auf der eben besprochenen Theorie aufbaut, sind dann nicht mehr gegeben:

⁽³⁾Man denke etwa an die hochgradig nichtlineare Beziehung zwischen dem faraday'schen Strom und der Aktivierungsüberspannung, welche durch die Butler-Volmer Gleichung 2.13 beschrieben werden kann.

Kausalität Die Kausalitätsbedingung besagt, dass die Antwort $R(t)$ nur von Störfunktionswerten $P(t - \tau)$ mit $\tau \geq 0$, also von unmittelbaren und zeitlich zurückliegenden Ereignissen, abhängen muss. Niemals darf τ negativ sein, so dass $R(t)$ etwas über die Zukunft ($t' > t$) des Systems besagen kann. Das heisst, dass ein gemessenes System physikalisch sinnvoll sein muss. Die Systemantwort R muss also vollständig durch die Perturbation P determiniert sein.

Linearität Ein System ist *linear*, falls die Taylorentwicklung erster Ordnung der Zustandsraumbeschreibung das System beschreiben kann. In einem linearen System ist die Antwort einer Summe einzelner Perturbationen gleich der Summe der einzelnen Systemantworten. Für die Impedanzmessung heisst das, dass die Spannungs- oder Stromauslenkungen klein bleiben müssen. Klein genug, um diese Linearitätsbedingung zu erfüllen, gross genug, damit das Rauschen nicht zu gross wird. Typische Spannungsauslenkungen betragen 5 mV.

Stabilität Ein System ist *stabil*, wenn es früher oder später zu seinem ursprünglichen Zustand zurückfindet, falls die Störung weggenommen wird. D. h. $H(\omega \rightarrow 0)$ muss reell sein. Jede endliche Perturbation muss auch eine endliche Antwort zur Folge haben, zwingende Singularitäten sind nicht gestattet. Darum sind auch keine negativen Widerstände im System erlaubt. Das System muss sich zudem in einem *stationären* Zustand befinden. Deshalb dürfen sich die Spektren über die Zeit hin nicht ändern.

Endlichkeit H muss $\forall \omega \in]0, \infty[$ endlich bleiben, d.h. H darf nicht divergieren und muss für $H(\omega \rightarrow 0)$ und $H(\omega \rightarrow \infty)$ reell werden.

Sind alle vier Voraussetzungen erfüllt, dann gelten die Kramers-Kronig (K-K) Beziehungen für die Transferfunktion H , resp. die Impedanzfunktion Z . Sie erlauben die Herleitung von $Im(Z)$ aus $Re(Z)$ und umgekehrt, wie auch die Herleitung von $|Z|$ aus der Phasenverschiebung ϕ und umgekehrt. Diese Beziehungen sind aber vor allem in umgekehrter Vorgehensweise nützlich:

Stimmt etwa die mittels K-K Relationen aus der gemessenen Phase errechnete Absolutimpedanz mit dem gemessenen $Z(\omega), \forall \omega$ überein, kann die Messung als 'gut' betrachtet werden. Das heisst, alle vier Grundvoraussetzungen für eine Impedanzmessung sind erfüllt. Die K-K Relationen haben aber den entscheidenden Nachteil, dass die Werte von einen der zwei Grössen ϕ oder $|Z|$ für sämtliche Frequenzen $\omega \in]0, \infty[$ bestimmt sein müssen, damit K-K auch angewendet werden dürfen. Das in der Praxis benutzte und benutzbare Frequenzband ist aber endlich gross und kann nur schlecht als unendlich angesehen werden.

Deshalb sind die K–K Transformationen der gemessenen Grössen auch immer fehlerbehaftet.

Einen Ausweg bietet da die ZHIT–Transformation, eine Variante der logarithmischen Hilbert–Transformation [57, 58]. Da elektrochemische Systeme als Zweipole betrachtet werden können, lassen sich die Grössen ϕ und $|Z|$, resp. $Im(Z)$ und $Re(Z)$ lokal transformieren [57]. Das bedeutet, dass etwa die Grösse $|Z(\bar{\omega})|$ aus der Kenntnis der lokalen Umgebung von $\phi(\bar{\omega})$ abgeleitet werden kann. Die K–K Bedingung eines unendlich grossen Frequenzbandes fällt damit weg. Das bedeutet natürlich einen grossen Fortschritt in der Analyse der 'Güte' des Messspektrums, sowohl in der Genauigkeit wie auch im Rechenaufwand. Die dabei als Integral der Phase auftretende Absolutimpedanz, durch eine ZHIT Transformation ermittelt, kann sogar Messfehler, welche durch Instabilitäten und Rauschen verursacht worden sind, auskorrigieren. Diese Technik haben wir in dieser Arbeit denn auch öfters zur Analyse 'gestörter' und zu Instabilität tendierenden Messungen angewendet.

Vorteile der EIS

Andere Auslenkfunktionen als die in der EIS verwendete Sinusschwingung sind natürlich auch möglich und in der Tat wurde historisch zuerst Auslenkungen in Form eines Pulses studiert. Folgende zwei Vorteile macht die EIS zum wirkungsvolleren Instrument im Vergleich zu den Pulsmethoden:

1. Da die Transferfunktion im Frequenzraum definiert ist, ist es bei weitem umständlicher, eine komplizierte Störfunktion, wie etwa einen Puls, zu transformieren, die Sinusschwingung stellt als Basisvektor des Frequenzraumes die einfachste Auslenkfunktion dar. Andere Auslenkfunktionen, wie etwa Pulse, sind nichts anderes als eine Summe von Sinusfunktionen. Dieselbe Information wie in einer solchen Überlagerung wird auch durch eine EIS–Messung im entsprechenden Frequenzband auf mathematisch viel einfachere und genauere Art erreicht. Die Analyse von Pulsauslenkungen im Zeitraum wäre mathematisch zwar einfach, wegen der viel schlechteren Auftrennungsmöglichkeit der einzelnen Prozesse bei einer Parameteranpassung des Systemmodells an gemessene Kurven ist dieses Vorgehen aber nicht praktikabel. Denn typischerweise ist die Transferfunktion von der Form $\sum_n A_n e^{-\kappa_n t}$, die charakteristischen Raten κ_n für jeden Prozess sind aus einer derartigen Messkurve nur schwer mit passablem Fehler anzupassen.
2. Die EIS gibt nicht nur die Information über die Amplitude der Transferfunktion, sondern auch über die Phasenverschiebung. Da Amplitude und Phasenverschiebung über

die Kramers–Kronig oder ZHIT Beziehungen korrelieren, kann dadurch die Richtigkeit der Messung überprüft oder ein zusätzlicher Systemparameter als unbekannt belassen werden.

Berechnung & Darstellung der Impedanzfunktion

In der Gemeinschaft der EIS–Benützer haben sich mehrere Arten der Modellierung der gemessenen Impedanzspektren etabliert, zuweilen werden die anderen Methoden von den Vertretern der einen hart bekämpft. Leider wird in diesem Fall übersehen, dass es schlussendlich gleichgültig ist, welche 'Darstellungs'–Methode angewendet wird, wenn immer das Modell des untersuchten Systems auf der Physik gründet. Dieser als Selbstverständlichkeit erscheinende Grundsatz, die Physik als Ausgangspunkt zu nehmen, wird hingegen oft sträflich übergangen.

Die am häufigsten verwendete Modelldarstellung von Z beruht auf der Darstellung von Z in einem *Ersatz*– oder *Äquivalentschaltbild* als Kombination von Widerständen, Kondensatoren, Induktivitäten und andern EIS–spezifischen Elementen. Randles hat damit schon früh die Impedanzfunktion einer heterogenen Reaktion mit Diffusionslimitierung dargestellt [40]. Der Schaltkreis, der diese Impedanzfunktion beschreibt, ist in der Literatur auch als Randles–Schaltkreis bekannt und wird in leicht abgeänderter Form auch die Halbzellenreaktionen der Brennstoffzelle beschreiben können⁽⁴⁾. Einige Elemente dieser Äquivalentschaltkreise, wie etwa die frequenzabhängigen Diffusionsimpedanzelemente, besitzen kein elektrotechnisches Analogon.

Die Impedanzfunktion kann auf diese Weise graphisch sehr einfach dargestellt werden, um sie dann durch Kurvenanpassung an die Messkurven anzufitten. Der Nachteil dieser Darstellungsart ist, dass es diese Methode erlaubt, die physikalischen Grundlagen von Z ausser acht zu lassen und einfach ein Äquivalentschaltbild zu suchen, das dann auf die Messergebnisse 'passt'.

Dieser Nachteil besteht nicht, wenn die Impedanzfunktion durch ein Zustandsraummodell ermittelt wird. Die Impedanzfunktion baut dann notwendigerweise auf physikalischen Grundlagen. Deswegen ist aber die Darstellung als Äquivalentschaltbild nicht minderwertig, solange das Schaltbild auch auf denselben Grundgleichungen basiert. Die Verwendung eines Zustandsraummodelles erlaubt die Berechnung von Z für sehr allgemeine Probleme, allerdings auf Kosten der leichten Visualisierung.

Grundsätzlich kritisch ist der Autor hingegen dem Trend eingestellt, unbekannte Impe-

⁽⁴⁾In Randles' Arbeiten war der Massentransport als semi–infinite Diffusion beschreibbar, diffusiver Massentransport findet in der Brennstoffzelle aber nur über eine endliche Länge, die Nernst'sche Diffusionsschicht in der Elektrode statt. Wir verwenden deswegen statt des Warburg–Elements ein Nernst–Element.

danzkurven durch eine serielle Ansammlung RC–parallel Glieder darzustellen, um daraus irgendwelche charakteristischen Zeiten zu ermitteln, welche dann durch einen subjektiven Vergleich diesem oder jenem physikalischen Prozess zugeordnet werden. Diese allzu oft publizierte Methode entbehrt vielfach jeder physikalischen Grundlage.

4.3.2 Elemente der Impedanzfunktion von PE–Brennstoffzellen

Wir greifen zur Bestimmung der Impedanzfunktion der Brennstoffzellenreaktionen auf die Äquivalentdarstellung zurück. Auf die Berechnung der Impedanzfunktion hat dies jedoch keinen Einfluss.

In einer ersten Annäherung werden wir zur Berechnung der Brennstoffzellenimpedanz die Anode als reversible Elektrode betrachten und ihren Impedanzanteil somit vernachlässigen⁽⁵⁾.

Betrachten wir wiederum eine einfache Durchtrittsreaktion von der Form 2.9. Für den stationären Zustand einer einfachen Ladungsdurchtrittsreaktion an der Kathode gemäss Gleichung 2.9 können wir folgende Massen und Ladungsbilanzgleichungen aufstellen:

$$D_{Red} \frac{\partial c_{Red}}{\partial x}(x=0, t) = -D_{Ox} \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x}(x=0, t) = \frac{i_F(t)}{zF} \quad (4.9)$$

$$i_F = zF (k_f c_{Red}^0 - k_b c_{Ox}^0) \quad (4.10)$$

wobei die Reaktionsraten wieder von der Form der Gleichungen 2.12 und 2.12 sind:

$$k_f = k_f^0 \exp((1 - \alpha)zFE/RT) \quad (4.11)$$

$$k_b = k_b^0 \exp(-\alpha zFE/RT) \quad (4.12)$$

Wenn wir nun die Zellspannung um den Betrag ΔE um den stationären Zustand E^{ss} sinusförmig schwingen lassen, werden auch die anderen Zustandsgrössen, wie die Konzentrationen c_i und die Messgrösse i_F , nach einer Einschwingphase mit derselben Frequenz um ihren stationären Wert oszillieren. Die Änderung $\{\Delta i_F\}$ erhalten wir durch Linearisieren⁽⁶⁾ der Bilanzgleichung 4.10 im Laplaceraum:

$$\{\Delta i_F\} = \sum_i \left(\frac{\partial i_F}{\partial c_i} \right)_{ss} \{\Delta c_i\} + \left(\frac{\partial i_F}{\partial E} \right)_{ss} \{\Delta E\} \quad (4.13)$$

Durch Umformen erhalten wir daraus die faraday'sche Impedanz dieser Reaktion $Z_F = \{\Delta E\}/\{\Delta i_F\}$ als:

$$Z_F = \frac{1}{(\partial i_F / \partial E)} \left[1 - \sum_i \left(\frac{\partial i_F}{\partial c_i} \right) \frac{\{\Delta c_i\}}{\{\Delta i_F\}} \right] \quad (4.14)$$

⁽⁵⁾In Kapitel 5 und 6 werden wir jedoch sehen, dass diese Vereinfachung oft nicht mehr gilt.

⁽⁶⁾Wir haben vorhin besprochen, dass wir der Lösbarkeit wegen nur lokal lineare System betrachten.

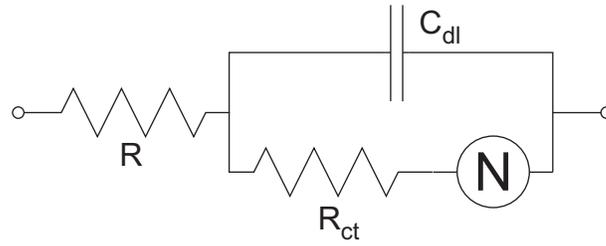


Abbildung 4.2: Äquivalentschaltbild einer PEFC, wobei der Anodenbeitrag als vernachlässigbar angesehen wird. R_∞ bezeichnet den ohmschen Widerstand, zum grössten Teil aus dem Elektrolytwiderstand bestehend. R_{ct} stellt den Ladungsdurchtrittswiderstand, N die Massentransportimpedanz (Nernst–Impedanz für finite Diffusion) dar. C_{dl} bezeichnet die Doppelschichtkapazität.

Der 1. Term stellt den Ladungsdurchtrittswiderstand dar, der zweite Term enthält den Impedanzanteil, welcher durch eine Massentransport verursacht wird. Die Grösse $\{\Delta c_i\}/\{\Delta i_F\}$ kann aus der Lösung des Fick’schen Gesetzes

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) \quad (4.15)$$

sowie Gleichung 4.9⁽⁷⁾ mit den geeigneten Randbedingungen ermittelt werden.

Ein Teil des AC–Stromes i_{dl} fliesst auch in die Auf– und Entladung der Doppelschicht. Unter der Annahme, dass die beiden Prozesse, die Aufladung der Doppelschicht und der Ladungsdurchtritt vollständig entkoppelt sind, kann die Gesamtimpedanz der Grenzschicht als Parallelschaltung von Z_F und Z_{dl} betrachtet werden. Die Gesamtimpedanz der Messzelle⁽⁸⁾ enthält daneben noch den ohmschen Widerstand R_∞ , welcher aus dem elektronischen Widerstand der Elektrode und der End– oder Bipolarplatten, R_e , sowie dem ionischen Widerstand des Elektrolyten R_m zusammengesetzt ist. Da Brennstoffzellen hohe Ströme liefern, tritt bei höheren Strömen oftmals eine durch den hohen Stromfluss bedingte gegenseitige Induktion in den Zuleitungskabeln, L_{kabel} , auf.

$$Z = j\omega L_{kabel} + R_\infty + \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + \frac{1}{Z_{dl}}} \quad (4.16)$$

Wir können also das vereinfachte Modell der Brennstoffzellenimpedanz wie in Abbildung 4.2 darstellen.

Im Folgenden möchten wir die einzelnen Impedanzanteile der Zelle etwas näher betrachten und ihren Verlauf für PE–Brennstoffzellen bei Standardbedingungen besprechen:

⁽⁷⁾Die Massenbilanzgleichung 4.9 stellt bereits eine Randbedingung der Diffusionsgleichung 4.15 dar.

⁽⁸⁾Die Anode wird als reversibel betrachtet.

Der ohmsche Widerstand R_∞

Der ohmsche Widerstand R_∞ besteht aus dem elektronischen Widerstand R_e der Elektroden und der Gasverteilerplatten sowie dem ionischen Widerstand des Elektrolyten R_m . R_∞ entspricht in unserem Fall $Z(\omega \rightarrow \infty)$ und kann bei Absenz von L_{kabel} einfach aus dem Hochfrequenzende von Z eines Bode- oder Nyquistdiagramms abgelesen werden.

Der Anteil des elektronischen Widerstandes kann leicht bestimmt werden, indem R_e einer Dummyzelle ohne Elektrolyt, dafür aber mit einem sehr guten elektronischen Leiter (Cu) zwischen den Elektroden, gemessen wird. R_e einer R28SS Zelle beträgt bei 75 °C typischerweise 1.6 mΩ.

Die Doppelschichtkapazität

Es zeigt sich bei Impedanzmessungen an Brennstoffzellen, dass die Spektren im Nyquistplot keine Halbkreise mit dem Mittelpunkt auf der reellen Achse ergeben, sondern dass der Mittelpunkt M des Halbkreises oberhalb der reellen Achse, $Im(M) > 0$, zu liegen kommt. Die Spektren zeigen dann einen 'gedrückten' Halbkreis bei $-Im(Z)$ vs $Re(Z)$ Plots. Dieses Verhalten ist aber nicht durch ein parallel geschaltetes RC Glied (dies entspricht der Impedanz der Grenzschicht, falls keine Massentransportlimitierung auftritt) modellierbar. Hingegen ist es möglich, solche Spektren mit einer parallelen R-CPE Schaltung zu simulieren. CPE stellt das *Constant Phase Element* dar, welches folgende Impedanzfunktion hat:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega C_{CPE})^\phi} \quad (4.17)$$

Für $\phi = -\pi/2$ wird Z_{CPE} zu einem reinen Kondensator. Für $\phi > -\pi/2$ hat Z_{CPE} sowohl einen Realteil als auch eine Imaginärteilkomponente. Man spricht dann auch von einer nicht idealen Kapazität.

Die Ursache dieses CPE-Verhaltens wird heute noch nicht verstanden. Einerseits hat man festgestellt, dass spezifische Adsorption an der Grenzschicht ein CPE-Verhalten bewirken kann [59] — tritt keine Adsorption an den vermessenen Gold-Einkristallen auf, konnten Pajkossy et al. rein kapazitives Verhalten mit $\phi > 0.99$ messen. Andere Erklärungsversuche ziehen die poröse oder sogar fraktale Oberfläche [60, 61] mit ihren Inhomogenitäten für die Doppelschichtrelaxation heran [47].

Auf jeden Fall erlaubt die Verwendung eines CPE eine bessere Modellierung der Daten und bedeutet somit eine Verkleinerung des Fehlers sowohl in der Bestimmung von $C_{dl} = C_{CPE}$ als auch der anderen Modellparameter.

Der Durchtrittswiderstand R_{ct}

Der Durchtrittswiderstand R_{ct} kann direkt aus der Ableitung von i_F (Gleichung 2.13) nach E ermittelt werden. Die allgemeine Form für eine einfache Durchtrittsreaktion nach Gleichung 2.9 lautet:

$$R_{ct} = \frac{1}{(\partial i_F / \partial E)_{c_i}} = \frac{RT}{z^2 F^2} \frac{1}{(\alpha k_f c_{Ox}(x=0) + (1-\alpha) k_b c_{Red}(x=0))} \quad (4.18)$$

Die Einheit von R_{ct} ist in Ωcm^2 angeben. Aus einer Messung von R_{ct} können im allgemeinen wenig Schlüsse gezogen werden, da sein Wert von einer Fülle an Parametern k_f^0 , k_b^0 , α und den Grenzflächenkonzentrationen c_i abhängt. In der Praxis kann R_{ct} oft vereinfacht werden, wenn $\alpha = 0.5$ und $c_i(x=0) = c_i^b$ angenommen werden kann. In diesem Fall lässt sich die Potentialabhängigkeit des faraday'schen Stromes i_F aus Gleichung 2.13 als:

$$i_F = 2i_0 \sinh\left(\frac{zF\eta}{2RT}\right) \quad (4.19)$$

schreiben. η bezeichnet die Überspannung ($E - E^0$). Der Ladungsdurchtrittswiderstand wird dann zu einer einfachen Funktion der Parameter i_0 und η :

$$\frac{1}{R_{ct}} = \frac{2zF}{RT} i_0 \cosh\left(\frac{zF\eta}{2RT}\right) \quad (4.20)$$

Die Auswertung von R_{ct} beim Ruhepotential ermöglicht die Bestimmung der Austauschstromdichte i_0 , denn aus Gleichung 4.18 folgt:

$$R_{ct} = \frac{RT}{zF} \left(\frac{1}{i_0}\right) \quad (4.21)$$

Leider ist es in Brennstoffzellen schwierig, den Ladungsdurchtrittswiderstand im Ruhepotential zu messen. Bei Zellen mit dickeren Membranen und vernachlässigbarer Interdiffusion der Reaktionsgase durch die Membran wird das Antwortsignal $i_F(\omega)$ bei tiefen Auslenkfrequenzen zu schwach um ausgewertet zu werden. Diese tiefen Frequenzen wären aber zur Bestimmung von R_{ct} nötig. Ein Rückgang der Phase gegen null und somit die Ausbildung eines Kreisbogens im Nyquistplots ist auch andeutungsweise nicht feststellbar.

Bei Zellen mit dünnen Membranen führt die Interdiffusion der Reaktionsgase durch die Membran zu einer Verfälschung des Durchtrittswiderstand bei $i_F = 0$. Beim Ruhepotential fließt ein Korrosionsstrom mit der Dichte i_{corr} , welcher sich gemäss Stern et al. [62] aus dem Ladungsdurchtrittswiderstand $R_{ct,corr}$ ermitteln lässt:

$$i_{corr} = \frac{b}{2R_{ct,corr}} \quad (4.22)$$

b bezeichnet hier die Tafelsteigung der Durchtrittsreaktion. Die Austauschstromdichte i_0 ergibt sich dann aus folgender Tafelgleichung:

$$i_0 = i_{corr} \exp [(E^0 - E^{corr})/b] \quad (4.23)$$

bei welcher E^{corr} das beobachtete Mischpotential und E^0 das wirkliche Ruhepotential⁽⁹⁾ darstellt.

Die Messung von $R_{ct,corr}$ und E^{corr} einer Zelle mit einer Nafion 112 Membran und E-Tek Elektroden mit 0.6 mg/cm^2 Pt auf Kohlenstoff ergab bei einer Zelltemperatur von 75°C einen Wert für die ORR Austauschstromdichte von $7.5 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$. Dieser Wert ist Vergleichbar mit den Werten von Parthasarathy et al. [63].

Die Massentransportlimitierung: Das Nernst-Element

Wir beschränken uns bei der Beschreibung der Massentransportvorgänge in der PE-Brennstoffzelle auf die Diffusion. Diese wird durch die Fick'sche Gleichung 4.15 beschrieben. Die Lösung dieser Gleichung im Laplaceraum lautet allgemein:

$$\{\Delta c_i\} = A e^{\gamma x} + B e^{-\gamma x} \quad \text{mit} \quad \gamma = \sqrt{\frac{\omega}{D_i}} \quad (4.24)$$

Nehmen wir nun an, dass die Konzentration in einer Distanz δ_N von der Grenzfläche der Bulkkonzentration entspricht und in dieser sogenannten Nernst'schen Diffusionschicht linear gegen die Grenzflächenkonzentration hin abnimmt, so können wir die Randbedingungen dieser Differenzialgleichung folgendermassen angeben:

$$c_i(x, t) = c_i^0 + \frac{x}{\delta_N} (c_i^b - c_i(0, t)) \quad x < \delta_N \quad (4.25)$$

$$c_i(x, t) = c_i^b \quad x \geq \delta_N \quad (4.26)$$

Daraus lässt sich nach einigen Schritten und unter Zuhilfenahme der weiteren Randbedingung von Gleichung 4.9 die Grösse $\{\Delta c_i\}/\{\Delta i_F\}$ finden. In Gleichung 4.14 eingesetzt, lässt sich daraus der Impedanzanteil durch den Massentransport, die sogenannte *Nernst-Impedanz* N berechnen. Sie lautet:

$$Z_N = R_{ct} \left\{ \frac{k_f \tanh \left(\delta_N \sqrt{j\omega/D_{Ox}} \right)}{\sqrt{j\omega D_{Ox}}} + \frac{k_b \tanh \left(\delta_N \sqrt{j\omega/D_{Red}} \right)}{\sqrt{j\omega D_{Red}}} \right\} \quad (4.27)$$

⁽⁹⁾In unserem Fall nicht das wirkliche Ruhepotential E^0 von 1.23 V , sondern das Mischpotential bei etwa 1 V .

Z_N beschreibt im Nyquistdiagramm eine Art Halbkreis, wobei das Hochfrequenzende wie bei einer Warburg-Impedanz (semi-infinite Diffusion mit $\delta_N \rightarrow \infty$) mit einem 45° Winkel gegen die reelle Achse bei $Z_N(\omega \rightarrow \infty)$ strebt. Für $\omega \rightarrow 0$ nimmt Z_N den Wert

$$Z_N(\omega \rightarrow 0) = R_N^0 = R_{ct} \left\{ \frac{k_f \delta_N}{D_{Ox}} + \frac{k_b \delta_N}{D_{Red}} \right\} \quad (4.28)$$

an. Die Gesamtimpedanz Z bildet eine Überlagerung aus dem $R_{ct}C_{dl}$ -Halbkreis und der Diffusions-'Halbkreis'.

Wenn, wie etwa im Falle hoher Überspannungen, die Rückreaktion vernachlässigt werden kann, ist es vorteilhaft, Gleichung 4.27 in folgende Form zu bringen:

$$Z_N = R_N^0 \left\{ \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega/D}\right)}{\sqrt{j\omega/D}} \right\} \quad (4.29)$$

Wobei D die Diffusivität des Reaktionsprozesses darstellt. Ist D bekannt, so kann mit Hilfe dieser Gleichung die Nernst'sche Diffusionschicht δ_N bestimmt werden.

Die Schwierigkeit der Bestimmung der Schichtdicke δ_N und der Diffusivitäten D_i bei der Brennstoffzelle besteht darin, dass diese zwei Größen keine Konstanten darstellen. Sie können für unterschiedliche Betriebsbedingungen (Temperatur, Stromdichte, etc..) sehr stark variieren. Der tiefere Grund liegt hauptsächlich in der Abhängigkeit von δ_N und D_i vom lokalen Wassergehalt der Membran und den Ionomerkanälen der Aktivschicht der Elektroden. Dieser Wassergehalt ist jedoch nicht bekannt. Deshalb haben wir in der vorliegenden Arbeit keine quantitativen Aussagen über D_i und δ_N gemacht.

4.3.3 Verhalten der einzelnen Impedanzelemente bei Standardversuchen

Wir haben nun die einzelnen Elemente des für die PE-Brennstoffzellen zutreffenden Ersatzschaltbildes kurz besprochen. Nun möchten wir das Verhalten der einzelnen Elemente, wie auch der gesamten Zellimpedanz bei verschiedenen Stromdichten in einer R28SS-Zelle mit gebräuchlichen Komponenten bei den im Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Standardbedingungen diskutieren.

Eine Modell-Impedanzfunktion Z gemäss unseres Ersatzschaltbildes ist nur dann zur Beschreibung der verschiedenen Brennstoffzellenprozesse tauglich, wenn sich die Ergebnisse der Anwendung von Z auf die PEFC mit den Resultaten einer einfachen und etablierten Methode decken. Eine solche einfache und etablierte Methode stellt die Untersuchung der PEFC durch IE-Kurve dar.

Die Impedanzmessung erlaubt die Berechnung der IE–Kennlinie einer Brennstoffzelle, denn der Wert von $R_p = Z(\omega \rightarrow 0)$ stellt gerade die Steigung der IE–Kurve⁽¹⁰⁾ für einen bestimmten Betriebspunkt i^{ss}, E^{ss} dar. Aus der Kenntnis dieser Tieffrequenzwiderstände $R_p(n)$ für alle n Messpunkte i_n kann durch Integration von

$$R_{p,n} = \frac{\partial E}{\partial i}_n \quad (4.30)$$

ermittelt werden. Verschiedene Schemata können zur Integration verwendet werden. Wegen der gewöhnlich geringen Anzahl an Messpunkten empfiehlt es sich, ein mindestens quadratisches Integrationschema zu verwenden. Ein solches [64] ist in Gleichung 4.32 dargestellt.

$$\begin{aligned} E_n &= a_n i_n^2 + b_n i_n + c_n && \text{mit} && (4.31) \\ a_n &= \frac{R_{p,n+1} - R_{p,n}}{2(i_{n+1} - i_n)} \\ b_n &= R_{p,n+1} - 2a_n i_{n+1} \\ c_n &= E_{n-1} - a_n i_{n-1}^2 - b_n i_{n-1} \end{aligned}$$

Der Messpunkt E_n beim Stromdichtemaximum wurde durch lineare Integration gemäss

$$E_n = E_{n-1} - \frac{1}{2} (R_{p,n} + R_{p,n-1}) (i_n - i_{n-1}) \quad (4.32)$$

ermittelt. Abbildung 4.3 zeigt einen Vergleich der gemessenen IE–Kennlinie mit einer aus dem Tieffrequenzwiderstand R_p der Impedanzspektren bei den gewählten Stromdichten i_n berechneten Kurve. Die Übereinstimmung ist recht gut, die Abweichungen bei kleinen und sehr grossen Stromdichten sind auf die kleine Anzahl Messpunkte und die daraus entstehenden grossen Integrationsschritte zurückzuführen. Die errechnete IE–Kurve ist im Bereich $i = 400 - 800 \text{ mA/cm}^2$ leicht tiefer als die gemessene IE–Kennlinie. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Messwert von R_p im Bereich von $i = 280 - 400 \text{ mA/cm}^2$ leicht zu tief liegt. Die Impedanzmessungen zeigen bei diesen Stromdichten im Tieffrequenzbereich eine Neigung zu einem 'induktiven' Impedanzanteil mit $Im(Z) > 0$ im Nyquistdiagramm. Der Ursprung dieses Anteils ist jedoch nicht geklärt und wurde nicht berücksichtigt. Die gefitteten Spektren zeigen deshalb in diesem Frequenzbereich eine kleine Abweichung gegenüber den Messdaten.

Die Impedanzspektroskopie kann also im Allgemeinen das IE–Verhalten einer Brennstoffzelle beschreiben, wenn auch auf eine etwas umständliche Art. Die Stärke dieser Untersuchungsmethode liegt jedoch darin, dass sie im Gegensatz zur IE–Messung den Spannungsabfall $\eta = E(i = 0) - E(i)$ für eine bestimmte Stromdichte i zudem als Summe einzelner Anteile verschiedener Prozesse aufzugliedern vermag. Diese Prozesse sind der Ladungsdurchtritt, die Leitung der Elektronen als auch der Protonen, sowie der Massentransport

⁽¹⁰⁾Vorausgesetzt, alle Messpunkte der zu vergleichende IE–Kurve wurden im stationären Zustand aufgenommen.

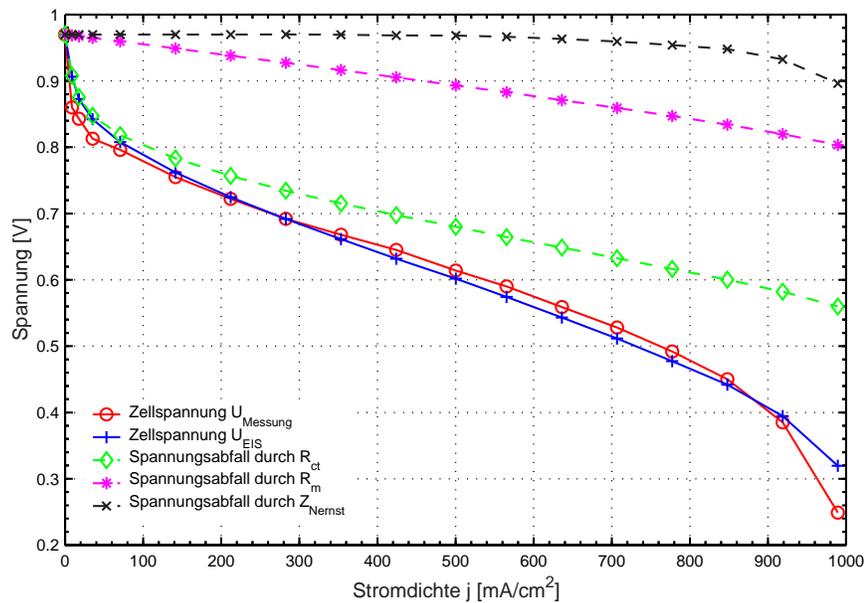


Abbildung 4.3: Vergleich einer gemessenen und durch Integration der Tieffrequenzwiderstände von Impedanzspektren berechneten IE-Kurve. Als Testzelle diente eine R28SS Zelle mit einer Nafion115 Membran zwischen zwei E-Tek Elektroden mit 0.6 mg/cm^2 Pt auf Kohlenstoff als Katalysator. $T_{Zelle} = 75^\circ\text{C}$. Alle anderen Betriebsparameter entsprechen den in Abschnitt 3.2.1 erwähnten Standardwerten.

der Reaktanden.

Wir wollen nun die Stromdichteabhängigkeit dieser drei Prozesse genauer betrachten, unter anderem mit dem Ziel, in den einzelnen Stromdichtebereichen niedrig–mittel–hoch den limitierenden Prozess zu bestimmen, wie wir dies schon im einleitenden Abschnitt 4.2 versucht haben. Diesmal stehen uns aber viel mehr Informationen über die einzelnen Prozesse zur Verfügung.

Im Bereich kleiner Stromdichten In diesem Bereich wird der Zellspannungsabfall durch die Aktivierung der ORR bestimmt. Von 0 bis fast 100 mA/cm^2 stimmt der durch den Ladungsdurchtritt verursachte Spannungsabfall mit der gemessenen IE-Kennlinie überein.

Im Bereich mittlerer Stromdichten Zwischen 200 und etwa 600 mA/cm^2 zeigt die berechnete Kurve, wie auch grösstenteils die gemessene Kurve, einen linearen Verlauf der Spannung. In der Literatur wird dieses lineare Verhalten des Zellspannungsabfalls mit dem ohmschen Elektrolytwiderstand in Verbindung gebracht. Denn gemäss Gleichung 4.18 sollte in diesem Bereich relativ hoher Kathodenüberspannung ($> 150 \text{ mV}$) der Ladungsdurchtrittswiderstand bereits gegen null tendieren, für eine Massentransportlimitierung ist aber die Stromdichte zu tief. Es verbleibt als zellspannungskontrollierender Prozess nur noch die

begrenzte Ionenleitfähigkeit der Membran. So wurde vielfach aus der Steigung einer IE-Kurve in diesem linearen Bereich direkt der Elektrolytwiderstand extrahiert.

Abbildung 4.3 zeigt aber, dass diese Annahme so nicht stimmt. Denn die Steigung der R_{ct} -Kurve ist in diesem Bereich immer noch in etwa gleich gross wie die Steigung der Elektrolytwiderstandskurve. Das heisst, dass in unserem Experiment beide Prozesse etwa den gleichen Anteil am Spannungsabfall in diesem Bereich besitzen, reine ohmsche Elektrolytwiderstandskontrolle hätte nur die halbe negative Steigung der IE-Kurve in diesem Stromdichtebereich zur Folge.

Es stellt sich nun die Frage, weshalb der Durchtrittswiderstand wider Erwarten nicht gegen null strebt.

An der Beschreibung der ORR-Kinetik sollte es nicht liegen, denn Parthasarathy et al. konnten durch Impedanzmessungen zeigen, dass die ORR-Kinetik an der Grenzschicht Platin-Mikroelektrode|Nafionmembran das bekannte Butler-Volmer Verhalten mit einer Tafelsteigung von 60 mV/Dekade (bei 25 °C) zeigt [63]. Wenn wir also eine ORR-Kinetik gemäss Gleichung 4.19 annehmen, verbleibt als naheliegende Möglichkeit, dass sich die aktive Reaktionsoberfläche mit der Stromdichte ändert⁽¹¹⁾. Der hohe Ladungsdurchtrittswiderstand wäre in diesem Fall auf eine Abnahme der aktiven Fläche bei steigender Stromdichte zurückzuführen. Denn der Ladungsdurchtrittswiderstand verläuft umgekehrt proportional zur aktiven Fläche.

Aus Abbildung 4.4 wird ersichtlich, wie gross der Unterschied zwischen dem gemessenen Ladungsdurchtrittswiderstand und dem bei tiefen Stromdichten $< 100 \text{ mA/cm}^2$ gefitteten R_{ct} gemäss Gleichung 4.19 bei steigender Stromdichte wird. Der Quotient

$$\zeta(i) = \frac{R_{ct, \text{gemessen}}(i)}{R_{ct, \text{fit}}(i)} \quad (4.33)$$

stellt dann den Anteil der Aktivfläche dar, welcher bei einer bestimmten Stromdichte i gegenüber der Aktivfläche beim Ruhepotential noch zur Verfügung steht. Gemäss dieser einfachen Berechnung nimmt die Aktivfläche gegenüber ihrem durch *in-situ* zyklische Voltammetrie messbaren Wert bei null Strom schon bei kleinen Stromdichten stark ab, so dass ζ bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 nur noch etwa 1/4 misst. Wird angenommen, dass bei dem verwendeten Elektrodentyp nicht mehr als 1/3 der Katalysatoroberfläche im Ruhepotential aktiv ist [65], so sind bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 nur noch gerade 8.5 % der gesamten Katalysatoroberfläche aktiv.

Auch wenn die Berechnung wegen der sehr wenigen Fitpunkten (4 Punkte) fehlerbehaftet

⁽¹¹⁾In Kapitel 5 werden wir sehen, dass bei der Verwendung dicker Membranen oder bei ungenügender Befeuchtung der Membran bei steigender Stromdichte auch der Ladungsdurchtrittswiderstand der Anode stark ansteigen kann, so dass ein Teil des hier gemessenen R_{ct} von der Anode stammt. Bei der verwendeten Nafion 115 Membran und den gewählten Betriebsbedingungen sollte aber ein solcher Effekt bei diesen Stromdichten nicht auftreten

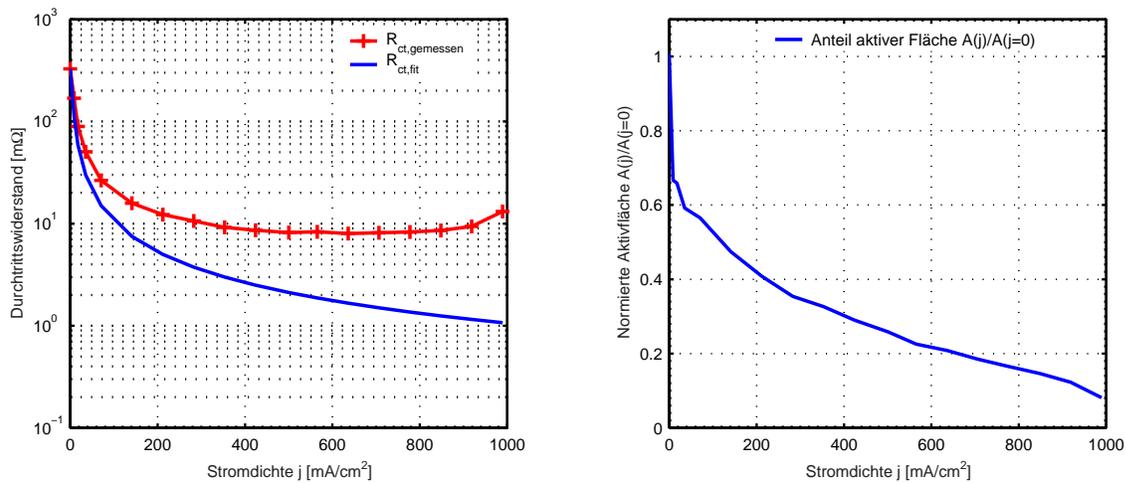


Abbildung 4.4: Die linke Abbildung zeigt einen Vergleich des $R_{ct, \text{gemessen}}$ mit einem Fit von R_{ct} gemäss Gleichung 4.19. Als Tafelsteigung wurden die von Werte von [63] verwendet, $b = 60 \text{ mV}/\text{Dekade}$. Die rechte Abbildung zeigt die Abnahme der normierten Aktivfläche mit steigender Stromdichte. Normiert wurde mit der Aktivfläche beim Ruhepotential. Zelltyp und Betriebsbedingungen wie in Abbildung 4.3 beschrieben.

ist, und etwa der starke Abfall von ζ bei sehr kleinen Stromdichten auf einen Fitfehler oder auf Austrocknungseffekte der Grenzschicht Elektrolyt–Katalysator zurückzuführen ist⁽¹²⁾, so ist die Abnahme von ζ bei mittleren und hohen Stromdichten nicht zu übersehen.

Die These der Abnahme der aktiven Katalysatorfläche wird durch zwei weitere Beobachtungen gestärkt: Die Impedanzspektren zeigen im Nyquistplot bei tiefen Stromdichten einen 45°C Winkel von $Im(Z)$ vs $Re(Z)$ bei hohen Frequenzen. Dieses Phänomen ist ein Hinweis auf eine poröse Struktur der aktiven Grenzschicht [55] und deutet auf eine hohe aktive Oberfläche hin⁽¹³⁾. Das 'poröse' Erscheinungsbild der Impedanzantwort verschwindet hingegen bei Stromdichten über $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ vollständig, wie aus Abbildung 4.5 ersichtlich wird.

Wir können das darauf zurückführen, dass bei hohen Stromdichten viele aktive Zentren in tieferen Poren verloren gehen. Dies könnte auch die tendenzielle Abnahme der Doppelschicht schon ab dem Bereich tiefer Stromdichten erklären. Der Verlauf von C_{dl} als Funktion von i ist aus der linken Abbildung in Abb. 4.6 ersichtlich.

Derselbe Effekt tritt auch für andere Membrantypen auf. Auch bei sehr dünnen Mem-

⁽¹²⁾Der Elektrolyt trocknet bei sehr tiefen Stromdichten $< 100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ wegen des minimalen Gasflusses von $\text{H}_2/\text{O}_2 = 60/30 \text{ mln}/\text{min}$ etwas aus. Dies ist in Abbildung 4.6 ersichtlich. Dadurch kann es zu einer Abnahme der aktiven Katalysatorfläche kommen. Die Kurvenanpassung dieses Strombereiches an Gleichung 4.19 ist dadurch fehlerbehaftet.

⁽¹³⁾Das 'poröse' Erscheinungsbild der Impedanzantwort wird durch die Austrocknung des Elektrolyten noch verstärkt, ist aber für diese Zelle auch bei Stromdichten im Bereich von $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ noch deutlich erkennbar.

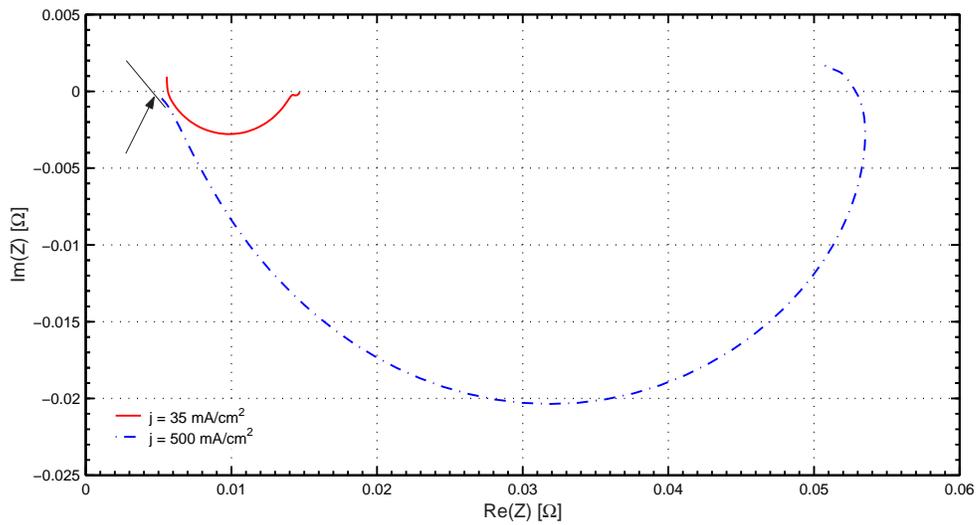


Abbildung 4.5: Vergleich der Impedanzspektren bei $i = 35 \text{ mA/cm}^2$ und bei $i = 500 \text{ mA/cm}^2$. Der Pfeil zeigt auf den 45° Winkel des Hochfrequenzendes der Messung bei $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, welcher für das Spektrum bei $i = 500 \text{ mA/cm}^2$ nicht ersichtlich ist. Zelltyp und Betriebsbedingungen wie in Abbildung 4.3 beschrieben.

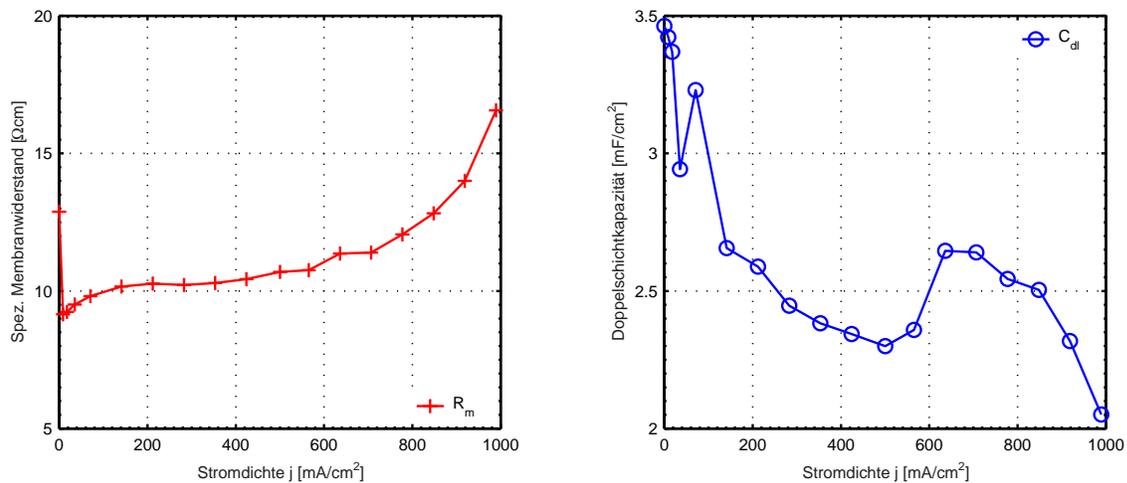


Abbildung 4.6: Die linke Abbildung zeigt die Variation der Doppelschichtkapazität C_{dl} mit der Stromdichte. Die rechte Graphik zeigt den Verlauf des Membranwiderstandes mit der Stromdichte. Zelltyp und Betriebsbedingungen wie in Abbildung 4.3 beschrieben.

branen, wie der Nafion 112 Membran mit guten Wassertransporteigenschaften, wird ein starker Abfall von ζ mit steigender Stromdichte ersichtlich, wie die Abbildung 4.7 zeigt. Dicke Membranen und Membranen mit höherem Äquivalentgewicht zeigen einen noch aus-

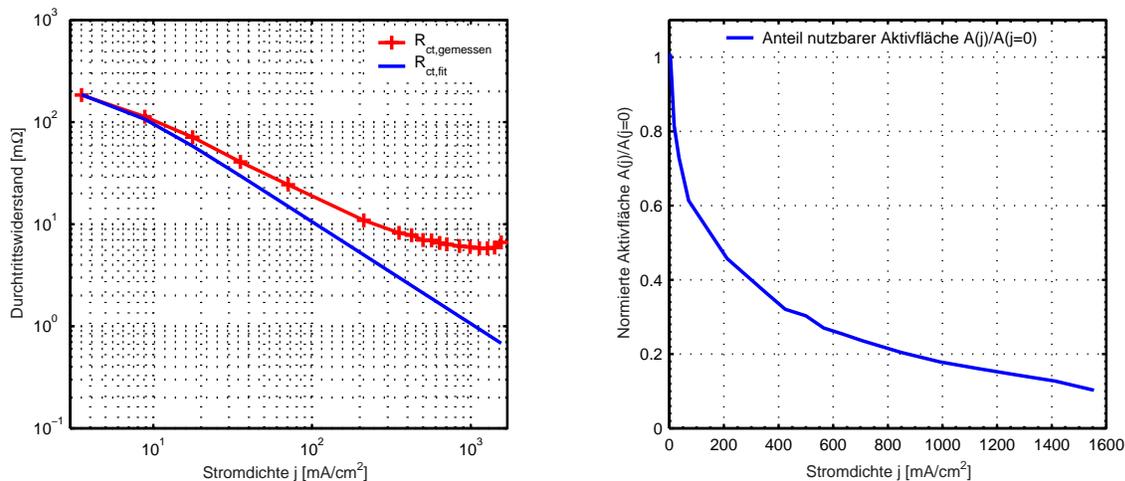


Abbildung 4.7: Die linke Abbildung zeigt einen Vergleich der gemessenen und errechneten Werte von $R_{ct}(i)$ für eine R28SS-Zelle mit einer Nafion 112 Membran als Elektrolyten. Alle anderen Zellkomponenten und Betriebsparameter wie in Abbildung 4.3 beschrieben. $T_{Zelle} = 75^\circ\text{C}$. Die rechte Graphik zeigt den Verlauf von $\zeta(i)$.

geprägteren Abfall von ζ bei einer bestimmten Stromdichte. Wie wir in Kapitel 5 sehen werden, führt bei hohen Stromdichten in diesem Falle die Austrocknung des Elektrolyten zu einem signifikanten Anstieg des Anodenladungsdurchtrittswiderstandes.

Der Bereich hoher Stromdichten Im Bereich hoher Stromdichten über 600 mA/cm^2 für den in Abbildung 4.3 gezeigten Zelltyp tritt ein zusätzlicher Spannungsabfall auf. Dieser wird durch drei Faktoren verursacht, welche wir detailliert im Kapitel 5 beschreiben werden.

Zum einen nimmt der Membranwiderstand bei hohen Stromdichten signifikant zu, weil durch Elektroosmose die Membran anodenseitig austrocknet. Der Anstieg von R_m mit steigender Stromdichte wird aus der rechten Abbildung in 4.6 ersichtlich

Zudem erkennt man einen leichten Anstieg des gemessenen Ladungsdurchtrittswiderstandes bei sehr hohen Stromdichten, siehe dazu Abbildungen 4.4 und 4.7.

Zum andern tritt eine Massentransportlimitierung auf, welche bei der untersuchten H_2/O_2 -Zelle ebenfalls durch einen Wassermangel im Elektrolyten anodenseitig verursacht wird. Der Anstieg der Massentransportlimitierung für Stromdichten über 600 mA/cm^2 ist aus Abbildung 4.3 erkennbar.

Wird die Kathode mit Luft statt mit reinem Sauerstoff versorgt, kann es zu einer Verarmung des Sauerstoffgehalts in der Reaktionszone der Kathode kommen. Die Massentransportimpedanz stammt in diesem Fall zu einem Teil von dieser O₂-Verarmung, wegen der oft ungenügenden Befeuchtung Prozessluft kann es aber auch zu einer Austrocknung des Elektrolyten kommen, was wiederum zu den bereits diskutierten Effekten führt.

4.3.4 Instrumentierung

Für alle EIS-Messungen haben wir die elektrochemischen Messstationen IM6 (maximal 3 A, Frequenzbereich bis 8 MHz) und IM6e (maximal 1 A, Frequenzbereich bis 1 MHz) der Firma Zahner (Zahner Messsysteme, Kronach, Deutschland) verwendet. Wurden die Zellen bei Strömen oberhalb 3 A vermessen, kamen die 1 Quadrant-Lasten (nur Stromsenke) EL101 bis 25 A bei 4 V und EL300 bis 100 A bei maximal 3 V Spannungsdifferenz, beide von Zahner, zum Einsatz. Alternativ konnten mit dem 4 Quadrant-Potentiostat/Galvanostat PP200 von Zahner Ströme bis 20 A gesenkt oder bei der Vermessung von symmetrischen H₂/H₂-Zellen auch aktiv in die Zelle eingespeist werden. Die obere Frequenzbandbegrenzung für die EL101-Last liegt bei etwa 10 kHz, diejenige der EL300 und des PP200 bei etwa 30 kHz. Die Spektren wurden mit der Thales-Software von Zahner ausgewertet.

4.3.5 Schlussfolgerungen

Wir haben in diesem Abschnitt gesehen, dass die Impedanzmessung eine wirkungsvolle Methode zur *in-situ* Untersuchung von PE-Brennstoffzellen darstellt.

Für H₂/O₂-Brennstoffzellen können wir die Impedanzfunktion als einfaches Randles-Schaltbild mit finiter Nernst-Diffusion beschreiben. Dies erlaubt uns, das Verhalten der einzelnen Prozesse einer solchen Brennstoffzelle, den Ladungsdurchtritt, den Massentransport, die Ionenleitung sowie die Aufladung der Doppelschicht als Funktion der Stromdichte, zu studieren.

Es hat sich gezeigt, dass die Zellspannung im Bereich niedriger Stromdichten durch die ORR-Aktivierung kontrolliert wird.

Im Bereich des linearen Spannungsabfalls der IE-Kennlinie bei mittleren Stromdichten wird der Spannungsabfall entgegen der einfachen Vorstellung nicht nur durch den ohmschen Membranwiderstand kontrolliert. Bei unserem Experiment mit Standardkomponenten hat sich gezeigt, dass der Ladungsdurchtrittswiderstand etwa zu gleichen Teilen wie auch der Membranwiderstand zum Spannungsabfall der IE-Kurve beiträgt. Der Ursprung für die-

sen vergleichsweise hohen Ladungsdurchtrittswiderstand ist in der bei diesen Stromdichten stark verminderten aktiven Katalysatoroberfläche zu suchen.

Bei hohen Stromdichten kommt es zu einem zusätzlichen Abfall der Zellspannung. Dieser wird durch die Zunahme des Membranwiderstandes, durch eine nicht verschwindende ORR-Aktivierung durch die starke Abnahme der aktiven Oberfläche und durch eine Massentransportlimitierung verursacht. In H_2/O_2 -Zellen beruht die Massentransportlimitierung auf einem ungenügenden Wassergehalt im Elektrolyten der Anodenaktivschicht⁽¹⁴⁾. Nur bei der Verwendung von Luft als Kathodengas kann es in den untersuchten Zelltypen zu einer Massentransportlimitierung durch Sauerstoffverarmung in der Kathode kommen.

Die Kenntnis des Ladungsdurchtrittswiderstandes beim Ruhepotential erlaubt die direkte Berechnung der Austauschstromdichte der ORR-Reaktion. In der Brennstoffzelle ist $R_{\text{ct}}(i = 0)$ jedoch oft nicht direkt messbar.

Der Massentransport wird durch ein Nernst-Element beschrieben, wenn nur diffusiver Massentransport berücksichtigt wird. Wegen der starken Abhängigkeiten der Diffusivitäten und der Nernst'schen Diffusionsschicht von der Zellstromdichte, beziehungsweise dem unbekanntem lokalen Wassergehalt im Elektrolyten, gestaltet sich die Berechnung der Werte dieser Parameter als schwierig, und so wurden diese in der vorliegenden Arbeit nicht ermittelt.

4.4 Die Strompuls Methode

4.4.1 Ein kurzer Einblick in die Grundlagen der Methode

Bei der Strompuls Methode wird das Relaxationsverhalten einer Brennstoffzelle im Zeitbereich betrachtet. Dazu wird auf die Zelle ein schneller Strompuls aufgebracht und dann die durch diese Auslenkung aus dem Gleichgewicht hervorgerufene Zellspannungsänderung gemessen. Das erhaltene Spannungssignal kann in zwei Bereiche aufgeteilt werden. Der unmittelbare Spannungsabfall $dU(t) = RdI(t)$ widerspiegelt die ohmschen Widerstände, die zeitlich abfallende Kurve $dU(t) = f(dI(t - \tau))$, $\tau > 0$ die nichtohmschen Verluste der Zelle, den Ladungsdurchtritt, den Massentransport, sowie die Auf- und Entladung der Doppelschicht.

Die Pulsantwort des Systems ist nichts anderes als die Transformation der Impedanzantwort in den Zeitraum⁽¹⁵⁾. Der Spannungsabfall kann also durch das schon bei der EIS-Analyse ver-

⁽¹⁴⁾Mehr dazu ist in Kapitel 5 zu erfahren.

⁽¹⁵⁾Die Impedanzantwort und die Pulsantwort sind äquivalent und durch die Laplacetransformation kann die eine in die andere überführt werden.

wendete Randles–Ersatzschaltbild aus Abbildung 4.9 modelliert werden. Die Auswertung des nichtohmschen Spannungsabfalls gestaltet sich aber ungleich schwieriger, da dieser Abfall von der Form $\sum_i A_i e^{-\kappa_i t}$ ist. Wie besprochen ist ein Fit an eine Messkurve dieser Form stark fehlerbehaftet, die Auftrennung in die einzelnen Prozesse Ladungsdurchtritt, Massentransport und Doppelschicht schwierig. Hingegen wird die Messung des ohmschen Widerstandes schnell, genau und einfach.

Der PSI–Strompulsgeber Am PSI wurde ein Strompulsgeber entwickelt, welcher Strompulse von maximal 5 A mit einer sehr steilen Stromflanke von $> 1 \text{ A/ns}$ erzeugen kann [66]. Ziel dieser Entwicklung war die exakte Messung des ohmschen Zellwiderstandes, welcher zum grössten Teil aus dem Elektrolytwiderstand besteht. Dieser Strompulsgeber stellt eine Variante der besser bekannten Stromunterbrechungsschaltern dar, die ebenfalls eine Steile Stromflanke erzeugen können. Der Vorteil des Pulsgebers liegt aber darin, dass der Strompuls im Gegensatz zur Ausschaltmessung variabel bleibt und exakt definiert ist. Da der Strompuls parallel zum DC–Zellstrom fliesst, sind keine Änderungen am Experiment nötig, der DC–Strom bleibt weiter bestehen. Das Gerät erlaubt die Messung von sehr kleinen Widerständen im Bereich von nur $2 \text{ m}\Omega$ mit einem Fehler kleiner 5 %

Die sehr steile Strompulsflanke ist wichtig, da elektrochemische Prozesse Relaxationszeiten τ bis hinunter zu $\tau = 100 \text{ ns}$ aufweisen können [67]. Solche Relaxationszeiten können durch die Impedanzspektroskopie bei diesen Stromdichten nicht mehr gemessen werden. Wegen der Frequenzbandlimitierung der Zusatzlasten EL101 und EL300 bei maximal 30 kHz rückt die kleinste messbare Relaxationszeit in den Bereich von $100 \mu\text{s}$. Neben der relativ kleinen maximalen Auslenkfrequenz ist auch die Kabelinduktion einer exakten Bestimmung des ohmschen Zellwiderstandes durch Impedanzspektroskopie abträglich. Die Pulsmethode ist also zur Bestimmung des Membranwiderstandes exakter als die Impedanzspektroskopie. Wenn wir die durch EIS und Strompulsmethode ermittelten ohmschen Zellwiderstände $R_{\infty, EIS}$ und $R_{ohm, Puls}$ vergleichen, liegt der Wert von $R_{\infty, EIS}$ gewöhnlich $1 - 2 \text{ m}\Omega$ über dem Wert von $R_{ohm, Puls}$. Dieser Unterschied lässt sich einfach erklären, wenn wir den Einschub in Abbildung 4.8 betrachten. $R_{ohm, Puls}$ beträgt für diese Messung etwa $5 \text{ m}\Omega$. Die Impedanzmessung mit ihrer maximalen Auslenkfrequenz im 10 kHz Bereich kann den Spannungsabfall nach minimal $100 \mu\text{s}$ messen, dort beträgt dieser aber bereits um die 6 mV . So wird $R_{\infty, EIS} \approx 6 \text{ m}\Omega$ betragen, einen Wert, den wir bei einer Impedanzmessung bei dieser Stromdichte auch wirklich beobachten können.

Wie erwähnt, ist die Analyse des nichtohmschen Bereichs des Spannungsabfalls schwierig auszuwerten. Insbesondere ist die Pulsdauer unseres Gerätes mit maximal 1 ms zu kurz, um schon die Ladungsdurchtrittsreaktionen in Kombination mit der Aufladung der Doppelschicht vollständig zu erfassen, denn die Relaxationszeit $R_{ct}C_{dl}$ liegt typischerweise im

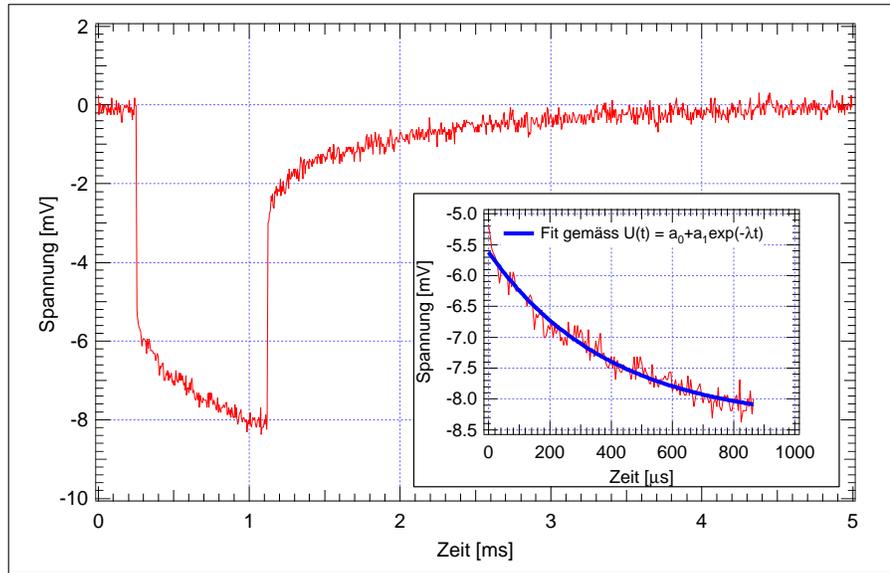


Abbildung 4.8: Pulsantwort eines 0.9 ms langen 1 A Pulses in einer R28SS-Zelle mit einer Nafion115 Membran bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 . Sonstige Zellkomponenten und Betriebsparameter wie in Abbildung 4.3 beschrieben. Die eingeschobene Abbildung zeigt einen Fit des nichtohmschen Anteils durch eine Relaxationsfunktion gemäss Gleichung 4.34.

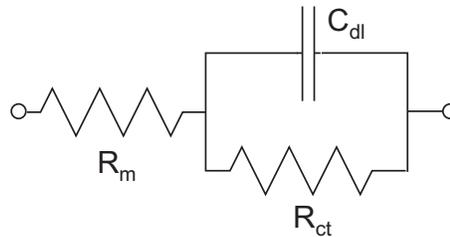


Abbildung 4.9: Einfaches Ersatzschaltbild, das den Elektrolytwiderstand, den Ladungsdurchtritt und die Doppelschicht beschreibt.

Bereich von 10 ms. Der beobachtbare nichtohmsche Spannungsabfall stellt also nur einen Teil des Prozesses Ladungsdurchtritt und Doppelschichtaufladung. Er lässt sich als einfaches R_m - R_{ct} - C_{dl} Ersatzschaltbild modellieren, wie dies in Abbildung 4.9 dargestellt ist. Massentransport tritt in diesem Zeitfenster sowieso nicht auf. Der zeitliche Spannungsverlauf des Ersatzschaltbildes 4.9 lässt sich leicht berechnen und lautet:

$$E(t) = E^{ss} - \{ \Delta I R_m + \Delta I R_{ct} (1 - e^{-t/\tau_{RC}}) \} \quad (4.34)$$

wobei $\tau_{RC} = R_{ct} C_{dl}$. ΔI bezeichnet die Magnitude des Strompulses. F. van Heuveln hat die allgemeine Lösung für den Fall, dass die Doppelschicht durch ein CPE-Element beschrieben wird, dargestellt [68].

4.4.2 Schlussfolgerungen

Die am PSI verfügbare Strompulsmethode erlaubt eine einfache und sehr exakte Messung des ohmschen Zellwiderstands. Zur Quantifizierung der Ladungsdurchtritte, der Doppelschicht und des Massentransports ist das verfügbare Relaxationszeitfenster wegen der maximal möglichen Pulsdauer von nur 1 ms aber etwas zu klein.

Der Unterschied der ohmschen Zellwiderstandswerte bei ihrer Bestimmung mittels EIS oder Strompuls ist auf die obere Messfrequenzlimitierung der EIS zurückzuführen. Der Wert der Pulsmethode ist deshalb genauer. Zur Messung von schnellen Prozesse mit Relaxationszeiten im sub-Millisekundenbereich ist die Pulsmethode der Impedanzspektroskopie überlegen.

Durch eine verlängerte Pulsdauer könnten auch der Ladungsdurchtritt und der Massentransport quantifiziert werden. Die Auswertung der Messkurven im Zeitraum ist aber fehlerbehaftet, die Auftrennung der einzelnen Prozesse schwierig. Durch Laplace-Transformation könnten die Kurven im Frequenzraum ausgewertet werden. In diesem Fall wäre es jedoch sinnvoller, gleich die Impedanz des Systems im Frequenzraum durch die EIS zu messen.

4.5 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie erlaubt die *in-situ* Bestimmung der aktiven Platinoberfläche. Die bestimmte Fläche zeigt die maximale verfügbare Katalysatoroberfläche an, dies entspricht in der Brennstoffzelle am ehesten der Situation bei Ruhepotential.

Zur Bestimmung dieser Fläche wird die zu untersuchende Elektrode mit Stickstoff gespült. Der Stickstoff sollte befeuchtet werden, da sonst die Gefahr besteht, dass die Membran austrocknet. Die Gegenelektrode wird mit befeuchtetem Wasserstoff gespült, so dass diese gerade als Wasserstoff-Referenzelektrode dienen kann.

Durch Aufprägen einer Potentialrampe mit einem dreieckförmigen Potential-Zeit Verlauf erhält man ein zyklisches Voltammogramm (ZV), welches normalerweise als Strom vs Potential Diagramm aufgezeichnet wird. Typische Vorschubgeschwindigkeiten des Potentials waren 100 mV/s, die untere und obere Potentialgrenzen waren 50 mV und 1.2 V.

Zur Bestimmung der aktiven Platinoberfläche nimmt man an, dass an jedem sich in der 3-Phasenzone befindlichen Platinoberflächenatom genau ein Wasserstoffatom adsorbiert. Die Adsorption von H an Pt erfolgt im sauren Elektrolyten (wie Nafion) im Unterpotentialbereich vom Wasserstoff gemäss der Reaktion $\text{H}^+ + \text{Pt} \rightarrow \text{Pt-H}_{ad} + \text{e}^-$. Durch Kenntnis der Pt-Oberflächenkonzentration und der gesamten Pt-Oberfläche per cm^2 geometrischer Kata-

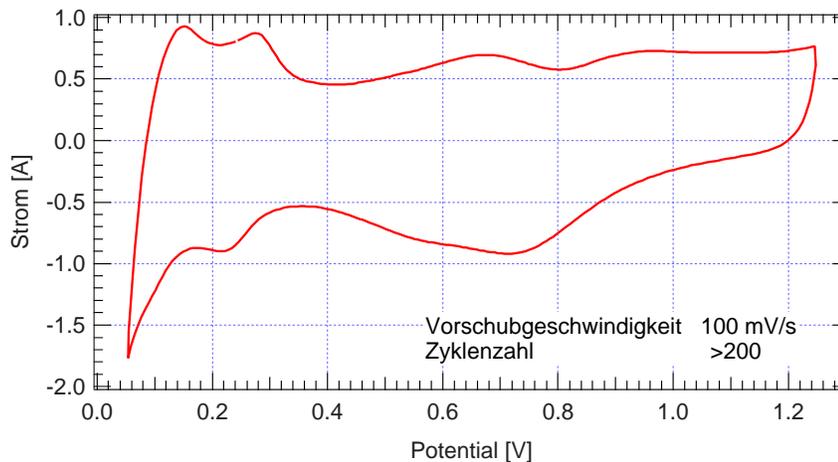


Abbildung 4.10: Zyklisches Voltammogramm einer Standard E-Tek Elektrode in einer R28SS-Zelle bei $T_{Zelle} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Als Membran diente Nafion 115. Stickstoff und Wasserstoff wurde bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ befeuchtet und mit einem Volumenstrom von je 20 mln/min in die Zelle geführt.

lysatroberfläche kann damit die Menge an Ladung berechnet werden, welche zur vollständigen Bedeckung der Platinoberfläche mit H_{ad} erforderlich ist. Da aber bei Potentialen kleiner als 50 mV bereits die Wasserstoffentwicklung einsetzen kann, wird nur der Bereich zwischen 80 mV und dem Beginn der Wasserstoffadsorption zur Bestimmung der zu 3-Phasenzone gehörigen Platinoberfläche berücksichtigt. Biegler et al. [69] haben gezeigt, dass vom Beginn der H-Adsorption bei 450 mV vs NHE bis zum Potential von 80 mV vs NHE 77% der gesamten Pt-Oberflächenatome berücksichtigt werden. Die gesuchte Ladungsmenge erhält man also aus der Integration des Wasserstoffadsorptionsstromes zwischen 80 mV und 450 mV im zyklischen Voltammogramm. Im Vergleich zur Gesamtplatinoberfläche der Aktivschicht im Katalysator kann damit der Ausnutzungsgrad des Platins ermittelt werden. Allerdings entspricht die eben besprochene Wasserstoffadsorption aus saurer Lösung nicht genau der Situation der Oxidation von molekularem Wasserstoff, welche man in der Brennstoffzelle vorfindet.

Abbildung 4.10 zeigt ein typisches ZV einer Standard E-Tek Elektrode in einer R28SS Zelle, welches mit der IM6 von Zahner aufgenommen wurde. Die Messung ergab einen Rauigkeitsfaktor ρ , welcher das Verhältnis von realer zu geometrischen Fläche bezeichnet, von $\rho = 185$. Dies entspricht einem Ausnutzungsgrad von etwa $27,5\%$ ⁽¹⁶⁾. Diese Werte können aber schwanken. Andere Messungen für diese Elektrode ergaben einen Rauigkeitsfaktor von nur 150. Dass die Streuung der Resultate so breit ist, ist hauptsächlich auf die schlecht kontrollierbare Nafionimprägnierung zurückzuführen.

⁽¹⁶⁾Die Firma E-Tek gibt für diese Elektrode eine Oberfläche von $112\text{ m}^2/\text{g}$ Platin an.

Kapitel 5

Wasserhaushalt in PEMFCs bei hohen Stromdichten

5.1 Einleitung

Betrachtet man die Stromdichte–Spannungskurven (IE–Kurven) einer Brennstoffzelle aus Abbildung 5.1, so lässt sich der Verlauf grob in drei Bereiche R1 — R3 unterteilen, wie wir es gerade im vorangehenden Kapitel 4 gesehen haben.

- R1) Der Zellspannungsabfall wird im wesentlichen durch die Überspannung der Sauerstoffreduktion (ORR) bestimmt, derweil die Überspannung der Wasserstoffoxidation wegen deren hohen Austauschstromdichte eine untergeordnete Rolle spielt. Das Ruhepotential liegt mit 1 V wegen des sich ausbildenden Mischpotentials bereits ca. 200 mV unter dem thermodynamischen Gleichgewichtspotential von etwa 1.23 V.
- R2) In diesem Bereich verläuft der Zellspannungsabfall nahezu linear zum Stromanstieg. Die Steigung der IE–Kennlinie wird zu einem grossen Teil durch den Widerstand des Ionentransports im Elektrolyten bestimmt. Andererseits hat aber wegen der verminderten aktiven Katalysatorfläche aber auch die Reaktionsüberspannung der ORR einen Anteil am Spannungsabfall in diesem Stromdichtebereich.
- R3) In diesem Bereich hoher Stromdichten tritt ein zusätzlicher Spannungsabfall auf, der zu einem Anstieg der negativen Steigung der IE–Kennlinie führt.

Es stellt sich nun die Frage, welcher physico-chemische Prozess diesem zusätzlichen Spannungs – und somit Leistungsabfall in R3 zugrunde liegt. Dass dieser Abfall von den Eigen-

schaften der Zellkomponenten ausgeht, wird ersichtlich, wenn wir Abbildung 5.1 betrachten. Man erkennt, dass die Zelle mit der dünnen Membran (Nafion 112, Dicke $51 \mu\text{m}_{\text{trocken}}$) bis zu sehr hohen Stromdichten über 1.5 A/cm^2 einen linearen Spannungsverlauf zeigt, während dem die Spannungen der Zellen mit einer $254 \mu\text{m}_{\text{trocken}}$ dicken Nafionmembranen schon bei niedrigen Stromdichten abknicken, wobei die Verwendung einer Membran gleicher Dicke aber mit niedrigerem Äquivalentgewicht (EW) noch deutlich bessere Resultate liefert.

Wir wollen in diesem Kapitel versuchen, den Ursprung des Hochstromverhaltens der Zellen

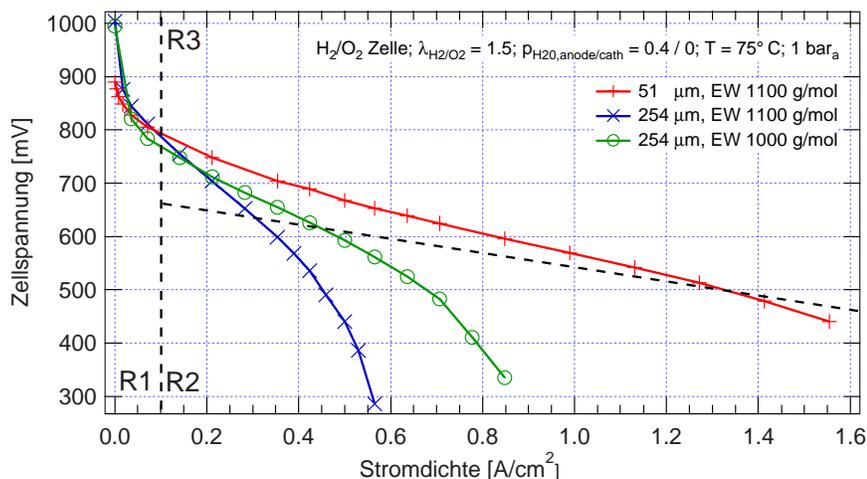


Abbildung 5.1: Strom-Spannungskurven von Zellen mit verschiedenen Membranen. Man erkennt, dass die Zellen mit dicken Membranen ein frühes Abknicken der Zellspannung $U(i)$ aufweisen, insbesondere die Zelle mit dem höheren Membranäquivalentgewicht (EW) von $1100 \text{ g/mol}_{\text{H}_2\text{SO}_3}$. Die wichtigen Betriebsparameter werden im Abschnitt 5.2 näher erläutert werden.

zu erörtern. Dazu brauchen wir eine Messmethode, welche die physico-chemischen Vorgänge in der Zelle während des Betriebs (indirekt) ersichtlich und quantifizierbar machen kann. Diese Möglichkeit bietet uns die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

Die Impedanzspektroskopie

An der Grenzschicht einer elektrochemischen Zelle treten grundsätzlich zwei Arten von Verlusten auf. So kann etwa die Grenzflächenreaktion, die Durchtrittsreaktion, langsam ablaufen und wird so zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Ist diese Reaktion aber sehr schnell, stehen bald einmal nicht mehr genügend Reaktanden am Reaktionsort zur Verfügung, da nicht genügend Moleküle dorthin transportiert werden können. Die Reaktionsrate wird in diesem Falle durch den Massentransport begrenzt. Bei der PEFC wird die Zelleistung bei kleinen und mittleren Stromdichten durch die Sauerstoffreduktionsrate und

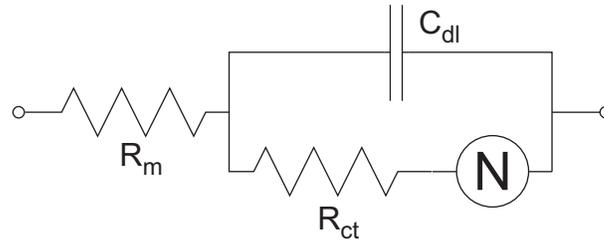


Abbildung 5.2: Ersatzschaltbild einer Reaktionsgrenzfläche mit Massentransportlimitierung. Falls die Anode als vollständig reversibel betrachtet werden kann oder wenn keine Referenzelektrode zur Verfügung steht und die beiden Halbzellenreaktionen nicht einzeln aufgetrennt werden können, kann auch eine Vollzelle durch dieses Ersatzschaltbild modelliert werden. Der Ladungsdurchtrittswiderstand, R_{ct} , die Doppelschichtkapazität C_{dl} sowie die Nernstimpedanz für finite Diffusion, N , bezeichnen dann die Kathodenwerte respektive die integralen Werte für Anode und Kathode. R_m bezeichnet den Elektrolytwiderstand.

den Membranwiderstand bestimmt. Die Zellimpedanz kann, falls der Anodenbeitrag vernachlässigt wird, durch einen Parallelschaltkreis von ORR- Durchtrittswiderstand und Doppelschichtkapazität dargestellt werden, in Serie mit dem Membranwiderstand. Bei hohen Stromdichten hingegen tritt zur Durchtrittshemmung auch noch ein Massentransportanteil auf, welcher in Nyquist-Darstellung durch einen zweiten, tieffrequenten Impedanzhalbkreis ersichtlich wird [70]. Siehe als Beispiel den Nyquistplot in Abbildung 5.4. Eine Zelle mit Massentransportlimitierung kann durch ein sogenanntes 'Randles' Ersatzschaltbild modelliert werden, wie es in Abbildung 5.2 dargestellt ist.

Diese Massentransportlimitierung tritt, wie in Abbildung 5.1 gezeigt, verstärkt bei Zellen mit dicken Elektrolytmembranen auf, oder wenn die Brennstoffzelle mit Luft statt mit Sauerstoff betrieben wird. Dicke Membranen werden oft ihrer grösseren mechanischen Stabilität wegen eingesetzt — Luft als Kathodengas einzusetzen ist heute bereits Standard.

Es stellt sich also die Frage, welcher physikalische Vorgang in der Zelle zu diesem zusätzlichen Widerstand bei niedrigen Frequenzen, den wir fortan Massentransportimpedanz nennen wollen, führt. Dazu gehen die Meinungen in der Literatur auseinander.

Einerseits kann man annehmen, dass die Sauerstoffzufuhr zur kathodischen Aktivschicht ungenügend ist, da bei hohen Stromdichten viel Wasser auf der Kathodenseite anfällt, welches die Poren dieser Elektrode füllen kann. Dieser Ansatz wurde etwa von Springer et al. [71] oder auch von Gonzalez et al. [72] verfolgt.

Andererseits könnte dieser Effekt auch von einem Wassermangel auf der Anodenseite herrühren. Dies, weil durch Hydratation der Protonen mit diesen dauernd eine grosse Menge Wasser von der Anode zur Kathode transportiert wird, wie wir dies schematisch in Abbildung 3.6 im Abschnitt 3.3.2 dargestellt haben. Dadurch kann es in der Anodenaktivschicht zu einem Wassermangel für eben dieser Protonenhydratation kommen, und die

am Katalysator entstehenden Protonen können nicht mehr wegtransportiert werden, falls sie unter diesen Bedingungen überhaupt gebildet werden. Das Wasser auf der Anodenseite steht durch Befeuchtung des Anodengases und zum allergrössten Teil durch Rücktransport aufgrund des Wassergradienten (Kathode-Anode) in der Membran zur Verfügung. Paganin [35] und Mueller [34] verfolgen etwa diesen Ansatz.

Kürzlich haben Freire et al. [72] die Impedanzeffekte von Befeuchtung, Temperatur und Membrandicke untersucht und kommen zum Schluss, dass die zusätzliche Niederfrequenzimpedanz durch die Flutung der Kathode mit Produktwasser zustande kommt, indem diese wie oben erwähnt die Sauerstoffpermeation in der Kathode erschwert. Die Messungen wurden jedoch zum grössten Teil bei konstantem Zellpotential durchgeführt. Wenn aber verschiedene Zellaufbauten und Betriebsbedingungen bei konstantem Potential verglichen werden, so ändern sich die Überspannungen von Anode *und* Kathode sowie die Stromdichte (die Reaktionsrate) und somit auch die Wasserproduktion, so dass diese Messungen schlecht miteinander verglichen werden können. Dies, weil ohne verlässliche Referenzelektrode immer die Vollzelle vermessen wird, so dass die resultierende Überspannung die Kombination der Anoden- und Kathodenüberspannung ist [73]. Die daraus resultierende Diskrepanz in den Resultaten ist bei hohen Stromdichten besonders ausgeprägt.

Ziel dieses Kapitel ist es, durch gezielte Experimente dem Ursprung der *Massentransportlimitierung* etwas näher zu kommen. Dazu haben wir die Elektrolytdicke, die ionische Leitfähigkeit der Membran und der Elektrolytkanäle in der Anode sowie die Befeuchtung der Reaktionsgase bei konstantem Strom (konstanter Reaktionsrate) miteinander verglichen. Auf Grund der Ergebnisse aus diesen Messungen haben wir dann Versuche mit einem kleinen positiven Differenzdruck zwischen Kathode und Anode durchgeführt. Damit wollten wir unseren neu gewonnenen theoretischen Erkenntnisse an einem weiteren Experiment überprüfen, welches unserer Hypothese zufolge zu einer Verbesserung der Zelleistung führen sollte.

5.2 Experimenteller Aufbau

Für die Messungen wurden die in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen runden Stahlzellen ohne Flussfeld mit 28.3 cm^2 aktiver Fläche verwendet.

Zur Membran-Elektrodeneinheit (MEA): Sowohl für die Anode wie auch für die Kathode wurden Gasdiffusionselektroden der Firma E-Tek vom Typ ELAT/DS/V2 mit 0.6 mg/cm^2 Platinbeladung eingesetzt. Die Elektroden wurden mit Nafion (Äquivalentgewicht $1100\text{ g/mol}_{\text{HSO}_3}$) der Firma DuPont oder mit Flemion (Äquivalentgewicht $910\text{ g/mol}_{\text{HSO}_3}$) der Firma Asahi Glass imprägniert. Die Beladung an diesen Elektroly-

ten betrug zwischen 0.6 und 0.7 mg/cm^2 . Als Elektrolyt dienten Membranen aus Nafion mit einem Äquivalentgewicht (EW) von 1000 , 1100 und $1200 \text{ g/mol}_{\text{HSO}_3}$ in verschiedenen Dicken⁽¹⁾.

Um eine spezifische Membrandicke auszumessen, welche kommerziell nicht erhältlich ist, wurden mehrere dünne Membranen aufeinander gestapelt, bis die korrekte Dicke erreicht war. So erhielten wir etwa die $254 \mu\text{m}$ dicke Membran mit einem EW von 1100 g/mol durch das Aufeinanderstapeln von zwei Nafion 115 Membranen. Vergleichende Messungen von Nafion 117 mit der gleichdicken Membran aus zwei Nafion 1135 Membranen haben diesen Ansatz gerechtfertigt. Abbildung 5.3 zeigt die Strom–Spannungskurven einer Zelle mit zwei

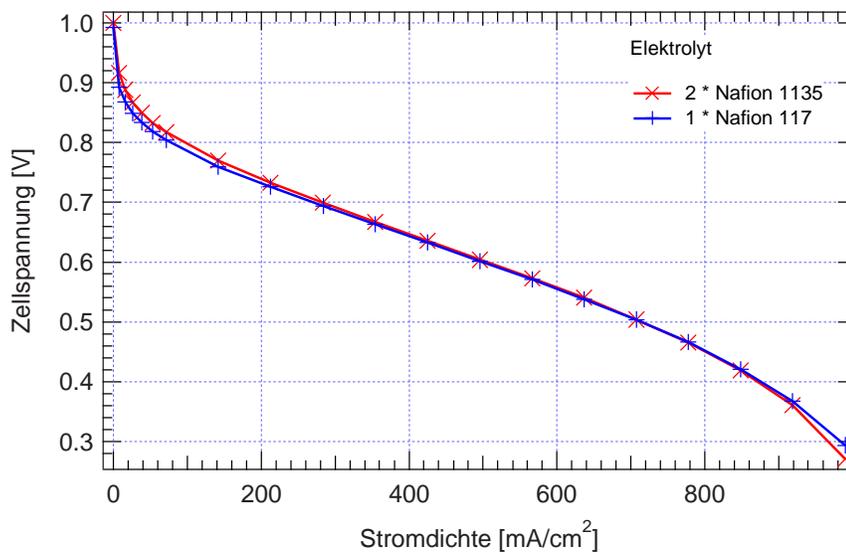


Abbildung 5.3: Vergleich der Strom–Spannungskurven für Zellen mit 2*Nafion 1135 und Nafion 117 als Elektrolyt. Die Kurven wurden ausser für die ersten sechs Messpunkte in Schritten von 70.7 mA/cm^2 (entspricht 2 A) aufgenommen, die Equilibrierzeit pro Schritt betrug 20 Sekunden.

Nafion 1135 Membranen bei zwei verschiedenen MEA–Anpressdrücken im Vergleich mit einer Zelle mit einer Nafion 117 Membran als Elektrolyt. Beide Elektrolyten sollten dieselbe Dicke bei gleichem Äquivalentgewicht aufweisen. Die Messungen zeigen, dass beide Zellen die gleichen Leistungsverhalten besitzen, durch das Stapeln von Membranen sollten sich deshalb die Elektrolyteigenschaften nicht spürbar verändern.

Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Zellen mit bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 100% befeuchtetem Wasserstoff und trockenem Sauerstoff betrieben. Bei einem Betriebsdruck von 1 bar_a wurden beide Gase mit einer Stöchiometrie von 1.5 gefahren. Die Zelltemperatur betrug $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der positive Druckunterschied zwischen Kathode und Anode für die Versuche in Abschnitt 5.5 wurde hydrostatisch mittels eines Überdrucks von 45 mbar über eine 45 cm

⁽¹⁾Die Membrandicke in μm ist immer in trockenem Zustand $\mu\text{m}_{\text{trocken}}$ angegeben

langen Wassersäule beim Kathodenauslass erzeugt.

Für die Wasserbilanzmessungen wurden zu Beginn die Auslassgase in mit Dryerite (Calciumsulfat, von Fluka) gefüllten Kühlfallen bei 0 °C getrocknet und dann die Wasserzunahme durch Wägen ermittelt. Es hat sich aber gezeigt, dass die Kondensation in den bei uns gebräuchlichen 1 l Gaswaschflaschen ausreichend ist, um einen Taupunkt bei Umgebungstemperatur zu erreichen. So braucht man keine eigentliche Kühlfalle aufzubauen, um die jeweilige Menge Produktwasser zu ermitteln. Da wir die Massenbilanzmessungen nur für Zellen mit dicken Membranen durchgeführt haben, kann wegen der geringen Gaspermeabilität dieser Membranen die Wasserproduktion durch Wasserstoffpermeation vernachlässigt werden. Bei sehr dünnen Membranen (Nafion 111) scheint es jedoch erwägenswert, dass ein Teil des Wassers nur durch Gaspermeation durch die Membran erzeugt wird.

Die Impedanzspektren wurden in pseudogalvanostatischem Modus, das heisst bei konstantem Strom und einer Spannungsauslenkung mit einer Amplitude von 1-5 mV, mit einer Impedanzmessanlage IM6 / IM6e von Zahner Elektrik aufgenommen, unter Zuhilfenahme der Zusatzlasten EL300 und PP200 für hohe Ströme. Mangels einer stabilen Referenzelektrode auf einem reproduzierbaren Potential, auf diese Problematik wurde in Kapitel 3.5 näher eingegangen, zeigen die Spektren immer das Verhalten der Vollzelle. Die Spektren beinhalten somit sowohl die Impedanzanteile der Anode sowie die Anteile der Kathode.

Eine kleine Einschränkung muss jedoch an dieser Stelle gemacht werden: Bei tiefen Zellspannungen, wo die Zelle zu Instabilität neigt, ist es nicht trivial, eine vernünftige Reproduzierbarkeit zu erhalten. Die Zellspannung kann bei 'konstanter' Stromdichte, Gasbefeuchtung und Temperatur über mehrere Millivolt schwanken, insbesondere ist die Spannung stark temperaturabhängig. Ein Grad Temperaturunterschied kann die Zellspannung um bis zu 50 mV verändern. Deswegen sind die Absolutwerte der Messungen von Zellen mit dicken Membranen stärker mit Fehlern behaftet, und aus diesem Grunde haben wir die Schlussfolgerungen aus diesen Messungen auch noch anhand der Messungen der Wassermassenbilanzen mit und ohne Druckunterschied kontrolliert. Trotzdem sollten die qualitativen Aussagen auch für diese Messungen verlässlich sein.

5.3 Modellierung der Brennstoffzelle

'Make it simple'

Alle Impedanzmessungen wurden an einer Vollzelle zwischen Anode und Kathode durchgeführt. Um aus den Spektren die Werte der relevanten physikalisch-chemischen Parameter

abzuschätzen, haben wir für diese Vollzelle ein sehr einfaches Modell gewählt. Dies, um die Anzahl der Unbekannten möglichst klein zu halten, da sonst die Aussagekraft über die einzelnen Größen stark nachlässt. Deswegen wurde auf komplizierte Modelle, welche etwa der porösen Struktur der Elektroden Rechnung tragen, verzichtet. Ebenso ist es schwierig, die Anteile von Anode und Kathode zuverlässig aufzutrennen, so dass solch verfeinerte Modelle oft von beschränktem Nutzen sind. In einem ersten Ansatz wurde die Zelle deshalb als Randles-Stromkreis mit einer Nernstimpedanz für finite Diffusion simuliert, siehe Abbildung 5.2. Dieser Stromkreis beschreibt die Reaktionsratenlimitierung durch die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und einen Massentransportprozess — der Impedanzanteil der Anode wird nicht berücksichtigt. In Wirklichkeit beinhalten die ausgewerteten Spektren natürlich die Anteile der Kathode wie auch der Anode. So ist der gemessene Durchtrittswiderstand $R_{ct,total}$ ein Scheinwiderstand, nämlich die Summe aus Kathoden- und Anodenanteil.

Die Beschreibung der Massentransportlimitierung

Die zentrale Frage dieses Kapitels ist es, die Ursache für die Massentransportlimitierung zu finden, welche im Modell aus Abbildung 5.2 durch das Nernstelement N für finite Diffusion beschrieben ist. Die Antwort dazu wollen wir in den nächsten Abschnitten dieses Kapitels herausfinden. Welches der in der Einleitung erwähnten zwei Phänomene nun für die zusätzliche Tieffrequenzimpedanz auch verantwortlich ist, die Kathodenflutung oder die Elektrolytaustrocknung, beide können sie durch das Nernstelement N beschrieben werden.

N bezeichnet die Sauerstoffdiffusion durch die wassergeflutete Kathode: Beim ersteren bezeichnet die Diffusionsschicht des Nernstelementes die Dicke der Kathodendiffusionschicht, welche der Sauerstoff⁽²⁾ von seiner Bulkonzentration im Gasraum bis zum Reaktionsort zurücklegen muss. Durch die Kurvenanpassung des Modells an experimentelle Daten lässt sich so bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten die Schichtdicke berechnen. Der Diffusionskoeffizient ist jedoch nicht über die ganze Schichtdicke konstant, man muss eher von einem effektiven Diffusionskoeffizienten sprechen [74, 71]. So wird der Sauerstoff sowohl durch trockene wie wassergefüllte Diffusionskanäle mit entsprechend verschiedenen O_2 -Diffusivitäten diffundieren, um endlich die Elektrolytschicht der 3-Phasenzone zu durchdringen. Dazu muss für das Letztere die Elektrolytdicke und die Sauerstoffdiffusivität der Elektrodenimprägnierung bekannt sein. Dieser Diffusionskoeffizient wurde durch Büchi et al. [75] mit Hilfe von Mikroelektroden für verschiedene Polymer-Elektrolyten ex-

⁽²⁾Wir möchten hier noch einmal explizit darauf hinweisen, dass wir hier nur den Fall von *reinem Sauerstoff* als Kathodengas betrachten.

perimentell bestimmt. Die Schichtdicke dieser Elektrolytschicht müsste jedoch mit Hilfe der Elektronenmikroskopie von einem Elektrodenquerschnitt bestimmt werden. Diese Untersuchungen haben jedoch noch keine zufriedenstellenden Ergebnisse gebracht. Zudem brauchen wir auch Kenntnisse über die Porösität und die Tortuosität der Elektroden-Diffusionschicht [76, 77, 71], welche wir ebenfalls aus der Mikroskopie erfahren könnten. Insgesamt wird es also schwierig sein, aus der Kenntnis eines effektiven Diffusionskoeffizienten die Diffusionschichtdicke des Nernstelementes auszurechnen, oder umgekehrt, aus der Annahme einer Schichtdicke O_2 -Diffusivitäten zu berechnen.

N bezeichnet den Wassertransport im Elektrolyten Noch schwieriger wird es für den Fall, dass das Nernstelement im Falle der Elektrolytaustrocknung den Wassertransport durch den Elektrolyten beschreibt. In diesem Fall ist die Rückdiffusion von Wasser von der Kathode zur Anode limitiert, wodurch die Membran und die Elektrolytkanäle in der Aktivschicht der Anode austrocknen. Diese Wasser – Rückdiffusion wird nun durch das Nernstelement beschrieben⁽³⁾. Es ist aber weder möglich, durch Kurvenanpassung quantitative Aussagen über H_2O – Diffusivitäten machen zu können, die wir aus der mathematischen Formel 5.1 für das Nernstelement eigentlich herleiten könnten, noch im umgekehrten Falle aus der Kenntnis von D_{H_2O} die Schichtdicke δ_N zu berechnen

$$Z_N(\omega, \delta_N, D_{H_2O}) = R_{ct} k_r^H \frac{\tanh\left(\delta_N \sqrt{j\omega/D_{H_2O}}\right)}{\sqrt{j\omega D_{H_2O}}} \quad (5.1)$$

(δ_N bezeichnet dabei die nernst'sche, finite Diffusionsschichtdicke, D_{H_2O} die Wasserdiffusivität. k_r^H stellt die Reaktionsrate für die HOR dar.)

Die Diffusivität ist jedoch nicht über die ganze Schichtdicke δ_N konstant. Sie hängt stark vom lokalen Wassergehalt $\lambda(y)$ ⁽⁴⁾ im Elektrolyten ab [30, 17, 79]. Dieser wiederum variiert stark über die Membranschichtdicke [31]. Der tiefste Wassergehalt hingegen wird sich in der Aktivschicht der Anode wiederfinden, wie wir aus Abbildung 5.14 erkennen können. Deshalb ist die Reaktionsrate $k_r^H(y, \eta_H(y))$ eine Funktion der Reaktionsposition y in der Aktivschicht. Denn der Wassergehalt sowie die Anodenüberspannung η_H ⁽⁵⁾ ändern sich mit der Reaktionsposition y der Wasserstoffoxidation (HOR) innerhalb der Aktivschicht.

Diese Aussagen gelten analog auch für den Fall, dass der H_2O – Rücktransport durch hydraulische Permeation zustande kommt, auch für den Permeabilitätskoeffizienten $K(y)$.

⁽³⁾Wir betrachten hier den Fall, indem der Wasserrücktransport diffusiver Natur ist. Es ist jedoch offen, ob der Rücktransport diffusiv oder konvektiv ist. Der Rücktransport kann ebenso durch hydraulische Permeation angetrieben werden, wie es etwa Eikerling et al. [30, 17, 78] vorgeschlagen haben. In diesem Fall wird der Rücktransport durch die hydraulische Permeabilität K beschrieben. Im allgemeinen kann also der Rücktransport durch einen Koeffizienten D oder K beschrieben werden.

⁽⁴⁾siehe Abbildung 5.14.

⁽⁵⁾Wegen des stark vergrößerten ohmschen Abfalls in den Elektrolytkanälen

Aus diesen Gründen wird es schwierig, eine quantitative Abschätzung des Verlaufs der Diffusivitätsfunktion $D_{H_2O}(y)$ oder des Permeationskoeffizienten $K(y)$ oder umgekehrt die Schichtdicke δ_N aus der Kenntnis von D resp. K vorzunehmen. Dies bedarf weitergehender Arbeiten, um etwa aus Messungen des Wassergehaltes $\lambda(y)$ [31] mit Hilfe eines Modelles der Brennstoffzellenwasserhaushalts [30, 17] den Verlauf der H_2O – Rücktransportkoeffizienten $K(y)$ zu bestimmen.

Auftrennung von Anode und Kathode

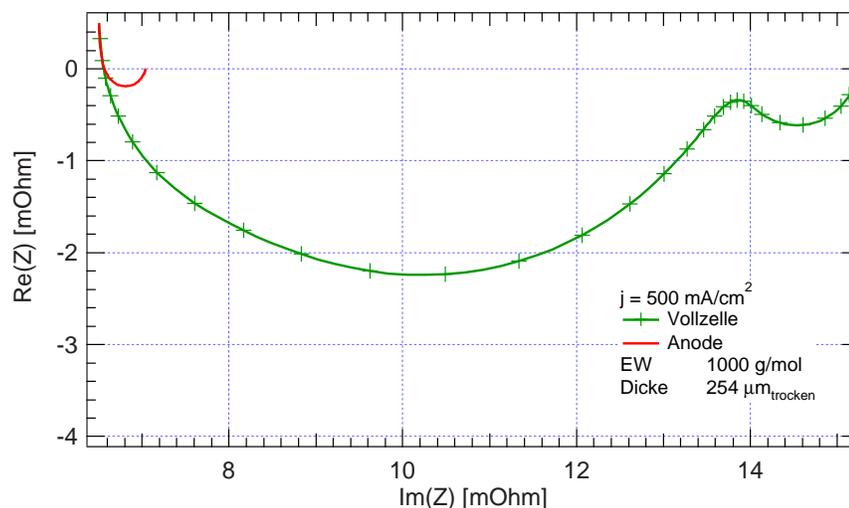


Abbildung 5.4: Vergleich der Impedanzspektren der Anode, ermittelt durch Messungen an einer symmetrischen H_2/H_2 Zelle, mit der Vollzelle, bei welcher der weit grössere Ladungsdurchtrittswiderstand der Kathode den Anodenanteil verdeckt. Vergleiche dazu auch die Werte von $R_{ct,anode}$ und $R_{ct,kathode}$ in Tabelle 5.1. Als Membran diente ein $254 \mu m$ dicke Nafionmembran mit einem EW von $1000 g/mol$.

Da wir über keine Referenzelektrode für den verwendeten Zelltyp verfügen, ist es schwierig, die Anteile von Anode und Kathode voneinander zu trennen. Da die Magnitude der Anodenimpedanz im Vergleich zur Kathodenimpedanz wegen der um Grössenordnungen besseren Kinetik des HOR gegenüber der ORR an Platin viel geringer ausfällt, wird deren Anteil in den Impedanzspektren von der Kathodenimpedanz überdeckt. Die charakteristischen Frequenzen für beide Durchtrittsreaktionen von Anode und Kathode liegen im selben Frequenzbereich und sind deshalb nicht direkt einzeln aus den Spektren ersichtbar. Die Anteile von Anode und Kathode können so nur sehr schwer von einander getrennt werden. Daher ist es in der Praxis sehr schwierig, die gemessenen Spektren aussagekräftig an ein Modell, wie jenes in Abbildung 5.5, anzupassen, das beide Reaktionsgrenzflächen berücksichtigt.

Die Kurvenanpassung muss auf jeden Fall mit sehr guten Startwerten beginnen, da der Fit

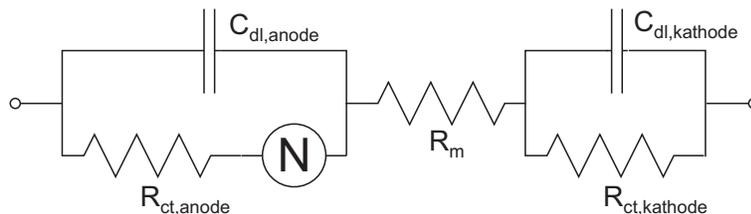


Abbildung 5.5: Modell einer Brennstoffzelle, welches sowohl Anode (a) wie Kathode (k) durch ein Randles – Ersatzschaltbild mit finiter Diffusion (Nernstelement) berücksichtigt.

im allgemeinen instabil ist, dass heisst, es finden sich eine Vielzahl von lokalen Minima für die χ^2 – Funktion der Kurvenanpassung durch die Methode der kleinsten Quadrate. Insbesondere gilt es, vernünftige Startwerte für die Parameter der HOR zu finden: Um die Magnitude des hinter der Kathodenimpedanz versteckten Anodenanteils am Ladungsdurchtrittswiderstand $R_{ct,anode}$ abzuschätzen, wurde die Zelle als Wasserstoffpumpe betrieben. In diesem Betriebsmodus wird auf beiden Seiten Wasserstoff zugeführt, der an der Anode oxidiert und an der Kathode wieder reduziert wird. Dabei wurden die selben Betriebsbedingungen wie im Brennstoffzellenbetrieb, bezüglich Stromdichte, Temperatur und Gasbefeuchtungen, beibehalten. In einem ersten Ansatz kann dann angenommen werden, dass $R_{ct,anode}$ der Hälfte des gesamten Ladungsdurchtrittswiderstandes der H_2/H_2 Zelle entspricht⁽⁶⁾. Leider wird eine solche Zelle bei längeren Betriebszeiten instabil, da die grosse Menge gebildeten Wasserstoffs auf der Kathodenseite deren Aktivschichtstruktur irreversibel verändert. Insbesondere löst sich sehr wahrscheinlich die Elektrolytimprägnierung der Katalysatoragglomerate in der Aktivschicht, so dass viele aktive Zentren (3-Phasengrenzen) verloren gehen.

Der mit dieser Methode gefundene Widerstand $R_{ct,anode}$ wird nun als Startwert für die Kurvenanpassung an die Messungen der Vollzelle im H_2/O_2 Modus verwendet. Die Abbildung 5.4 verdeutlicht den Unterschied in den Grössenordnungen von $R_{ct,anode}$ und $R_{ct,kathode}$, beziehungsweise $R_{ct,total}$.

⁽⁶⁾Man nimmt dazu an, dass die Symmetriefaktoren und die Austauschstromdichte der H_2 -Oxidation und der H_2 -Reduktion dieselben Werte haben.

5.4 Impedanzresultate

5.4.1 Variation der Membrandicke

Experimentelle Befunde

Wenn wir die Impedanzspektren von Zellen mit unterschiedlicher Elektrolytdicke bei gleicher Stromdichte vergleichen, so können wir folgende Beobachtungen anstellen:

a) $\omega \rightarrow \infty^{(7)}$

Der Hochfrequenzwiderstand, welcher den ohmschen Membranwiderstand wiedergibt, steigt mit zunehmender Dicke überproportional zur Membrandicke an.

b) $\omega \rightarrow 0$

Im tieffrequenten Bereich steigt die Impedanzmagnitude mit zunehmender Elektrolytdicke an.

c) Der Gesamt – Durchtrittswiderstand $R_{ct,total}$ nimmt bei Zellen mit dicken Membranen zu.

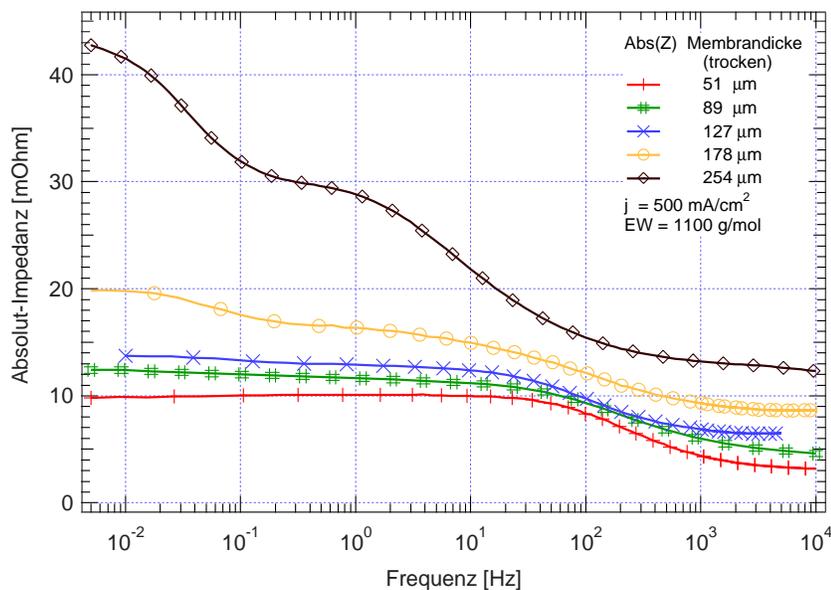


Abbildung 5.6: Vergleich der Impedanzspektren für Zellen mit Membranen unterschiedlicher Dicke. Als Membranen diente Nafion mit einem Äquivalentgewicht von 1100 g/mol.

⁽⁷⁾ ω stellt die Auslenkfrequenz der Impedanzmessung dar

Modellparameter aus Abbildung 5.6

Membrandicke trocken [μm]	Membranwiderstand [Ωcm]	$R_{\text{ct,total}}$ [$\text{m}\Omega$]	$R_{\text{ct,anode}}$ [$\text{m}\Omega$]	$R_{\text{ct,kathode}}$ [$\text{m}\Omega$]
51	7.42	6.952	0.05	6.95
89	7.75	7.301	0.17	7.13
127	8.80	7.498	0.18	7.22
178	9.32	8.324	0.21	8.10
254	11.01	17.48	4.13	13.45

Tabelle 5.1: Durch Kurvenanpassung an die Spektren in Abbildung 5.6 erhalten wir die obenstehenden Zellparameter: Den ohmschen Membranwiderstand, die Durchtrittswiderstände, $R_{\text{ct,anode}}$, $R_{\text{ct,kathode}}$ und den fiktiven Gesamtdurchtrittswiderstand, $R_{\text{ct,total}}$, als Kombination der beiden ersteren.

Zu Punkt a): Aus der 2. Spalte in Tabelle 5.1 wird ersichtlich, dass der spezifische Membranwiderstand von $7.42 \Omega\text{cm}$ für die Membran Nafion 112 auf knapp über $11 \Omega\text{cm}$ für die $254 \mu\text{m}$ dicke Membran ansteigt. Das lässt den Schluss zu, dass bei dickeren Elektrolyten der Wassergehalt in der Membran gesamthaft geringer wird. Die Austrocknung der dickeren Membranen findet dabei vor allem an der Grenzschicht zur Anode hin statt, wie Untersuchungen von Büchi et al. [31] gezeigt haben.

Die mit Hilfe der Impedanzmethode gefundenen Werte sind bis auf einen systematischen Unterschied von rund $1.5 \text{m}\Omega$ in guter Übereinstimmung mit den Werten, die wir mit Hilfe der Pulsmethode [66, 80] erhalten haben. Dass die mit der Impedanzmethode erhaltenen Werte um den festen Betrag von $1.5 \pm 0.1 \text{m}\Omega$ bei allen Stromdichten grösser sind, ist auf die genauere Analyse des Hochfrequenzverhaltens durch die Pulsmethode erklärbar, siehe dazu Abschnitt 4.4.

In Abbildung 5.7, welche die Durchtrittswiderstände $R_{\text{ct,anode}}$ und $R_{\text{ct,kathode}}$ sowie den Membranwiderstand für verschiedene Stromdichten zeigt, ist ebenfalls der deutliche Anstieg des ohmschen Membranwiderstandes bei höheren Stromdichten ersichtlich.

Etwas verwirrend erscheint auf den ersten Blick der hohe Membranwiderstand bei offenem Stromkreis und bei sehr tiefen Stromdichten. Dies rührt daher, dass der minimale Gasfluss aus regelungstechnischen Gründen für H_2 und O_2 bei $60 \text{mln}/\text{min}$ resp. $30 \text{mln}/\text{min}$ liegt, was erst bei einer Stromdichte von $210 \text{mA}/\text{cm}^2$ zu einer Stöchiometrie von 1.5 für beide Gase führt. Deshalb tendiert der Elektrolyt dazu, bei tiefen Stromdichten und besonders bei offenem Stromkreis auszutrocknen, weil dann zuwenig oder gar kein Wasser produziert wird. Vorallem, weil die Equilibrierzeit für die Impedanzmessungen im Bereich von etwa 15

bis 30 Minuten liegt⁽⁸⁾.

Zu Punkt b): Für dicke Membranen, wie etwa die 254 μm dicke Membran, steigt die Impedanzmagnitude im stationären Zustand, $|Z(\omega \rightarrow 0)|$ stark an, wie aus Abbildung 5.6 ersichtlich wird. Dieser Anstieg ist für den verstärkten Spannungsabfall in der Strom-Spannungskurve bei hohen Stromdichten verantwortlich, denn der Wert von $|Z(\omega \rightarrow 0)|$ gibt die (negative) Steigung der Strom – Spannungskurve bei der gewählten Stromdichte an. Der Anstieg von $|Z(\omega \rightarrow 0)|$ gründet vor allem in der starken Impedanzzunahme bei tiefen Frequenzen, verursacht durch eine Massentransportlimitierung.

Durch Kurvenanpassung der Impedanzspektren aus Abbildung 5.6 an das einfache Randles-Modell, dargestellt in Abbildung 5.2, erhält man für die Zelle mit der 254 μm dicken Membran schon eine Steigung von etwa $1.25 \Omega\text{cm}^2$. Das heisst, dass die Zellspannung in diesem Bereich um 125 mV per 100 mA/cm² Stromdichteerhöhung abfallen würde. Dagegen beläuft sich $|Z(\omega \rightarrow 0)|$ für die Zelle mit der Nafion 112 Membran gerade auf $285 \text{m}\Omega\text{cm}^2$, was einen Spannungsabfall von nicht einmal 30 mV pro 100 mA/cm² Stromdichtezunahme bedeutet.

Zu Punkt c): Der scheinbare Ladungsdurchtrittswiderstand $R_{\text{ct,total}}$ steigt mit dem Einsatz von dickeren Membranen an, und zwar nicht proportional, sondern überproportional für dickere Membranen. Aus Tabelle 5.1 wird ersichtlich, wie $R_{\text{ct,total}}$ von etwa 7 m Ω auf knapp 17.5 m Ω ansteigt. Man könnte dies nun mit einer gefluteten Kathode erklären. Doch wir werden im Abschnitt 5.4.2, in welchem die Zellimpedanzen für verschiedene Gasbefeuchtungsbedingungen untersucht werden, sehen, dass dies nicht der Fall ist.

Wenn wir also zuerst einmal den obengenannten Grund verneinen, könnten wir auch annehmen, dass der Anstieg von $R_{\text{ct,total}}$ von einem Anstieg des Durchtrittswiderstand für die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) auf der Anodenseite, $R_{\text{ct,anode}}$, herrührt.

Was kann aber der Grund für ein erhöhtes Aktivierungsüberpotential auf der Anodenseite bei dicken Elektrolyten sein?

Da durch die dicke Elektrolytschicht der Rücktransport von Wasser von der Kathode zur Anode gehemmt wird, trocknet diese auf der Anodenseite und insbesondere die darauffolgenden feinen Ionomenkanäle in der Aktivschicht der Anode aus. Das heisst aber nun, dass viele der an den katalytisch aktiven Plätzen gebildeten Protonen nicht mehr hydratisiert und abtransportiert werden können, falls sie überhaupt gebildet werden. Das meint nichts anderes, als dass diese Plätze inaktiv werden. Die aktive Fläche nimmt ab, die Aktivie-

⁽⁸⁾Normalerweise braucht die Temperaturregelung dieses Zelltypes etwa 10 min, zudem pendelt sich der Wasserhaushalt bei kleinen Stromdichten nur langsam ein. In der Tat ist der Membranwiderstand der Messung bei offenem Stromkreis nicht sehr aussagekräftig, da der Grad der Elektrolytaustrocknung mangels Wasserproduktion bei trockenen Gasen immer von der Equilibrierzeit abhängig ist.

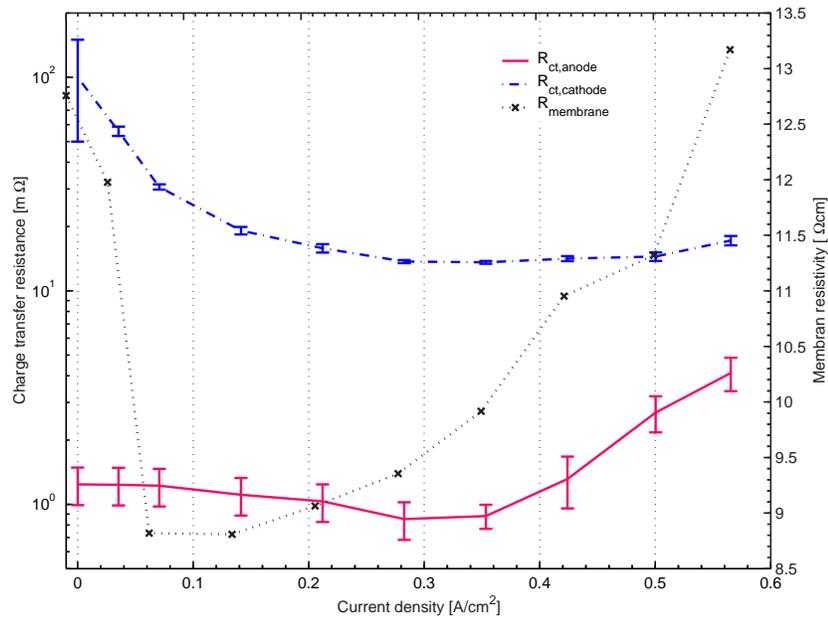


Abbildung 5.7: Durchtrittswiderstände von Anode, $R_{ct,anode}$ und Kathode, $R_{ct,kathode}$, sowie der Membranwiderstand in Abhängigkeit der Stromdichte für eine Zelle mit einer 254 μm dicken Membran. Als Startwerte für die Berechnung von $R_{ct,anode}$ und $R_{ct,kathode}$ aus den experimentellen Kurven wurden die Durchtrittswiderstandswerte aus derselben Zelle im H_2/H_2 Betrieb verwendet.

rungsüberspannung zu.

Wir wollen deshalb versuchen, Anode und Kathode aufzutrennen, indem wir beide Grenzschichten als einzelne Randles Stromkreise modellieren, wie wir dies in Abbildung 5.5 getan haben. In diesem Falle haben wir das Nernstelement nur für die Anode verwendet, weil wir angenommen haben, dass die Massentransportlimitierung im Elektrolyten anodenseitig (Membran und feine Elektrolytkanäle in der Anodenaktivschicht) auftritt. Die Fit-Startwerte für $R_{ct,anode}$ wurden wie gefordert durch Impedanzmessungen an symmetrischen H_2/H_2 – Zellen ermittelt. Abbildung 5.4 zeigt, um wieviel kleiner die Zellimpedanz der H_2/H_2 Zelle im Vergleich zum normalen Brennstoffzellenbetrieb für eine Zelle mit einer 254 μm dicken Membran bei 500 mA/cm^2 ist.

Das Resultat dieser Auftrennung ist ebenfalls in Tabelle 5.1 zu finden. Abbildung 5.7 gibt zudem ein Beispiel, wie sich die Durchtrittswiderstände $R_{ct,anode}$ und $R_{ct,kathode}$ sowie der Membranwiderstand als Funktion der Stromdichte verhalten. Die Analyse der jeweiligen angepassten Durchtrittswiderstände $R_{ct,anode}$ und $R_{ct,kathode}$ zeigt, dass sich bei Letzterem die Magnitude bei verschiedenen Membrandicke nicht signifikant ändert, während sich die anodische Durchtrittsreaktion für dicke Membranen massiv verschlechtert.

Die Änderung von $R_{ct,total}$ ist demnach grösstenteils auf eine Änderung von $R_{ct,anode}$ zurückzuführen.

Die grösseren Unsicherheiten in der Bestimmung des anodischen Ladungsdurchtrittswiderstandes schlagen sich in den erheblich grösseren Fehlerbalken für $R_{ct,anode}$ in Abbildung 5.7 nieder.

Die Abbildung 5.7 lässt erkennen, dass der Anodendurchtrittswiderstand mit zunehmender Stromdichte fast um den Faktor 5 von etwa $0.85 \text{ m}\Omega$ auf $4.12 \text{ m}\Omega$ ansteigt. Der Kathodendurchtrittswiderstand zeigt nur bei sehr hohen Stromdichten einen ganz leichten Anstieg. Dies kann auch davon herrühren, dass bei der Bestimmung des Startwertes für $R_{ct,anode}$ bei dieser Stromdichte (565 mA/cm^2) die H_2/H_2 Zelle noch nicht im Gleichgewicht war, weil ein längerer Betrieb bei dieser Stromdichte die Wasserstoffentwicklung die Kathode zerstört hätte. Das bedeutet, dass die Austrocknung der Elektrolytkanäle in der Anode noch nicht ihr ganzes Ausmass angenommen hatte, weswegen $R_{ct,anode}$ für die H_2/O_2 Zelle in Realität wohl grösser und $R_{ct,kathode}$ kleiner ausfallen müsste.

Ein weiteres Beobachtung sei zu dieser Abbildung 5.7 angebracht: Es ist klar ersichtlich, dass der Ladungsdurchtrittswiderstand der Kathode nicht ein Butler – Vollmer Verhalten zeigt, nach welchem sein Wert für grosse Überspannungen η mit $1/\eta_{kathode}$ absinken müsste. Man stellt jedoch generell im Experiment und so auch in Abbildung 5.7 fest, dass $R_{ct,kathode}$ oder ganz allgemein $R_{ct,total}$ viel langsamer gegen null geht, als es durch die Butler-Vollmer Gleichung beschrieben würde⁽⁹⁾.

Schlussfolgerungen aus der Membrandickenvariation

Die Strom – Spannungskurven von Zellen mit verschiedenen dicken Membranen zeigen, dass für die Zellen mit dicken Membranen ein zusätzlicher Spannungsabfall bei hohen Stromdichten auftritt, der zu umso kleineren Stromdichten verschoben wird, je dicker die verwendete Membran ist. Impedanzmessungen an diesen Zellen haben uns aufgezeigt, dass beim Einsatz dickerer Membranen nicht nur der Membranwiderstand überproportional ansteigt (Punkt a)), sondern dass sowohl die Tieffrequenzimpedanz (b) wie auch der scheinbare Gesamtladungsdurchtrittswiderstand $R_{ct,total}$ (c) zunimmt.

Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass dieser zusätzliche Leistungsabfall bei hohen Stromdichten durch einen Membraneffekt verursacht wird. Andererseits könnte man einwenden, dass mit einer dickeren Membran der Rückfluss von Wasser von der Kathode zur Anode abnimmt, so dass die Flutung der Kathode durch Produktwasser verstärkt wird. Die zusätzliche Impedanz bei tiefen Frequenzen und die Zunahme von $R_{ct,total}$ würde demnach durch einen Sauerstoffmangel auf der Kathodenseite verursacht. Die Frage ist nun, welcher der beiden Effekte für unser System und bei unseren Betriebsbedingungen

⁽⁹⁾siehe dazu die Diskussion in Abschnitt 4.3.3.

signifikant ist. Aus diesem Grund haben wir den Einfluss der Kathodenflutung untersucht, indem wir die Befeuchtungsbedingungen der beiden Reaktionsgase variiert haben. Wird beispielsweise der Sauerstoff stark befeuchtet, so sollten die Zellimpedanzen steigen, falls die Flutung der Kathode leistungbestimmend ist. Ist jedoch der Wassergehalt im Elektrolyten die entscheidende Grösse, so sollte die Versorgung der Anode mit trockenem Wasserstoff die Zelleistung gegenüber befeuchtetem Wasserstoffgas verschlechtern.

5.4.2 Variation der Reaktionsgasbefeuchtung

Wir haben erkennen können, dass die Membrandicke einen starken Einfluss auf die Zellimpedanz hat. Die Variation der Reaktionsgasbefeuchtung sowohl für die Wasserstoff- als auch die Sauerstoffseite kann uns weitere Hinweise geben, welche der beiden Halbzellenreaktionen durch eine zusätzliche Massentransportlimitierung bei hohen Stromdichten beeinträchtigt wird. Für diese Messungen werden wir Zellen mit dicken Membranen verwenden, da bei diesen der Leistungsabfall bei hohen Stromdichten besser zu beobachten ist.

Ist die *Kathodenflutung* der limitierende Schritt, so sollte eine Änderung der Gasbefeuchtungsbedingungen folgende Auswirkungen haben:

Die Befeuchtung des Sauerstoffs sollte die Zelleistung verschlechtern, der Tieffrequenzwiderstand sollte ansteigen, da mehr Wasser in die Kathode eingebracht wird. Die Flutung wird verstärkt. Die Zelle mit trockenem statt mit befeuchtetem Wasserstoff zu betreiben sollte hingegen eher zu einer Verbesserung der Zelleistung führen, da durch eine trockenere Anode der H_2O – Konzentrationsgradient zwischen Kathode und Anode grösser wird, den Transport von Wasser zur Anode begünstigt und somit die Flutung vermindert.

Ist aber die *Austrocknung* der Membran und der Elektrolytkanäle in der Aktivschicht der Anode die Ursache des zusätzlichen Leistungsabfalls bei hohen Stromdichten, so sollte folgendes zu beobachten sein:

Die Befeuchtung des Kathodengases im Sauerstoffbetrieb sollte nur wenig oder keinen Einfluss auf die Zelleistung haben, weil an der Grenzfläche Kathode–Membran mit oder ohne zusätzlichem Wasser immer von einem maximalen Wassergehalt im Elektrolyten ausgegangen werden kann. Das durch Befeuchtung zusätzlich eingebrachte Wasser fliesst einfach wieder beim Auslass ab. Hingegen sollten starke Effekte bei einer Änderung der Wasserstoffbefeuchtung auftreten. Trockenes Anodengas sollte die Zelleistung verschlechtern, da die Austrocknung verstärkt wird, gut befeuchteter Wasserstoff sollte die Austrocknung und damit den Leistungsabfall bei hohen Stromdichten etwas vermindern können.

Variation der Kathodengasbefeuchtung

Aus Abbildung 5.8 können wir erkennen, dass die Kathodengasbefeuchtung praktisch keinen Einfluss auf die Zellimpedanz hat, und dies bei einer für diese Membrandicke besonders hohen Stromdichte und demnach stark ausgeprägten Tieffrequenzimpedanz, was eine besonders grosse Steigung an diesem Punkt der Strom–Spannungskurve bewirkt.

Es ist typisch für den untersuchten Zelltyp (und eine allgemeine Eigenschaft der Brenn-

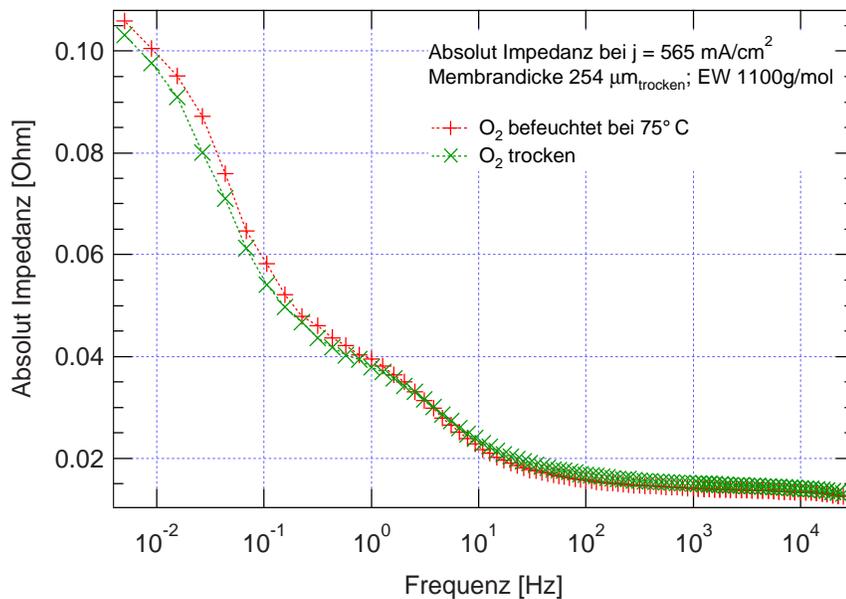


Abbildung 5.8: Vergleich der Zellimpedanzen für unterschiedliche Kathodengasbefeuchtung. Zwischen dem Spektrum für trockenen Sauerstoff und dem mit 100 % relativer Feuchte bei 75 °C ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Als Membran diente Nafion, Äquivalentgewicht 1100 g/mol, mit einer Dicke von 254 μm . Gemessen wurde bei einer Stromdichte von 565 mA/cm^2 .

stoffzellen), dass in einem solchen Regime bereits eine nur kleine Verschlechterung der Betriebsbedingungen einen starken Abfall der Zellspannung sowie eine signifikante Erhöhung von $|Z(\omega \rightarrow 0)|$ zur Folge hätte. Ist also die hypothetische Kathodenflutung bereits bei trockenem Sauerstoff signifikant, so müsste sich durch den Eintrag von fast einem Molekül Wasser pro Sauerstoffmolekül (100 % relative Feuchte bei 75 °C) der Zellwiderstand $|Z(\omega \rightarrow 0)|$ drastisch erhöhen, was jedoch nicht der Fall ist. Die beiden Spektren in Abbildung 5.8 sind praktisch identisch und somit auch der Tieffrequenzwiderstand der Zelle.

Wir schliessen daraus, dass die Sauerstoffzufuhr bei unserem Brennstoffzellentyp bei den gebräuchlichen Betriebsbedingungen nicht den limitierenden Faktor darstellt.

Variation der Anodengasbefeuchtung

Die These einer membranbezogenen Beeinträchtigung der Zelleistung wird stark durch die Tatsache gestützt, dass die Zelleistung abnimmt, wenn der Wasseranteil im Anodengasstrom vermindert wird. Wie in Abbildung 5.9 zu sehen ist, wird insbesondere

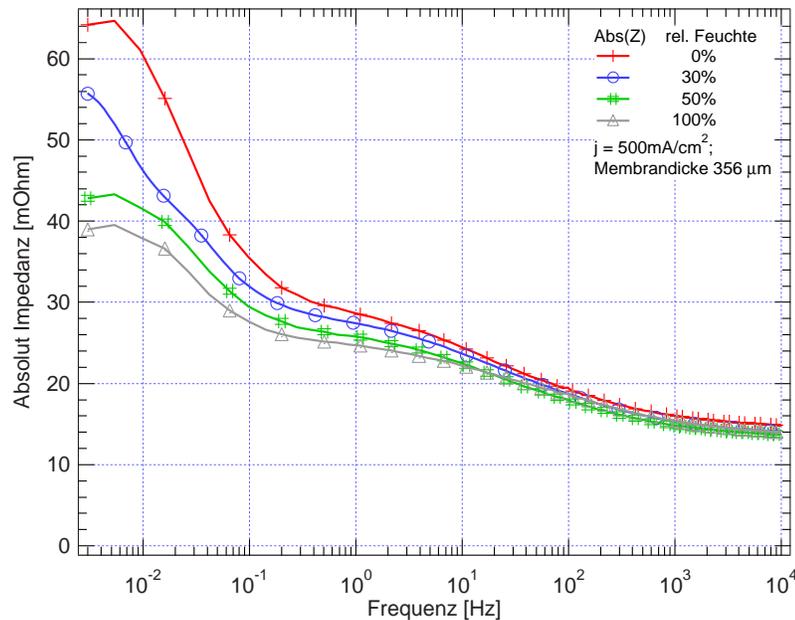


Abbildung 5.9: Einfluss der Befeuchtung des Anodengases, H_2 , auf die Zellimpedanz. Die relative Feuchte wurde zwischen 0 % und 100 % bei 80 °C variiert. Eine Zelle mit einer 356 μm dicken Nafionmembran wurde bei 500 mA/cm^2 betrieben.

die Impedanz bei tiefen Frequenzen beeinflusst. Wird die Anode trocken betrieben, so bildet für unser System der Massentransportanteil klar den Hauptanteil am stationären Zellwiderstand $Z(\omega \rightarrow 0)$. Was wir hingegen beobachten, ist eine Zunahme der Zelleistung (kleinere $Z(\omega \rightarrow 0)$) für den Fall, dass die relative Feuchte des Anodengases zunimmt. Aus Tabelle 5.2 erkennt man zudem, dass auch der scheinbare Durchtrittswiderstand $R_{\text{ct,total}}$ mit geringerer relativer Anodengasfeuchte insgesamt um etwa 15 % ansteigt. Dieser Trend ist in Übereinstimmung mit dem Effekt, welcher durch Austrocknung der anodennahen Elektrolytschicht einschliesslich des Ionomers in der anodischen Aktivschicht auftreten sollte. Zusätzlich erkennen wir auch den Anstieg des Membranwiderstandes mit abnehmender Befeuchtung, von 9.38 Ωcm zu 10.25 Ωcm .

Es lässt sich leicht zeigen, dass auch eine bestmögliche Befeuchtung des Wasserstoffs nicht ausreicht, um den Austrocknungseffekt des Elektrolyten zu verhindern. Denn bei der gewählten Befeuchtungstemperatur von 80 °C, 100 % relativer Feuchte liegt der Wasserpartialdruck bei etwa 0.45 bar_a . So steht jedem Wasserstoffmolekül nicht einmal

Modellparameter aus Abbildung 5.9

Relative Feuchte des Anodengases (H ₂) [%]	R _{ct,total} [mΩ]	Spezifischer Membranwiderstand [Ωcm]	Z(ω → 0) [mΩ]
0	13.15	10.250	66.2
30	13.36	9.825	50.1
50	12.23	9.400	43.5
100	11.27	9.375	39.0

Tabelle 5.2: zeigt die aus der Kurvenanpassung der Spektren aus Abbildung 5.9 erhaltenen Parameter. Als Modell diente ein Randles Ersatzschaltbild wie in Abbildung 5.2 gezeigt.

ein Molekül H₂O zur Verfügung, also pro Proton weniger als ein halbes Molekül Wasser. Dies reicht nicht zur Hydratisierung derselben aus. Messungen haben gezeigt, dass der elektroosmotische Koeffizient, n , welcher beschreibt, wieviele Wassermoleküle ein Proton auf seiner Reise zur Kathode mitschleppt, in der Region zwischen 1–1.4 [81, 28] liegt. Diese Werte gelten für einen weiten Bereich von Wassergehalten in der Membran. Nur für einen sehr tiefen Wassergehalt in der Membran von weniger als zwei H₂O pro SO₃⁻, nähert sich n dem Wert null [81]. Aber unter diesen Bedingungen wird die Protonenleitung in der Membran zum limitierenden Element der Brennstoffzelle.

Um mindestens ein Wassermolekül pro Proton durch Befeuchtung zur Verfügung stellen zu können, müsste die Befeuchtungstemperatur bei etwa 90 °C liegen ($p_{H_2O} > 0.67 \text{ bar}_a$). Dann befindet sich jedoch der Taupunkt des Anodengases über der Zelltemperatur, das heisst, dass ein grosser Teil des Wasserdampfes schon vor Erreichen der Aktivschicht der Anode an der Zellwand kondensiert, so dass der effektive Taupunkt des Anodengases wieder bei Zelltemperatur (75 °C) liegt. Daraus können wir folgern, dass auch bei den besten realistischen Befeuchtungsbedingungen Wasser von der Kathodenreaktion zur Hydratation der Protonen auf der Anodenseite gebraucht wird.

Zusätzlich wird die Wasserzufuhr auf der Anodenseite noch durch die hydrophoben Diffusionsschichten erschwert, welche verhindern, dass das gesamte im Anodengas mitgeführte Wasser zu den aktiven Zentren gelangt.

Auch bei trockenen Gasen und bei ausgetrocknetem Elektrolyt tritt anodenseitig (wenn Zellen mit dicken Membranen bei hohen Stromdichten betrieben werden) immer etwas Wasser aus der Anode aus. Das ergibt keinen Widerspruch zur Hypothese der anodenseitigen Elektrolytaustrocknung, denn das trockene Reaktionsgas möchte sich an der Grenz-

fläche Gasphase|Membran im Gleichgewicht bis zum Taupunkt, der bei der Reaktionsoberflächentemperatur (\approx Zelltemperatur) liegt, sättigen. Um nur den wegen der Stöchiometrie von $\lambda_{H_2} = 1.5$ überschüssigen Wasserstoff von ≈ 45 mln/min bei 500 mA/cm^2 zu sättigen braucht es rund $0.45 \text{ } \mu\text{mol}_{H_2O}/\text{cm}^2/\text{s}$. Bei diesem Betriebszustand fließen hingegen bei einer Zelle mit einer $254 \text{ } \mu\text{m}$ Membran nur etwa $0.4 \text{ } \mu\text{mol}_{H_2O}/\text{cm}^2/\text{s}$ (entspricht 15 %) auf der Anodenseite ab, somit ist nicht einmal der überschüssige Wasserstoff gesättigt, obwohl der Anode drei mal mehr Wasserstoff zugeführt wird. Damit lässt sich dieser Wasseraustritt aus der Anode erklären.

5.4.3 Änderung der Ionendichte in der Membran

Die Untersuchungen des Impedanzverlaufs für Zellen mit verschiedenen dicken Membranen bei variierten Befeuchtungsbedingungen in den letzten zwei Abschnitten haben zum Schluss geführt, dass die Austrocknung des Elektrolyten anodenseitig bei hohen Stromdichten leistungsbegrenzend ist. Diese Hypothese wollen wir in den folgenden Abschnitten erhärten, wie hier durch Messungen an Zellen mit Membranen unterschiedlicher Ionendichte.

Falls der Wassergehalt der Elektrolytmembrane einen solch nachhaltigen Effekt auf die

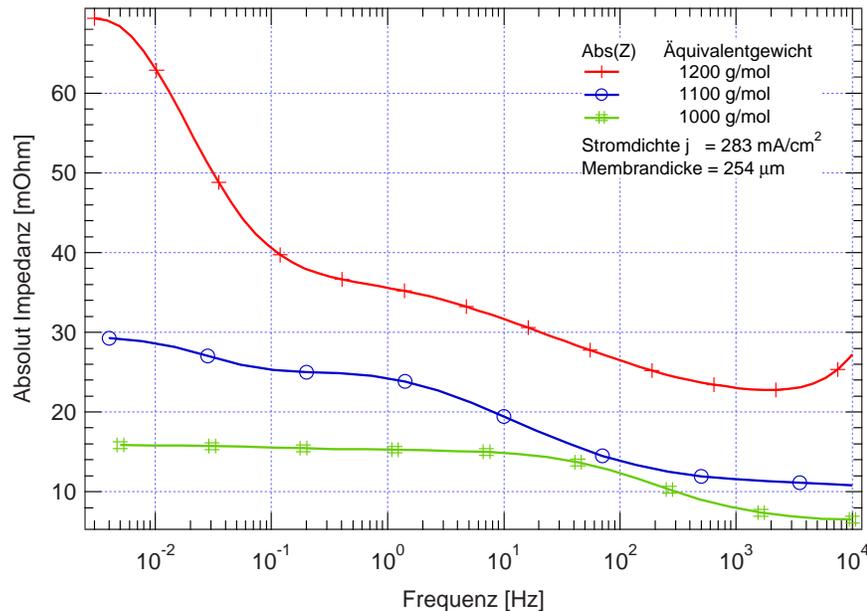


Abbildung 5.10: Auswirkungen einer Änderung der Ionendichte, dem Äquivalentgewicht, des Elektrolyten in der Zelle. Die Elektrolytdicke beträgt $254 \text{ } \mu\text{m}$. Die Membranen mit einem Äquivalentgewicht von 1000 g/mol und 1100 g/mol wurden durch Stapeln von zwei Nafion 105 respektive zwei Nafion 115 Membranen erreicht. Die Stromdichte betrug 283 mA/cm^2 .

Zelleistung bei hohen Stromdichten hat, dann sollten sich Änderungen in der Ionendichte im Elektrolyten stark auf die Leistung der Brennstoffzelle auswirken. So sagt etwa das Modell von Eikerling et al [30]⁽¹⁰⁾, dass die Wasserpermeabilität, welche den Wasserrücktransport zur Anode beschreibt, stark vom Wassergehalt der Membrane selbst abhängt. Da nun Membranen mit einem höheren Äquivalentgewicht intrinsisch einen niedrigeren Wassergehalt besitzen [84], wird der H₂O-Rücktransport in diesen Membranen erschwert, dem entsprechend sollte die Zelleistung für dickere Membranen mit höherem Äquivalentgewicht stärker abfallen. Dieser Effekt können wir auch tatsächlich beobachten, wenn wir die Abbildung 5.10 betrachten:

Man erkennt einen starken Anstieg in der Tieffrequenzimpedanz für Zellen mit Membranen von hohem Äquivalentgewicht. Die Analyse der Spektren mit dem einfachen Modell von Abbildung 5.2 lässt auch erkennen, dass sich der Durchtrittswiderstand $R_{ct,total}$ fast verdoppelt, wenn statt einer Membran mit Äquivalentgewicht von 1000 g/mol eine mit 1200 g/mol verwendet wird, von 8.5 m Ω bis 16.1 m Ω .

5.4.4 Einfluss der Ionendichte in den Elektrolytkanälen der Anodenaktivschiicht

Im letzten Abschnitt haben wir gesehen, dass eine Erhöhung des Wassergehaltes in der Membran durch Verwendung eines Elektrolyten mit tieferem Äquivalentgewicht eine deutliche Verbesserung der Zelleistung bei hohen Stromdichten bewirkt. Dasselbe sollte auch für den Elektrolyten in der Aktivschiicht der Anode gelten. Denn in diesen feinen Kanälen wird bei hohen Stromdichten der Wassergehalt vom gesamten elektrolytischen Material der Zelle am tiefsten sein, da dort die Distanz zum an der Kathode elektrochemisch produzierten Wasser am grössten ist. Deshalb sollte eine Verbesserung der intrinsischen Wasser- und Protonenpermeabilität durch den Einsatz eines Elektrolyten mit niedrigerem Äquivalentgewicht der Leistungsverlust bei hohen Stromdichten vermindert werden können. Das haben wir versucht, indem wir statt Nafion mit einem EW von 1100 g/mol Flemion mit einem EW von nur 910 g/mol auf die Anode aufgesprüht haben. Einen Vergleich der Leistungsparameter von Zellen mit Flemion – und Nafionimprägnierter Anode ist in Abbildung 5.11 ersichtlich. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass durch den Einsatz eines besser leitenden Elektrolyten die Zelleistung verbessert werden kann. Die Impedanzmessungen zeigen, dass die Änderung der Ionendichte verschiedene Auswirkungen hat:

⁽¹⁰⁾In diesem Modell, im Unterschied zu den meisten anderen [76, 74, 82, 83], kommt die treibende Kraft für den Wasserrücktransport zur Anode durch Konvektion zustande. Wird diffusiver Rücktransport angenommen, so entspricht die H₂O-Permeabilität dem Diffusionskoeffizienten. Das Modell ist in der Lage, den experimentell ermittelten Verlauf des Wassergehaltes in der Membran [31] korrekt zu simulieren.

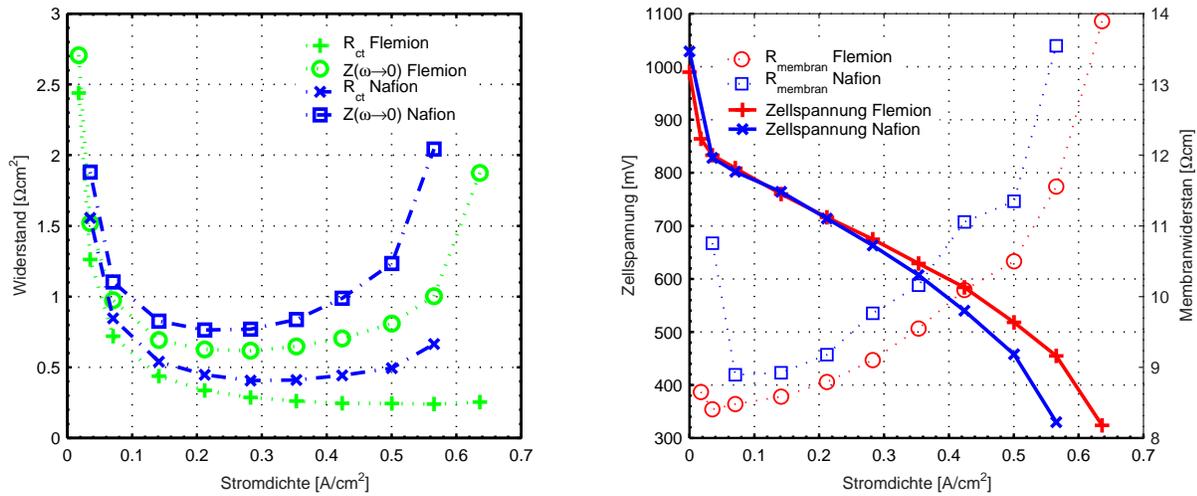


Abbildung 5.11: Die beiden Abbildungen vergleichen die Charakteristika der Strom – Spannungskurven sowie der Widerstände $R_m = R_{\text{membran}}$, R_{ct} wie auch des stationären Zellwiderstandes $|Z(\omega \rightarrow 0)|$ für zwei Zellen mit einer $254 \mu\text{m}$ Membran mit EW 1100, welche sich jedoch durch eine verschiedene Anodenimprägnierung unterscheiden. So zeigt die Zelle mit der Flemion – imprägnierten Anode (EW 910 g/mol) ein besseres Verhalten als jene mit der Nafion (EW 1100 g/mol) imprägnierten Anode.

1. Der Hochfrequenzwiderstand der Flemion – Zelle nimmt im Vergleich zur Nafion – Zelle ab.
2. Der Ladungsdurchtrittswiderstand der Flemion – Zelle fällt ebenfalls geringer als der des Nafion – Pendants aus.
3. Dies bewirkt, dass auch der stationäre Zellwiderstand $|Z(\omega \rightarrow 0)|$ der Flemion – Zelle niedriger ist.

Die folgenden Schlussfolgerungen aus dem Vergleich von Abbildung 5.11 sind als Abschätzungen zu verstehen, denn sie ergeben sich aus der Annahme, dass die Struktur (wie die Menge und Dimension der Elektrolytkanäle, Dicke der Elektrolytdeckschichten auf dem Agglomerat Platin auf Kohlenstoff) der Elektrolytimprägnierung für beide Elektrolyten dieselbe ist, was jedoch nicht a priori angenommen werden kann. Deshalb sollten mikroskopische Untersuchungen der Aktivschichtstruktur vorgenommen werden um in diesem Punkt Klarheit zu bringen.

Naheliegender für die Verbesserung der Zelleistung erscheint nach den letzten Abschnitten Punkt 2): Da die Wasserpermeabilität in Flemion höher ist, wird der Wasserrücktransport zu den aktiven Katalysatorplätzen verbessert, vorallem für jene die in der etwa $30 \mu\text{m}$ dicken Aktivschicht etwas von der Grenzfläche zur Membran entfernt liegen. So kann dem Verlust

an Katalysatorplätzen durch Austrocknung entgegen gewirkt werden.

Bemerkenswert ist aber vorallem Punkt 1): Der Membranwiderstand nimmt für die Imprägnierung mit der grösseren Ionendichte signifikant ab. So ist der Membranwiderstand der Flemion – Zelle bei 500 mA/cm^2 fast um 10 % geringer als bei der Nafion – Zelle. Dieser Unterschied wird für höhere Stromdichten noch stärker. Dies obwohl die Deckschicht der Imprägnierung nicht mehr als wenige μm beträgt und sich somit der Unterschied in der Ionendichte der beiden Membranen nur auf ein oder zwei Prozent der Gesamtdicke erstreckt. Messungen der lokalen Leitfähigkeit der Membran von Büchi et al. [31] haben gezeigt, dass der Wassergehalt der Membran über weite Teile von der Kathodenseite her konstant bleibt und nur in der Nähe der Anodengrenzschicht absinkt. Sie konnten zeigen, dass für eine Zelle mit einer $405 \mu\text{m}$ dicken Membran der Wassergehalt nur in den letzten 7%⁽¹¹⁾ der Membrandicke(zur Anode hin) abfällt. In den anderen 93 % der Membrandicke ist diese gut hydratisiert. Dies bedeutet, dass die Zunahme des Membranwiderstandes bei hohen Stromdichten nur auf eine dünne Membranschicht an der Grenze zur Anode zurückzuführen ist.

Wenn wir diese Erkenntnis auf unser Experiment übertragen, so wird verständlich, dass wir durch eine Verbesserung der Wasser- und Protonentransporteigenschaften in auch nur einer sehr dünnen Membranschicht an der Grenze zur Anode hin das starke Ansteigen des Gesamtwiderstand der Membran deutlich zu noch höheren Stromdichten hinauszögern können, insbesondere wenn wir die Erläuterungen in Fussnote (11) in Betracht ziehen. Aus Abbildung 5.11 wird ersichtlich, dass vergleichbar hohe Membranwiderstände um die $14 \Omega\text{cm}$ für die Flemion – Zelle erst bei einer 150 mA/cm^2 höheren Stromdichte auftreten.

Dies kann nicht mit einer eventuell unterschiedlichen Deckschichtdicke der Elektrolytimprägnierung erklärt werden, da dies höchstens 1 % Unterschied in der Membrandicke ausmachen würde. Die gemessenen Widerstandsunterschiede sind jedoch deutlich höher.

Zu Punkt 3), der kleinere stationäre Zellwiderstand ist eine Folgerung der verbesserten H_2O - und H^+ - Transporteigenschaften der Flemion- Imprägnierung, und ergibt sich aus den Erkenntnissen der Punkte 1) und 2).

Erste Messungen der H_2O -Massenbilanz haben ergeben, dass beim Betrieb der R28SS-Zelle mit trockenen Gasen etwa 87.4 % des elektrochemisch gebildeten Wassers die Zelle auf der Kathodenseite verlässt. Nur 12.6 % des Wassers strömen durch die Anode aus der Zelle. Vergleichen wir diese Werte mit den Befunden für eine Zelle gleicher Komponenten ausser der Imprägnierung der Anode (Nafion), bei welcher schon 15 % des Wassers die Zelle anodenseitig verlassen. Weiterführende Untersuchungen, auch im Sinne von Strukturaufklärung der Anodenaktivschicht, müssen gemacht werden, um zu sehen, ob dieser Unterschied wirklich

⁽¹¹⁾Diese Zahl bedeutete die kleinste örtliche Auflösung im Experiment von Büchi et al., es könnte also durchaus sein, dass die wirkliche Schichtdicke, in welcher der Wassergehaltsabfall stattfindet, noch kleiner ist.

signifikant ist, und ob er nicht nur das Resultat einer anderen Elektrolytstruktur in der Aktivschicht ist. In jedem Fall zeigt sich aber, dass der Trend der Messung in die richtige Richtung führt, so dass neben der verbesserten H^+ -Leitfähigkeit die Flenion-Imprägnierung dafür sorgt, dass weniger Wasser an der Anode durch Austritt verloren geht.

5.5 Einfluss einer Druckdifferenz zwischen den Reaktionsgasen

Die vorhergehenden Abschnitte haben gezeigt, dass die Zelleistung bei hohen Stromdichten durch einen Massentransport limitiert wird. Die Messresultate dieses Kapitels zeigen, dass eher der Wassergehalt im Elektrolyten auf der Anodenseite den limitierenden Schritt darstellt, und nicht die Flutung der Kathode.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Zelleistung signifikant ändert, wenn wir einen kleinen Druckunterschied zwischen Kathoden- und Anodengas aufbauen. Genauer gesagt wird die Zelleistung besonders bei höheren Stromdichten markant verbessert, wenn der Druck in der Kathode etwas höher als in der Anode ist, in unserem Falle etwa 45 mbar. Der Druckunterschied ist dabei zu klein, um den Leistungsabfall durch die bessere Aktivität bei erhöhtem Kathodendruck zu erklären. Die Nernstgleichung liefert uns die Korrektur des Zellpotentials

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln(1 + \Delta p) \quad (5.2)$$

für eine Druckerhöhung Δp , welche gemäss Gleichung 5.2 für $\Delta p = 45$ mbar nur etwa 1 mV betragen würde. Wie kommt nun diese Verbesserung zustande?

Vergleichende Messungen mit Strompulsen und Impedanzspektroskopie zeigen, dass der Membranwiderstand und bei hohen Stromdichten auch der Durchtrittswiderstand für die Zelle mit der Druckdifferenz gegenüber der Zelle im normalen Betrieb abnimmt, wie wir aus Abbildung 5.12 und 5.13 entnehmen können.

Messungen der Wassermenge an den Gasausgängen haben ergeben, dass durch die Druckdifferenz viel mehr Wasser auf die Anodenseite getragen wird, wie wir aus Tabelle 5.3 erkennen können. So werden ohne Druckdifferenz 85 % des Wassers auf der Kathodenseite ausgetragen, bringen wir aber die 46 mbar Druckdifferenz auf, so fließen fast 3/4 des Wassers durch die Anode ab.

Wir können daraus schliessen, dass durch den positiven Druckunterschied zwischen Kathode und Anode der Wasserrücktransport von der Kathode zur Anode signifikant verbessert wird. Das bedeutet, dass bei höheren Stromdichten der Austrocknungseffekt des

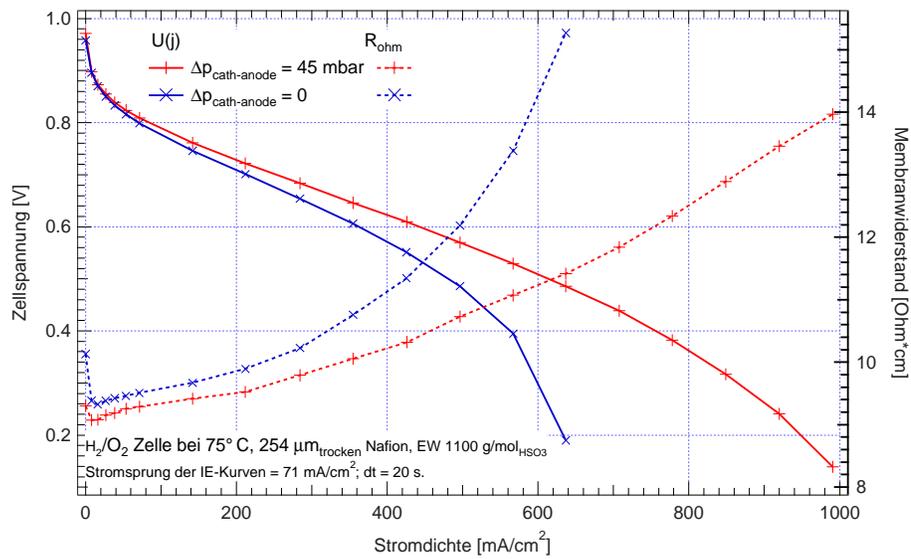


Abbildung 5.12: Vergleich der Strom-Spannungskurven mit und ohne Druckdifferenz von 45 mbar. Als Elektrolyt dienten zwei Nafion 115 Membranen mit einer Dicke von 254 μm . Die Strom-Spannungskurve wurde nicht im vollständigen Gleichgewicht aufgenommen, sondern durch jeweils 70.7 mA/cm^2 Schritten in Abständen von 20 s, ausser für die ersten sechs Messpunkte, bei welchen die 70.7 mA/cm^2 in diese sechs Schritte unterteilt wurden.

Elektrolyten in der Membran und in der Aktivschicht der Anode stark verringert wird. Die Protonenleitung wird dadurch stark verbessert, der Membranwiderstand sinkt.

Da die Ionomenkanäle in der Anode wieder besser befeuchtet werden, können durch Austrocknung desaktivierte Katalysatorplätze wieder für die Wasserstoffoxidation benutzt werden. Deswegen können wir einen vergleichsweise geringeren Ladungsdurchtrittswiderstand für die Vollzelle messen.

Da nun der lokale Wassergehalt über die gesamte Elektrolytdistanz höher und auch bei hohen Stromdichten nicht so schnell in den kritischen Bereich gelangt, wo die Ionen-

Druckdifferenz [mbar]	x_{anode}	x_{kathode}
0	0.150	0.850
45	0.263	0.737

Tabelle 5.3: zeigt die Anteile des durch die elektrochemische Reaktion gebildeten Wassers, x_{anode} und x_{kathode} , welche aus der Anode respektive Kathode ausfliessen. Diese Anteile wurden bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 mit und ohne Druckunterschied gemessen. Als Elektrolyt dienten zwei Nafion 115 Membranen. Die Zelle wurde mit trockenen Gasen mit einer Stöchiometrie von 1.5 betrieben.

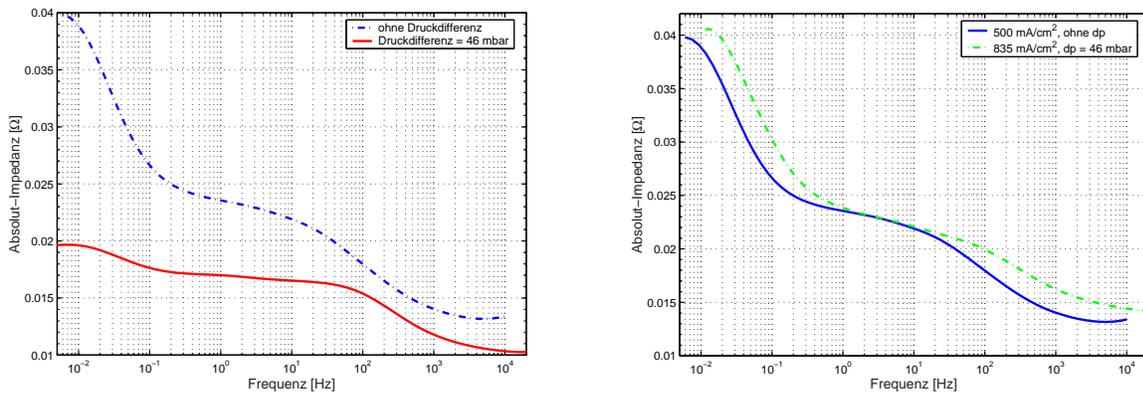


Abbildung 5.13: Die linke Abbildung zeigt einen Vergleich der Impedanzmessungen mit und ohne Druckdifferenz von 45 mbar bei 500 mA/cm^2 . Die rechte Graphik zeigt die Impedanzspektren einer Zelle mit Druckdifferenz bei einer Stromdichte von 835 mA/cm^2 und einer Zelle ohne Druckdifferenz bei 500 mA/cm^2 . Als Elektrolyt dienten wie in Abb. 5.12 zwei Nafion 115 Membranen. Gemessen wurden die Gleichgewichtszustände.

leitfähigkeit drastisch absinkt, sind auch bei den Impedanzmessungen die zusätzlichen Widerstände im Tieffrequenzbereich kleiner. Denn diese treten nur dann auf, wenn der Wassergehalt im Elektrolyten so tief ist, dass dessen Variation durch die periodische Auslenkung von Strom oder Zellspannung eine messbare Änderung der Ionenleitfähigkeit bewirkt.

Ist der Wassergehalt genügend hoch, so bleibt die Leitfähigkeit trotz Variation konstant, so dass wir keine Massentransportbeschränkung aus den Impedanzspektren erkennen können. Der Anstieg der Impedanz bei tiefen Frequenzen bleibt aus oder bleibt sehr klein. Figur 5.13 verdeutlicht diese Schlussfolgerungen im Vergleich mit einem Experiment bei gleicher Stromdichte ohne Druckunterschied.

Die linke Abbildung zeigt einen Vergleich der Impedanzspektren von Messungen mit und ohne Druckunterschied bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 . Darin wird ersichtlich, wie alle drei Impedanzbeiträge — Elektrolytwiderstand, Ladungsdurchtrittswiderstand und Massentransportimpedanz — signifikant abnehmen, wenn wir eine kleine Druckdifferenz zwischen Kathode und Anode aufbauen. Die rechte Graphik von Abbildung 5.13 zeigt, dass die Messung mit einem Druckunterschied erst bei einer um $2/3$ höheren Stromdichte als die Messung ohne Druckdifferenz bei 500 mA/cm^2 ähnliche Impedanzbeiträge für die drei Prozesse Protonenleitung, Ladungsdurchtritt und Massentransport zeigt. Bei dieser Stromdichte von 835 mA/cm^2 liesse sich die Zelle ohne Druckunterschied gar nicht mehr betreiben, da die Zellspannung schon bei Stromdichten von etwa 600 mA/cm^2 instabil wird und zusammenbricht.

5.6 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel haben wir versucht aufzuklären, welcher physico-chemische Vorgang zu dem zusätzlichen Spannungs- und somit Zelleistungsabfall bei hohen Stromdichten führt. Dieser Abfall lässt sich vor allem in Zellen mit dicken Elektrolyten und bei Zellen, bei welchen der Sauerstoff aus der Luft genommen wird, beobachten. Da der Betrieb mit Luft mit unserem Zelldesign nicht möglich ist, haben wir versucht, diesen Fall nachzustellen, indem wir dicke Elektrolytmembranen im rein- O_2 Betrieb verwendet haben. Der für dieses Zelldesign beobachtete zusätzliche Leistungsabfall bei hohen Stromdichten kann mit Hilfe der Impedanzspektroskopie, EIS, und Wassermassenbilanzmessungen umfassend untersucht werden.

Wir konnten in diesem Kapitel zeigen, dass der zusätzliche Spannungs- und Leistungsabfall bei hohen Stromdichten durch ein Austrocknen der Membran auf der Anodenseite sowie der feinen Ionomenkanälen in der Aktivschicht der Anode verursacht wird.

In den Impedanzspektren wird bei hohen Stromdichten eine zusätzliche Niederfrequenzimpedanz sichtbar, der Ladungsdurchtrittswiderstand bei mittleren sowie der der Elektrolytwiderstand bei hohen Frequenzen nehmen zu.

Im Frequenzband der mittleren und hohen Frequenzen ist die Zeitkonstante für den Wassertransport in der Membrane zu gross im Vergleich zur Periodendauer der Störfunktion⁽¹²⁾. Deshalb bleibt der Wassergehalt in der Membran konstant. Wir konnten in diesem Abschnitt zeigen, dass die messbaren Phänomene durch folgenden Zweischrittmechanismus zustandekommen:

1. Der Elektrolyt trocknet aus, besonders in der Randregion zur Anode hin und in den feinen Ionomenkanälen der anodischen Aktivschicht. Insgesamt nimmt die spezifische ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten ab. In den Impedanzspektren wird dieser Effekt durch den Anstieg des Hochfrequenzwiderstandes sichtbar.
2. Die dadurch entstehende Wasserknappheit in der Aktivschicht der Anode verhindert die Wasserstoffoxidation an vielen Katalysatorplätzen, welche somit inaktiv werden. Die aktive Katalysatorfläche nimmt dadurch ab und verursacht den Anstieg des Ladungsdurchtrittswiderstandes der Anodenreaktion.

Im Tieffrequenzbereich werden die Störfunktionsschwingungen so langsam, dass auch der Wassertransportmechanismus Zeit genug hat, zu reagieren. Deshalb beginnt auch der Wassergehalt der Membran nun mit der Störfunktion zu oszillieren. Damit wird die zusätzliche

⁽¹²⁾Im pseudo-galvanostatischen Modus wird bei konstanter Stromdichte die Zellspannung als Störfunktion genommen.

Tieffrequenzimpedanz induziert. Denn wird beispielsweise der Strom ausgelenkt, so wird beim Strommaximum der Wassergehalt des Elektrolyten minimal sein, die Zellspannung fällt demnach stärker ab als bei konstantem Wassergehalt im Elektrolyten. Die Amplitude der Spannungsschwingung wird grösser als im Bereich, wo der Wassergehalt konstant oder dermassen hoch ist, dass dessen Variation einen Einfluss auf die Zellspannung hätte. Die Impedanz der Zelle steigt an.

Wir können jetzt versuchen, in einer schematischen Zeichnung die Vorgänge in einer PEFC bei hohen Stromdichten zusammenzufassen: Die schematische Darstellung 5.14 lässt er-

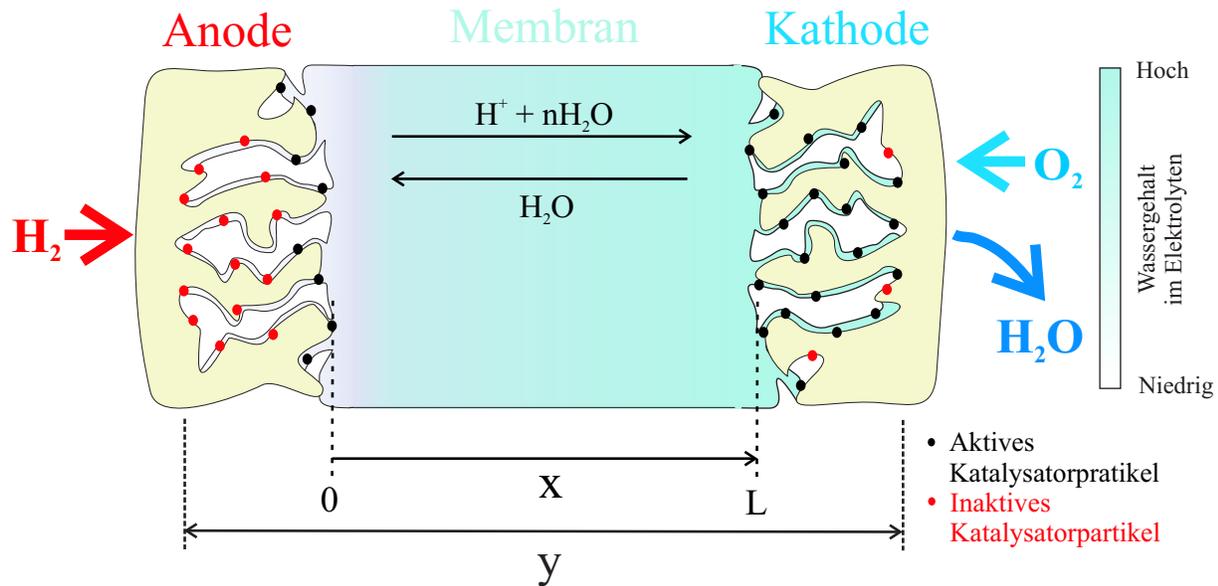


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung des Wasserhaushalts im Elektrolyten einer Brennstoffzelle bei hohen Stromdichten, falls ein zusätzlicher Tieffrequenzwiderstand messbar wird.

kennen, wie bei hohen Stromdichten nicht nur die Membran an der Grenze zur Anode auszutrocknen beginnt, sondern in verstärktem Mass die feinen Elektrolytkanäle in der Aktivschicht der Anode. Der in den Impedanzspektren ersichtliche Elektrolytwiderstand bei hohen Frequenzen können wir gemäss Schema 5.14 als Integral des lokalen spezifischen Widerstandes zwischen den äussersten aktiven Katalysatorpartikeln beider Elektroden verstehen.

$$R_{\infty} = R_m = \int_0^L \frac{1}{\sigma_{H^+}(x)} dx \quad [\Omega\text{cm}^2] \quad (5.3)$$

Dazu haben wir angenommen, dass anodenseitig mindestens ein paar Katalysatorpartikel an der Grenze Aktivschicht–Membran aktiv bleiben, umso mehr, als dort der Wassergehalt im Elektrolyten höher als an der Grenze Aktivschicht–Diffusionsschicht ist. Das Austrocknen der Elektrolytkanäle in der Aktivschicht der Anode lässt den Hochfrequenzwiderstand unbeeinflusst!

Dieses Austrocknen beeinflusst hingegen die verfügbare Dreiphasengrenze, sie nimmt ab.

Wenn wir uns die Definition des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} aus Gleichung 4.18 in Erinnerung rufen, erkennt man, dass R_{ct} sich umgekehrt proportional zur aktiven Fläche verhält. Nimmt diese nun um den Faktor ζ_{hum} ab, so steigt der Ladungsdurchtrittswiderstand für die ausgetrocknete Anode um diesen Faktor an.

$$R_{ct, trocken} = \zeta_{hum} R_{ct, befeuchtet} \quad (5.4)$$

Der Anstieg des Ladungsdurchtrittswiderstand bei hohen Stromdichten ist also ein Effekt des Elektrolytwassergehalts in der Anode.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels haben wir zudem den Einfluss einer kleinen positiven Druckdifferenz zwischen Kathode und Anode untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die Zelleistung auch bei einer kleinen Druckdifferenz von nur 45 mbar stark ansteigt. Der Anstieg ist umso prägnanter, je dicker die Membran und desto tiefer ihr intrinscher Wassergehalt ist. Die Wirkungsweise des Druckunterschieds ist, dass durch den kleinen Kathodeüberdruck, oder Anodenunterdruck weit mehr Wasser von der Kathode zur Anode gelangt als dies durch Diffusion oder Konvektion erfolgt. Dadurch wird das anodenseitige Austrocknen des Elektrolyten stark vermindert.

Folgende Punkte scheinen uns abschliessend wichtig, einerseits um die Problematik des Leistungsabfalls bei hohen Stromdichten zu mindern, Punkt c) hinsichtlich Reproduzierbarkeit und Aussagekraft grundlegender Untersuchungen:

- a) Da der Wassertransport zur Anode hin wegen des elektro-osmotischen Effekts bei hohen Stromdichten ungenügend wird und so zur Austrocknung des Elektrolyten führt, ist es wichtig, die Wasserpermeabilität im Elektrolyten so gross wie möglich zu machen: Dies gelingt durch die Verwendung von Elektrolyten mit niedrigerem Äquivalentgewicht. Für den Einsatz eines solchen Elektrolyten gibt es zwei Bereiche in der Zelle:
 - Als Membran.
 - Als Elektrolyt in der Aktivschicht der Anode.

Die Verwendung einer Membran mit niedrigerem Äquivalentgewicht bringt grundlegende Vorteile in der Zelleistung, da der Membranwiderstand generell geringer wird. Ihre mechanische Stabilität ist jedoch wegen der besseren Wasserlöslichkeit geringer, was ihren Einsatz für Anwendungen mit erforderlichen Lebensdauern von einigen 1000 Stunden einschränkt. Diese Einschränkung ist vielleicht bei der Verwendung einer Nafion EW 1100 Membran, aber mit einer Anode, welche einen ionendichteren Elektrolyten besitzt, weniger zwingend, da die für den Zellbetrieb wichtige einwandfreie

Funktion der Membran auch bei nach langer Betriebsdauer immer noch gewährleistet ist.

- b) Das Aufbringen einer kleinen Druckdifferenz bildet einerseits eine sehr effiziente und kostengünstige Methode, die Zelleistung zu verbessern. Dies unter der Bedingung, dass kathodenseitig genügend Wasser vorhanden ist. Diese Voraussetzung ist jedoch für manche reale Systeme, welche mit Luft als Kathodengas betrieben werden, nicht erfüllt. Diese Systeme leiden schon unter der Austrocknung der Membran kathodenseitig durch die ungenügend befeuchtete Luft.
- c) Beschäftigt man sich andererseits mit den grundlegenden Eigenschaften von PE-Brennstoffzellen, so muss man bedacht sein, den Reaktandengasdruck genau zu kontrollieren, da bereits eine kleine Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode die Wasserbilanz in der Zelle grundlegend verschieben und damit die Aussagekraft der Messungen zunichte machen kann.

5.7 Ausblick

Welches sind die fehlenden Punkte, welche zu untersuchen mehr Verständnis und eine noch bessere Basis für unsere Aussagen liefern würde?

Struktur der Elektrodenaktivschicht

Ein besseres Verständnis der Aktivschicht der Elektroden und für uns prioritär der Anode ist wichtig, um quantitative Abschätzungen der in diesem Kapitel diskutierten Effekte zu machen. So wäre es wichtig, durch elektronenmikroskopische Aufnahmen, die Struktur und Dimensionen der Elektrolytkanäle sowie deren Verbindung mit dem Katalysatoragglomerat aus Kohlenstoff und Platin zu kennen. Dies ist unter anderem für die Aussagen des Abschnitts 5.4.4 wichtig, in welchem wir den Einfluss eines tieferen Elektrolytäquivalentgewichtes in der Aktivschicht der Anode untersucht haben.

Quantitative Beschreibung des Druckdifferenz–Einflusses durch ein Modell

Eikerling et al. [30] haben in ihrem Modell der Brennstoffzellenmembran auch die Auswirkungen eines Druckunterschieds zwischen den Reaktionsgasen beschrieben. Deshalb ist es anzustreben, die experimentellen Befunde mit diesem Modell zu vergleichen. Dazu wären aber weitere Versuche bei unterschiedlichen Druckdifferenzen erforderlich.

Kapitel 6

Modellrechnungen zur CO-Toleranz von PEFCs

6.1 Problemstellung

Die Wahl des Brennstoffes ist eine entscheidende Frage für den erfolgreichen Einsatz der PEM-Brennstoffzellentechnologie. Wie wir bereits in der Einführung gesehen haben, bietet die PEFC verschiedene Einsatzmöglichkeiten an, sowohl im stationären Bereich als auch bei mobilen Anwendungen. Der als Brennstoff verwendete Wasserstoff hat gerade bei letzterer Anwendungsart erhebliche Nachteile. Obwohl Wasserstoff mit 33 kWh/kg von allen gebräuchlichen Brennstoffen die höchste Energiedichte pro Masse aufweist, ist seine Energiedichte pro Volumen als Gas gegenüber flüssigen Treibstoffen wie Benzin oder Methanol sehr klein. Bei mobilen Anwendungen ist aber gerade die Kompaktheit des gesamten Systems aus Energiewandler (BZ) und Energiespeicher entscheidend. So muss der Wasserstoff, um etwa im Fahrzeugbereich eine akzeptable Reichweite zu ermöglichen, unter Hochdruck mitgeführt werden. Obwohl bei dieser Speicherart bei etwa 300 bar immer noch nur etwa 9% des volumenbezogenen Energiegehaltes von Benzin (8.76 kWh/l [85]) gelagert werden kann, ist die Betankung von der Infrastruktur her viel aufwendiger, ausserdem müssen zur Verdichtung des Wasserstoffes rund 8–10%_{uhw}⁽¹⁾ des H₂-Energiegehalts aufgewendet werden [86]. Um die Volumenenergiedichte zu erhöhen, müsste man den Druck weiter erhöhen. Die Verdichtung bis zu diesen Drücken verbraucht aber nicht nur mehr Energie, auch werden die technischen Schwierigkeiten bei der Realisierung solcher Anlagen als Massenprodukt sicherlich viel grösser.

⁽¹⁾vom unteren Heizwert des Wasserstoffes

Im Automobilbereich existieren schon seit langem wasserstoffgetriebene Prototypen, neuere Beispiele sind der Necar4 von DaimlerChrysler mit einer PEFC und die Siebnerreihe von BMW mit einem H₂-Verbrennungsmotor, bei welcher der Wasserstoff flüssig gespeichert wird. Durch Verflüssigung des H₂ erreicht man mit 2.13 kWh/l etwa 25 % der Benzin-Energiedichte, allerdings müssen zur Abkühlung auf -253°C schon rund 1/3 des H₂-Brennwertes aufgebracht werden. Mittelfristig könnte dieser Wert durch magnetokalorische Kühlung auf etwa 15 % gesenkt werden [87]. Als weiteren Verlust hat man eine Abdampftrate von etwa 1 % H₂ pro Tag zu berücksichtigen, wobei das entstehende Gas in Metallhydriden weiter gespeichert werden könnte. Obwohl diese Art von Energiespeicherung in Fahrzeugen eine akzeptable Reichweite erlaubt, ist sie doch vom energetischen Standpunkt her schwer vertretbar. So wird der Wirkungsgrad des BZ-Fahrzeuges bereits um 1/3 gesenkt, und es ist nicht vorstellbar, dass in diesem Falle der Gesamtwirkungsgrad so gross wie etwa der eines Dreiliter-Verbrennungsmotors werden kann.

Eine weitere Alternative ist die Speicherung von H₂ in Metallhydriden. Der Wasserstoff lagert sich dabei bei kleinen Überdrücken im Bereich 0.2–1 bar in die Struktur einer Metalllegierung, wie etwa TiFe oder LaNi₅, ein [88]. Die volumenbezogene Energiedichte ist für diese Speicherart mit bis zu 3.2 kWh/l sogar noch besser als bei Flüssigwasserstoff, wegen der Speicherung in einem Metall wird aber die massenbezogene Energiedichte klein [87]. Zudem sind solche Speicher mit ca. 300 \$/kg sehr teuer [89]. Der Anwendungsbereich dieser Speicherart wird wohl bei portabler Elektronik, bei Anwendungen wie Laptops, Handys oder PDA's, liegen. Hier kommen solche Materialien in ähnlicher Weise bereits bei der Nickel-Metallhydridbatterie, etwa bei Handys, zum Einsatz.

Somit bleibt die Situation bei der Speicherung des Brenngases in Form von Wasserstoff unbefriedigend [90]. Denn auch die in den letzten Jahren als Ei des Kolumbus gepriesene Möglichkeit der Wasserstoffspeicherung in Carbon-Nanotubes mit bis zu 40 % Gewichtsprozent H₂-Inhalt hat sich mittlerweile als falsch erwiesen.

Es wäre deshalb vorteilhaft, das Brenngas als wasserstoffreichen Flüssigbrennstoff, etwa als Methanol, zu speichern. Dadurch erreicht man erstens viel höhere Speicher-Energiedichten, im Falle von Methanol mit 4.42 kWh/l immerhin die Hälfte der Benzin-Energiedichte. Zweitens wird die Betankung durch eine Flüssigkeit bei Normaldruck stark vereinfacht, die Infrastruktur im Automobilbereich wäre wohl erheblich billiger als im Fall einer Betankung mit Druck- oder Flüssigwasserstoff.

Wird etwa Methanol als chemischer Energiespeicher mitgeführt, kann dieses direkt in einer sogenannten Direkt-Methanol Brennstoffzelle (DMFC) in einem 6-Elektronenschritt in elektrische Energie umgesetzt werden. Der Wirkungsgrad und die erreichbare Leistungsdichte ist aber wegen der hohen Aktivierungsüberspannung durch die komplizierte Methanoloxidation an der Anode heute noch ungenügend [91, 92]. Zudem besitzen die heute

verfügbaren Elektrolytmembranen eine zu hohe Methanolpermeabilität. Der dadurch gegebene Methanoldurchtritt ergibt einerseits ein tieferes Mischpotential auf der Kathodenseite und vergiftet andererseits den Kathodenkatalysator. In portablen Anwendungen mit niedrigem Leistungsbedarf (Handy) könnte die DMFC wegen des einfachen Aufbaus und der hohen Speicherdichte des Methanols aber schon in naher Zukunft Anwendung finden [93].

Neben der direkten Umsetzung des Methanols in einer DMFC kann dieses auch erst durch einen katalytischen Prozess, der Methanol-Reformierung, in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt werden. Dieses Gas wird dann einer konventionellen PE-Brennstoffzelle zugeführt, so dass die Wirkungsgrad- und Leistungsdichte einschränkungen der DMFC wegfallen. Durch autotherme Reformierung entsteht gemäss Gleichung 6.1 aus Methanol, Sauerstoff und Wasser ein wasserstoffreiches Gas aus H_2 , CO_2 und Stickstoff [94].



Diese Reaktion ist autotherm bei $r_{ath} = 0.23$. In diesem Fall ergibt sich ein Produktgas aus 58 % H_2 , 20 % N_2 und 22 % CO_2 . Die autotherme Reformierung ist die Kombination der endothermen Wasserdampfreformierung $CH_3OH + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2$ und der exothermen partiellen Oxidation $CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2$. Leider laufen auch Nebenreaktionen ab, so auch die unvollständige Oxidation zu CO; der Gehalt an CO im Rohprodukt dieser Reaktion beträgt immerhin 0.5–5 %. CO ist aber wegen seiner starken Adsorption an Platin ein Gift für die Brennstoffzellenkatalysatoren. Bereits Gehalte von etwa 100 ppm CO führen in der PEFC aber zu markanten Leistungseinbrüchen, weil fast alle Katalysatorplätze von CO belegt werden, so dass für die HOR fast keine freien Stellen übrig bleiben.

Man kann zwar versuchen, etwa durch präferentielle Oxidation von CO durch Sauerstoff in CO_2 diesen Wert zu vermindern, es verbleiben aber immer noch etwa 5–100 ppm CO im Brenngas. Separatoren auf der Basis von Palladiummembranen erscheinen aus der heutigen Sicht zu aufwendig, zum Betrieb benötigt man einen Druckunterschied von etwa 20 bar. Solche Separatoren sind wegen des Edelmetalls sehr teuer und zudem schadensanfällig und somit von beschränkter Lebensdauer. Die Reinigung des Brenngases von CO durch Druckwechseladsorption kommt wegen der Grösse des Systems für mobile Anwendungen nicht in Frage.

Durch den Einsatz von anderen Katalysatormaterialien, wie etwa Pt-Legierungen, durch höhere Betriebstemperaturen um 100 °C, oder durch den Zusatz von O_2 zur CO-Oxidation (Air-Bleeding) kann die CO-Vergiftung vermindert werden.

Eine befriedigende Lösung für das CO-Problem ist bisher nicht gefunden. Es ist aus diesen Gründen wichtig, die Auswirkungen der CO-Vergiftung und die Massnahmen zur Umgehung dieses Problems zu studieren.

6.1.1 Anlass & Ziel dieses Kapitels

Am Paul Scherrer Institut werden die Auswirkungen des PEFC-Betriebes mit Reformatgasen schon seit einigen Jahren [94] verfolgt, nicht zuletzt weil sich am Institut eine Forschungsgruppe mit der Entwicklung von Kohlenwasserstoffreformer (Methanol oder Benzin) beschäftigt. Neben den experimentellen Standardmethoden zur Charakterisierung der CO-Toleranz, etwa durch Strom-Spannungskurven, ist es aber auch wichtig, Kenntnisse über die grundlegenden Parameter, wie Reaktionsraten oder den CO-Bedeckungsgrad, zu erlangen. Dies erfordert zusätzliche Diagnosemethoden im Zeitbereich oder wie die Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich.

Die beiden vorgestellten Modellrechnungen an Brennstoffzellen mit H_2/CO als Brenngas stellen zwei einfache Ansätze dar, die experimentellen Befunde besser zu verstehen.

6.2 Kinetisches Modell - Zeitabhängigkeit

6.2.1 Einleitung

Die Analyse der CO-Vergiftung oder der CO-Toleranz einer PEFC im Zeitbereich hat zwei grosse Vorteile im Vergleich zur Analyse im Frequenzbereich durch die Impedanzspektroskopie:

Messtechnisch: Die Messung der CO-Toleranz kann mit einfachsten Mitteln der Strom- und Spannungskontrolle durchgeführt werden, die an jedem Teststand zur Verfügung stehen. Man braucht nur die Zelle bei den gewünschten Betriebsbedingungen bezüglich Reaktandengasfluss, Temperatur etc. . . zu halten und misst dann einfach den zeitlichen Spannungsverlauf der Zelle bei einer bestimmten Stromdichte.

Einfacher Modellformalismus: Wenn wie in unserem Fall ein kinetisches Modell als Grundlage zur Datenauswertung verwendet wird, ist es einfach, die den Systemzustand beschreibenden Differentialgleichungen zu lösen. Im Vergleich dazu müssen etwa bei der Modellierung der Impedanzantwort im Frequenzraum die Zeitabhängigkeiten Laplace-transformiert werden.

Natürlich gehen mit den Vorteilen auch Nachteile einher: So ist das zeitliche Verhalten des Systems stark vom zeitlichen Verhalten der Reaktanden-Stoffflüsse abhängig. Können diese nicht exakt modelliert werden, so können sich die damit verbundenen Fehler mit der Zeit gegenseitig verstärken. Ein kritischer Punkt in der Modellierung der Zelle als Reaktor ist etwa die Beschreibung des Reaktortyps. Für unser Experiment werden wir von einem kontinuierlichen Rührreaktor (CSTR) ausgehen. Die zeitliche Verzögerung in der CO-Vergiftung, im Vergleich zum Modell, wie wir in Abbildung 6.2 sehen werden, zeigt aber, dass diese Annahme nur bedingt zutreffend ist.

Ein weiteres Problem der Modellierung im Zeitraum ist die Schwierigkeit, die Modellparameter in eindeutiger Weise aus einer Kurvenanpassung an die experimentellen Daten extrahieren zu können. Die Messkurven zeigen keine charakteristischen Merkmale für jeden Prozess, wie dies etwa bei den Impedanzkurven mit ihren verschiedenen Halbkreisen im Nyquistplot oftmals der Fall ist. Im Normalfall werden mehrere Minima der χ^2 -Funktion, und somit mehrere Lösungsmengen von Parametern auftreten. Es ist also eminent wichtig, möglichst viele Startwerte bereits gut abzuschätzen, um schlussendlich ein oder zwei unsichere Parameterwerte aus dem Modell bestimmen zu können.

Diese Probleme sind bei der Analyse im Frequenzraum mit Hilfe der Impedanzspektroskopie weniger ausgeprägt. Denn im Gegensatz zur Zeitbereichsanalyse, bei der das System

sehr stark aus dem Gleichgewichtszustand bei $t = 0$ ausgelenkt und dann die Information aus der Systemantwort über eine sehr lange Zeitspanne extrahiert wird, wird bei der Impedanzspektroskopie das System nur wenig aus dem Gleichgewicht ausgelenkt und dieses Experiment wird dann für verschiedene Auslenkgeschwindigkeiten wiederholt.

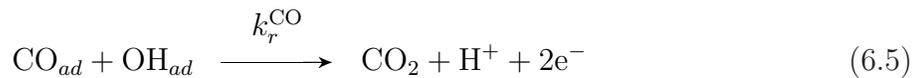
Während also die zeitliche Messung ein einziges Experiment darstellt, aus welchem die gesamte Information gezogen wird, stellt die Impedanzspektroskopie eine Menge von Messungen dar, bei der sich jeder Messpunkt durch eine unterschiedliche Auslenkgeschwindigkeit unterscheidet. Es ist somit viel wahrscheinlicher, dass die verschiedenen Zeitkonstanten des Systems aufgetrennt werden können. Diesen Vorteil bezahlt man allerdings mit dem aufwändigeren Formalismus und der längeren Messzeit. Die Messzeit jedoch kann wegen der nur bedingten Zeitstabilität des H_2/CO -Brennstoffzellensystems eine kritische Größe werden (siehe Abschnitt 6.3.3).

6.2.2 Das Modell

Modelle der zeitabhängigen CO-Vergiftung sind wegen dem einfachen Formalismus ein klassisches Thema der Elektrochemie, da unter anderem die starke CO-Adsorption auf definierten Katalysatoroberflächen oft für grundlegende Katalysatoruntersuchungen verwendet wird. In Zusammenhang mit der Wasserstoffoxidation existieren sehr gute Übersichtsartikel von Stonehart und Ross [11] oder etwa von Vogel et al. [95]. In den letzten Jahren haben sich unter anderem auch die Gruppen in Ulm, Deutschland, und am LBL, Berkeley, USA, intensiv mit der CO-Adsorption an Einkristallen sowie im Falle geträgerter Katalysatoren für den Brennstoffzelleneinsatz beschäftigt. Der spezielle Fall der Wasserstoffoxidation in Brennstoffzellen in Anwesenheit von CO haben etwa die Gruppe aus Los Alamos [96, 97, 98], Thompsett et al. [99, 100, 101, 102], sowie Bellows et al. [103] und Ticianelli et al. [104] untersucht. Nørskov et al. haben kürzlich versucht, die Kinetik der HOR an PtRu-Katalysatoren in Anwesenheit von geringen Mengen CO aufgrund von ab-initio DFT-Rechnungen der Adsorptionsenergien zu modellieren und mit experimentellen Resultaten zu vergleichen. Sie kommen dabei zum Schluss, dass die begünstigende Wirkung des Rutheniums bei mittleren Anodenüberspannungen vor allem auf den Ligandeneffekt zurückzuführen ist [105]. Dieser besagt, dass durch die Legierung von Ru mit Platin die CO-Adsorptionenergien abnehmen. Man spricht in diesem Fall oft auch von einem elektronischen Effekt, da die Elektronenstruktur des Platin verändert wird. Dieses Resultat ist in Widerspruch mit einer anderen Theorie, welche besagt, dass durch die erleichterte Wasserdissoziation an Ru das CO_{ad} am Platin schon bei niedrigeren Überpotentialen oxidiert wird und so die HOR an den nun freien Pt-Stellen erlaubt [106]. Dieser Effekt des Ru wird oft 'Bifunktionaler Effekt' genannt.

Der umfassendste Beitrag einer Modellierung der CO-Vergiftung in PEFCs stammt von Springer et al. [98], welcher versucht, neben einer verfeinerten Kinetik auch den Massentransport zu berücksichtigen.

Unser Modell hingegen ist rein kinetischer Natur. Folgende vier Reaktionen sollen unser System beschreiben:



Gleichung 6.5 beschreibt die CO-Elektrooxidation durch Wasseraktivierung am Katalysator, wobei sich aus dem in der Reaktionszone befindlichen Wasser oxidische Spezies der Sorte OH_{ad} bilden. Dieses Wasser stammt entweder von der Sauerstoffreduktion an der Kathode oder durch Befeuchtung. In der Tat verbessert sich die CO-Toleranz, wenn das Anodengas befeuchtet statt trocken zugeführt wird [107].

Aus traditioneller Sicht beginnt die CO-Elektrooxidation erst bei sehr hohen Anodenüberspannungen η_a zusammen mit der Bildung der oxidischen Spezies, wobei ihr Beginn stark vom Katalysatortyp abhängt. Gasteiger et al. konnten in Halbzellenexperimenten zeigen, dass bei 62 °C die CO-Elektrooxidation für einen PtRu-Katalysator schon bei 350 mV gegen NHE beginnt, während bei einem Pt-Katalysator CO erst oberhalb von 500 mV elektrooxidiert [108]. Jusys et al. beobachteten mit Hilfe von DEMS-Messungen den Anfang der CO-Elektrooxidation bei Raumtemperatur schon ab 150 mV, wobei nicht gesichert ist, ob es sich um CO_{ad} oder um schwächer adsorbierte COOH_{ad} oder CHO_{ad} Spezies handelt [13].

Für sehr hohe CO-Bedeckungsgrade bei starker Vergiftung ist es möglich, dass nicht mehr die H_2 -Oxidation, sondern die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs reaktionsratenbestimmend wird [96, 103], weswegen wir Gleichung 6.2 ebenfalls in die kinetischen Grundgleichungen miteinbeziehen.

Massenbilanzgleichungen

Die Massenbilanz an der Elektrode liefert uns folgende Gleichungen 6.6 und 6.7, unter Berücksichtigung der Langmuir-Isotherme. Springer [98] und Bellows [109] haben kürzlich

aufgrund kleinerer Kurvenanpassungsfehler [109] und aufgrund von Messungen an Einkristallen [110] die Temkin-Isotherme gewählt. Diese Erweiterung fließt aber nicht in unser Modell ein. Die Massenbilanz an der Grenzfläche lautet:

$$\beta \dot{\theta}_{\text{H}} = k_{ad}^{\text{H}} c_{\text{H}}^0 (1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{H}})^x - k_{des}^{\text{H}} \theta_{\text{H}}^x - \frac{i_{\text{H}}}{F} \quad (6.6)$$

$$\beta \dot{\theta}_{\text{CO}} = k_{ad}^{\text{CO}} c_{\text{CO}}^0 (1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{H}}) - k_{des}^{\text{CO}} \theta_{\text{CO}} - \frac{i_{\text{CO}}}{F} \quad (6.7)$$

wobei c_{H}^0 und c_{CO}^0 die Oberflächenkonzentrationen an H_2 respektive CO Molekülen und β die verfügbare molare Katalysatorplatzdichte in $[\text{mol}/\text{cm}^2]$ darstellen. Der Exponent x in Gleichung 6.6 hängt vom Mechanismus der Wasserstoffadsorption ab [111]. Beim Heyrovski-Volmer Mechanismus, mit Ladungsdurchtritt bereits beim ersten Reaktionsschritt $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_{ad} + \text{H}^+ + \text{e}^-$, wird $x = 1$, beim Tafel-Volmer Mechanismus mit dissoziativer Adsorption von einem H_2 -Molekül wird $x = 2$. Welchen Wert x annimmt, ist heute noch nicht mit Sicherheit bestimmt. Stonehart und Ross [11] sowie die Gruppe aus Los Alamos [98] verwenden $x = 2$, währenddem Igarashi et al. [12] aus RDE-Messungen $x = 1$ extrapolieren. Eine kürzlich erschienene Arbeit von Jusys et al. [13] besagt aufgrund von DEMS Messungen, dass weder Werte von eins oder zwei der Realität entsprechen, und dass der CO-Vergiftung ein komplizierterer Mechanismus als das simple Blockieren von Pt-Plätzen zugrunde liegt. Wir wählten $x = 2$ in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Springer [96, 98].

Für beide Elektrooxidationsströme werden wir ein Butler-Volmer Verhalten annehmen. Dies ist aber gerade für die CO-Elektrooxidation mit Sicherheit nur eine grobe Annäherung, da der CO-Elektrooxidationsstrom eine Summe von Einzelströmen aus Reaktionen unterschiedlichen Ursprungs ist⁽²⁾ [13]. $k_r^{\text{CO}} = i_{\text{CO}}/F$ ist demnach als 'effektiver' Elektrooxidationsstrom zu verstehen. Die Symmetriekoeffizienten der Butler-Volmer Gleichung (siehe Gleichung 2.13 in Kapitel 2.1.3) können wir für beide Reaktionen als 0.5 annehmen. Wegen der oben besprochenen Schwierigkeiten, den Beginn der Elektrooxidation für einen Katalysator zu definieren, und den ähnlichen Gleichgewichtspotentialen, $E_{\text{CO}}^0 = 0.1 \text{ V vs NHE}$, der beiden Reaktionen nehmen wir an, dass beide Oxidationsreaktionen dasselbe Überpotential η_a aufweisen [96, 98]. So erhalten wir schlussendlich folgenden Ausdruck für i_{H} und i_{CO} :

$$i_{\text{H}} = 2k_r^{\text{H},0} \theta_{\text{H}} \sinh(b\eta_a) \quad ; \quad i_{\text{CO}} = 2k_r^{\text{CO},0} \theta_{\text{CO}} \sinh(b\eta_a) \quad (6.8)$$

Man beachte, dass die Tafelsteigung in diesem Kapitel der Lesbarkeit wegen mit $1/b$ bezeichnet wird!

⁽²⁾Etwas durch die Reaktion mit verschiedenen OH_{ad} -Spezies, oder auch durch das weniger stark gebundene 'bridged CO'.

Randbedingungen

Die Randbedingungen unseres Systems, die Stoffkonzentrationen c_{H}^0 und c_{CO}^0 an der Reaktionsgrenzfläche, werden durch die Art des Reaktors bestimmt:

Für unsere Versuche haben wir eine runde Stahlzelle des Typs R28SS⁽³⁾ ohne Flussfeld verwendet. In einer ersten Annäherung verteilt sich das Gas im Gasraum hinter den Elektroden und gelangt dann gleichmässig über die ganze Zellfläche verteilt zu den aktiven Zentren. Das dafür adäquate Modell ist der kontinuierliche Rührreaktor (CST-Reaktor). Für diesen Reaktortyp können wir den Verlauf der CO-Gaskonzentrationen in differentieller Form angeben:

$$\dot{c}_{\text{CO}}^0(t) = \frac{1}{\bar{\tau}} (c_{\text{CO}}^{\text{in}} - c_{\text{CO}}^0) - \xi \dot{\theta}_{\text{CO}}^{\text{ad/des}} \quad (6.9)$$

mit

$$\bar{\tau} = \frac{V_{\text{Zelle}}}{\dot{V}} \quad ; \quad \xi = \frac{\beta \mathcal{A} \varrho}{V_{\text{Zelle}}} \quad (6.10)$$

$\bar{\tau}$ bezeichnet dabei die durchschnittliche Aufenthaltszeit im Reaktor, während \dot{V} den Volumenfluss beschreibt. $\mathcal{A} \varrho$ ist das Produkt aus geometrischer Fläche (28.3 cm^2) und dem Verhältnis von realer zu geometrischer Fläche, dem sogenannten Rauigkeitsfaktor ϱ . $\dot{\theta}_{\text{CO}}^{\text{ad/des}}$ gibt die Bedeckungsgradänderung durch CO-Adsorption und Desorption an, $c_{\text{CO}}^{\text{in}}$ bezeichnet die CO-Konzentration der H_2/CO -Zuführung. Es ist aber zu beachten, dass keine CO-Verarmung zur Grenzschicht hin angenommen wird, da wir von einem CST-Reaktor ausgehen.

Wegen dieser Annahme und des geringen CO-Gehaltes im ppm Bereich kann die H_2 -Konzentration c_{H}^0 dem Konzentrationswert im Zufluss-Gasstrom gleichgesetzt werden.

Experimentelles

Wir verwendeten eine runde Stahlzelle ohne Flussfeld, R28SS, mit einer Aktivschicht von 28.3 cm^2 . Als Elektrolyt diente eine Nafion 115 Membran. Wir benutzten kommerzielle E-Tek ELAT/Std/DS/V2 Elektroden mit 0.6 mg/cm^2 Platin auf Kohlenstoff (20 gew% Metall) für die Kathode, sowie Pt-Ru (50 atom%) auf Kohlenstoff als Anode, beide imprägniert mit $0.6\text{--}0.7 \text{ mg/cm}^2$ Nafion. Die Zelle wurde bei 60°C bei Atmosphärendruck betrieben. Das Anodengas bestand aus einer Mischung von H_2 und 100 ppm CO und wurde wie der Sauerstoff an der Kathode mit einer Stöchiometrie von 1.5 zugeführt.

Die Stromdichte der Zelle betrug 500 mA/cm^2 . Zur Zeit $t = 0 \text{ s}$ wurde von reinem Wasserstoff auf das H_2/CO -Gemisch gewechselt, so dass die Anodenüberspannung zu steigen

⁽³⁾siehe Abschnitt 3.2.1

beginnt. Zur Zeit $t = 4140\text{ s}$ wurde die CO-Zufuhr wieder gestoppt, die Zelle relaxiert danach wieder langsam in ihren Ursprungszustand. Wir haben sowohl Vergiftung wie auch Relaxation zur Parameteranpassung benutzt. Die Zellspannung im H_2/O_2 -Betrieb betrug 615 mV bei 500 mA/cm^2 .

Berechnungs-Algorithmus

Wegen des quadratischen Exponenten $x = 2$ in Gleichung 6.6 wird das Differentialgleichungssystem aus den Gleichungen 6.6 und 6.7 nichtlinear, so dass wir eine numerische Lösungsmethode gesucht haben. Die Lösung dieses Systems mit den Randbedingungen 6.9 sowie die Anpassung an den experimentell bestimmten Verlauf der Anodenüberspannung erfolgte mit Hilfe der Matlab/Simulink-Software von The Mathworks, Inc.. Simulink, ein Teil des Matlab-Programmes, erlaubt die graphische und somit sehr anschauliche Programmierung des Differentialgleichungssystems (DGLS). Der Lösungsvektor ($\in \mathbb{C}$) mit den einzelnen Parametern als Komponenten wird dann an eine Matlab-Routine übergeben, die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate eine Anpassung an diese nichtlineare Funktion versucht.

Um nicht gleich mit zu vielen Unbekannten aus aussichtsloser Position zu starten, haben

Bezeichnung	Symbol	Wert	Einheit
Faraday-Stromdichte	i_H	500	mA/cm^2
H_2 -Austauschstromdichte	$k_r^{\text{H},0}$	2	mA/cm^2
H_2 -Konzentration	c_{H}^0	$3.6\text{e-}5$	mol/cm^3
CO-Konzentration	$c_{\text{CO}}^{\text{in}}$	$3.6\text{e-}9$	mol/cm^3
Pt-Oberflächenkonzentration	β	$2.3\text{e-}9$	mol/cm^2
Reaktorvolumen	V_{Zelle}	35	cm^3
Strömungsgeschwindigkeit	\dot{V}	3	cm^3/s
Aktive Zellfläche (geom)	\mathcal{A}	28.3	cm^2
Tafelsteigungen H_2 und CO	b	1/60	1/mV

Tabelle 6.1: Parameterwerte des DGLS, welche als konstant angenommen werden.

wir versucht, so viele Parameter als möglich als bekannt vorauszusetzen, vor allem jene, von welchen wir gute Literaturwerte besaßen: So haben wir etwa den Wert der HOR-Austauschstromdichte $k_r^{\text{H},0} = 2\text{ mA/cm}^2_{\text{reell}}$ durch Impedanzmessungen an symmetrischen H_2/H_2 -Zellen bei dieser Temperatur erhalten, er liegt gut im (breitgestreuten) Bereich der in der Literatur gefundenen Werte [101, 37]. Die Oberflächenkonzentration von Platinatomen

beträgt gemäss Literatur 1.3×10^{15} Atome/cm² [112, 113, 65], so dass $\beta = 2.3 \times 10^{-9}$ mol/cm² wird. Den Rauigkeitsfaktor ρ , welcher den Quotient von realer zu geometrischer Katalysatorfläche bezeichnet, haben wir durch Messung des Wasserstoffadsorptionstromes mittels *in-situ* zyklischen Voltammogrammen erhalten. Diese Vorgehensweise wurde im Abschnitt 4.5 näher erläutert. Typische Werte von ρ für diesen Elektrodentyp schwanken zwischen 150 und 190, der Wert nimmt mit zunehmender Stromdichte ab, wie wir in Abschnitt 4.3.3 gesehen haben. Der Wert von $\rho = 118$ muss als zellenspezifisch angesehen werden und stellt einen eher zu hohen Mittelwert von $\rho(i)$ über die Stromdichte i dar.

Das Anodenüberpotential durch die CO-Vergiftung für eine bestimmte Stromdichte ergibt sich aus dem Unterschied zwischen der Zellspannung bei H₂/CO-O₂ und der bei reinem Wasserstoffbetrieb. Wir nehmen also an, dass die CO-Vergiftung keinen Einfluss auf das Verhalten der Kathode hat.

Tabelle 6.1 listet sowohl die angenäherten als auch die anderen, zell- und betriebsbedingten

Bezeichnung	Symbol	Wert	Einheit
H ₂ -Adsorptionsrate	k_{ad}^H	1.95e-2	cm/s
H ₂ -Desorptionsrate	k_{des}^H	1.76e-7	mol·cm ⁻² s ⁻¹
CO-Adsorptionsrate	k_{ad}^{CO}	1.72e-2	cm/s
CO-Desorptionsrate	k_{des}^{CO}	1.24e-11	mol·cm ⁻² s ⁻¹
CO-Austauschstromdichte	$k_r^{CO,0}$	1e-8	mA/cm ²

Tabelle 6.2: Startwerte der variablen Fitparameter aus Springer et al.[96].

Parameter auf, welche als Konstanten in unser Modell einfließen.

Verblieben sind somit noch fünf Parameter, die Adsorptions- und Desorptionsraten von H₂ und CO, sowie die CO-Austauschstromdichte, welche wir aus dem Experiment herausfinden wollen und welche so bei der Kurvenanpassung variabel bleiben.

Es wird sich in diesem Abschnitt noch zeigen, dass die Kurvenanpassung nicht eindeutig ist, dass heisst, dass wir für verschiedene Startwerte der verbliebenen fünf Unbekannten unterschiedliche Lösungsvektoren bekommen. Die χ^2 -Funktion des Fits besitzt demnach mehrere lokale Minima, und es ist mit dem gewählten Algorithmus nicht möglich, mit Sicherheit das globale Minimum und somit den besten Lösungssatz der Parameter zu erhalten. Einen Ausweg könnte eine Monte-Carlo Simulation bieten [114, 115], dieser Ansatz wurde aber nicht weiter verfolgt. Es ist deshalb wichtig, vernünftige Startwerte für $k_{ad}^H, k_{des}^H, k_{ad}^{CO}, k_{des}^{CO}$ und $k_r^{CO,0}$ zu finden. Unsere Werte in Tabelle 6.2 stammen aus der Publikation von Springer [96].

Eine Hauptschwierigkeit bei der Lösung des DGLS ist, dass sich, wie wir aus Tabelle 6.2 erkennen können, die einzelnen Parameterwerte um viele Grössenordnungen unterscheiden,

so dass wir eine steife Eigenwertmatrix des Systems erhalten. Wir wählten deshalb einen Differentialgleichungslöser aus der Matlab-Palette, welcher diesen Anforderungen am besten gerecht wird. Der *ode15s*-Algorithmus benützt die umgekehrte numerische Differentiation, die sogenannte Gear-Methode mit variablen Schrittweiten der Integrationspunkte. Alternativ haben wir auch den *ode23s*-Löser, welcher auf dem Rosenbrock-Algorithmus

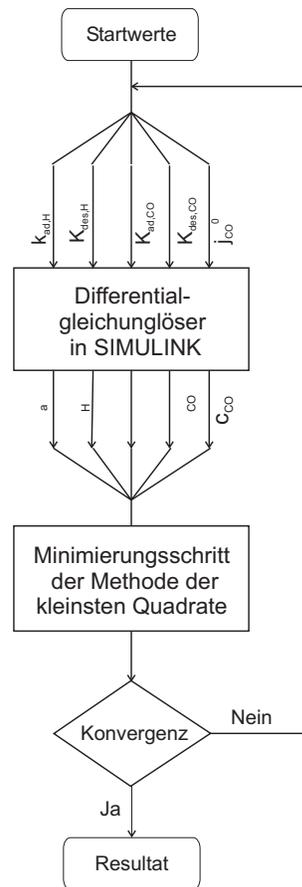


Abbildung 6.1: Schema der Kurvenanpassung des Modells an die Messkurve $\eta_a(t)$, um die fünf Unbekannten $k_{ad}^H, k_{des}^H, k_{ad}^{CO}, k_{des}^{CO}$ und $k_r^{CO,0}$ zu bestimmen.

zweiter Ordnung mit variabler Schrittweite aufbaut, verwendet [116].

Um dem DGLS etwas von der Steifigkeit zu nehmen, haben wir die Einheiten so gewählt, dass sich die Parameter in der Magnitude bestmöglich angeglichen haben. Es hat sich gezeigt, dass für die Einheiten μmol oder $\text{mmol}, \text{cm}, \text{mA}, \text{mV}$ sowie Sekunden die Lösungsalgorithmen konvergierten.

Die Kurvenanpassung erfolgte durch einen Levenberg-Marquardt Algorithmus [117] in Matlab. Die Abbildung 6.1 zeigt das Lösungsschema der Kurvenanpassung, bei welcher jeder Optimierungsschritt die Lösung des DGLS für den gewählten Parametersatz erforderte. Der aus der Lösung des DGLS ermittelte Verlauf des Anodenüberpotentials

$\eta_a = \eta_a(k_{ad}^H, k_{des}^H, k_{ad}^{CO}, k_{des}^{CO}, k_r^{CO,0})$ wurde mit dem der Messung verglichen. Der Kurvenanpassungsalgorithmus schlug dann die Änderung der fünf Parameter vor, welche dann wiederum in den Löser des DGLS eingebracht wurden.

Resultate der Kurvenanpassung

Den vorgestellten Algorithmus haben wir nun benutzt, um das Verhalten der Anodenüberspannung einer CO-vergifteten Zelle zu simulieren und durch einen Vergleich mit einer im Abschnitt 6.2.2 beschriebenen Messung die gewählten unbekanntenen Reaktionsraten sowie $k_r^{CO,0}$ zu bestimmen. Den Vergleich des Least-Square-Fits mit der Messung ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

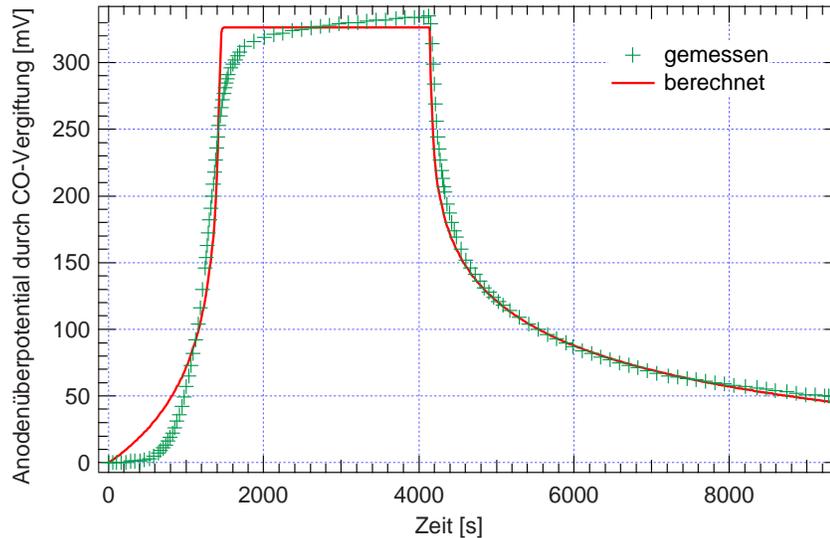


Abbildung 6.2: Vergleich von Messung und Modellverhalten der CO-Vergiftung bei einem Zusatz von 100 ppm CO in einer R28SS-Zelle bei 60 °C. Bei $t = 4140$ s wurde die CO-Zugabe gestoppt.

k_{ad}^H	k_{des}^H	k_{ad}^{CO}	k_{des}^{CO}	$k_r^{CO,0}$
3.26e-3	3.55e-7	3.81e-4	2.74e-13	1.04e-7
cm/s	mol·cm ⁻² s ⁻¹	cm/s	mol·cm ⁻² s ⁻¹	mA/cm ²

Tabelle 6.3: Aus der Kurvenanpassung von Abbildung 6.2 resultierende Parameterwerte.

Tabelle 6.3 zeigt die aus der Kurvenanpassung erhaltenen Werte der H₂- und CO-Adsorptions- und Desorptionsraten sowie die CO-Austauschstromdichte $k_r^{CO,0}$.

Aus der Kurvenanpassung erhalten wir, wie in Abbildung 6.3 gezeigt, auch den Verlauf des Bedeckungsgrades der Katalysatoroberfläche mit CO und Wasserstoff über die Zeit.

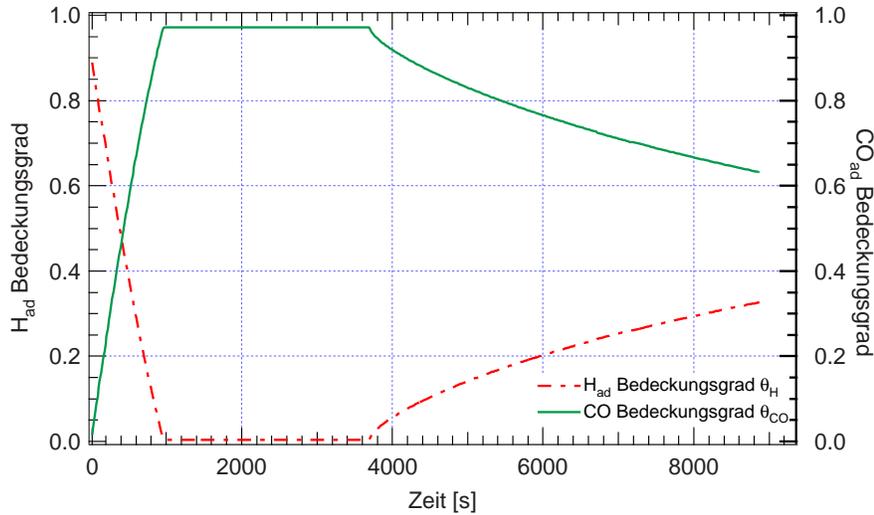


Abbildung 6.3: Verlauf der Bedeckungsgrade von CO, θ_{CO} , sowie von H_{ad} , θ_H , für die Messung aus Abbildung 6.2.

Diskussion

Aus Abbildung 6.2 können wir für den experimentell ermittelten Verlauf von η_{CO} beobachten, dass sich nach der Zugabe von 100 ppm CO das Anodenüberpotential während etwa 500 s nicht signifikant verändert, dann aber rasch ansteigt und einen Wert von etwa 310 mV erreicht. Danach flacht der Anstieg von η_{CO} bis zum Maximum von 334 mV merklich ab. Diese Abflachung lässt sich mit dem Beginn der CO-Elektrooxidation erklären. Wenn wir für die gewählte Stromdichte das Anodenüberpotential einer Reinwasserstoff-BZ mit etwa 50 mV abschätzen, so beginnt die Abflachung des η_{CO} -Anstiegs bei $\eta_{CO} = 350$ mV. Dies liegt im Bereich des Beginns der CO-Elektrooxidation an PtRu, wie es etwa Gasteiger et al. [108] bei Halbzellenversuchen beobachten konnten. Wie wir jedoch im nächsten Abschnitt 6.3 sehen werden, ist der Beginn der Abflachung ein Zusammenspiel mehrerer Faktoren.

Nach dem Ende der CO-Zufuhr relaxiert die Zellspannung anfangs sehr rasch und nähert sich dann langsam wieder dem stationären Wert für den Reinwasserstoffbetrieb (nicht mehr gezeigt). Das Modell kann den Trend von η_{CO} qualitativ gut wiedergeben, die grössten Abweichungen treten zu Beginn der Messung und bei der Abflachung nach $t = 1800$ s auf.

Das Modell ist nicht in der Lage, den verzögerten Start des η_{CO} -Anstiegs korrekt wie-

derzugeben. Das hängt wahrscheinlich mit dem Umstand zusammen, dass die verwendete Brennstoffzelle kein idealer CST–Reaktor darstellt, so dass die CO–Konzentration nahe der Grenzschicht die Sollwerte zu Beginn der CO–Zugabe mangels Durchmischung noch nicht erreicht.

Das Plateau der Modellrechnung bei $\eta_{\text{CO}} = 326 \text{ mV}$ ist in der Realität nicht so scharf abgegrenzt. Der Übergang zur flachen η_{CO} –Steigung ist im Experiment viel langsamer, wohl weil eine Verteilung von CO–Elektrooxidationsraten wegen der Polykristallinität des Katalysators vorliegt. So wird beispielsweise das CO, je nach kristallographischer Ebene, auf welcher es adsorbiert ist, früher oder später elektrooxidieren.

Abbildung 6.3 zeigt den modellierten Verlauf der Oberflächenbedeckungsgrade θ_{H} und θ_{CO} . Der Wert von $\theta_{\text{CO}} = 0.973$ stimmt gut mit den Werten überein, die Thompsett et al. bei ihren Halbzellenmessungen mit $\theta_{\text{CO}} = 0.96 - 0.97$ bei 80°C , 100 ppm CO gefunden haben [102]. Vogel et al. bestimmten in Elektrolytlösung eine Gleichgewichtsbedeckung von etwa $90-95\%$ bei 85°C [95]. Springer et al. erhalten in ihrem neuen Modell wegen des vergleichsweise hohen Wertes für $k_{\text{ad}}^{\text{CO}}$, $k_{\text{ad}}^{\text{CO}} = 2.88 \text{ cm/s}$, bei 80°C einen Bedeckungsgrad von etwa 89% [98]. Gasteiger et al. finden durch RDE–Messungen bei 62°C in $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ einen Bedeckungsgrad von $\theta_{\text{CO}} = 0.98$, jedoch für 1000 ppm CO –Zugabe [108]. Ein guter Überblick über die in der Literatur angegebenen Werte von θ_{CO} findet sich bei Wilkinson [101].

Wie bereits erwähnt, ist die Kurvenanpassung nicht stabil, das heisst, dass die Kurvenanpassung für andere Startwerte als in Tabelle 6.2 gezeigt zu anderen Parameterendwerten hin konvergiert. Jedoch scheint $k_r^{\text{CO},0}$, unabhängig von den Startwerten für k_{ad}^{H} , $k_{\text{des}}^{\text{H}}$, $k_{\text{ad}}^{\text{CO}}$ und $k_{\text{des}}^{\text{CO}}$, immer gegen einen Wert in der Grössenordnung $1\text{e-}7 \text{ mA/cm}^2$ zu streben. In der Literatur findet sich eine grosse Bandbreite von Werten für $k_r^{\text{CO},0}$ in diesem Betriebsbereich, unser Wert stimmt gut mit dem $k_r^{\text{CO},0}$ von Hsing et al. [118] überein.

Die Werte der CO–Adsorptions– und Desorptionsraten sind nach der Kurvenanpassung gerade um 2 Grössenordnungen kleiner als die aus der Arbeit von Springer [98] erhaltenen Startwerte. Dies hängt wahrscheinlich mit dem verzögerten Start der CO–Vergiftung zusammen, welcher die Folge der nicht idealen Durchmischung des Brenngases in der Anode und somit einer Abweichung vom modellierten CST–Reaktor ist. Das Modell kann diese Verzögerung natürlich nur in eine langsamere CO–Vergiftung durch ein kleineres $k_{\text{ad}}^{\text{CO}}$ übersetzen. Die Relaxation nach dem Ausschalten des CO wird hingegen wenig durch die Güte der Reaktormodellierung beeinflusst. Der in diesem Bereich ziemlich gute Kurvenfit fixiert auch das Verhältnis $k_{\text{ad}}^{\text{CO}}/k_{\text{des}}^{\text{CO}} = 1.387\text{e}8$, welches ziemlich genau dem Literaturwert [96] von $1.391\text{e}8$ entspricht. Auch Ticianelli et al. finden mit $2\text{e-}9$ einen ähnlichen Wert [104].

Die Abweichungen der Wasserstoffadsorptions– und Desorptionsraten sind vergleichsweise gering und hängen wohl ebenfalls mit der kritischen Reaktormodellierung zusammen.

Schlussfolgerungen

Das einfache kinetische Modell der zeitabhängigen CO-Vergiftung konnte die experimentellen Befunde qualitativ nachvollziehen, es war uns jedoch nicht möglich, durch eine eindeutige Kurvenanpassung die Reaktionsraten der H₂ und CO-Adsorptionsreaktionen zu bestimmen. Dies rührt daher, dass es sehr schwierig ist, aus einer einzelnen Messkurve fünf Parameter eindeutig zu bestimmen. Deshalb stellen die Randbedingungen eines solchen DGLS, die Wahl des Reaktortyps, auch eine grosse Fehlerquelle dar. Nichts desto trotz hat sich aber gezeigt, dass die CO-Austauschstromdichte $k_r^{\text{CO},0}$ unabhängig von den Parameter-Startwerten gegen einen Wert von 1e-7 mA/cm² strebt.

6.3 Charakteristika der PEFC – Impedanzantwort bei CO-Vergiftung

6.3.1 Ein kinetisches Modell

Einleitung

Die Impedanzantwort einer elektrochemischen Reaktion mit adsorbierten Spezies ist ebenfalls ein klassisches Thema dieser Domäne. Schon 1955 haben Gerischer und Mehl [41] bei der Untersuchung der kathodischen Wasserstoffabscheidung die Stromdichte als Funktion der Oberflächenbedeckung durch H_{ad} entwickelt und Impedanzen für dieses System berechnet und gemessen. So haben etwa Armstrong et al. [53, 119, 120], Epelboin [121, 122, 49] solche Systeme schon Anfangs der 70er Jahre ganz allgemein oder im Zusammenhang mit der Auflösung oder einer Abscheidung von Metallen in Elektrolytlösungen studiert, so dass man heute auf verlässliche theoretische Vorgehensweisen zurückgreifen kann. Bei diesen Arbeiten war das Adsorbat ein Zwischenprodukt der Gesamtreaktion, etwa nach dem Schema $A \rightarrow X_{ad} \rightarrow B$.

Im Zusammenhang mit Brennstoffzellen haben Göhr und Schiller [123] die verschiedenen Beiträge zur Impedanz, auch die Adsorption einschliessend, allgemein aufgezeigt. Für den in diesem Kapitel besprochenen Fall der Anodenvergiftung von PE-Brennstoffzellen durch CO wurden ebenfalls schon Modelle erstellt. So haben etwa Schiller et al. [124] kürzlich das Verhalten bei Reformatgasbetrieb H_2/CO studiert. Auch die Direktmethanol-Brennstoffzelle, bei welcher die CO-Adsorption den limitierenden Schritt der Anodenreaktion darstellen kann, wurde mit EIS untersucht [125]. Für die H_2/O_2 -Brennstoffzelle, bei welcher das Adsorbat kein Zwischenschritt in der Gesamtreaktion darstellt, sondern nur die aktive Fläche beeinflusst, haben die zitierten Arbeiten [123, 36, 37, 34, 124, 126] nur die Messresultate mit passenden Ersatzschaltbildern verglichen und haben nicht versucht, ausser etwa dem Membranwiderstand die aus der Kurvenanpassung ermittelten Parameter physico-chemisch zu interpretieren. Deshalb ist es ein Ziel dieses Abschnittes, etwas mehr Einblick in die physikalische Interpretation der Systemantwort zu erhalten. Dazu können wir den Ansatz von N. Cao [127, 128] verwenden. Er hat die Struktur der Impedanzantwort für Systeme, welche neben dem Elektrodenpotential eine oder zwei zusätzliche Zustandsvariablen besitzen, in einer intuitiven und sehr anschaulichen Weise untersucht.

Während dem Verfassen dieses Textes haben Hsing et al. [118] in einer schönen Arbeit ein Modell für die Impedanzantwort bei CO-Vergiftung in einer PE-Brennstoffzelle veröffentlicht. Dieses Modell baut auf demselben Formalismus auf, den auch wir verwendet

haben. Das zeigt, wie aktuell die Problematik der CO-Toleranz von PEFCs ist. Ihr Modell enthält im Vergleich zu unserem zusätzlich eine mögliche Ratenlimitierung durch die Wasserstoffadsorption an den wenigen freien Platinplätzen auf der zumeist CO-bedeckten Katalysatoroberfläche, wie wir dies etwa für die zeitliche CO-Vergiftung im vorherigen Abschnitt auch berücksichtigt haben. Die Wasserstoffadsorption wird dort gemäss der Publikation von Springer [98] beschrieben. Für die Modellierung der Impedanzantwort haben wir diesen Mechanismus jedoch nicht miteinbezogen. Einerseits wollten wir das Modell so einfach als möglich halten, um bei einer Kurvenanpassung mit möglichst wenig freien Parametern auszukommen. Andererseits ergibt eine Vergleichsrechnung mit den Werten von Springer [98], dass dieser Term im untersuchten Betriebsbereich nicht ratenlimiterend ist⁽⁴⁾. Hsing et al. schliessen aus dem Vergleich des Modelles mit Messungen an H₂/CO–H₂ Zellen⁽⁵⁾, dass der Übergang von einer Impedanzantwort mit $Im(Z) < 0$, $\forall \omega$,⁽⁶⁾ zu einem Spektrum mit $Im(Z) > 0$ für Frequenzen $\omega < \bar{\omega}$ ⁽⁷⁾ mit dem Beginn der CO-Elektrooxidation verbunden ist. Dies scheint uns formal eine zu einfache Erklärung zu sein, schon wenn man betrachtet, dass in ihrem wie unserem Modell die CO-Elektrooxidation ein Gleichgewichtspotential von $E_{CO}^0 = E_H^0$ besitzt, d. h., dass CO-Elektrooxidation schon ab null Volt Anodenüberpotential beginnt. Falls das Modell erweitert werden sollte, würde es unserer Meinung nach mehr Sinn machen, dem Modell einen Term für die Bildung der oxidischen Spezies wie z.B. OH auf der Katalysatoroberfläche hinzuzufügen. Denn zur CO-Elektrooxidation wird die Anwesenheit solcher Verbindungen benötigt. Dementsprechend sollte ein verfeinertes Modell einen Term für den Bedeckungsgrad θ_{OH} und eine elektrochemische Bildungsreaktion vom Schema $H_2O \rightarrow OH + H^+ + e^-$ mit $E_{OH}^0 > 0$ vs NHE beinhalten.

Allgemeine Modellbeschreibung

Im folgenden Abschnitt möchten wir ganz generell die Situation zu beschreiben versuchen, welche auftritt, wenn die katalytisch aktive Fläche \mathcal{A} für eine elektrochemische Reaktion $X \rightarrow Y$ durch ein Adsorbat C verringert wird. Im Speziellen soll gelten, dass das Adsor-

⁽⁴⁾Etwa wegen des nicht extrem hohen Bedeckungsgrads wohl unter 99 %.

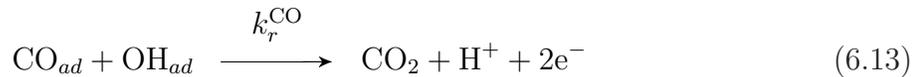
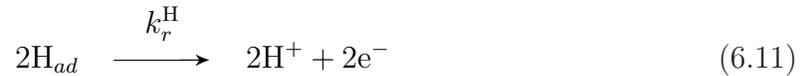
⁽⁵⁾Sie verwenden eine 5 cm² Zelle mit 0.35 mg/cm² Pt/C E-Tek Elektroden. Da die Elektroden wegen der Wasserstoffentwicklung nicht imprägniert sein sollten, ergibt sich mit diesem Elektrodentyp eine Katalysatorausnutzung im Bereich von nur 3% [65]. Es ist deshalb äusserst fraglich, ob die Annahme eines vernachlässigbaren Überpotentials für die H₂-Reduktion auf der Kathode vertretbar ist.

⁽⁶⁾Das Spektrum ergibt einen sogenannt 'kapazitiven' Halbkreis im 4. Quadranten im Nyquistplot.

⁽⁷⁾Man erhält einen sogenannten 'pseudoinduktiven' Halbkreis im 1. Quadranten des Nyquistplots für die Frequenzen $\omega < \bar{\omega}$.

bat C durch elektrochemische Oxidation oder Desorption von der katalytischen Oberfläche entfernt werden kann.

Konkret auf unser Problem der CO-Toleranz von Brennstoffzellen angewendet, möchten wir den Einfluss der adsorbierten Spezies CO auf die Reaktionsimpedanz, die sogenannte Faraday-Impedanz, der Wasserstoffoxidation in einem Modell darstellen. Die für unser Brennstoffzellensystem relevanten Reaktionen sind:



Die wichtigsten Annahmen und Vereinfachungen, welche als Grundlagen für unser Modell dienen, seien hier dargestellt:

1. Der Strom, welcher durch die CO-Elektrooxidation entsteht, ist um viele Größenordnungen kleiner als der H₂-Elektrooxidationsstrom i_H und deswegen schlecht messbar. Darum setzen wir den gemessenen Faraday'schen Strom i gleich i_H . Das heisst aber nicht, dass wir die CO-Elektrooxidation vernachlässigen, da sie für das Verhalten der Brennstoffzelle entscheidend sein kann.
2. Die H₂-Elektrooxidation folgt dem Tafel-Volmer Gesetz. Die Reaktionsordnung für die H₂-Adsorption ist somit gleich 2.
3. Die H₂-Adsorption ist instantan, so dass alle freien Katalysatorplätze sofort mit H_{ad} besetzt werden.
4. Der Bedeckung durch adsorbierte OH-Spezies wird nicht Rechnung getragen, um dieses bereits mit sehr vielen Parametern behaftete System nicht mit einer weiteren Unbekannten zu belasten.
5. Die Gleichgewichtspotentiale der H₂- wie der CO-Elektrooxidation haben denselben Wert bei ≈ 0 V vs NHE. Deshalb sind auch ihre Überpotentiale gleich und wir können uns auf ein einziges Anodenüberpotential $\eta_a = \eta_{\text{CO}} = \eta_{\text{H}}$ beschränken.

Um die Faraday-Impedanz oder auch die Faraday-Admittanz dieses Systems zu erhalten⁽⁸⁾, müssen wir die Änderung der Zellspannung auf eine Stromauslenkung, respektive die Ände-

⁽⁸⁾In der Praxis wird oft auch im galvanostatischen Modus die Spannung ausgelenkt, man misst dann die Admittanz des Systems. Dieser Modus wird hier pseudogalvanostatischer Modus genannt.

nung des Stromes durch eine Spannungsauslenkung kennen. Neben Strom und Spannung besitzt das System noch weitere Zustandsvariablen, die Reaktandenkonzentrationen und den Bedeckungsgrad des Adorbats CO. Um die Relationen zwischen diesen Zustandsvariablen im stationären Zustand zu kennen, werden wir zuerst die Massen- und die Ladungsbilanz an der Reaktionsgrenzfläche 'Katalysator' aufstellen.

Da wir bei der Impedanzmessung das System um einen kleinen Betrag aus dem Gleichgewicht auslenken, müssen wir die Bilanzgleichungen auch für Werte der Zustandsvariablen in der Umgebung ihrer stationären Werte kennen. Deshalb werden diese zwei Gleichungen um ihren Gleichgewichtspunkt linear entwickelt. Durch diese beiden Taylorentwicklungen erhalten wir die Beziehungen zwischen der vorgegebenen Störfunktion, der Faraday'schen Stromdichte, $\Delta i(\omega)$ (respektive $\Delta \eta(\omega)$)⁽⁹⁾ und den unbekanntem, frequenzabhängigen Auslenkungen des Bedeckungsgrades $\Delta \theta(\omega)$ und der Überspannung $\Delta \eta(\omega)$ (respektive von $\Delta i(\omega)$).

Falls die Verarmung der Reaktanden an der Grenzfläche nicht zu vernachlässigen ist, kommt noch die Auslenkung der Reaktandenkonzentration $\Delta c_i(\omega)$ für die jeweilige Spezies i hinzu. Das Massentransportgesetz, in unserem Fall betrachten wir einen diffusiven Transport in der Gasphase, liefert uns dann eine zusätzliche Gleichung für $\Delta c_i(\omega)$. Unser Gleichungssystem ist somit vollständig bestimmt und erlaubt somit die Auflösung nach der Stromdichteauslenkung als Funktion der Reaktionsraten k_i^j , den Reaktandenkonzentrationen c_i , dem Gleichgewichtswert des Bedeckungsgrades θ_{CO} und $\eta_a(\omega)$. Das Ziel ist erreicht, wir erhalten die Faraday-Impedanz Z_F mit:

$$Z_F(\omega, k_i^j, c_i, \theta_{CO}) = \frac{\Delta \eta_a(\omega)}{\mathcal{A} \Delta i(\omega, k_i^j, c_i, \theta_{CO})} \quad (6.14)$$

Die Annahme, dass die Reaktandenkonzentrationen an der Grenzfläche den Werten im Bulk entsprechen, so dass eine Massentransportlimitierung wegfällt, vereinfacht das System natürlich in grossem Masse.

Massenbilanz Betrachten wir die Massenbilanzgleichung an der Katalysatoroberfläche. Unter Berücksichtigung der Annahmen 3) und 5) lässt sich das zeitliche Verhalten des CO-Bedeckungsgrades θ_{CO} folgendermassen beschreiben:

$$\beta \frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{ad}^{CO} c_{CO}^0 (1 - \theta_{CO}) - k_{des}^{CO} \theta_{CO} - k_r^{CO,0} \theta_{CO} e^{b_{CO} \eta_a} \quad (6.15)$$

Dabei steht c_{CO}^0 für die CO Konzentration an der Katalysatoroberfläche, $k_r^{CO,0}$ bezeichnet den potential- und konzentrationsunabhängigen, zur CO-Austauschstromdichte proportionalen Faktor der CO-Elektrooxidation; b_{CO} deren reziproken Tafelwert, η_{CO} deren Überspannung.

⁽⁹⁾im pseudogalvanostatischen Modus.

Im stationären Zustand $d\theta_{\text{CO}}/dt = 0$ können wir die Gleichgewichtsbedeckung θ_{CO}^{ss} folgendermassen ausdrücken.:

$$\theta_{\text{CO}}^{ss} = \frac{k_{ad}^{\text{CO}} c_{\text{CO}}^b}{k_{ad}^{\text{CO}} c_{\text{CO}}^b + k_{des}^{\text{CO}} + k_r^{\text{CO},0} e^{b_{\text{CO}} \eta_a}} \quad (6.16)$$

Die Ladungsbilanz an der Elektrode kann bei hohen Überspannungen zu einer Tafelform vereinfacht werden. Unter Berücksichtigung der Annahmen 2) und 5) erhalten wir:

$$i = i_{\text{H}} = F c_{\text{H}}^0 k_r^{\text{H}} (1 - \theta_{\text{CO}})^2 e^{b_{\text{H}} \eta_a} \quad (6.17)$$

Taylorentwicklung um den Gleichgewichtspunkt Im Folgenden wollen wir den Fall betrachten, in welchem wir das System im pseudogalvanostatischen Modus analysieren, das heisst, dass wir die Zelle durch Änderung der Zellspannung aus dem Gleichgewicht auslenken und die resultierende Änderung des Stromes messen. Lenken wir nun das System aus dem Gleichgewicht, indem wir etwa das Zellpotential sinusförmig, mit der Amplitude A_E , um den Gleichgewichtswert E^{ss} oszillieren lassen. Der Potentialverlauf lässt sich demnach schreiben als:

$$E(\omega) = E^{ss} + \Delta E e^{j\omega t} \quad \text{mit} \quad \Delta E = A_E e^{j\phi_E} \quad (6.18)$$

Da die Überspannung η als Abweichung des Grenzflächenpotentials vom Gleichgewichtswert definiert ist, haben ihre beiden periodischen Komponenten den gleichen Wert, das heisst $\Delta\eta = \Delta E$. Nachdem sich das System eingeschwungen hat, lassen sich auch die anderen Veränderlichen in dieser Form schreiben, so dass gilt:

$$c_i(\omega) = c_i^{ss} + \Delta c_i e^{j\omega t} \quad \text{mit} \quad \Delta c_i(\omega) = A_{c_i}(\omega) e^{j\phi_{c_i}} \quad (6.19)$$

$$\theta_{\text{CO}}(\omega) = \theta_{\text{CO}}^{ss} + \Delta\theta_{\text{CO}} e^{j\omega t} \quad \text{mit} \quad \Delta\theta_{\text{CO}}(\omega) = A_{\theta_{\text{CO}}}(\omega) e^{j\phi_{\theta_{\text{CO}}}} \quad (6.20)$$

$$i(\omega) = i^{ss} + \Delta i e^{j\omega t} \quad \text{mit} \quad \Delta i(\omega) = A_i(\omega) e^{j\phi_i} \quad (6.21)$$

Wenden wir die nun bekannte Form der Zustandsvariablen an, um die Ladungsbilanzgleichung 6.17 linear um den Gleichgewichtspunkt zu entwickeln, so erhält man die allgemeine Form:

$$\Delta i_F = \left(\frac{\partial i_F}{\partial E} \right)_{ss} \Delta E + \left(\frac{\partial i_F}{\partial \theta_{\text{CO}}} \right)_{ss} \Delta\theta_{\text{CO}} + \left(\frac{\partial i_F}{\partial c_{\text{H}}} \right)_{ss} \Delta c_{\text{H}} \quad (6.22)$$

Mit Annahme 5) lässt sich E durch η_a ersetzen. Im Falle, dass der Prozess nicht massen-transportlimitiert ist, so dass $c_{\text{H}}^0 = c_{\text{H}}^b =$ konstant angenommen werden kann, fällt der letzte Summand in Gl. 6.22 weg.

Modell ohne Massentransport

Durch die Annahme, dass die Reaktandenkonzentrationen den Werten im Bulk entsprechen, wird das Modell stark vereinfacht und lässt sich analytisch lösen. Man könnte nun das Problem direkt lösen, indem wir die beiden Bilanzgleichungen linearisieren. Man erhält damit direkt einen Ausdruck für die Zellimpedanz, allerdings ist dieser eher kompliziert und kann kein anschauliches Bild der Impedanzfunktion liefern. Die Diskussion der Impedanzantwort wird dadurch stark erschwert. Deshalb wählen wir einen andern Weg, indem wir die allgemeine Form der Impedanzfunktion für eine bestimmte Problemklasse beschreiben. Selbstverständlich soll unser Problem zu dieser Klasse gehören.

Betrachten wir deshalb einen Elektrodenprozess, bei welchem der Faraday'sche Strom nicht nur vom Elektrodenpotential E , sondern auch noch von einer anderen Grösse, X , abhängt, so dass sich die faraday'sche Stromfunktion als $I_F = f(E, X)$ schreiben lässt. C-N. Cao [127] konnte zeigen, dass dann die faraday'sche Admittanz folgende Form hat:

$$Y_F = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{B}{a + j\omega} \quad (6.23)$$

R_{ct} beschreibt dabei den Durchtrittswiderstand, gegeben durch die Taylorentwicklung von I_F . a, B sind frequenzunabhängige Konstanten, die, wie wir weiter unten sehen werden, folgende Form haben:

$$a = \left(\frac{\partial \dot{X}}{\partial X} \right)_{ss} \quad (6.24)$$

$$B = \frac{\partial I_F}{\partial X} \bigg/_{ss} \bigg/ \frac{\partial \dot{X}}{\partial E} \bigg/_{ss} \quad (6.25)$$

Die Grundgleichung für die Faradayadmittanz 6.23 findet sich wie folgt: Man linearisiert $I_F = f(E, X)$, wie in Gleichung 6.22 beschrieben, und erhält so neben dem Durchtrittswiderstand ein Term $(\partial I_F / \partial X) \Delta X$. Es gilt nun die periodische Auslenkung ΔX zu ersetzen. Dazu wird angenommen, dass die zeitliche Änderung von X , \dot{X} , nur eine Funktion von X und E ist, d. h., $\dot{X} = f(X, E)$. Es gilt deshalb:

$$\frac{d(\Delta X)}{dt} = \frac{\partial \dot{X}}{\partial E} \bigg/_{ss} \Delta E + \frac{\partial \dot{X}}{\partial X} \bigg/_{ss} \Delta X = b \Delta E - a \Delta X \quad (6.26)$$

Andererseits kennen wir wegen der periodischen Schwingung von X mit der Frequenz ω die zeitliche Ableitung von ΔX :

$$\frac{d(\Delta X)}{dt} = j\omega \Delta X \quad (6.27)$$

Und nach Umformen erhält man das gewünschte Resultat von Gleichung 6.23.

Wenden wir nun diese allgemeine Ausdrucksform auf unser spezifisches Problem der CO-Adsorption an:

Der Variable X entspricht dann der Bedeckungsgrad θ_{CO} . Den expliziten Ausdruck für $\dot{\theta}_{\text{CO}}$, den wir zur Berechnung von a und B benötigen, kennen wir bereits aus Gleichung 6.15. Mit Annahme 5) wird $E = \eta_a$. Somit erhalten wir für unseren Fall folgende Werte für a und B :

$$B = \frac{2F}{\beta} \theta_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{CO}}) c_{\text{H}}^b k_r^{\text{H},0} k_r^{\text{CO}} b_{\text{CO}} e^{(b_{\text{H}} + b_{\text{CO}}) \eta_a} \quad (6.28)$$

$$a = \frac{1}{\beta} (k_{\text{ad}}^{\text{CO}} c_{\text{CO}}^b + k_{\text{des}}^{\text{CO}} + k_r^{\text{CO}} e^{b_{\text{CO}} \eta_a}) \quad (6.29)$$

Wie man leicht erkennt, sind beide Variablen a, B positiv. Da $B > 0$, können wir die Gleichung 6.23 umschreiben und in folgende Form bringen:

$$Y_F = \frac{1}{R_{\text{ct}}} + \frac{1}{R_0 + j\omega L} \quad (6.30)$$

Mit:

$$R_0 = \frac{a}{B} > 0 \quad (6.31)$$

$$L = B^{-1} > 0 \quad (6.32)$$

R_{ct} stellt den Ladungsdurchtrittswiderstand des faraday'schen Stromes dar und ergibt sich aus der Ableitung von $i = i_{\text{H}}$ (Gleichung 6.17) nach η_a :

$$\frac{1}{R_{\text{ct}}} = F c_{\text{H}}^b k_r^{\text{H},0} b_{\text{H}} (1 - \theta_{\text{CO}})^2 e^{b_{\text{H}} \eta_a} \quad (6.33)$$

Wir können damit den Prozess der Wasserstoffoxidation mit adsorbiertem CO durch ein einfaches Ersatzschaltbild beschreiben, bei welchem sich zum gewöhnlichen Durchtrittswiderstand R_{ct} ein paralleler Ast mit einem 'Adsorptions'-widerstand $R_0, R_0 > 0 \in \mathbb{R}$ und einer Induktivität $L, L > 0 \in \mathbb{R}$ gesellen. Das Ersatzschaltbild einer solchen Elektrode, mit Doppelschichtkapazität, zeigt Abbildung 6.4. Es ist aus der in der Einleitung zitierten Literatur wohl bekannt. Die Elektrodenimpedanz, Z (für die Anode in unserem konkreten Fall), lässt sich dann schreiben als:

$$Z = \left(j\omega C_{\text{dl}} + \frac{1}{R_{\text{ct}}} + \frac{1}{R_0 + j\omega L} \right)^{-1} \quad (6.34)$$

Die Impedanzfunktion Z kann je nach Grösse der Parameter zwei verschiedene Verläufe annehmen, welche wir in der Nyquistdarstellung diskutieren⁽¹⁰⁾. Wir wollen dazu die expliziten

⁽¹⁰⁾Wir wählen die Nyquistdarstellung, weil diese oft zur Auswertung der Impedanzspektren von elektrochemischen Reaktionen verwendet wird. Bei einfachen Ladungsdurchtrittsreaktionen können R_{ct} und R_m direkt aus diesen Spektren herausgelesen werden. Dies ist aber hier nicht der Fall, weswegen wir zur Unterscheidung auch diese Darstellung gebrauchen wollen.

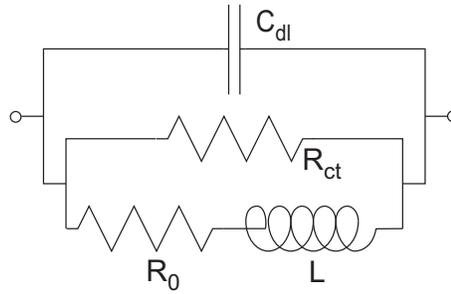


Abbildung 6.4: Ersatzschaltbild einer Elektrode mit einem zusätzlichen Adsorptionsschritt. Das Adsorbat (in unserem Fall CO) kann durch Desorption und Elektrooxidation von der aktiven Oberfläche entfernt werden. Der Adsorption wird durch den Widerstand R_0 und die Induktivität L Rechnung getragen.

Ausdrücke für den Real- sowie den Imaginärteil von Z angeben.

$$\operatorname{Re}(Z) = \frac{\frac{1}{R_{\text{ct}}} + \frac{R_0}{R_0^2 + \omega^2 L^2}}{\left(\frac{1}{R_{\text{ct}}} + \frac{R_0}{R_0^2 + \omega^2 L^2}\right)^2 + \left(\omega C_{\text{dl}} - \frac{\omega L}{R_0^2 + \omega^2 L^2}\right)^2} \quad (6.35)$$

$$\operatorname{Im}(Z) = \frac{\omega C_{\text{dl}} - \frac{\omega L}{R_0^2 + \omega^2 L^2}}{\left(\frac{1}{R_{\text{ct}}} + \frac{R_0}{R_0^2 + \omega^2 L^2}\right)^2 + \left(\omega C_{\text{dl}} - \frac{\omega L}{R_0^2 + \omega^2 L^2}\right)^2} \quad (6.36)$$

Interessante Punkte in der Nyquistdarstellung sind sicher die Nullstellen von $\operatorname{Im}(Z)$, d. h. wir suchen nach kritischen Frequenzen, für welche der Zähler von Gl. 6.36 null wird⁽¹¹⁾. Sein Ausdruck kann zu Gleichung 6.37 umgeformt werden:

$$\mathcal{N}_Z(\omega) = \text{Zähler}(\operatorname{Im}(Z)) = \omega \{ \omega^2 C_{\text{dl}} L + (C_{\text{dl}} R_0^2 - L) \} \quad (6.37)$$

Der zweite Summand aus Gl. 6.37 wechselt das Vorzeichen falls die Grösse d_{krit} aus Gl. 6.38 null ist.

$$d_{\text{krit}} = \frac{L}{C_{\text{dl}}} - R_0^2 = \frac{1}{B^2 C_{\text{dl}}} (B - a^2 C_{\text{dl}}) \quad (6.38)$$

$\mathcal{N}_Z(\omega)$ ist von der Form $\omega(\omega^2 + \vartheta)$, wobei auch ϑ wie d_{krit} beim Wert null das Vorzeichen ändert. Für $d_{\text{krit}} > 0$ ist ϑ negativ, für $d_{\text{krit}} < 0$ wird $\vartheta > 0$.

Was passiert nun am kritischen Punkt $d_{\text{krit}} = \vartheta \equiv 0$? Betrachten wir dazu den Verlauf der Funktion $f(\vartheta, \omega) = \omega(\omega^2 + \vartheta)$, welche den Verlauf von $\mathcal{N}_Z(\omega)$ wiedergibt. Aus Abbildung 6.5 wird ersichtlich, dass am Übergang $\vartheta = 0$ keine Unstetigkeit auftritt. Wir haben es mit

⁽¹¹⁾Es ist leicht ersichtlich, dass der Nenner immer grösser als null ist.

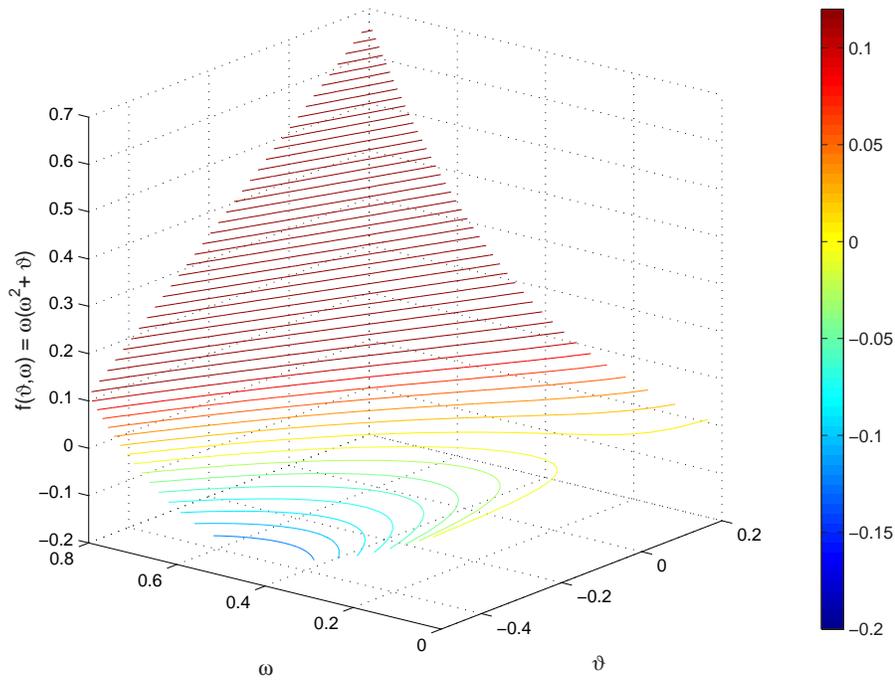


Abbildung 6.5: Verhalten der Funktion $f(\vartheta, \omega) = \omega(\omega^2 + \vartheta)$ für $\vartheta \in [-0.5, 0.2]$ und für $\omega \in [0, 0.8]$. Die verschiedenen Farben kennzeichnen den Wert von $f(\vartheta, \omega)$ in Form von Höhenkurven, der Farbbalken neben der Figur gibt die Zugehörigkeit von Farbe zum Wert von f an.

einem kontinuierlichen Übergang von einer mit ω monoton ansteigenden Funktion bei $\vartheta > 0$ zu einer Funktion mit einem Minimum bei $\vartheta < 0$ zu tun. Für $\vartheta > 0$ gibt es nur eine Nullstelle für f , bei $\omega = 0$ dagegen wird aus der Abbildung 6.5 ersichtlich, dass für $\vartheta < 0$ die Funktion $f(\vartheta < 0, \omega)$ sowohl für $\omega = 0$ wie auch für $\omega = \sqrt{-\vartheta}$ null wird. Für $\mathcal{N}_Z(\omega)$ heisst das, dass für $d_{\text{krit}} > 0$ neben $\omega = 0$ noch eine weitere Nullstelle auftritt. Das Minimum von $f(\vartheta < 0, \omega)$ liegt bei $\omega = \sqrt{(-\vartheta/3)}$.

Für $\vartheta = 0$ wird die Steigung bei $\omega = 0$ null, wie wir leicht aus der Ableitung von f nach ω erkennen können. Denn $f(\vartheta = 0, \omega)$ ist nichts weiteres als eine kubische Funktion in ω . Dies gilt auch für $\mathcal{N}_Z(\omega)$: $\mathcal{N}_Z(\omega) = C_{dl}L\omega^3$.

Fassen wir zusammen:

- A) Für $\omega \rightarrow 0$ wird Z reell: $Z(\omega \rightarrow 0) = R_p$. Aus Gleichung 6.34 erhält man für R_p folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 Z(\omega \rightarrow 0) = R_p &= \frac{R_{\text{ct}}R_0}{R_{\text{ct}} + R_0} \\
 &= R_{\text{ct}} \left\{ 1 + \frac{2b_{\text{CO}}k_r^{\text{CO},0}\theta_{\text{CO}}^2 e^{b_{\text{CO}}\eta_a}}{(1 - \theta_{\text{CO}}) b_{\text{H}}k_{ad}^{\text{CO}} c_{\text{CO}}^b} \right\}^{-1} \\
 &= R_{\text{ct}} \left\{ 1 + \frac{i_{\text{CO}}}{F} \left(\frac{\theta_{\text{CO}}^{ss}}{1 - \theta_{\text{CO}}^{ss}} \right) \frac{2b_{\text{CO}}}{b_{\text{H}}k_{ad}^{\text{CO}} c_{\text{CO}}^b} \right\}^{-1} \quad (6.39)
 \end{aligned}$$

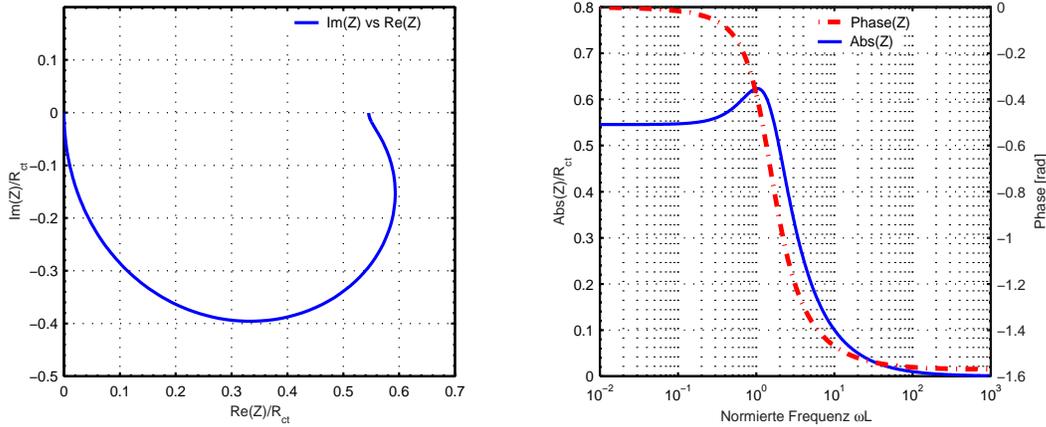


Abbildung 6.6: Verlauf von Z für $d_{\text{krit}} \leq 0$ in Nyquist- und Bodedarstellung. Die Achsen wurden mit R_{ct} normiert. $R_0 = 1.2$, $C = 1$, $L = 1$.

B) Für $\omega \rightarrow \infty$ geht $Z \rightarrow 0$. Damit wird die Zellimpedanz Z_{BZ} :

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{BZ} = Z_{\text{kathode}} + R_m + R_e + Z = R_m + R_e \quad (6.40)$$

C) Für $d_{\text{krit}} \leq 0$ gibt es nur zwei Nullstellen von $Im(Z)$, bei $\omega = 0$ ⁽¹²⁾ und bei $\omega \rightarrow \infty$. Im Nyquistdiagramm erhalten wir einen verformten Halbkreis im 4. Quadranten. Mit 'verformt' ist gemeint, dass das Maximum von $|Z|$ nicht wie bei einem Halbkreis für einen RC_{parallel} -Impedanzhalbkreis bei $\omega = 0$ vorliegen muss. Die Absolutfunktion $|Z|$ und die Frequenz ihres Maximums ω_{max} sind dabei komplizierte Funktionen und sind im Anhang explizit angegeben. Die Abbildung 6.6 zeigt einen typischen Verlauf von Z bei einer Parameterwahl, so dass $d_{\text{krit}} \leq 0$.

D) Ist $d_{\text{krit}} > 0$, so besitzt $Im(Z)$ neben den zwei bekannten eine weitere Nullstelle bei $\omega = \bar{\omega}$. Diese Frequenz bezeichnet die Übergangsstelle vom kapazitiven Halbkreis für Frequenzen mit $\omega > \bar{\omega}$ im 4. Quadranten⁽¹³⁾ zu einem 'induktiven' Halbkreis im 1. Quadranten bei tiefen Frequenzen. Der typische Verlauf von Z in Nyquist- sowie Bodedarstellung wird aus Abbildung 6.7 ersichtlich. $\bar{\omega}$ sowie die Magnitude der Impedanz an dieser Stelle, $Re(Z(\bar{\omega}))$, welche wir mit R_q abkürzen wollen, erhält man

⁽¹²⁾Man beachte, dass bei Impedanzmessungen immer nur $\omega \rightarrow 0$, aber nicht $\omega = 0$ erreicht werden kann.

⁽¹³⁾Der Halbkreis kann ebenso wie unter Punkt A) verformt sein und ein Maximum von $|Z|$ bei $\omega \neq \bar{\omega}$ besitzen.

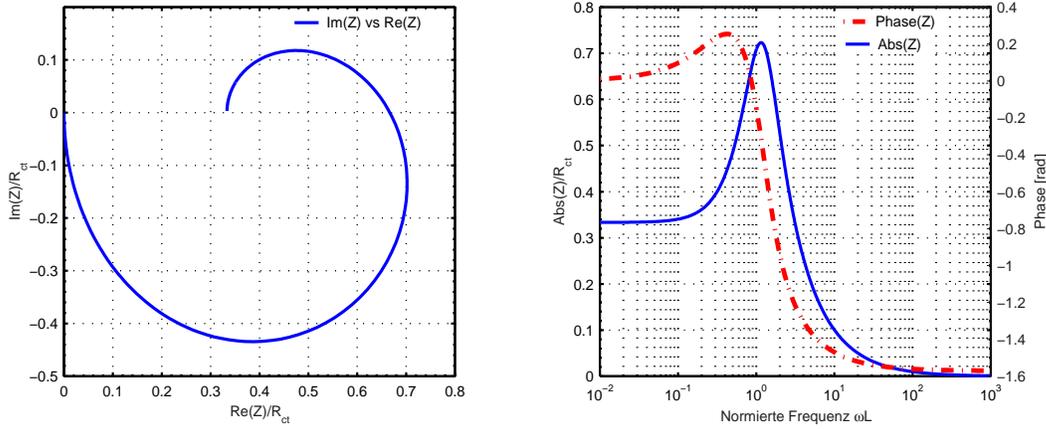


Abbildung 6.7: Verlauf von Z für $d_{\text{krit}} > 0$. Die Parameterwerte für Z waren $R_0 = 0.5$, $L = C = 1$.

nach einigem Umformen, ihre expliziten Ausdrücke lauten:

$$\begin{aligned} \bar{\omega} &= \frac{1}{L} \sqrt{\frac{L}{C} - R_0^2} = \sqrt{\frac{B}{C} - a^2} \\ &= \left\{ \frac{2F}{\beta C_{dl}} \theta_{\text{CO}}^{ss} (1 - \theta_{\text{CO}}^{ss}) c_{\text{H}}^b k_r^{\text{H},0} k_r^{\text{CO}} b_{\text{CO}} e^{(b_{\text{H}} + b_{\text{CO}}) \eta_a} - \left(\frac{k_{ad}^{\text{CO}} c_{\text{CO}}^b}{\beta \theta_{\text{CO}}^{ss}} \right)^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (6.41)$$

$$\begin{aligned} R_q &= \operatorname{Re}(Z(\bar{\omega})) = \frac{1}{\frac{1}{R_{\text{ct}}} + \frac{R_0 C_{dl}}{L}} \\ &= \frac{1}{\frac{1}{R_{\text{ct}}} + a C_{dl}} = \frac{1}{\frac{1}{R_{\text{ct}}} + \frac{k_{ad}^{\text{CO}} c_{\text{CO}}^b C_{dl}}{\beta \theta_{\text{CO}}^{ss}}} \end{aligned} \quad (6.42)$$

E) Für $d_{\text{krit}} = 0$ wird $R_p = R_q$.

Die Punkte A) und D) verdienen eine genauere Betrachtung.

Zu Punkt A): Aus Gleichung 6.39 ist ersichtlich, dass $R_p \leq R_{\text{ct}}$. Gleichheit tritt nur dann ein, wenn a) der CO-Elektrooxidationsstrom i_{CO} gleich null ist, so dass das CO nur durch Desorption die Katalysatoroberfläche verlassen kann oder falls b) der Bedeckungsgrad θ_{CO} verschwindet, was hingegen bei unserem System nicht der Realität entspricht. Andererseits liesse sich wegen a) durch Analyse von R_p überprüfen, ob CO-Elektrooxidation überhaupt auftritt: Denn falls R_p bei sich änderndem Bedeckungsgrad konstant bleibt, deutet das wegen a) darauf hin, dass kein CO-Elektrooxidationsstrom auftritt, natürlich immer unter der

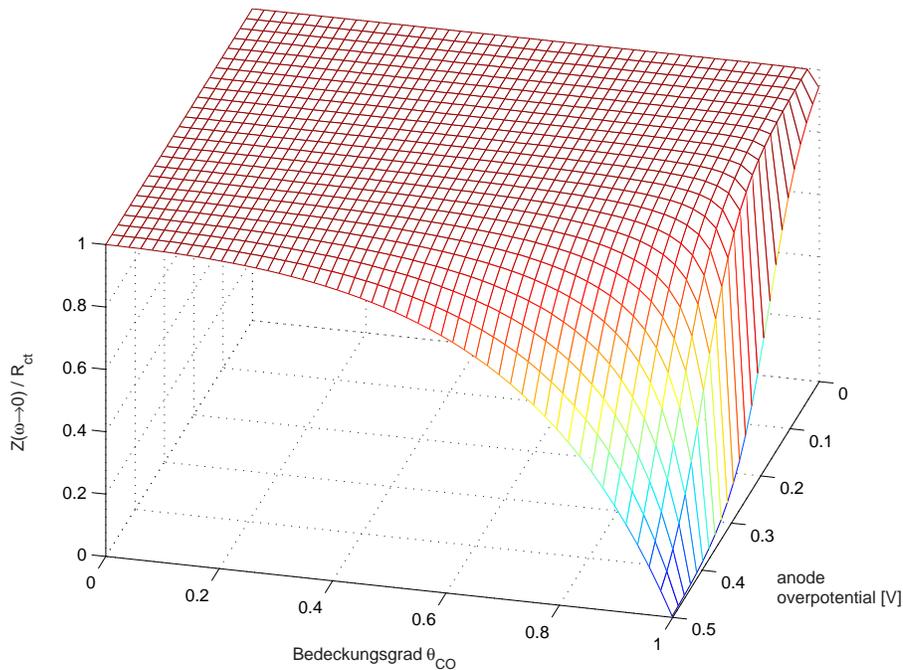


Abbildung 6.8: Einfluss des Korrekturtermes auf R_p . Der Graph zeigt das Verhältnis von R_p zum Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , und damit den Einfluss des Korrekturtermes, in Abhängigkeit der Anodenüberspannung η_a und dem CO-Bedeckungsgrad θ_{CO} . Als Parameterwerte für $k_r^{CO,0}$, k_{ad}^{CO} , c_{CO}^b , b_H und b_{CO} dienen die Grössen aus Tabelle 6.4.

Voraussetzung, dass unser Modell das Experiment wiedergeben kann und dass der Korrekturterm gegenüber 1 nicht vernachlässigbar klein ist.

Letzteren Punkt wollen wir genauer betrachten: Der Faktor $\theta_{CO}/(1 - \theta_{CO})$ steigt für hohe Bedeckungsgrade stark an und geht für $\theta_{CO} \rightarrow 1$ gegen unendlich. Wenn wir einige Standardwerte für die Faktoren $k_r^{CO,0}$, k_{ad}^{CO} , c_{CO}^b sowie die Tafelsteigungen aus Tabelle 6.4 in Abschnitt 6.3.3 einsetzen, können wir den gesamten Korrekturterm aus Gleichung 6.39 für verschiedene CO-Überspannungen η_a abschätzen. Abbildung 6.8 zeigt, dass R_p für kleine η_a selbst für sehr hohe CO-Bedeckungsgrade $> 99\%$ nicht von R_{ct} abweicht, und nur bei $\theta_{CO} \rightarrow 1$ merklich abnimmt. Mit dem Anstieg der CO-Überspannung nimmt hingegen das Verhältnis R_p/R_{ct} schon für kleinere θ_{CO} merklich ab. So ist bei $\eta_a = 0.5\text{ V}$ dieses Verhältnis für $\theta_{CO} = 0.8$ schon bei circa 0.55, bei einem Bedeckungsgrad von 90% hingegen schon bei 1/3. Das heisst, dass die Impedanzspektren für Zellen mit starker CO-Vergiftung und daraus folgenden tiefen Zellspannungen bei hohen Stromdichten einen konstanten oder tendenziell kleineren Tieffrequenzwiderstand $|Z(\omega \rightarrow 0)|$ zeigen, obwohl der Durchtrittswiderstand zunimmt.

Betrachten wir nun das Verhalten von R_p für verschiedene Anodenüberspannungen η_a :

Im Bereich tiefer η_a ist $d_{krit} < 0$. In diesem Fall ist gemäss Gleichung 6.38 $B < a^2 C_{dl}$ und

somit wäre das in diesem Regime nicht existierende R_q nach Gleichung 6.42 kleiner als R_p . Mit dem Anstieg von η_a wird auch d_{krit} grösser und erreicht schliesslich den Punkt $d_{\text{krit}} = 0$, wo sich R_p und R_q überschneiden. Hier tritt nun R_q auf. Darüber hinaus wird $R_p < R_q$, so dass der in der Magnitude grössere Schnittpunkt mit der Realachse nun von R_q gebildet wird.

Zu Punkt D): Betrachten wir in diesem Zusammenhang R_q und die Frequenz $\bar{\omega}$, bei welcher $\text{Im}(Z(\bar{\omega})) = 0$ ist, etwas genauer: Wenn wir zur Gleichung 6.42 zurückkehren, erkennen wir, dass die reziproken Funktionen von R_{ct} und R_q sich nur durch den Korrektionsterm aC_{dl} unterscheiden.

$$\frac{1}{R_q} = \frac{1}{R_{\text{ct}}} + aC_{dl} = \frac{1}{R_{\text{ct}}} + \frac{k_{ad}^{\text{CO}} c_{\text{CO}}^b C_{dl}}{\beta \theta_{\text{CO}}^{\text{ss}}} \quad (6.43)$$

Da $aC_{dl} \geq 0$ ist, ist R_q immer kleiner oder gleich R_{ct} .

Erinnern wir uns zuerst an die Form der Variable a (Gl. 6.29). Der Korrektionsterm aC_{dl} verschwindet, falls der Bedeckungsgrad zeitunabhängig ist, das heisst in unserem Fall, falls der Bedeckungsgrad durch die Störfunktion nicht aus seinem stationären Wert ausgelenkt wird. Das macht Sinn, da das Adsorbat in diesem Fall durch nichts beeinflusst wird — wir befinden in einer Situation, bei welcher durch das Adsorbat einfach die aktive Fläche um $\theta_{\text{CO}}^{\text{ss}}$ verringert wird. Die Impedanz eines solchen Systems zeigt im Nyquistdiagramm nur einen kapazitiven Halbkreis, wobei der Durchtrittswiderstand der Verringerung der aktiven Fläche entsprechend zunimmt. Der Induktionshalbkreis bei tiefen Frequenzen verschwindet.

Der Korrektionsterm ist eine Funktion des stationären Bedeckungsgrades $\theta_{\text{CO}}^{\text{ss}}$, falls wir die anderen Faktoren als Systemkonstanten betrachten⁽¹⁴⁾. Für diese Annahme steigt der reelle Widerstand R_q für zunehmende CO-Bedeckung an, wie Gleichung 6.43 zeigt.

Einfluss des Adsorbats auf die Doppelschichtkapazität

Bisher haben wir angenommen, dass die Doppelschichtkapazität der Anode — Elektrolyt Grenzfläche lokal konstant und somit unabhängig von einer Änderung des CO-Bedeckungsgrades ist. Es ist aber leicht verständlich, dass dies eine Vereinfachung darstellt. Allgemeiner lässt sich deshalb folgender Ausdruck für die differentielle Doppelschichtkapazität C_{dl} schreiben [120]:

$$C_{dl} = \frac{dQ}{dE} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta_{\text{CO}}} \right)_E \frac{d\theta_{\text{CO}}}{dE} + \left(\frac{\partial Q}{\partial E} \right)_{\theta_{\text{CO}}} \quad (6.44)$$

⁽¹⁴⁾Obwohl die Doppelschichtkapazität C_{dl} wahrscheinlich stark vom Bedeckungsgrad $\theta_{\text{CO}}^{\text{ss}}$ abhängt, siehe Abschnitt 6.3.1.

Die resultierende Doppelschichtkapazität ist die Summe zweier Kapazitäten, wobei der zweite Summand die Kapazität darstellt, welche in den vorhergehenden Kapiteln zur Verwendung kam. Die Auswirkungen einer Änderung von θ_{CO} kommen nur im ersten Term zum Tragen. Das Problem besteht aber darin, die Änderung der Oberflächenladung mit der Änderung von θ_{CO} , d. h. den ersten Faktor im ersten Summanden zu bestimmen. Aus diesem Grunde wurde der 1. Term bei der Modellierung der Anodenimpedanz auch vernachlässigt.

6.3.2 Experimentelles zu den Vorversuchen

Die Impedanzmessungen wurden an einer Q29 Zelle vorgenommen. Nafion-imprägnierte E-Tek Elektroden mit einer Katalysatorbeladung von 0.6 mg/cm^2 Platin auf Kohlenstoff wurden als Anode wie als Kathode beidseitig der Nafion 115 Membran eingesetzt. Als Brenngas dienten H_2/CO mit einem CO-Anteil von 50 und 100 ppm. Die Kathode wurde mit reinem Sauerstoff versorgt. Die Zelle wurde bei einem Druck von 3 bar_a betrieben. Beide Gase wurden bei einem Taupunkt von 95°C befeuchtet und mit einer Stöchiometrie von $\lambda_{\text{H}_2/\text{O}_2} = 1.5$ in die Zelle eingebracht. Die Zelle wurde vor der ersten Messreihe mindestens 100 h bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 betrieben.

Die Equilibrierzeit zwischen den einzelnen Messungen konnte einige Stunden bis mehr als einen Tag betragen, weil die Zelle bei Betrieb mit CO nur sehr langsam in einen stationären Zustand übergeht. Bei tiefen Zellspannungen ist es zudem möglich, dass die Zellspannung bei konstanter Stromdichte zu oszillieren beginnt. Diese Oszillation ist das Resultat zweier gegenläufiger Mechanismen: Die CO-Vergiftung führt bei konstanter Stromdichte zu einer Abnahme der freien Katalysatorplätzen und somit zur Zunahme des HOR-Aktivierungsüberpotentials $\eta_{\text{H},\text{act}}$. Ab einer bestimmten Grösse von $\eta_{\text{H},\text{act}}$ wird aber eine starke CO-Elektrooxidation eintreten, so dass wieder vermehrt Katalysatorplätze frei werden, $\eta_{\text{H},\text{act}}$ beginnt zu sinken, bis die Vergiftung erneut Überhand nimmt. Diese zeitliche Instabilität der HOR-Überspannung an Platin im Beisein von CO ist in der Literatur bekannt und ausführlich beschrieben worden [129, 130, 131]. Impedanzmessungen können im Bereich dieser Oszillationen nur noch in einem beschränkten Frequenzband durchgeführt werden, da eine Grundvoraussetzung für die Messung, die Zeitstabilität, für tiefe Messfrequenzen nicht mehr gewährleistet ist.

Die EIS-Messungen wurden mit der Zahner IM6 und einer Zahner EL300 Zusatzlast bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 in einem Frequenzband von 50 MHz bis 10 kHz pseudogalvanostatisch mit einer Auslenkung von 5 mV ausgeführt [107].

6.3.3 Resultate & Diskussion

Wir stellen hier erste Impedanzmessungen bei zwei verschiedenen CO Gehalten und zwei verschiedenen Temperaturen vor. Wir möchten noch einmal hervorheben, dass alle Spektren bei derselben Stromdichte gemessen wurden. Abbildung 6.9 zeigt den Vergleich der

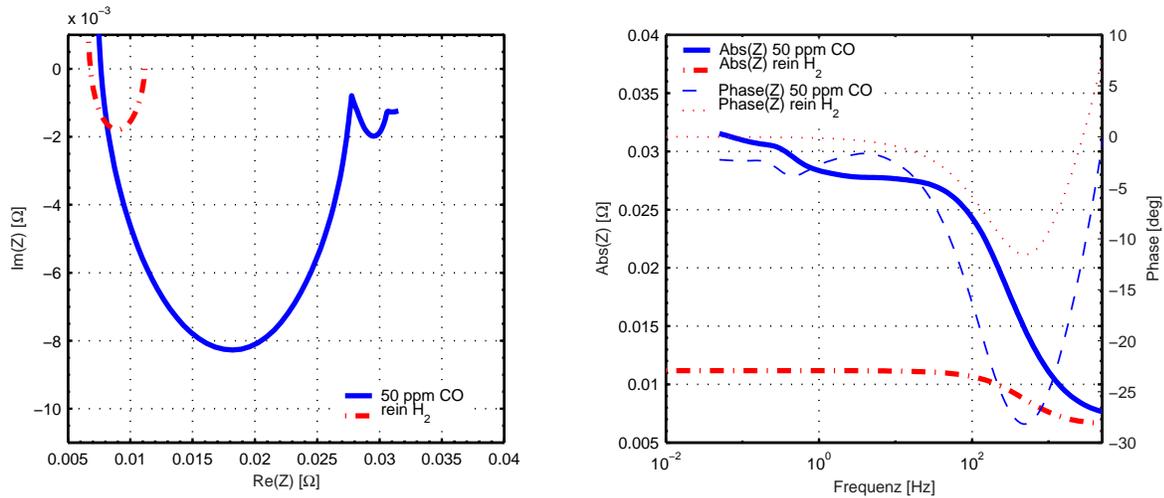


Abbildung 6.9: Vergleich der Impedanzspektren von Zellen mit reinem H_2 und einem Gemisch H_2/CO mit 50 ppm CO als Brennstoff bei einer Zelltemperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$. $i = 500\text{ mA/cm}^2$. $U_{\text{H}_2} = 0.684\text{ V}$, $U_{\text{H}_2/\text{CO}} = 0.438\text{ V}$.

Messkurven von reinem Wasserstoff und einem H_2/CO Gemisch mit einem CO-Anteil von 50 ppm. Die Messkurve für H_2/CO zeigt eine deutlich höhere Absolutimpedanz $|(Z \rightarrow 0)|$ als die Messung mit reinem H_2 . Die Strom-Spannungskurve der H_2/CO Messung ist in diesem Bereich deutlich steiler als die Messung mit reinem H_2 , was sich auch im Zellspannungsunterschied von fast 250 mV, von 684 mV zu 438 mV, ausdrückt. Es ergibt sich damit ein Anodenüberpotential von etwa 280–300 mV⁽¹⁵⁾.

Der Nyquistplot bleibt aber auch für die H_2/CO Messung bei $\omega \rightarrow 0$ im 4. Quadranten. Wir befinden uns also in einer Situation, in welcher $d_{\text{krit}} < 0$ ist. Die bei diesen vergleichsweise hohen Temperaturen verbesserte CO-Desorptionsrate sowie der geringe CO-Gehalt an sich, halten den Anstieg des Anodenüberpotentials in Grenzen, so dass bei tiefen Frequenzen kein Übergang von $\text{Im}(z)$ vs $\text{Re}(Z)$ in den 1. Quadranten stattfindet. Der Vergleich zur Simulation in Abbildung 6.6 zeigt aber auch, dass sich bei unserem Modell der Tief-frequenzhalbkreis der experimentellen Kurve nicht simulieren lässt. Dies gelingt hingegen

⁽¹⁵⁾Das Wasserstoffüberpotential kann bei dieser Stromdichte mit etwa 30–50 mV angenommen werden. Da nur die Vollzelle vermessen wurde, konnte η_{H} aber nicht direkt bestimmt werden. Messungen mit einer Referenzelektrode haben bei dieser Stromdichte aber bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ einen Wert von 41 mV ergeben, dieser Wert ist aber wegen der in Abschnitt 3.5 besprochenen Problematik auch nur ein Näherungswert.

ansatzweise im Modell von Hsing, welches als weiteren Prozess die H_2 -Adsorption berücksichtigt. Wir denken aber nicht, dass der Tieffrequenzhalbkreis seinen Ursprung in einer limitierenden H_2 -Adsorptionsrate hat⁽¹⁶⁾.

Wird hingegen der CO-Gehalt im Brenngas erhöht und noch zusätzlich die Temperatur abgesenkt, so nimmt die Vergiftung und damit das Anodenüberpotential bei der gewählten, konstanten Stromdichte noch einmal stark zu. Aus Abbildung 6.10 wird ersichtlich, dass bei einem CO-Gehalt von 100 ppm der Parameter $d_{krit} > 0$ wird und das Spektrum bei tiefen Frequenzen in den 1. Quadranten des Nyquistplots rückt. Die Anodenüberspannung beläuft sich bereits auf etwa 500 mV. Noch höher liegt sie mit etwa 580 mV für die Messung bei 90 °C. Diese Messung zeigt auch einen deutlich grösseren Halbkreis im 1. Quadranten und

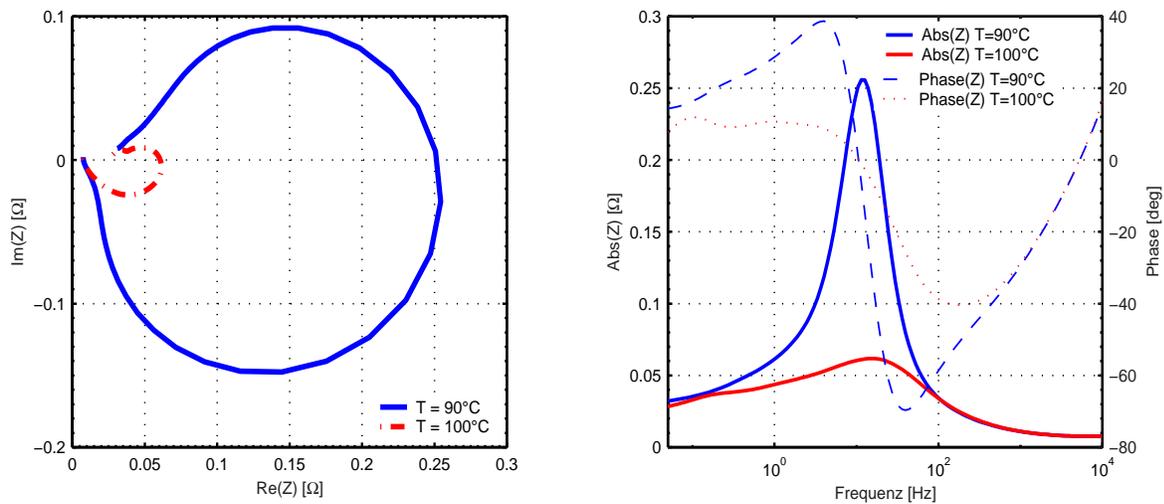


Abbildung 6.10: Vergleich der Impedanzspektren bei Zelltemperaturen von 90 °C und 100 °C. Brenngas H_2/CO mit 100 ppm CO. $i = 500 \text{ mA/cm}^2$. $U_{H_2} = 0.684 \text{ V}$, $U_{T=90} = 0.141 \text{ V}$, $U_{T=100} = 0.221 \text{ V}$.

ein entsprechend grösseres R_q . Am Tieffrequenzende sinkt der Wert von $R_p(T = 90 °C)$ für die Messung bei 90 °C leicht unter den entsprechenden Wert der Messung bei 100 °C. Beide Spektren entsprechen in der Form der Simulation aus Abbildung 6.7, zwei Abweichungen machen das Anfitzen unseres Modelles an die Messkurven aber schwierig:

1. Im Bereich des $Im(Z) = 0$ Durchganges des Nyquistplots ist die Krümmung der Impedanzfunktion zu klein, die Messkurve scheint im Vergleich zur Modellkurve etwas gegen kleinere $|Z|$ zu tendieren.
2. Das Tieffrequenzende der Messkurve läuft mit wenig Krümmung gegen $Im(Z) \rightarrow 0$

⁽¹⁶⁾Eher noch könnte es eine Massentransportlimitierung sein, etwa wenn Wasser bei diesen hohen Überspannungen am Katalysator zu oxidischen Spezies zersetzt wird und so bei der HOR fehlt.

hin, und erreicht in keiner Messung die Realachse. Die Werte von $Re(Z)$ werden zu klein für eine gute Kurvenanpassung an unser Modell.

Schiller et al. haben den ersten Effekt bei ihren Impedanzmessungen an mit CO vergifteten PE-Brennstoffzellen ebenfalls feststellen können und führen diesen auf zeitliche Instabilitäten im System zurück [124]. Denn bei diesen hohen Anodenüberspannungen tritt gewöhnlich eine Oszillation des Anodenpotentials auf. Durch Korrektur der Messung nach diesem Drift [126] konnten sie die Messkurven, welche ein Spektrum zwischen 50 mHz und 20 kHz beinhalteten, viel besser an dasselbe wie von uns schlussendlich ermittelte Äquivalentschaltbild anpassen. In diesem Stadium der experimentellen Messwerterfassung haben wir keine Korrektur des Drifts unternommen. Die Abweichung am Tieffrequenzende scheint ebenfalls aus einem Systemdrift ableitbar, da tiefere Messfrequenzen anfälliger werden auf eine zeitliche Veränderung im System.

Der zweite Effekt könnte aber auch einen physikalischen Grund haben. Es könnte sich dabei um eine Diffusionslimitierung handeln, denn es ist bei den tiefen CO-Gehalten von nur 100 ppm durchaus möglich, dass bei hohen Anodenüberspannungen und deshalb fortschreitender CO-Elektrooxidation die Grenzschicht zum Katalysator hin an CO verarmt, wodurch sich die Zellimpedanz verkleinert. Dieser Effekt würde dann bei tiefen Frequenzen zu einer Verkleinerung der Absolutimpedanz führen.

Falls bei den in Abbildung 6.10 gemessenen Versuchen die Stromdichte und somit das Anodenüberpotential η_a immer weiter abgesenkt wird, wird sich der Realachsenschnittpunkt R_q weiter vergrößern, bis schliesslich das Regime $d_{\text{krit}} = 0$ auftritt, wo der induktive Halbkreis und R_q verschwindet. Alsdann wird bei $d_{\text{krit}} < 0$ der Wert für R_p bis zum Gleichgewichtswert R_p^0 bei $\eta_a = 0$ weiter ansteigen.

Problematik der Kurvenanpassung

Der offensichtliche Weg zur Auswertung der Impedanzspektren besteht in der Kurvenanpassung unserer komplexen, nichtlinearen Modellfunktion mittels der Methode der kleinsten Quadrate an die experimentellen Impedanzspektren. Zwei Gründe sprechen aber gegen diesen Weg, der sonst üblicherweise zur Auswertung gegangen wird.

1. Abweichung vom Modellverhalten Die Spektren zeigen eine Abweichung zum Modellverhalten, weil einerseits das einfache Modell nicht alle gemessenen Impedanzmerkmale wiedergeben kann. Andererseits ist es wahrscheinlich, dass die Messpunkte bei tiefen Frequenzen einen nicht korrigierten Zeitdrift des Messsystems beinhalten.

2. Viele unsichere Parameterwerte Trotz seiner absichtlichen Einfachheit besitzt das System mit elf Unbekannten sehr viele Parameter. Davon sind einige, wie β , b_H und b_{CO} gut definiert, andere, wie die Reaktandenkonzentrationen c_H^0 und c_{CO}^0 sind auch noch relativ gut abzuschätzen, falls die Annahme zutrifft, dass der Massentransport der Reaktanden nicht limitierend ist. Die Grösse der Doppelschichtkapazität C_{dl} kann trotz der Abhängigkeit von E oder η_a und θ_{CO} ebenfalls relativ sicher angegeben werden, etwa aus Halbzellenmessungen. Daneben sind aber die restlichen fünf Parameter $k_r^{H,0}$, $k_r^{CO,0}$, k_{ad}^{CO} , k_{des}^{CO} sowie die Anodenüberspannung η_a schlecht definiert. Kleine Unsicherheiten in diesen Parametern können aber grosse Veränderungen in der Impedanzantwort des Systems ergeben. Das ist schon daraus ersichtlich, dass etwa die wegen der fehlenden Referenzelektrode nicht genau bestimmte Anodenüberspannung η_a als Exponent auftritt.

Betrachten wir in diesem Zusammenhang etwa den Einfluss einer Änderung der CO-

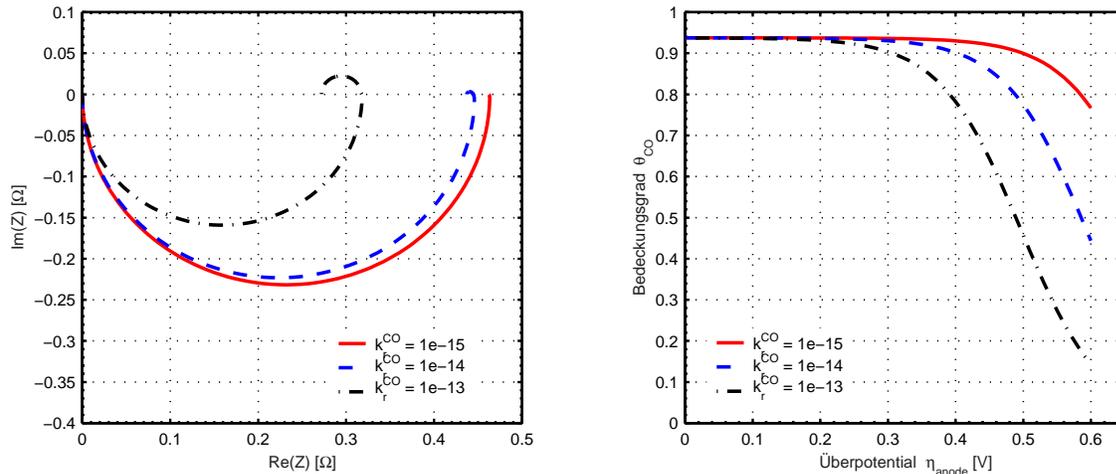


Abbildung 6.11: Einfluss einer Änderung um den Faktor 10 von $k_r^{CO,0} = 1e-14$ auf die Impedanzantwort des Modells. Die Werte der restlichen Modellparameter entsprechen denen aus Tabelle 6.4. $\eta_a = 0.20$ V.

Austauschstromdichte $k_r^{CO,0}$ um jeweils eine Grössenordnung (grösser und kleiner) um den Wert $k_r^{CO,0} = 1e-14$, wie es in Abbildung 6.11 gezeigt wird. Diese realistische Unsicherheit in der Annahme von $k_r^{CO,0}$ wirkt sich sehr stark auf das Verhalten von $Z(\omega)$ aus, die Impedanz beim Schnittpunktes mit der Realachse ändert um rund 25 %.

Abbildung 6.11 ist aber auch in einem anderen Zusammenhang aufschlussreich: Hier wird ebenfalls ersichtlich, wie sich der Verlauf des CO-Bedeckungsgrades mit der Austauschstromdichte ändert. Wir können erkennen, dass sich eine Verbesserung der CO-Toleranz, angedeutet durch einen bei kleineren Anodenüberspannungen schon abfallenden Bedeckungsgrad θ_{CO} , in einem Übergang von $d_{krit} < 0$ zu $d_{krit} > 0$ äussert. D.h. das Impedanzspektrum wechselt in der Nyquistdarstellung von einem 'rein kapazitiven' Halbkreis im 4. Quadranten

zu einer Spirale mit dem 'induktiven' Tieffrequenzende im 1. Quadranten.

Einen noch stärkeren Einfluss hat eine Änderung der Adsorptionsrate von CO, k_{ad}^{CO} , auf die Impedanzantwort im gewählten Simulationsbereich⁽¹⁷⁾. Wie stark sich Impedanzantwort

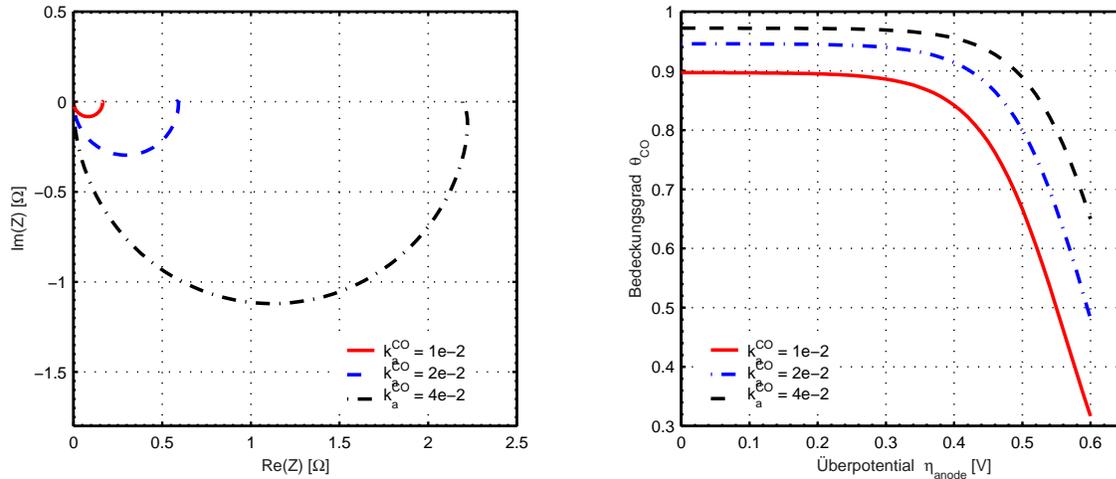


Abbildung 6.12: Einfluss einer Änderung um den Faktor 2 (größer oder kleiner) von $k_{ad}^{CO} = 2e-2$ auf die Impedanzantwort des Modells bei konstantem k_{des}^{CO} . Die Werte der restlichen Modellparameter entsprechen denen aus Tabelle 6.4. $\eta_a = 0.20$ V.

und Bedeckungsgrad mit einer Unsicherheit von k_{ad}^{CO} um nur den Faktor 2 ändern, sehen wir zuerst in Abbildung 6.12.

Die höhere Adsorptionskonstante verschlechtert die CO-Toleranz, da die Wiederbedeckung des Katalysators mit CO stärker wird.

In Abbildung 6.12 erkennt man einen sehr starken Einfluss von k_{ad}^{CO} auf den Bedeckungsgrad bei kleinen Überspannungen, er variiert schon für diese kleinen Änderungen von k_{ad}^{CO} um etwa 8%. Werden etwa die Werte für k_{ad}^{CO} und k_{des}^{CO} aus den Modellresultaten der zeitlichen CO-Vergiftung in Abschnitt 6.2.2, $k_{ad}^{CO} \propto 1e-4$, eingesetzt, ergäbe dies sehr niedrige CO-Bedeckungsgrade für $\eta_a > 0.2$ V (Abbildung 6.14). Dies deutet wieder darauf hin, dass die im Abschnitt 6.2.2 durch Kurvenanpassung gefundenen Reaktionsraten für die CO-Adsorption zu tief liegen.

Etwas geringer wirkt sich eine Änderung von k_{ad}^{CO} bei fixem Gleichgewichtspotential $K_{CO} = k_{ad}^{CO}/k_{des}^{CO}$ auf die Impedanzantwort aus, wie wir aus Abbildung 6.13 erkennen. Hier nimmt für eine schlechtere CO-Adsorptionsrate k_{ad}^{CO} der CO-Bedeckungsgrad schneller, d. h. schon bei niedrigeren η_a , ab. Somit wird die CO-Toleranz des Katalysators besser. In den Spektren äussert sich dies in einem Übergang von $d_{krit} < 0$ zu $d_{krit} > 0$ und leicht kleinerem R_{ct} .

⁽¹⁷⁾Die Auswirkung einer Parameteränderung hängt natürlich stark von den gewählten Bedingungen wie Anodenüberspannung, CO-Gehalt, etc.. ab.

Wir können also insgesamt schliessen, dass die Unsicherheit vieler Parameterstartwerte eine Kurvenanpassung mit eindeutiger Lösung auch bei einem zeitstabilen Spektrum als schwierig erscheinen lässt.

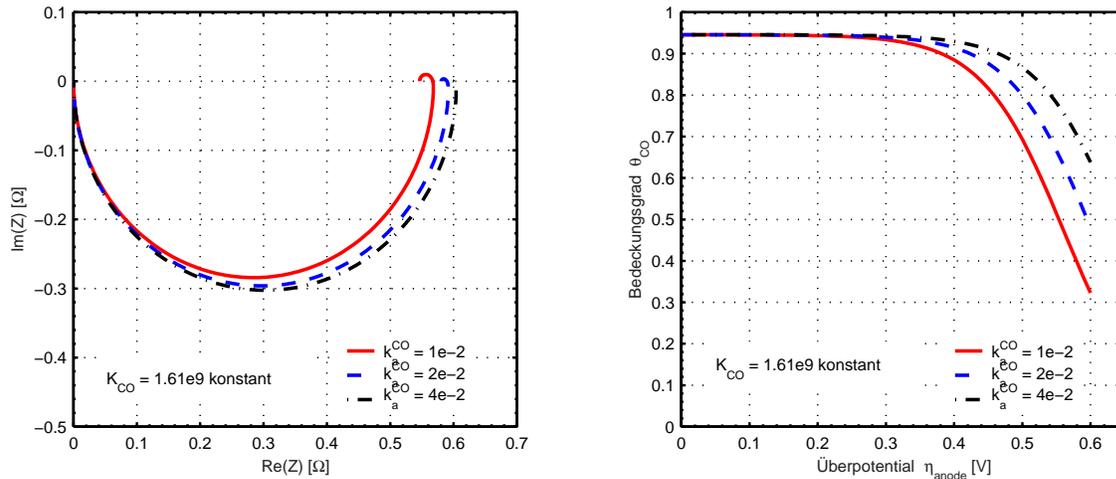


Abbildung 6.13: Einfluss einer Änderung um den Faktor 2 (grösser oder kleiner) von $k_{ad}^{CO} = 2e-2$ auf die Impedanzantwort des Modells. Die Gleichgewichtskonstante $K_{CO} = 1.61e9$ blieb konstant. Die Werte der restlichen Modellparameter entsprechen denen aus Tabelle 6.4. $\eta_a = 0.20$ V.

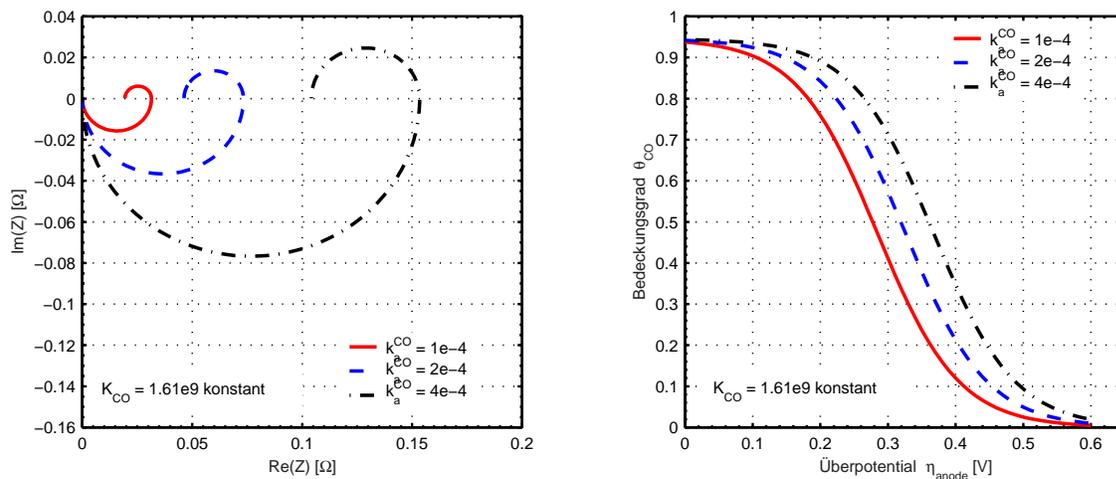


Abbildung 6.14: Einfluss einer Änderung um den Faktor 2 (grösser oder kleiner) der CO-Adsorptionsrate $k_{ad}^{CO} = 2e-4$, entsprechend dem Fitresultat aus Abschnitt 6.2.2, auf die Impedanzantwort des Modells. Die Gleichgewichtskonstante $K_{CO} = 1.61e9$ blieb konstant. Die Werte der restlichen Modellparameter entsprechen denen aus Tabelle 6.4. $\eta_a = 0.20$ V.

Zum Verhalten von d_{krit} Im Verlauf vom Gleichgewichtspotential bei $\eta_a = 0$ zu hohen Anodenüberpotentialen, somit vom offenen Stromkreis zu hohen Stromdichten, ändert sich d_{krit} von negativen (oder null) auf positive Werte.

Da die CO-Elektrooxidation in unserem Modell bereits ab dem Gleichgewichtspotential beginnt, findet diese auch bei Spektren bei $d_{\text{krit}} < 0$ mit einem rein kapazitiven Halbkreis nur im 4. Quadranten des Nyquistplots statt.

Simulation des Impedanzverhaltens bei Brennstoffzellenbedingungen

Ein Standardkatalysator bei Normbedingungen Wir wollen nun in einem nächsten Schritt versuchen, das Verhalten der wichtigen Betriebsparameter, wie der CO-Bedeckungsgrad θ_{CO} und der dadurch beeinflusste Ladungsdurchtrittswiderstand für die H₂-Elektrooxidationsreaktion, $R_{\text{ct,H}_2}$, als Funktion der Anodenüberspannung η_a bei Brennstoffzellenbedingungen zu modellieren. Die dazu benötigten Parameterwerte finden sich in Tabelle 6.4.

Das Verhalten von θ_{CO} , R_{ct} sowie der wichtigen Impedanzmerkmale R_p , R_q als Funktion

Bezeichnung	Symbol	Wert	Einheit
CO-Adsorptionsrate	k_{ad}^{CO}	1.72e-2	cm/s
CO-Desorptionsrate	k_{des}^{CO}	1.24e-11	mol·cm ⁻² s ⁻¹
CO-Austauschstromdichte	$k_r^{\text{CO},0}$	1e-14	mol·cm ⁻² s ⁻¹
H ₂ -Austauschstromdichte	$k_r^{\text{H},0}$	5.76e-7	cm/s
CO-Konzentration	c_{CO}^b	1.08e-8	mol/cm ³
H ₂ -Konzentration	c_{H}^b	1.08e-4	mol/cm ³
CO-Tafelsteigung	b_{CO}	1/0.06	1/V
H ₂ -Tafelsteigung	b_{H}	1/0.03	1/V
Rauhigkeitsfaktor	ϱ	120	cm ² /cm ²

Tabelle 6.4: Werte der Modellparameter, wie sie für der Anode bei Brennstoffzellenbedingungen (100 ppm CO, $T = 60 - 80$ °C, $p = 3$ bar_a) gelten sollen.

des Anodenüberpotentials η_a ist in Abbildung 6.15 gezeigt. Wir haben zusätzlich das Verhalten von $R_{\text{ct}}(\eta_a)$ im Reinwasserstoffbetrieb als Vergleich angeben. Es zeigt sich, dass der CO-Bedeckungsgrad mit $\theta_{\text{CO}} = 0.9374$ doch um einige Prozente unter dem Wert aus der zeitlichen Modellierung liegt. Er liegt aber um rund 5 Prozentpunkte höher als bei Springer [98], welche aber für ihre Messung bei $p = 1$ bar_a, $T = 80$ °C, 100 ppm CO, eine

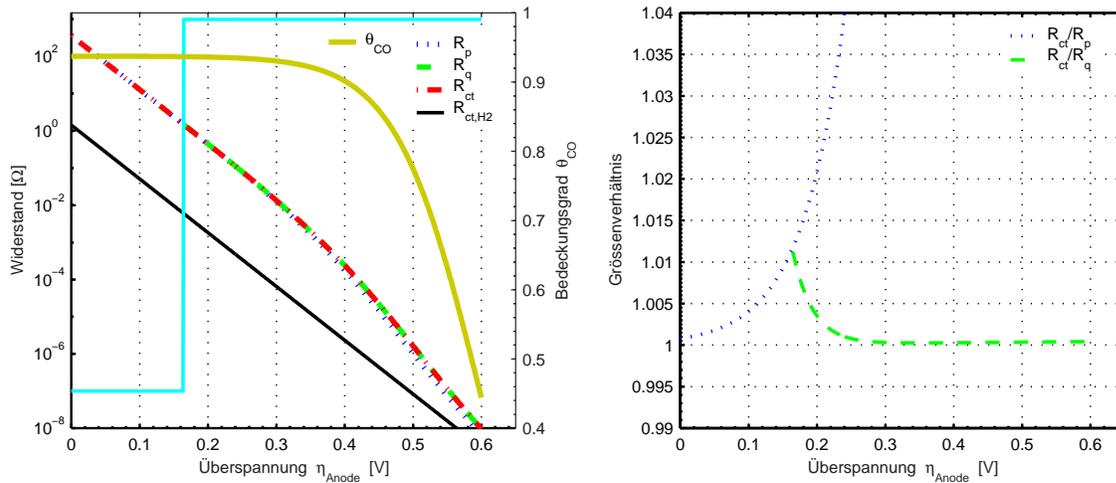


Abbildung 6.15: Verhalten der wichtigen Betriebsgrößen θ_{CO} , R_{ct} und R_p und R_q sowie der Grössenverhältnisse R_{ct}/R_p und R_{ct}/R_q als Funktion von η_a . In der linken Abbildung ist zudem R_{ct,H_2} im rein H_2 -Betrieb als Vergleich angegeben. Die Stufenfunktion gibt das Vorzeichen von d_{krit} an, die Stufe liegt bei $d_{krit} = 0$. Die rechte Abbildung zeigt die Grössenverhältnisse der Widerstände: R_{ct}/R_p und R_{ct}/R_q . Als Simulationsparameter dienen die Werte aus Tabelle 6.4.

rund hundert mal schnellere CO-Adsorptionsrate spezifizieren. Weitere Vergleichswerte finden sich bei Wilkinson [101]. Zu hohen η_a hin fällt der CO-Bedeckungsgrad deutlich bis unter 0,5 ab. Der Bedeckungsgrad unterschreitet hingegen erst bei $\eta_a = 0,4V$ die Grenze von 90 %.

Der Verlauf von R_p deckt sich über einen grossen Überpotentialbereich mit R_{ct} . Der Unterschied zwischen beiden Werten, er wächst mit zunehmendem η_a , beträgt beim Übergang $d_{krit} \rightarrow 0^-$ bei etwa $\eta_a = 0,17V$ immer noch nur 2 %, wie die Abbildung 6.15 rechts verdeutlicht.

Von der anderen Seite hoher Überpotentiale her stimmt auch R_q gut mit R_{ct} überein. Auch hier bleibt der mit sinkendem η_a anwachsende Unterschied zwischen den beiden Werten über den gesamten Überpotentialbereich bis zum Übergang $d_{krit} \rightarrow 0^+$ klein.

Die negative Steigung von R_{ct} ändert sich im Bereich von etwa 0,34 – 0,45 V von $\approx 65mV/Dekade$ bei niedrigen η_a auf etwa 45 mV/Dekade. Die scheinbare HOR-Kinetik ist damit besser als die reine HOR-Kinetik mit einer Steigung von 65 mV/Dekade. Der Übergang $d_{krit} = 0$ findet jedoch bei deutlich tieferem Überpotential als dieser Wechsel der R_{ct} -Steigung statt. Hier ist interessant, dass sich bei $d_{krit} = 0$ der CO-Bedeckungsgrad gegenüber dem Gleichgewichtswert noch nicht messbar geändert hat. Der Bedeckungsgrad ändert sich erst in der Region des R_{ct} -Steigungswechsels.

Wir können also feststellen, dass der Übergang $d_{krit} = 0$, der Beginn der CO-

Elektrooxidation beim Gleichgewichtspotential $\eta_a = 0$ und der Steigungswechsel von R_{ct} keinen gemeinsamen Startpunkt in der Anodenüberspannung haben. Folglich können der Beginn eines induktiven Halbkreises im 1. Quadranten des Nyquistplots, die Steigung von R_{ct} sowie der Beginn von CO-Elektrooxidation nicht in den gleichen Ursprungsuppentopf geworfen werden, wie dies Hsing et al. [118] vorschlagen.

Ist diese Simulation in die gemessene Wirklichkeit übertragbar, so lässt sich der Ladungsdurchtrittswiderstand einfach aus dem Realachsenschnittpunkt bei $\max\{R_p, R_q\}$ ablesen. Daraus kann dann etwa im Vergleich mit R_{ct,H_2} der CO-Bedeckungsgrad ermittelt werden. Aus den Impedanzmessungen können also die kinetischen Informationen zu R_{ct} mit vertretbarer Genauigkeit direkt aus dem Spektrum gelesen werden, wie im Fall des rein H_2 -Betriebes.

Schlechter Katalysator, viel CO Was geschieht jedoch, wenn der CO-Gehalt im Brenngas viel höher, etwa 2% ist, und zudem der Katalysator schlecht auf CO zu sprechen ist? Wir haben dies anhand einer Simulation mit bezüglich CO-Toleranz schlechteren Modellparametern überprüft. Die Parameterwerte dazu finden sich in Tabelle 6.5, das Resultat von R_p , R_q , R_{ct} , R_{ct,H_2} sowie θ_{CO} als Funktionen von η_a findet sich in Abbildung 6.16.

Bezeichnung	Symbol	Wert	Einheit
CO-Adsorptionsrate	k_{ad}^{CO}	2e-4	cm/s
CO-Desorptionsrate	k_{des}^{CO}	1e-13	mol·cm ⁻² s ⁻¹
CO-Austauschstromdichte	$k_r^{CO,0}$	1e-15	mol·cm ⁻² s ⁻¹
H ₂ -Austauschstromdichte	$k_r^{H,0}$	1e-8	cm/s
CO-Konzentration	c_{CO}^b	7.2e-7	mol/cm ³
H ₂ -Konzentration	c_H^b	3.6e-5	mol/cm ³
Rauhigkeitsfaktor	ϱ	100	cm ² /cm ²

Tabelle 6.5: Simulationsparameter für Abbildung 6.16. Die nicht erwähnten stimmen mit den Werten aus Tabelle 6.4 überein.

Hier sind deutliche Unterschiede zum vorher besprochenen Fall zu erkennen. Der Bedeckungsgrad θ_{CO} wird bei kleinen η_a mit $\eta_a = 0.9993$ nahezu 1. Deshalb sind auch R_p und R_{ct} deutlich höher. Die Änderung der R_p - und R_{ct} -Steigung beginnt bereits bei etwa $\eta_a = 0.2V$, der Abfall beträgt bei $\eta_a > 0.30$ nur noch etwa 35 mV/Dekade, statt der

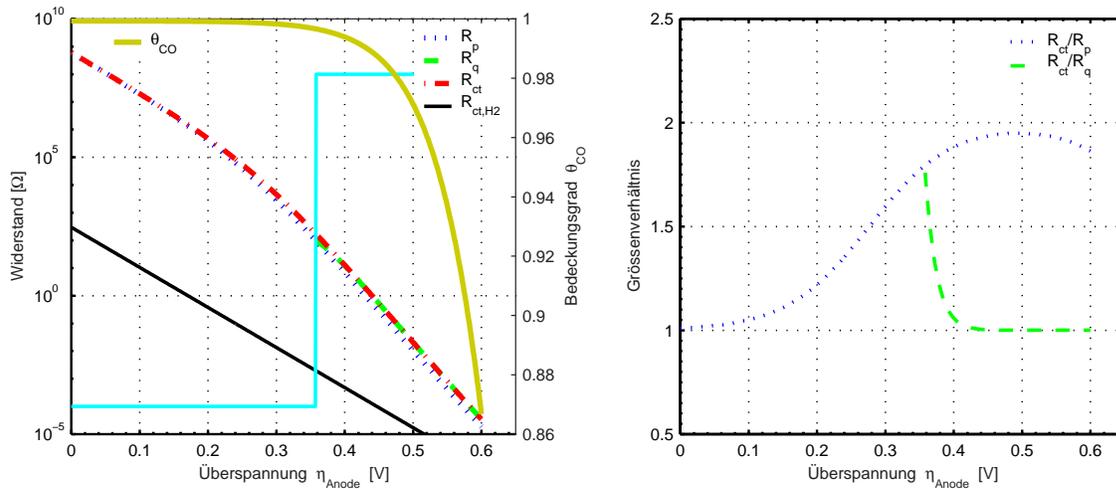


Abbildung 6.16: Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , R_p , R_q sowie die Größenverhältnisse R_{ct}/R_p und R_{ct}/R_q als Funktion des Anodenüberpotentials im Fall eines Katalysators mit schwacher CO-Toleranz und hohem CO-Gehalt von 2% CO. Die Abbildung links zeigt ausserdem den Bedeckungsgrad θ_{CO} und den Ladungsdurchtrittswiderstand bei rein H_2 -Betrieb. Die Stufenfunktion gibt das Vorzeichen von d_{krit} an, die Stufe liegt bei $d_{krit} = 0$. Die rechte Abbildung zeigt die Größenverhältnisse der Widerstände: R_{ct}/R_p und R_{ct}/R_q . Die Modellparameter sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Die aktive Fläche beträgt 29.1 cm^2 .

65 mV/Dekade bei kleinen Überspannungen. Der Übergang $d_{krit} = 0$ ist zu deutlich höherem Anodenüberpotential (0.36 V) hin verschoben.

Ebenfalls unterschiedlich präsentiert sich das Verhältnis der messbaren Werte R_p oder R_q zum Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} . Abbildung 6.16 rechts verdeutlicht die Abweichungen zwischen den Werten von R_{ct} und R_p resp. R_q über einen grossen Überpotentialbereich von $0.15 < \eta_a < 0.42 \text{ V}$. R_{ct} fällt also nicht wie in Abbildung 6.15 für fast alle η_a mit der Differenz der Realachsen-Schnittpunkte im Nyquistplots zusammen. Beim Übergang $d_{krit} = 0$ betragen die Abweichungen von R_{ct} zu R_p respektive zu R_q um die 70%.

Was also für eine Durchtrittsreaktion ohne Adorbat, wie bei der ORR oder HOR im H_2/O_2 -Betrieb der Brennstoffzelle, zutrifft, darf nicht in unsere Situation übertragen werden. Im besprochenen Fall hoher CO-Vergiftung ist $R_{ct} > \max\{R_p, R_q\}$.

Auswertung der Spektren

Wir haben gesehen, dass die Kurvenanpassung an gemessene Spektren nur schwerlich zu eindeutigen Resultaten führt. Wir wollen deshalb ein Rezept angeben, welches die Abschätzung von einigen wichtigen Grössen wie etwa der CO-Bedeckungsgrad θ_{CO} , der Ladungsdurchtrittswiderstand für die HOR, R_{ct} , sowie die Gleichgewichtskonstante K_{CO} ermöglicht. Vor-

allem in Fällen, in welchen man über die Grössenordnung der Systemparameter, wie etwa $k_r^{\text{CO},0}$, k_{ad}^{CO} oder k_{des}^{CO} im Unklaren ist.

Bereich kleiner Überspannungen In diesem Bereich ist $d_{\text{krit}} < 0$. Den Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} für die HOR können wir in dieser Region durch Umformen von Gleichung 6.39 schreiben als:

$$R_{\text{ct}} = R_p \left\{ 1 + \frac{2b_{\text{CO}}k_r^{\text{CO},0}\theta_{\text{CO}}^2 e^{b_{\text{CO}}E}}{(1 - \theta_{\text{CO}})k_{ad}^{\text{CO}}c_{\text{CO}}^b} \right\} \xrightarrow{E \rightarrow 0} R_p \quad (6.45)$$

Für $\eta_a \rightarrow 0$ geht R_{ct} also gegen R_p . Bei typischen Brennstoffzellenbedingungen kann man jedoch für einen relativen weiten Bereich der Anodenüberspannung $R_{\text{ct}} = R_p$ setzen, wie wir das aus Abbildung 6.15 erkennen können. Aus der Kenntnis von R_{ct} lässt sich nun durch Gleichung 6.33 der Bedeckungsgrad θ_{CO} berechnen. Der dazu benötigte Wert der Austauschstromdichte $k_r^{\text{H},0}$ kann durch Impedanzmessung an einer symmetrischen H_2/H_2 -Zelle gewonnen werden. Durch die Kenntnis von θ_{CO} bei tiefen Überspannungen kann nach Näherungsgleichung 6.46 dann die Gleichgewichtskonstante der CO-Adsorption, K_{CO} , bestimmt werden.

$$\lim_{E \rightarrow 0} \theta_{\text{CO}} = \frac{1}{1 + (K_{\text{CO}}c_{\text{CO}}^b)^{-1}} \quad \text{mit} \quad K_{\text{CO}} = \frac{k_{ad}^{\text{CO}}}{k_{des}^{\text{CO}}} \quad (6.46)$$

Bereich grosser Überspannungen Betrachten wir den Bereich $d_{\text{krit}} > 0$ bei hohen Überspannungen. Hier lässt sich R_{ct} durch R_q annähern. Dies lässt sich zeigen, wenn wir die Gleichung 6.42 genauer betrachten: Eine Parameterschätzung lässt erkennen, dass der Term aC_{dl} im Bereich $10^{-6} \cdot \theta_{\text{CO}}^{-1}$ und somit deutlich kleiner als eins ist. Ab dem Übergang $d_{\text{krit}} = 0$ gleicht sich demnach R_{ct} immer mehr dem Messwert R_q an, weil die negative Steigung von R_{ct} wegen des quadratischen Terms $(1 - \theta_{\text{CO}})^2$ schneller absinkt als R_q mit dem linearen θ_{CO} Term. Dies gilt wiederum für einen weiten Überpotentialbereich η_a , im Fall, dass wir die in Abbildung 6.15 gezeigten realistischen BZ-Bedingungen annehmen.

Beim Übergang $d_{\text{krit}} = 0$ Die grössten Abweichungen von R_{ct} zu R_p oder R_q ergeben sich im Übergangsbereich $d_{\text{krit}} = 0$. Dies wird bei starker CO-Vergiftung, Abbildung 6.16, besser erkennbar, in Abbildung 6.15 sind fast keine Differenzen zu erkennen. Durch Interpolation der R_{ct} -Werte für tiefe und hohe η_a kann dieser Unsicherheitsbereich durchquert werden. Mehr noch, beim Punkt $d_{\text{krit}} = 0$ kann man theoretisch den Unterschied zwischen dem interpolierten R_{ct} -Wert und dem gemessenen $R_p = R_q$ zur Bestimmung einer der drei Parameter k_{ad}^{CO} , C_{dl} oder c_{CO}^b ausnutzen, falls die anderen beiden bekannt sind. Denn:

$$k_{ad}^{\text{CO}}c_{\text{CO}}^bC_{dl} = \beta\theta_{\text{CO}} \left\{ \frac{1}{R_q} - \frac{1}{R_{\text{ct}}} \right\} \quad (6.47)$$

Leider ist es in der Praxis schwierig, den genauen Bereich von $d_{\text{krit}} = 0$ zu finden. Denn er hängt nicht direkt mit einer Steigungsänderung von $R_{\text{ct}}(\eta_a)$ oder einem definierten Abfall von θ_{CO} zusammen. Aus den Spektren wird auch nur sehr schwer ersichtlich, ob nun bereits ein 'induktiver' Halbkreis existiert, oder ob das Spektrum rein kapazitiv ist, insbesondere, wenn man sich die Messfehler in Erinnerung ruft, die diesem System leider anhaften.

6.4 Schlussfolgerungen

Wir haben in diesem Abschnitt zwei Modelle der CO-Vergiftung einer PE-Brennstoffzelle vorgestellt, zuerst im Zeitraum, dann im Frequenzraum.

Im Zeitraum Das Modell der zeitlichen CO-Vergiftung ist formal sehr einfach, kränkelt aber an der Tatsache, dass ein entscheidender Faktor im Modell, die Randbedingungen, im Experiment schlecht definiert sind. Dadurch ergeben sich schnell grosse Fehler in der Parameteranpassung des Modells an die experimentellen Kurven. Die Kurvenanpassung war denn auch nicht stabil, d. h., es ergaben sich je nach Wahl der Startwerte verschiedene Lösungsvektoren. Nichtsdestotrotz hat sich gezeigt, dass für alle untersuchten Lösungen die CO-Austauschstromdichte $k_r^{\text{CO},0}$ mit etwa $1\text{e-}7\text{ mA/cm}^2$ im selben Bereich verblieb. Die Lösungswerte für die CO-Adsorptionsraten k_{ad}^{CO} und k_{des}^{CO} liegen etwa 2 Grössenordnungen unter den aus der Literatur entnommenen Startwerten. Der Wert der Gleichgewichtskonstante K_{CO} stimmt hingegen gut mit dem Startwert überein. Der Anpassungsfehler ist wahrscheinlich auf die nur bedingt realistischen Randbedingungen, einem CST-Reaktor, zurückzuführen.

Im Frequenzraum Ein ähnliches Modell, wie das zur Beschreibung der zeitlichen CO-Vergiftung, hat auch zur Analyse der Impedanzspektren gedient. Die Modellierung im Frequenzbereich erlaubt eine bessere Auftrennung der verschiedenen Parameter als die zeitliche Modellierung, da die Parameterevaluation durch eine grössere Anzahl von Wiederholungen kleiner Auslenkungen aus dem Gleichgewicht zustande kommt, und nicht durch eine einzelne Messung einer grossen Auslenkung.

Es hat sich aber gezeigt, dass sich das Modell nur schlecht an die Messspektren anpassen lässt. Drei Gründe spielen hierfür eine Rolle:

1. Die gemessenen Spektren beinhalten einen Drift wegen der nur bedingt vorhandenen Zeitstabilität der Zelle bei den Messbedingungen. Dieser 'Messfehler' wurde nicht korrigiert.

2. Die grosse Anzahl im Wert schlecht definierter Parameter erschwert eine Kurvenanpassung, insbesondere da die Messspektren Impedanzanteile zeigen, die nicht im einfachen Modell enthalten sind.
3. Das Modell berücksichtigt nicht alle der experimentell beobachtbaren Impedanzanteile.

Wir haben aber versucht, die wichtigen Parameter des Systems, wie der Ladungsdurchtrittswiderstand für die HOR, R_{ct} , oder etwa den CO-Bedeckungsgrad und die CO-Gleichgewichtskonstante K_{CO} , anhand signifikanter Stellen im Impedanzspektrum zu bestimmen.

Des weiteren haben wir das Modellverhalten dieser Parameter bei realistischen Brennstoffzellenbedingungen dargestellt. Diese Resultate haben uns aufgezeigt, dass das Impedanzverhalten, etwa die Ausbildung eines induktiven Halbkreises im 1. Quadranten des Nyquistplots, ein Zusammenspiel der verschiedenen Systemparameter ist. In diesem Sinne ist die Aussage von Hsing et al. [118], die das Erscheinen des induktiven Halbkreises mit dem Beginn einer 'signifikanten' CO-Elektrooxidation in Zusammenhang stellen, nicht richtig. Schon deswegen nicht, weil CO-Elektrooxidation bei ihrem wie bei unserem Modell bereits ab $\eta_a = 0$ beginnt.

Um das experimentell ermittelte Impedanzverhalten wiedergeben zu können, sollte erstens der Zeitdrift der Messungen korrigiert werden. Zweitens sollte es durch eine Verallgemeinerung des Modells möglich werden, alle Impedanzanteile des Messspektrums im Modell wiederzugeben. Dazu sollte man einerseits die oxidischen Spezies berücksichtigen, welche zur CO-Elektrooxidation benötigt werden. Ein solches Modell müsste sowohl einen Term des Bedeckungsgrades dieser Spezies wie auch einen Term, der die elektrochemische Generierung dieser darstellt, enthalten. Auch eine Massentransportlimitierung kann nicht ausgeschlossen werden, etwa wenn viel Wasser zur CO-Elektrooxidation benötigt wird, so dass dann für die Protonenbildung und deren Abtransport von den Katalysatorplätzen dieses nicht mehr zur Verfügung steht. Ebenfalls kann die bei Hsing et al. berücksichtigte endliche Geschwindigkeit der H_2 -Adsorption in das Modell mit einbezogen werden. Zu guter Letzt wird natürlich auch die im Abschnitt 4.3 besprochene Abhängigkeit des Rauigkeitsfaktors $\varrho = \varrho(i)$ von der Stromdichte i eine Verbesserung des Modells bewirken.

6.5 Anhang

Wir geben hier die Formel zur Berechnung der dem Maximums von $|Z(\omega_{max})|$ zugehörigen Frequenz ω_{max} an:

$$\omega_{max} = \frac{\sqrt{R_{ct}C_{dl} \left(\sqrt{2R_{ct}R_0L^2 + R_{ct}^2L^2 + 2R_{ct}^2R_0^2LC_{dl}} - R_{ct}R_0C_{dl} \right)}}{R_{ct}LC_{dl}} \quad (6.48)$$

$|Z(\omega_{max})|$ folgt durch Einsetzen von ω_{max} in die Gleichung 6.34 zur Beschreibung von Z .

Kapitel 7

EIS an Brennstoffzellenstapeln

7.1 Vom Modellsystem zu realen Systemen

In den vorhergehenden Kapiteln haben wir gesehen, dass wir durch elektrochemische Untersuchungsmethoden, wie die Impedanzspektroskopie (EIS) oder Strompulsmessungen, in der Lage sind, die verschiedenen physico-chemischen Prozesse wenigstens teilweise aufzutrennen, um so etwas über die grundlegenden Vorgänge in der Zelle zu erfahren und diese auch zu quantifizieren. Die damit untersuchten Brennstoffzellen bestanden aus Einzelzellen mit etwa 30 cm^2 aktiver Fläche mit oder ohne Flussfelder für die Reaktanden, wie wir es im Kapitel 3 dargelegt haben. Diese Versuchszellen eignen sich sehr gut, um sowohl grundlegende Brennstoffzellen-Prozesse aufzuklären zu versuchen (wie etwa die Untersuchungen aus den Kapiteln 5 und 6) oder aber, um verschiedene Zellkomponenten, wie die Polymermembran oder Elektrodenmaterialien, auszutesten und mit Standardkomponenten zu vergleichen. Für Zellen dieser Grössenordnung sollten demnach einerseits die Inhomogenitäten über die Zellfläche eine im Vergleich zu Zellen mit grossen Aktivflächen von 100 und mehr Quadratzentimeter eine untergeordnete Rolle spielen. Andererseits garantiert eine Mindestgrösse von mehr als nur einem 1 cm^2 , dass die Randeffekte, welche besonders die katalytische Wirkung der Elektroden stark beeinflussen kann, nicht signifikant werden⁽¹⁾.

So wertvoll diese Zellen also für grundlegende Untersuchungen sind, so weit ist ihr Design von jeder praxisbezogenen Anwendung entfernt. Denn in der Praxis ist die von einer Einzelzelle generierten Spannung meistens zu gering. Deshalb werden mehrere Zellen in Serie zu einem Brennstoffzellenstapel geschaltet, so dass sich die Ausgangsspannung um die Anzahl

⁽¹⁾Es wurde kein Versuch gemacht, die kritischen Grössen für die obere wie die untere Zellfläche zu bestimmen. Wir wollen hier nur Grössenordnungen aufzeigen.

der Zellen vervielfacht. Zudem wurden in den letzten Jahren die Forschungsanstrengungen vor allem im Leistungsbereich von $\gg 1$ kW intensiviert, unter anderem auch am PSI, vor allem im Hinblick auf Anwendungen im Automobilbereich. Bei solchen Systemen sind die Aktivflächen der einzelnen Zellen bereits im Bereich einiger hundert Quadratzentimeter. So beträgt die aktive Fläche einer im VW Bora Hy.Power benutzten Zelle, wir wollen sie fortan *Bora-Zelle* nennen, 200 cm^2 [1]. Es ist deshalb von grosser Wichtigkeit, die Vorgänge nicht nur in kleinen Modellsystemen, sondern gerade in diesen komplexen Brennstoffzellenstapeln zu kennen, um dort relevante Verbesserungen zu erzielen.

Es fehlt jedoch für diese realen Systeme an Messgeräten, um diese in-situ zu charakterisieren. So gibt es heute kein kommerziell erhältliches Impedanzmessgerät, welches in der Lage ist, Zellen eines grösseren Stapels mit der Leistung von mehreren Hundert Watt zu vermessen. Das liegt vor allem daran, dass man, wie etwa für den Bora-Stapel mit einer aktiven Zellfläche von je 200 cm^2 , bei hohen Stromflüssen von mehr als 100 A und Zellspannungen von einigen Dekavolt in der Lage sein muss, extrem kleine Impedanzen von weniger als $1 \text{ m}\Omega$ korrekt messen zu können.

Die Impedanzspektroskopie würde es uns hingegen erlauben, mehr über die Ursachen zu erfahren, weshalb diese oder jene Zelle oder Zellposition im Stapel zu ungenügender Leistung tendiert, um uns dann die Möglichkeit zu bieten, dieses Manko gezielt auszumergen. Der Hinweis auf die Zellposition bei Stapeln ist deshalb wichtig, weil in einem Brennstoffzellenstapel die unbekannt Parameter wie Temperatur, Reaktandenkonzentration und -Befeuchtung für verschiedene Zellen stark voneinander abweichen können. Deshalb ist es ungenügend, nur eine Zelle des Stapels als Einzelzelle zu vermessen.

Die Impedanzspektroskopie wird für reale Systeme eher zu einem Werkzeug, Schwachstellen aufzuzeigen, als grundlegende Vorgänge zu analysieren.

Dass die EIS in der industriellen Messtechnik bereits Verwendung findet, zeigt, dass die Messung unter den geeigneten Umständen sowohl schnell als auch kostengünstig sein kann. So wird etwa in der Verpackungsindustrie die Impedanzspektroskopie eingesetzt um eventuelle Schäden in der Verpackungsoberfläche aufzuspüren, welche zur Korrosion der oftmals verwendeten Metallverpackung und damit zu einer unerwünschten Wechselwirkung zwischen Füllgut und Verpackungsmaterial führt [132]. Die in diesem Zusammenhang als Stichproben gemachten Impedanzmessungen an Colabüchsen dauern nur etwa 15 s und erlauben die exakte Unterscheidung von intakten Büchsen von jenen, bei welchen die Schutzschicht auf dem Aluminium teilweise zerstört ist. Da die Unterschiede schon bei hohen Frequenzen sichtbar werden, ist es unnötig, die langwierigen Tieffrequenzmessungen durchzuführen.

Eine alternative in-situ Methode, die Strompulsmessung, krankt für eine Verwendung an Zellen mit einer grossen Aktivfläche an der Tatsache, dass es schwierig sein dürfte, mit dem vorhandenen Strompuls von maximal 5 A das System genügend aus dem Gleichgewicht au-

zulenken, so dass noch ein messbarer Spannungsabfall stattfindet. Der Zellwiderstand unterschreitet für Zellen mit Aktivflächen von mehreren hundert Quadratzentimetern schnell einmal die Grenze von $1 \text{ m}\Omega$, so dass bei einer Messgenauigkeit von 0.5 mV die Messunsicherheit bald einmal mehr als 10% beträgt.

Das Hauptproblem dieser Messung besteht jedoch darin, dass sich der Strompuls von 5 A nicht gleichmässig über die Aktivfläche verteilen wird, da diese Zellen typischerweise nur sehr dünne Bipolarplatten aufweisen, deren Querleitfähigkeit im Vergleich zu den Kleinzellen um vieles kleiner sein wird. Der Strompuls nimmt über die Aktivfläche gesehen mit zunehmender Entfernung vom Einleitungsort stark ab, und damit auch der dadurch verursachte Spannungsabfall. Die Pulsmessung kann deshalb kein repräsentatives Bild des ohmschen Widerstandes in Zellen mit grossen Aktivflächen ermöglichen.

In diesem Kapitel wollen wir erörtern, ob es möglich ist, auch mit bestehenden Impedanzmesssystemen Einzelzellen innerhalb eines Brennstoffzellenstapels zu charakterisieren, und falls sich diese Frage mit ja beantworten lässt, wo die Chancen und die Grenzen dieser Technik liegen.

7.2 Theorie der Impedanzmessung in Parallelschaltung

In der Einleitung haben wir bereits auf die Probleme der Impedanzmessung von Einzelzellen in Brennstoffzellenstapeln hingewiesen. Das von uns verwendete Impedanzmesssystem IM6/IM6e der Firma Zahner ist zwar in der Lage, eine sehr niederohmige Zelle zu vermessen, jedoch nur bei Strömen von maximal 100 A (bei Verwendung der 1-Quadrantlast EL300) bei maximal 3 V Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden. Es ist also prinzipiell möglich, eine Einzelzelle etwa des am PSI entwickelten Bora-Stapels mit einer aktiven Fläche von rund 200 cm^2 für Stromdichten unter 500 mA/cm^2 zu untersuchen. Es ist jedoch nicht möglich, eine Einzelzelle eines Stapels aus mehr als drei Zellen zu vermessen, da dann die Spannung an den Stromeingängen des Impedanzmessgerätes die 3 V überschreiten kann. Zudem kann die Stromdichte von 500 mA/cm^2 wegen der 100 A Begrenzung des EL300 Geräts nicht überschritten werden.

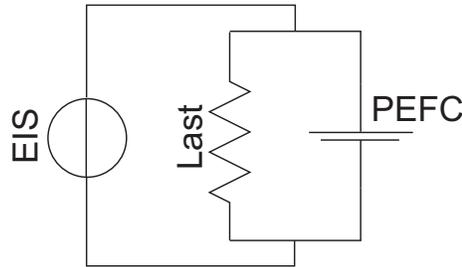


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Impedanzmessung in Parallelschaltung. Der DC – Strom des Impedanzmessgerätes wird auf $I_{DC} = 0$ gesetzt. So wird die Impedanz des Stromkreises Brennstoffzelle – Last gemessen.

Der Lösungsansatz

Die Frage ist nun, welche Technik es uns ermöglichen könnte, mit der vorhandenen Ausstattung trotzdem die Impedanzen einer Einzelzelle im Stapel zu messen. Dazu wenden wir folgenden Trick an: Um das Problem der Messung bei hohen Leistungen zu umgehen, werden wir versuchen, das Gesamtsystem Brennstoffzellenstapel – Verbraucher auszumessen, indem wir dieses aus dem Gleichgewicht auslenken. Der DC–Strom, welcher durch das Impedanzmessgerät fließt bleibt dabei bei null, die Brennstoffzellenleistung wird in der elektronischen Last abgeführt, und nicht im Messgerät. Diese Technik der Impedanzmessung wollen wir im folgenden mit 'Impedanzmessung in Parallelschaltung' benennen.

7.2.1 Parallelmessung mit der Last im 'konstant Widerstand' (pcr) Modus

An der Einzelzelle

Den Ansatz, die Impedanz des Gesamtsystems Zelle–Last zu messen, haben Diard et al. [133, 134] bei Ihren Impedanzmessungen an Batterien und Einzelbrennstoffzellen verfolgt. Ihre Arbeiten sind auch die einzigen Literaturhinweise, die insgesamt zu diesem Thema zu finden waren. Sie haben Einzelzellen [133] mit Hilfe dieser Parallelschaltung erfolgreich vermessen können. Die Abbildung 7.1 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau für eine Einzelzelle als Schaltkreis: Wird nun die (elektronische) Last bei konstantem Widerstand betrieben, so ergibt sich die gemessene Impedanz aus:

$$Z_{total} = \frac{R_{Last} Z_{BZ}}{R_{Last} + Z_{BZ}} \quad (7.1)$$

Daraus lässt sich nun die Brennstoffzellenimpedanz ableiten, falls wir annehmen, dass der Lastwiderstand erstens konstant ist und sich zweitens als passives Element verhält.

Man muss sich jedoch die Frage stellen, ob eine elektronische Last (etwa HP60503B oder Höcherl & Hackl Series DS) im 'konstant Widerstand' Modus auch einen rein ohmschen Widerstand darstellt. Gemäss Auskunft der Hersteller ist dies nicht der Fall. Der interne Widerstand wird aktiv elektronisch geregelt und ergibt sich nicht aus einer Reihenschaltung verschiedener ohmscher Widerständen. Der Strom wird dabei über einen Shunt gemessen, die Lastregelung erfolgt durch eine Bank von Feldeffekttransistoren, welche die elektrische Leistung abführen.

Es ist aber gut möglich, dass dieses nicht-passive Verhalten keinen messbaren Einfluss auf die Impedanzmessung hat, was wir denn auch in den folgenden Abschnitten sehen werden.

Meistens möchte man die Zelle bei konstantem Strom und nicht bei konstantem Widerstand ausmessen, da man im Sinne einer guten Versuchsführung gewöhnlich die Betriebsbedingungen immer nur an einer Elektrode verändert und dann deren Auswirkungen studieren möchte. Nur bei konstanter Stromdichte ist es möglich, den Effekt dieser Änderung auf die Zellimpedanz der 'Arbeitselektrode' zuzuordnen, weil das Verhalten der 'Gegenelektrode' unbeeinflusst bleiben sollte. Bei konstanter Zellspannung und eben auch bei konstantem Lastwiderstand werden bei veränderter Betriebsbedingungen an einer Elektrode jedoch das Verhalten beider Reaktionsgrenzflächen variiert. Dies geschieht, weil wir mangels Referenzelektrode immer eine Vollzellenmessung machen müssen. Wird etwa bei konstanter Zellspannung die Betriebsbedingungen der Anode so verändert, dass die Anodenüberspannung ansteigt, so muss, um das Zellpotential weiter konstant zu halten, die Überspannung an der Kathode und somit der Strom sinken. Die Impedanzspektren einer solchen Messung beinhalten demnach sowohl die Veränderungen an der Anode wie an der Kathode, und der Effekt der Änderung der Betriebsbedingungen auf die Anode kann nicht aus den Impedanzspektren herausgelesen werden (siehe auch Gubler [73]).

Damit wir deshalb trotz Widerstandskontrolle die Zelle bei einer bestimmten Stromdichte betreiben können, müssen wir den Lastwiderstand R_{Last} aus $R_{Last} = U_{Zelle}/I_{Zelle}$ bestimmen. An dieser Stelle ist es wichtig, wieder an ein 'Axiom' der Impedanzmessung zu erinnern, nämlich dass sich die Zelle bei der Messung in einem stabilen Gleichgewicht befinden muss, damit die Impedanzmessung sinnvolle Werte ergibt. Ist dies der Fall, so bleibt der DC-Strom sowie die DC-Zellspannung konstant, die Zelle weist bei konstantem Widerstand an der Last einen gleichbleibenden DC-Zellstrom auf.

Sind aber diese Bedingungen für Strom und Zellspannung einer Zelle im Stapel während der Impedanzmessung wirklich erfüllt? Eine berechtigte Frage, gerade Angesichts der grossen zeitlichen und örtlichen Inhomogenitäten, welche für solche Systeme leicht auftreten können. Etwa indem die Gas – und deshalb auch die Membranbefeuchtung örtlich wie auch zeitlich ändert; was wiederum die Stromdichte beeinflusst, um nur ein Beispiel aufzuzei-

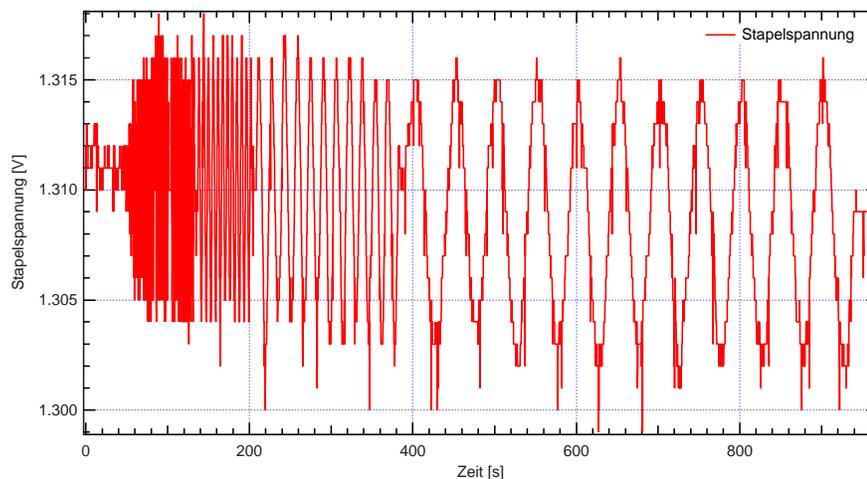


Abbildung 7.2: Schwankungen der Stapelspannung während einer Impedanzmessung einer 200 cm^2 Bora-Einzelzelle in einem 2er Stapel, bei einer konstanten Stromdichte von 450 mA/cm^2 (entspricht 90 A). Die Betriebsparameter: $T_{\text{Zelle}} = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{H_2} = 2$, $\lambda_{O_2} = 3$.

gen. Dies gilt vor allem für Stapel mit grossenflächigen Einzelzellen. Eine solche Einzelzelle in Strom und Zellspannung homogen zu erhalten, ist wohl nur sehr schwer machbar. Bei der Bora-Zelle etwa kann die Elektrode nicht mehr als Isopotentialfläche betrachtet werden [135], und es lassen sich Spannungsunterschiede von ca. 5 mV zwischen verschiedenen Messpunkten messen.

In Abbildung 7.2 sehen wir die Spannungsschwankungen einer 200 cm^2 Bora Zelle in einem 2er Stapel während einer Impedanzmessung. Die grossen regelmässigen Schwingungen stellen dabei die Spannungsantwort auf die AC-Stromauslenkung dar, man sieht, dass sich die Amplitude im Bereich von $1\text{--}5\text{ mV}$ bewegt.

Zudem ist aber einerseits ein Trend einer langsam fallenden Zellspannung zu sehen. Andererseits sind die Auslenkkurven keine reinen Sinusschwingungen, die durch die kleinen Stromauslenkungen eigentlich initiiert werden müssten⁽²⁾. Vielerorts sind kleine Unregelmässigkeit ersichtlich, zusätzliche Oberwellen bei Frequenzen bei mittleren und tiefen Frequenzen lassen sich jedoch nicht aus der Abbildung 7.2 herleiten.

Im Hochfrequenzbereich sind die AC-Spannungsauslenkungen wegen des kleinen Zellwiderstandes sogar nur im Bereich von 1 mV und daher eigentlich besonders anfällig auf Instabilitäten. Im Gegensatz zu den Messpunkten bei tiefen Frequenzen wird die Impedanz dort aber als Mittelwert von 100 Auslenkzyklen gewonnen und ist somit weniger fehlerbehaftet als die Tieffrequenzmesspunkte bei etwa 100 mHz , die aus Zeitgründen das Resultat von maximal 20 Zyklen sind. Die Messdauerbeschränkung ist dabei im Sinne von Stabilität

⁽²⁾Durch die Annahme der lokalen Linearität für kleine Auslenkungen sollten keine Oberwellen im Signal entstehen.

gemeint: Solche Systeme sind oft auch Leistungsschwankungen im mHz oder sub-mHz Bereich unterworfen, welche bei diesen Messungen nur als Drift wahrnehmbar sind, deshalb sollten solche nicht driftkorrigierten Messungen nicht zu lange dauern⁽³⁾.

Zellmessung im Stapel

Etwas komplizierter wird die Angelegenheit, wenn wir eine Einzelzelle als Teil eines Brennstoffzellenstapels von n Zellen messen wollen. Unser Ziel ist es, einen einfachen Äquivalenzschaltkreis für die Parallelmessung an einer Stapelzelle zu finden, welcher es uns erlaubt, die Zellimpedanz in einfacher Weise aus der gemessenen Gesamtimpedanz Stapel—Last zu extrahieren. Ein solches einfaches Äquivalenzschaltbild wäre das einer Einzelzellenmessung aus Abbildung 7.1 und die dazugehörige Gleichung 7.1 zur Bestimmung von Z_{BZ} .

Um eine Messung in einer Stapelzelle auf dieses Ersatzschaltbild zurückzuführen, müssen wir wissen, welchen Lastwiderstand R_{Last} wir einsetzen sollen. Für die Einzelzelle entspricht R_{Last} natürlich dem Quotient U_{Zelle}/I_{Zelle} und im stationären Betrieb lässt sich die Parallelmessung wie in Abbildung 7.3 darstellen: Bei einer Einzelzellmessung im Stapel entspricht

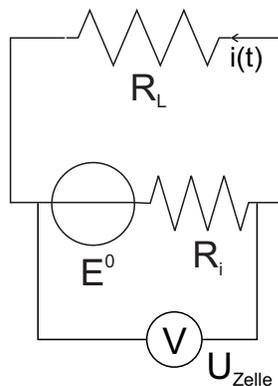


Abbildung 7.3: Ersatzschaltbild des Systems Einzelzelle plus Last im stationären Betrieb. $R_L = R_{Last}$ erhält man dabei durch $R_{Last} = U_{Zelle}/I_{Zelle}$.

entspricht R_{Last} jedoch nicht dem Wert der Stapellast $R_{Ln} = U_{Stapel}/I_{Stapel}$, da wir noch $n - 1$ weitere Spannungsquellen in Serie geschaltet haben. Im Idealfall, in welchem alle Brennstoffzellen die gleichen Charakteristika aufweisen, so dass $E_1^0 = \dots = E_n^0$ sowie $R_{i,1} = \dots = R_{i,n}$, ergäbe sich ein Widerstand $R_{Last} = R_{Ln}/n$. Wir möchten noch einmal ausdrücklich auf die Eigenheit der Stapel hinweisen, dass die Einzelzelleistungen von ihrer

⁽³⁾Stoynov [136, 137] und Schiller et al.[126] haben versucht, Messresultate von driftenden Systemen, etwa PEFCs mit CO/H₂ als Anodengas, zu korrigieren. Diese Technik wird in dieser Arbeit nicht angewandt und so auch nicht näher diskutiert.

Position im Stapel abhängen. Deshalb ist es gerade wichtig, Stapelzellen zu vermessen, um herauszufinden, welche Zellpositionen mit welchen Mängeln der Befeuchtung, Gaszuführung etc. . . behaftet sind. Ansonsten würde es ja genügen, nur Einzelzellen zu vermessen.

Im stationären Zustand können wir demnach folgendes elektrisches Analog des Stapels aufzeichnen, wie wir es schon für die Einzelzelle in Abbildung 7.3 getan haben; dabei wird jede

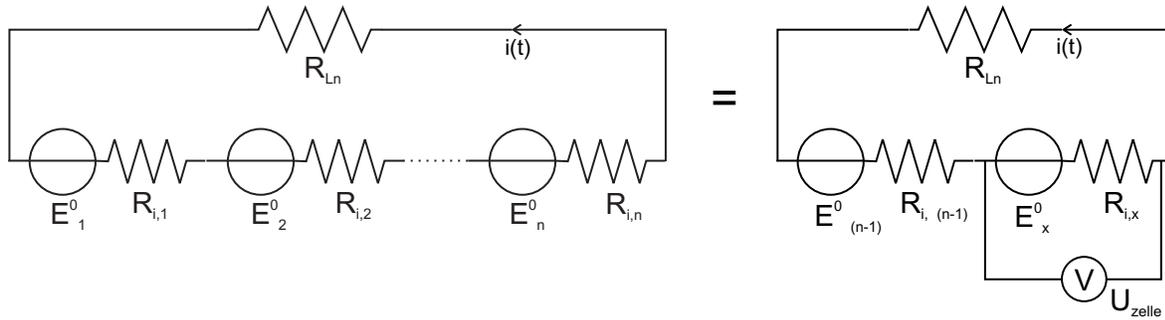


Abbildung 7.4: Elektrisches Analog eines Brennstoffzellenstapels: Die beiden Schaltbilder sind äquivalent falls wir mit E_x^0 und $R_{i,x}$ die Quellspannung und den internen Widerstand der Messzelle, $E_{\Sigma(n-1)}^0$ und $R_{i,\Sigma(n-1)}$ als die Summe der $n - 1$ Quellspannungen und internen Widerstände der übrigen Stapelzellen definieren.

Zelle als Spannungsquelle der Spannung E_k^0 und einem internen Widerstand $R_{i,k}$ für alle n Stapelzellen $k = 1, \dots, n$ dargestellt. Wenn wir die Zelle x vermessen wollen, so können wir die restlichen $n - 1$ als eine Spannungsquelle mit Quellspannung $E_{\Sigma(n-1)}^0$ und internem Widerstand $R_{i,\Sigma(n-1)}$ als Summe der $n - 1$ Quellspannungen resp. internen Widerstände betrachten.

Wir wollen nun versuchen, Schaltbild 7.4 in die Form von Schaltbild 7.3 überzuführen. Dazu nehmen wir dieselben Betriebsbedingungen für unsere Messzelle an Position x an, so dass der Strom i und die Zellspannung U_{Zelle} beider Schaltbilder dieselben Werte aufweisen. Als äquivalenten Lastwiderstand R_L des Stapels als Ersatzschaltbild 7.3 muss dann, um die vorgegebenen Betriebsbedingungen i und U_{Zelle} zu erhalten, folgender Wert eingegeben werden:

$$R_L = \frac{R_{Ln}}{n} + \frac{1}{n} (R_{i,\Sigma(n-1)} - (n-1)R_{i,x}) \quad (7.2)$$

Dazu haben wir angenommen dass $E_{\Sigma(n-1)}^0 = (n-1)E_x^0$ ist, da sich das Ruhepotential von Zelle zu Zelle im Normalfall nichtg stark unterscheiden sollte. Hingegen kann der interne Widerstand verschiedener Zellen stark differieren. Wenn wir zudem einen mittleren internen Widerstand \bar{R}_i aller $R_{i,k}; k = 1, \dots, n; k \neq x$ definieren, d.h. $\bar{R}_i = R_{i,\Sigma(n-1)}/(n-1)$, dann können wir schreiben:

$$R_L = \frac{R_{Ln}}{n} + \left(\frac{(n-1)}{n} (\bar{R}_i - R_{i,x}) \right) \quad (7.3)$$

Nun sind wir aber nicht in der Lage, den internen Widerstand aller Zellen direkt zu messen, wir können aber seine jeweilige Grösse aus der Überspannung der einzelnen Zellen ableiten. Wenn wieder alle Zelle ihr Ruhepotential im selben Bereich haben, dann können wir eine mittlere Überspannung $\bar{\eta}$ definieren und wir erhalten:

$$R_L = \frac{R_{Ln}}{n} + \frac{(n-1)}{n} \Delta R_i = \frac{R_{Ln}}{n} + \frac{(n-1)}{n} \frac{(\bar{\eta} - \eta_x)}{I_{stapel}} \quad (7.4)$$

wobei $\Delta R_i \equiv \bar{R}_i - R_{i,x}$. Wir sehen, dass die für das Ersatzschaltbild 7.1 zu wählende Last R_L die durch die Anzahl Stapelzellen geteilte Stapellast R_{Ln} plus Korrektions-term misst. Der Korrektions-term gibt in erster Näherung die Abweichung der Überspannung der Messzelle von der durchschnittlichen Überspannung der anderen $n - 1$ Zellen an.

Es ist somit im Allgemeinen nicht möglich, den für Ersatzschaltbild 7.1 und der daraus folgenden Herleitung der Brennstoffzellenimpedanz aus Gleichung 7.1 benötigten Lastwiderstand R_L genau anzugeben. Er lässt sich nur mit Formel 7.4 annähern. Andererseits sind die Absolutwerte der aus der Impedanzmessung erhaltenen Parameter sowieso mit Fehlern behaftet, wie wir das in der Einleitung dieses Kapitels bereits angesprochen haben. So kann auch eine Abschätzung von R_L ausreichen, um doch die Grössenordnungen der einzelnen Parameter abzuschätzen und so trotz aller Vereinfachung eine verlässliche Diagnose der Zelle hinsichtlich ihrer Schwachstellen(Gaszuführung, Befeuchtung) aufstellen zu können.

7.2.2 Parallelmessung mit der Last im 'konstant Strom' (pcc) Modus

Es bietet sich auch die Möglichkeit, die Last stromkontrolliert zu betreiben, was mehrere Vorteile bietet:

1. Die Stromdichte kann direkt an der Last vorgegeben werden und muss nicht indirekt über den Widerstand eingegeben werden.
2. Die Vorgabe eines ohmschen, passiven Lastwiderstands muss nicht erfüllt sein.
3. Die fehlerbehaftete Berechnung von $R_L = R_{Last}$ aus Formel 7.4 entfällt.

Hingegen muss bei dieser Methode folgende Voraussetzung erfüllt sein:

Die Last muss zu jeder Zeit und so auch während der schnellen Stromauslenkung von 10kHz durch die Impedanzanlage am Hochfrequenzende des Messbereichs in der Lage sein, den Strom durch die Last exakt nachzuregeln.

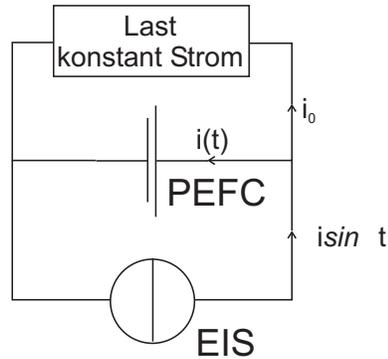


Abbildung 7.5: Messschema einer parallel betriebenen Impedanzmessung an einer Brennstoffzelle im konstant Strom Betrieb. Der DC-Strom des Impedanzgerätes wird dabei auf $I_{DC} = 0$ gehalten, die Auslenkung stellt eine Sinusschwingung der Kreisfrequenz ω dar.

Die ideale 'konstant Strom'–Last

Die Lasten HP60502B und HP60504B von Agilent Technologies, welche als Stromsenke der 30 cm^2 -Zellen benutzt werden, können nach Angaben des Herstellers Stromauslenkungen im 10 kHz Bereich ohne Probleme nachregeln [138]. Die DS5010 Last der Firma Höcherl & Hackl für maximal 5 kW Brennstoffzellenleistung kann ebenfalls Stromauslenkfrequenzen bis mindestens 2 kHz nachregeln. Für diese Lasten können wir demnach diese Technik im angegebenen Frequenzbereich verwenden. Da die Leistung in beiden Geräten über Feldeffekttransistoren (MOSFETs) kontrolliert abgeführt wird, sollten Regelzeiten im Bereich von 0.1 ms eigentlich kein Problem darstellen, da die typischen Regelzeiten von MOSFETs im Bereich von $100\text{--}200 \text{ ns}$ liegen [139].

Wenn diese Voraussetzungen erfüllt sind, vereinfacht sich die Berechnung der Brennstoffzellenimpedanz beträchtlich, wie wir aus dem Schaltbild 7.5 erkennen können. Da die Last in der Lage ist, den Strom i_0 jederzeit nachzuregeln und so konstant zu halten, können wir die Gesamtimpedanz Z_{total} des Systems PEFC—Last folgendermassen beschreiben:

$$\frac{1}{Z_{\text{total}}} = \frac{1}{Z_{BZ}} + \frac{1}{Z_{\text{Last}}} \equiv \frac{1}{Z_{BZ}} \quad (7.5)$$

Das heisst, dass die gemessene Gesamtimpedanz gerade gleich der Brennstoffzellenimpedanz ist! Denn wegen $i_{\text{Last}} = i_0 = \text{konstant}$ und in Anbetracht der Impedanzdefinition $Z \equiv dU/di$ wird die Lastimpedanz Z_{Last} unendlich gross, ihr Kehrwert verschwindet.

Die nicht ideale 'konstant Strom' Last

Für den Fall, dass die Last nicht in der Lage ist, die Stromschwankungen völlig auszugleichen, können wir eine Fehlerabschätzung durchführen: Wenn wir die Brennstoffzellen- und die Lastimpedanz in Polarform als:

$$Z_{BZ} = \rho_{BZ} e^{j\phi} \quad ; \quad Z_{Last} = \rho_L e^{j\psi} \quad (7.6)$$

schreiben, dann können wir für den Fall, dass die Last die Stromschwankungen immerhin in einem vernünftigen Mass zu dämpfen vermag, so dass $\rho_L \gg \rho_{BZ}$, die gemessene Gesamtimpedanz Z_{total} in erster Ordnung folgendermassen annähern:

$$Z_{total} = Z_{BZ} \left\{ 1 - \frac{\rho_{BZ}}{\rho_L} e^{j(\phi-\psi)} + \mathcal{O}^2 \left\{ \frac{\rho_{BZ}}{\rho_L} \right\} \right\} \quad (7.7)$$

Aus der Näherung 1. Ordnung von Z_{total} erhalten wir für die Absolutimpedanz $|Z_{total}|$:

$$|Z_{total}| = \rho_{BZ} \left\{ 1 + \frac{\rho_{BZ}^2}{\rho_L^2} - \frac{2\rho_{BZ}}{\rho_L} \cos(\phi - \psi) \right\}^{1/2} \quad (7.8)$$

Wir wollen zuerst versuchen, die Phasenverschiebung der Lastimpedanz zu ermitteln. Da die Last je nach Gradient der Stromauslenkung $i(t) = \Delta i e^{j\omega t}$ mehr oder weniger gut nachzuregulieren vermag, liegt die grösste Abweichung vom Stromsollwert in der Last an der Stelle vom stärksten Gradienten von $i(t)$, das heisst beim Maximum von di/dt . Die Phasenverschiebung der Last, ψ , sollte deshalb im Bereich von $\psi \approx \pi/2$ liegen.

Ist die Phasenverschiebung der Lastimpedanz abgeschätzt, können wir den Einfluss des Korrekturterms auf die Absolutimpedanz der Zelle untersuchen:

- i) Im idealen Fall, bei welchem wir Kabelinduktion im Stromkreis vernachlässigen können, geht die Zellimpedanz in einen reinen Widerstand, den Membranwiderstand, über, die Phasenverschiebung ϕ wird dann null. Wenn zudem die Phasenverschiebung ψ der Last in diesem Frequenzbereich genau $\pi/2$ misst, dann vereinfacht sich der Näherungsausdruck für $|Z_{total}|$ aus Gleichung 7.8 zu $|Z_{total}| = \rho_{BZ}(1 - \rho_{BZ}/\rho_L)$ und ist somit kleiner als die Absolutimpedanz der Brennstoffzelle.
- ii) Normalerweise ist im Frequenzbereich von 1–10 kHz die Phase ϕ negativ, etwa im Bereich von $\phi = 1 - 10$ deg. Dann wird der Term $\cos(\phi + \psi)$ für $\psi \approx \pi/2$ negativ, die Absolutimpedanz $|Z_{total}|$ wird dann grösser als die absolute Zellimpedanz.
- iii) Wenn jedoch bei hohen Frequenzen im Kilohertzbereich eine Kabelinduktion auftritt, wird ϕ positiv und $|Z_{total}| < \rho_{BZ}$. Dies tritt wegen den generell hohen Strömen in Brennstoffzellen, und im Speziellen bei grossen Zell-Aktivflächen und/oder bei Stapeln, bereits bei mittleren Stromdichten auf — bei 30 cm² Zellen ab etwa 200 mA/cm².

Aus den Betrachtungen in den Punkten i)–iii) können wir nur folgern, dass keine allgemein gültigen Annahmen über die Magnitude von Z_{total} im Vergleich zu Z_{BZ} getroffen werden können. Der Abschätzungsfehler ist im Allgemeinen erster Ordnung in ρ_{BZ}/ρ_L .

7.3 Experimentelle Vorversuche und der Machbarkeitsnachweis

7.3.1 Machbarkeitsnachweis an einer 28.3 cm² Zelle

Das Konzept der Parallelmessung haben wir zuerst an einer Einzelzelle mit 28.3 cm² aktiver Fläche getestet, um mit wenig Aufwand die Machbarkeit zu überprüfen.

Experimentelles

Für die Messungen haben wir eine Stahlzelle ohne Flussfeld mit besagter Aktivfläche verwendet. Als Elektroden dienten die standardmässig verwendeten E-Tek ELAT/Std/DS/V2 Elektroden mit einer Beladung von 0.6 mg/cm² Platin auf Kohlenstoff (20 gew% Metall). Die Kathode wurde zusätzlich mit 0.6 mg/cm² Nafion imprägniert, die Anode hingegen erhielt eine Flemion-Imprägnierung zu 0.7 mg/cm². Flemion hat mit 910 g/mol ein niedrigeres Äquivalenzgewicht als Nafion mit 1100 g/mol. Die Zelle wurde bei 75 °C mit H₂/O₂ betrieben. Beide Gase wurden mit einer Stöchiometrie von 1.5 in die Zelle eingebracht, der Wasserstoff wurde bei 80 °C zu 100 % befeuchtet. Als Membran dienten zwei Nafion 115 Membranen mit einer Gesamtdicke von 254 μm_{trocken}. Die in der Brennstoffzelle erzeugte elektrische Leistung wurde bei den Parallelmessungen von einer HP60503B Last kontrolliert abgeführt. Die direkte Impedanzmessung wurde mittels EL300 Last und einer IM6e ausgeführt.

Resultate der Vergleichsmessung

Um einen Machbarkeitsnachweis der Impedanzmessung in Parallelschaltung durchzuführen, ist es sinnvoll, die Betriebsparameter der Testzelle so zu wählen, dass möglichst viele Impedanzursachen wie ohmscher Widerstand, Ladungsdurchtritt und Massentransport auftreten. Deshalb haben wir eine Zelle gemessen, bei welcher wegen ihrer dicken Membran

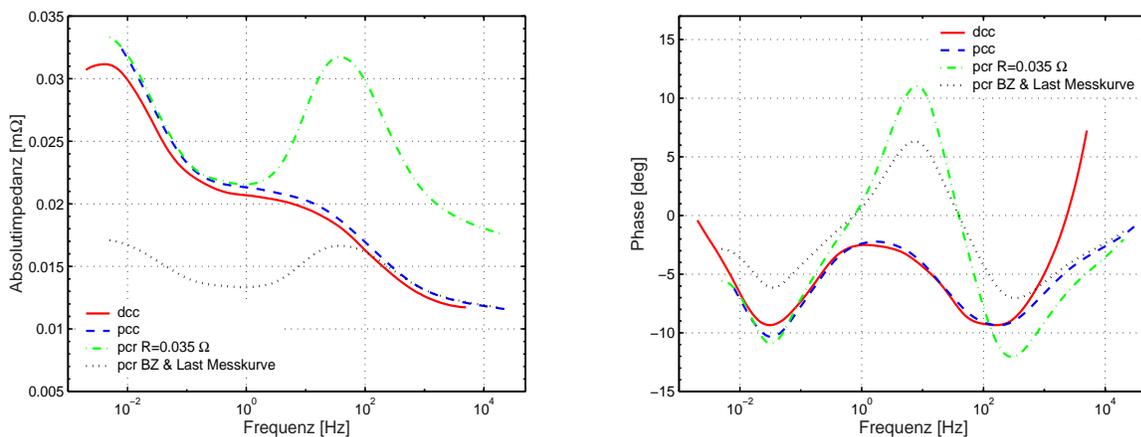


Abbildung 7.6: Vergleich der Impedanzantworten von einer direkten Messung (dcc) mit den in Parallelschaltung bei konstantem Strom (pcc) sowie konstantem Widerstand von $R=0.035 \Omega$ (pcr) erhaltenen Werten bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 . Zusätzlich ist die gemessene Impedanz des Gesamtsystems Brennstoffzelle & Last der pcr Messung dargestellt.

schon bei relativ tiefen Stromdichten (300 mA/cm^2) die Massentransportlimitierung bei tiefen Frequenzen auftritt. Abbildung 7.6 zeigt stellvertretend einen Vergleich der Impedanzantworten der verschiedenen Messmethoden dcc, pcc und pcr für die Stromdichte von 500 mA/cm^2 : Das Spektrum der pcc zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Impedanzantwort der dcc Messung, die pcr Messung liefert hingegen nur bis zu Frequenzen $< 1 \text{ Hz}$ dasselbe Resultat wie die beiden anderen Messmethoden. Oberhalb von einem Hz bildet sich eine Übergangszone bis etwa 100 Hz , ab welcher die Messung dann einer pcr-Messung mit unendlich grossem Lastwiderstand entspricht, wie wir aus Abbildung 7.6 erkennen können. Denn dort liegt die Messkurve von Z_{total} gerade über den Kurven für dcc und pcc. Das heisst, dass die HP60503B-Last dort auf konstant Strom regelt. Das liegt in der internen Widerstandsregelung dieser Lasten: Denn diese regeln den Widerstand im konstant-Widerstandsmodus aus $R = U/I$ durch die Nachregelung der Spannung U für den Referenzstrom I .

Auch die Genauigkeit der Widerstandsregelung ist des kleinen Zellwiderstandes wegen nicht sehr gut. Für die HP60503B-Last beträgt der Fehler ± 8 Milliohm, was bei einem Zellbetriebspunkt von 0.57 V bei 500 mA/cm^2 zu einer inakzeptablen Unsicherheit von bereits 20% führt.

Schlussfolgerungen aus den Kleinzellenmessungen

Die Impedanzmessung in Parallelschaltung mit der Last im konstant-Strom Modus besteht die Machbarkeitsprüfung für die Messung von Kleinzellen an den HP60503B-Lasten.

Die Lasten sind in der Lage, den Strom auch bei den von uns benötigten hohen AC-Auslenkungsfrequenzen von 10 kHz gut nachzuregeln. Bei der pcr Messung hat sich gezeigt, dass die HP60503B-Last bei Frequenzen > 1 Hz den Widerstand nicht mehr konstant halten kann. Bei Frequenzen > 100 Hz schaltet die Last dann in den konstant-Strom Modus um. Auch im Falle von Lasten, welche den pcr-Modus bis zu hohen Frequenzen gut nachregeln können, empfiehlt es sich, die Messung in Parallelschaltung mit der Last im 'konstant Strom' Modus durchzuführen. Man erspart sich so den Umweg der Widerstandsberechnung aus der gewünschten Stromdichte und vor allem den zusätzlichen Aufwand bei der Auswertung der Impedanzspektren beim pcr Modus, bei welchem die Zellimpedanz erst aus Gleichung 7.1 berechnet werden muss. Insbesondere, wenn die Spektren durch die Zahner SIM Software ausgewertet werden, bedeutet das einen erheblichen Mehraufwand, weil dann die Daten von Z_{BZ} durch eine etwas umständliche Prozedur eingelesen werden müssen.

7.3.2 Die Parallelmessung an Einzelzellen in BZ-Stapeln

Die 200cm² Bora-Zelle

Die Messresultate an einer R28SS-Zelle haben gezeigt, dass die Methode der parallelen Impedanzmessung machbar ist. Dieses Ergebnis wollen wir in diesem Abschnitt an praxisnahen Zellen in einem Kleinststapel nachprüfen. Dazu haben wir einen 2er Stapel mit Bora-Zellen, welche am PSI in Zusammenarbeit mit der ETHZ entwickelt worden sind [140, 141], verwendet. Jede Zelle verfügt über eine Aktivfläche von 200 cm². Die Membran-Elektrodeneinheit (MEA) zwischen den leichten und nur 3.1 mm dicken Graphitbipolarplatten [140, 141] besteht anoden- wie kathodenseitig aus Nafion-imprägnierten (0.6–0.7 mg/cm²) ELAT/Std/DS/V2 Elektroden der Firma E-Tek mit 0.6 mg/cm² Platin auf Kohlenstoff als Katalysator (20 gew% Metall) sowie einer Nafion 112 Membran als Elektrolyt. Die Bipolarplatten enthalten zwischen den Flussfeldern für den Wasserstoff sowie die Luft Kanäle zur Wasserkühlung, so dass die Temperatur über die ganze Aktivfläche als homogen angesehen werden kann, die Abweichung der Temperaturregelung ist kleiner als ± 0.5 °C. Die Leitfähigkeit der Graphit-Polymer Verbindung ist besser als 10 S/cm, erfüllt durch die Polymermatrix die Anforderungen an die Gasdichtheit und erlaubt durch ihre thermoplastische Eigenschaft die preisgünstige Druckgussverarbeitung. Somit müssen die Gas- und Kühlflussfelder nicht mehr gefräst werden. Die mit 40 mm Dicke massiven Aluminiumendplatten garantieren einen gleichmässigen Anpressdruck über die gesamte Zellfläche.

Der Strom wird über eine 1 mm dicke Kupferplatte vom Stapel weggeleitet, die Spannung wurde seitlich für alle Messungen am selben Ort, möglichst nahe an der Aktivfläche gemessen. Der Wechselstrom für die Impedanzmessung wurde am Ort der Kabelanschlüsse

über die Kupferplatte eingeleitet. Im Gegensatz zu den Kleinzellen kann die Elektrode und die Bipolarplatte hier nicht mehr als eine Äquipotentialfläche betrachtet werden [135]. Die Stromverteilung variiert wie erwartet signifikant über die Zellfläche, wie Büchi et al. [142] in Experimenten mittels orts aufgelöster Strommessung [143, 144] feststellen konnten.

Unsere Messergebnisse widerspiegeln deshalb nur Impedanzantwort des Systems für einen bestimmten Ort der Spannungsmessung und AC–Stromeinspeisung und bilden eine integrale Antwort des Systems mit unbekannter lokaler Verteilung.

Es ist deshalb leicht verständlich, dass nur durch lokal aufgelöste Strom– und Impedanzmessung über die gesamte Zellfläche ein besseres Verständnis der Prozesse in der Zelle gewonnen werden kann.

Die Impedanzmessungen wurden mit einer IM6e Impedanzmessanlage der Firma Zahner vorgenommen, bei der direkten Messung wurde die Brennstoffzellenleistung von einer EL300 Last ebenfalls von Zahner abgeführt, für die parallelen Messungen diente eine Höcherl & Hackl Series DS5010 Last als Leistungssenke für maximal 5 kW Brennstoffzellenleistung.

Impedanzmessungen an Bora–Zellen im Stapel

Wie wir im Abschnitt 4.3 über die Grundlagen der Impedanzmessung bereits erwähnt haben, verliert die Impedanzmessung stark an Aussagekraft, wenn eine ihrer Grundvoraussetzungen, die Stabilität des gemessenen Systems, nur mehr bedingt aufrecht erhalten werden kann. Dieses Problem tritt bei Zellen mit grossen Aktivflächen mit ihren zeitlichen und örtlichen Schwankungen im Betriebsverhalten ist häufig auf. Aus Abbildung 7.2 wird schnell ersichtlich, dass die Zellspannungen auch bei 'makroskopischer Stabilität', das heisst, dass die Zelle in der Zeitmittelung auch über lange Zeit (Tage) stabil läuft, dauernd Schwankungen im Bereich von einigen Millivolt ausgesetzt ist. Dies ist für den praktischen Einsatz der Brennstoffzellen nicht relevant, können diese Strom– und Spannungsschwankungen doch durch die Leistungselektronik geglättet werden.

Für die Impedanzmessung bewirken diese Schwankungen aber eine drastische Abnahme der Aussagekraft. Da bei der galvanostatischen Messung der stationäre Zustand im Bereich von 1 A ausgelenkt wird, erhält man bei den typischen Zellwiderständen im Milliohm-bereich eine Spannungsauslenkung von ebenfalls nur 1–5 mV. Eine zu grosse Auslenkung aus dem Gleichgewichtszustand ist nicht erwünscht, da in diesem Fall die Annahme der Linearität nicht mehr gilt. Die EIS–Spannungsschwankungen haben also gerade dieselbe Grössenordnung wie die Instabilitäten. Gerät die Auslenkfrequenz der Impedanzmessung in den Frequenzbereich $\leq \omega_{Instabilitäten}$, dann wird es schwierig, die Sinusauslenkung der

Spannung bezüglich Amplitude und Phase vernünftig auszuwerten, da das Signal von den Instabilitäten überlagert wird. Der Bereich der tiefen Frequenzen ist also bei den Impedanzmessungen stark fehlerbehaftet. Bei welcher Frequenz die Fehler signifikant werden, hängt nicht nur vom Brennstoffzellendesign ab, sondern vorallem von den Betriebsbedingungen.

Bei dem von uns getesteten System eines 2er Stapels mit Bora-Zellen hat sich gezeigt, dass die Stabilität vorallem mit einer genügenden Luftstöchiometrie einherging. In diesem Falle konnten die Messungen bis zu einer Minimalfrequenz im Bereich von 100 mHz mit guter Reproduzierbarkeit durchgeführt werden. Es zeigte sich jedoch, dass im Frequenzband zwischen 1–10 Hz die Messung stark gestört wurde. In diesem Frequenzbereich können denn auch signifikante Instabilitäten im Spannungsbereich ausgemacht werden.

Zuerst haben wir versucht, die zwei verschiedenen Konzepte der Parallelmessung mit einer Messung direkt an der EL300 Last der Firma Zahner zu vergleichen. Dazu haben wir Betriebsbedingungen gewählt, die einerseits realistisch sind und zum andern ein möglichst stabiles Verhalten aufweisen. Es hat sich dabei gezeigt, dass sowohl höhere Zelltemperaturen aber vorallem eine grössere Luftstöchiometrie die Stabilität positiv beeinflussen. Deshalb haben wir $T_{Zelle} = 70^\circ\text{C}$ und $\lambda_{Luft} = 3$ gewählt. λ_{H_2} betrug 2, der Absolutdruck wurde beidseitig auf 2 bar_a eingestellt. Beide Reaktionsgase wurden befeuchtet. $T_{H_2,bef} = 75^\circ\text{C}$, $T_{Luft,bef} = 70^\circ\text{C}$. Die Zelle sollte bei 90 A betrieben werden, was eine Stromdichte von 450 mA/cm² ergibt.

Es hat sich gezeigt, dass beide Zellen des 2er Stapels fast identisch liefen und so beide bis auf wenige Millivolt dasselbe Potential aufwiesen. Die Abbildung 7.7 zeigt die erhaltenen Spektren für die drei verschiedenen Messarten:

1. Direkte Messung mit der Last EL300, galvanostatisch $i_{DC} = 90\text{ A}$; $\Delta i = 1\text{ A}$. (dcc)
2. Parallelmessung mit der Last der Firma Höcherl & Hackl bei konstant Strom $i_{DC} = 90\text{ A}$, die Auslenkung erfolgte galvanostatisch mit der IM6, $\Delta i = 1\text{ A}$. (pcc)
3. Parallelmessung mit Last der Firma Höcherl & Hackl bei konstant Widerstand $R_{L,n=2} = 14.2\text{ m}\Omega$, was einen Zellstrom von ungefähr 90 A liefert⁽⁴⁾. Die Auslenkung erfolgte ebenfalls galvanostatisch mit der IM6 bei $\Delta i = 1\text{ A}$. (pcr)

Zwischen der direkten (dcc) und der parallel Messung (pcc) bei konstant Strom liegen etwa 3 Betriebsstunden, weitere 4 Betriebsstunden später wurde die Parallelmessung bei konstant Widerstand (pcr) vorgenommen. Die Zellspannungen betragen $U_{dcc} = 642\text{ mV}$,

⁽⁴⁾Da der Widerstand an der Last nur auf 0.5 mΩ genau eingestellt werden kann, kann der Zellstrom um ±2 A variieren.

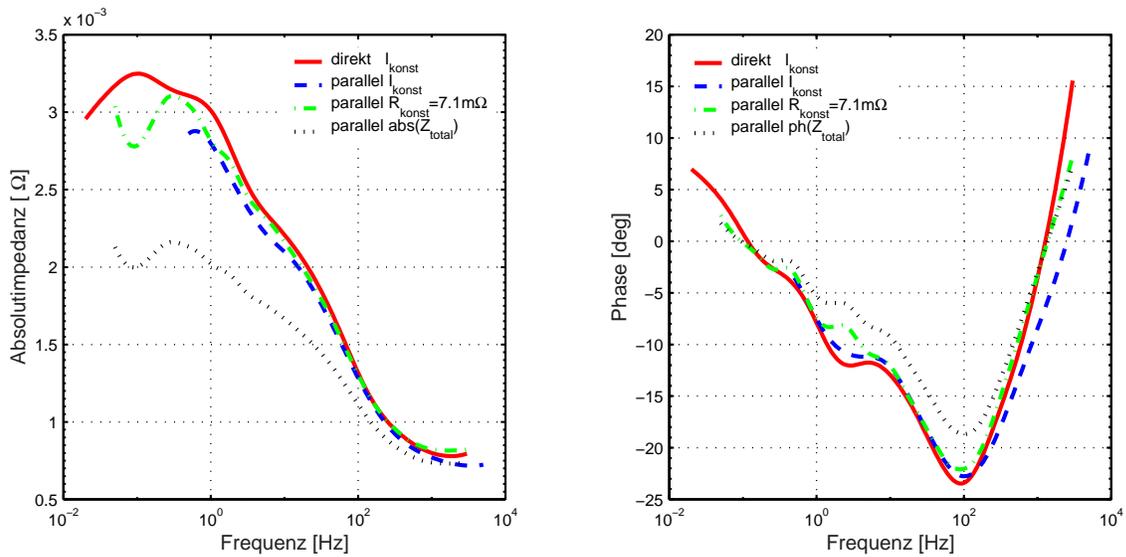


Abbildung 7.7: Vergleich der verschiedenen Messmethoden an einem 2er Bora-Stapel bei $i_{DC} = 90$ A. $T_{Zelle} = 70$ °C, $T_{H_2,bef} = 75$ °C, $T_{Luft,bef} = 70$ °C; $\lambda_{Luft} = 3$, $\lambda_{H_2} = 2$, $p = 2$ bar_a. Gemessen wurde galvanostatisch bei $\Delta i = 1$ A. $U_{Zelle} = 645 \pm 3$ mV.

$U_{pcc} = 647$ mV und $U_{pcr} = 645$ mV, wobei $I_{pcr} = 91.1$ A. Da beide Zellen des Stapels praktisch die gleichen Spannungen aufwiesen, $U_{pcr,Z2} = 643$ mV, können wir für die Berechnung des Lastwiderstandes R_{Last} die Formel 7.4 zu $R_{Last} = R_L = R_{L2}/2 = 7.1$ m Ω vereinfachen. So können wir die Brennstoffzellenimpedanz Z_{BZ} gemäss Gleichung 7.1 berechnen.

Abbildung 7.7 zeigt, dass die Bodeplots der drei verschiedenen Messarten bei gleichen Betriebsbedingungen gut übereinstimmen, obwohl die Absolutwerte der Impedanz für die Direktmessung bei tiefen Frequenzen etwas höher als die parallelen pcc und pcr Werte liegen. Die Abweichung beträgt aber nur etwa 10 % und hängt vielleicht auch damit zusammen, dass die Zellspannung für die pcc und pcr⁽⁵⁾ Messung generell etwas höher waren, oder dass die im Hertzbereich auftretenden Instabilitäten ihren Ursprung in der Verschiedenheit der beiden Lasten, EL300 und Höcherl&Hackl haben, nicht zuletzt weil etwa die EL300 doch nahe der Belastungsgrenze arbeiten muss.

Aus den Spektren wird ersichtlich, dass wir neben dem ersten Anstieg der Absolutimpedanz und einem ersten Minimum in der Phase, welches wir auch für die Kleinzellen in diesem Frequenzbereich beobachten, noch einen zweiten Anstieg und das damit verbundene zweite Minimum der Phase bei etwa 25 Hz erkennen können. Ein Ersatzschaltbild dieses Impedanzverhaltens sehen wir in Abbildung 7.8. Dieses vermag die Spektren mit wenig Fehlerabweichung anzufitten.

⁽⁵⁾ $I_{pcr} > 90$ A bei 645 mV.

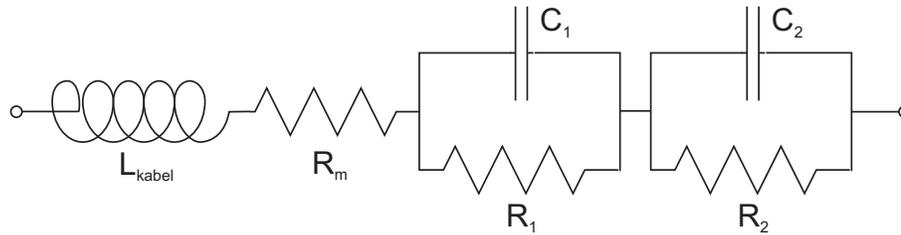


Abbildung 7.8: Äquivalenzschaltbild aus 2 RC Gliedern, welches die Impedanzmessungen am 2er Bora–Stapel gut anzupassen vermochte. Die Induktivität L_{kabel} folgt aus der Kabelinduktion durch die hohen Ströme von 90 A. R_m bezeichnet den ohmschen (Membran–)Widerstand.

Modellparameter aus Abbildung 7.7

Messart	R_m Ohmscher Widerstand [$\Omega\text{cm} \pm \text{err}\%$]	R_1 [$\text{m}\Omega \pm \text{err}\%$]	C_1 [F $\pm \text{err}\%$]	R_2 [$\text{m}\Omega \pm \text{err}\%$]	C_2 [F $\pm \text{err}\%$]
dcc	29.01 ± 0.7	1.63 ± 1.3	1.08 ± 3.1	0.81 ± 14.6	131.6 ± 6.8
pcc	27.04 ± 0.6	1.57 ± 1.1	1.00 ± 0.8	0.68 ± 8.0	129.5 ± 10.0

Tabelle 7.1: zeigt die Zellparameter für beide Messarten dcc und pcc, welche wir durch Kurvenanpassung von Modell 7.8 an die Spektren in Abbildung 7.7 erhalten haben. Die Messergebnisse von pcc wurden nicht erwähnt, da sie mit den Daten von dcc übereinstimmen.

Diskussion der Messergebnisse

Ohmscher Widerstand In Tabelle 7.1 fällt zunächst auf, dass der spezifische ohmsche Widerstand mit 27–29 Ωcm etwa 3–4 mol so hoch ist, wie wir es für den spezifischen Membranwiderstand erwarten würden⁽⁶⁾. Dies könnte mit der schlechteren elektrischen Leitfähigkeit der Bipolarplatten im Vergleich zur Edelstahlendplatte⁽⁷⁾ der Kleinzelle zusammenhängen, die auch bewirkt, dass die Bipolarplatte keine Äquipotentialfläche mehr darstellt. Da die gemessenen Absolutwiderstände ohnehin sehr gering sind, kann sich schnell ein Unterschied dieser Größenordnung einstellen. Es ist wichtiger, die Werte der ohmschen Widerstände für unterschiedliche Betriebsbedingungen zu vergleichen, als ihre Absolutbeiträge auszuwerten.

⁽⁶⁾siehe dazu etwa die Werte für die Nafion 112 bestückte Zelle aus Abbildung 5.6, welche einen spezifischen Widerstand von 7.5 Ωcm aufweist.

⁽⁷⁾Rostfreier Stahl 316L, circa 85 kS/cm bei 25 °C

Parallelschaltung R_1 – C_1 Die Impedanzspektren aus Abbildung 7.7 zeigen einen ersten Anstieg von $|Z|$ im Bereich von 100 Hz, was wir bereits aus dem Impedanzverhalten von Kleinzellen kennen. Es liegt damit die Vermutung nahe, dass es sich bei diesem RC Schaltkreis um einen Grenzflächenprozess handelt, indem R_1 ein Ladungsdurchtritt und C_1 eine Doppelschichtkapazität darstellt. Es ist aber vorerst unklar, ob es sich bei R_1 um die Kombination $R_{ct,total}$ aus $R_{ct,anode}$ und $R_{ct,kathode}$ handelt, oder nur eine der beiden darstellt. Wir können aber einen Vergleich von R_1 und C_1 mit Werten machen, welche wir für Kleinzellen für den scheinbaren Ladungsdurchtritt $R_{ct,total}$ und die Doppelschichtkapazität C_{dl} gewonnen haben.

Aus Messungen an einer 28.3 cm^2 Zelle mit derselben MEA bei gleicher Stromdichte von 450 mA/cm^2 finden wir im H_2/O_2 -Betrieb bei 75°C Werte von $212\text{ m}\Omega\text{cm}^2$ bei trockenem Sauerstoff und befeuchtetem Wasserstoffgas. Wenn wir diesen Wert mit Hilfe der Butler–Volmer Gleichung für 70°C skalieren, so erhält man etwa $R_{ct,total} = 255\text{ m}\Omega\text{cm}^2$. Wenn wir dies mit dem Wert der pcc Messung aus Tabelle 7.1, $R_1 = 314\text{ m}\Omega\text{cm}^2$, vergleichen, wird ersichtlich, dass sich die beiden Werte nur um den Faktor 1.23 unterscheiden.

Ähnlich verhält es sich bei dem Vergleich der Kapazitäten. Die Doppelschichtkapazitäten liegen für die Kleinzellenmessungen im Bereich von $2.5\text{--}5.3\text{ mF/cm}^2$ ($70\text{--}150\text{ mF}$), genau wie C_1 für welche wir 5 mF/cm^2 erhalten.

Wir schliessen aus diesen Beobachtungen, dass es sich bei diesem ersten RC Kreis um einen Ladungsdurchtrittswiderstand und eine Doppelschichtkapazität handelt, wie wir sie auch für die Kleinzellen gefunden haben. Es handelt sich wohl um die integralen Anteile $R_{ct,total}$ und C_{dl} , wie wir sie durch eine Kurvenanpassung an einen Randles–Ersatzschaltbild wie etwa in Abbildung 4.2 gesehen haben.

Parallelschaltung R_2 – C_2 Es wäre denkbar, dass in diesen Zellen wegen ihrer grossen Aktivfläche und den damit verbundenen Inhomogenitäten und wegen des Betriebs mit Luft beide Halbzellenreaktionen in den Spektren als getrennte Halbkreise separat sichtbar werden. Dies, weil möglicherweise auch die Wasserstoffoxidationsrate an bestimmten Stellen in der Zelle stark inhibitiert sein kann und somit als RC–Halbkreis im Spektrum sichtbar wird. So wäre es möglich, dass die beiden als RC Glieder modellierbaren Impedanzbeiträge die jeweiligen Ladungsdurchtritte der HOR wie auch der ORR darstellen, so dass wir $R_{ct,kathode}$ und $R_{ct,anode}$ direkt aus diesem Modell erhalten. Wenn diese Annahme Sinn machen sollte, müssen jedoch die beiden Doppelschichtkapazitäten C_1 und C_2 die richtigen Grössenordnung aufweisen. Für C_1 haben wir gesehen, dass sie sich im Bereich einer Doppelschichtkapazität bewegt. Die hohe Kapazität von C_2 im Bereich von über 100 F deutet jedoch nicht auf einen Ladungsdurchtrittsprozess für R_2 hin.

Der Grund für dieses Impedanzmerkmal ist für uns zum heutigen Zeitpunkt nicht erklärbar, und es findet sich auch keine Literatur zu diesem Thema. Mehrere Erklärungsansätze, die Betonung liegt auf 'Ansätze', können verfolgt werden:

Instabilität: Das zusätzliche R_2C_2 Glied entsteht nur durch die in diesem Frequenzband vorherrschenden Spannungsinstabilitäten in der Zelle und hat keinen reaktionsbedingten Ursprung. Die Interferenz von AC-Spannungssignal und Instabilitäten erzeugt diesen Impedanzbeitrag. Damit liesse sich eventuell der Abfall von $|Z|$ bei tiefen Frequenzen erklären, obwohl der Einfluss der Instabilitäten bei diesen tiefen Frequenzen die Aussagekraft dieses Messbereiches noch einmal abschwächt.

Inhomogenität: Der Auftritt dieses RC Gliedes ist Ausdruck der Inhomogenitäten von Strom, Spannung, AC-Strom und AC-Spannungsantwort über die Zellfläche und der Tatsache, dass wir eine integrale Spannungsantwort auswerten.

Physico-chemischer Prozess Der beobachtete Impedanzbeitrag bezieht sich auf einen unbekanntem physico-chemischen Prozess, wie etwa einen Massentransport, welcher bei der Kleinzelle keinen solchen Beitrag zeigt.

Tieffrequenzverhalten

Die Messpunkte im sub-Hertz Bereich werden durch die Instabilitäten entscheidend verfälscht. Deshalb sollte etwa der stationäre Zellwiderstand $|Z(\omega \rightarrow 0)|$ eher aus einer IE-Kurve gewonnen werden.

7.4 Schlussfolgerungen

Bei Versuchen an einem 2er Bora–Stapel haben wir feststellen können, dass die Impedanzmessung als Parallelschaltung sowohl im 'konstant Widerstand', pcr, wie auch im 'konstant Strom', pcc–Modus gut funktioniert und die Messresultate mit denen für die klassische Impedanzmessung an einer Zahner–Last in guter Übereinstimmung sind.

Die Messungen an den Kleinzellen mit der HP60503B–Last als Stromsenke haben aufgezeigt, dass auch hier die Resultate der pcc–Messung in Übereinstimmung mit den Resultaten der konventionellen Impedanzmessung sind. Da die verwendete Last im 'konstant Widerstand' Modus ab Regelfrequenzen im Hertzbereich in den 'konstant Strom' Modus wechselt, sind pcr Messungen nicht möglich. Dies ist angesichts des beschränkten Nutzens dieser Messart aber auch nicht nachteilig.

Da die pcc–Messung gute Resultate gezeigt hat, ist es sinnvoll, diese Variante für zukünftige Messungen von Einzelzellen in Stapeln zu verwenden.

Damit umgeht man das Hauptproblem der pcr–Messung: Wie können wir bei Stapelmessungen den Lastwiderstandes R_{Last} für die Berechnung von Z_{BZ} mit Hilfe der Gleichung 7.1 bestimmen? Die Antwort in Form der Gleichung 7.4 zeigt, dass die Näherung für Z_{Last} immer mit Fehlern behaftet sein wird.

Die Impedanzantwort der 200 cm² Bora–Zelle enthält mit dem als zusätzlicher R_2C_2 –Kreis modellierbare $|Z|$ –Anstieg im Bereich von 10 Hz Anteile bei den Frequenzen < 50 Hz, welche wir nicht erklären konnten. Ebenso sind wir über die Gründe des beobachteten Tieffrequenzverhaltens, welches nicht zuletzt von Instabilitäten geprägt ist, im Unklaren.

Aussichten

Wollen wir das Verhalten von praxisnahen Zellen mit grossen Aktivflächen und die diesen Systemen zugrundeliegenden Prozesse verstehen, ist es unabdinglich, von der integralen Impedanzmessung über die gesamten Zellfläche abzukommen, da diese von Inhomogenitäten geprägt sind.

Dazu sind Messungen der lokalen Verhältnisse durch den Einsatz lokaler Impedanzspektroskopie nötig, etwa mit Hilfe bereits bestehender Messgeräte zur lokalen Stromauflösung[143, 144].

Kapitel 8

Allgemeine Schlussfolgerungen & Ausblick

8.1 Was messen wir bei der Strom–Spannungskurve ?

Die Strom–Spannungskurve stellt sehr einfache und in der Interpretation sehr anschauliche Methode zur Charakterisierung einer Brennstoffzelle dar. Mit der Spannung als Funktion der Stromdichte lassen sich verschiedene Zelltypen und Zellkomponenten, vom Katalysator über die Elektrodenstruktur und die Polymer–Membran bis zur Gasverteilstruktur, miteinander vergleichen. Es wird dann durch die IE–Kennlinie schnell ersichtlich, welches die 'bessere' Zelle oder Zellkomponente ist, nämlich diejenige mit der höheren Spannung bei der gewünschten Stromdichte.

Die Frage nach der besseren Zelle, und das zu wissen genügt oftmals auch schon, löst sich deshalb am effizientesten durch die Messung der IE–Kurve. Nur zu gerne möchte man aber noch mehr an Wissen aus dieser einfachen Methode extrahieren können. Vergleiche mit dem Verhalten von Modellsystemen bei bestens definierten Bedingungen haben zu der klassischen Aufteilung der IE–Kurve einer PE–Brennstoffzelle in Sauerstoffaktivierung–Membranwiderstand–Sauerstoffdiffusionslimitierung durch Wasserflutung der Kathode geführt. Können aber diese Modellsysteme, etwa Halbzellenexperimente bei definierten Massentransportbedingungen zur Bestimmung der Sauerstoff– und Wasserstoffaustauschstromdichte, ex–situ Membranleitfähigkeitsmessungen bei definiertem Wassergehalt der Membran, etc.. die Verhältnisse in der Brennstoffzelle auch wiedergeben? Die Antwort ist nein.

Und damit ist auch die Interpretation der Strom–Spannungskurve in Frage gestellt — zu recht, wie wir nach der Diskussion der Kapiteln 4 und 5 wissen.

Was wir benötigen, um das stromdichteabhängige Zellverhalten zu interpretieren, ist eine Methode, welche die verschiedenen in der Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse während des Betriebs bei der gewünschten Stromdichte bestmöglichst aufzutrennen vermag. Das kann die elektrochemische Impedanzspektroskopie, welche für jeden stationären Betriebspunkt die Relevanz der verschiedenen Prozesse in Form eines Impedanzbeitrages bei einer bestimmten Frequenz aufzuzeichnen vermag.

8.2 Analyse der Stromdichteabhängigkeit wichtiger Brennstoffzellenprozesse

8.2.1 Bei der H_2/O_2 -Brennstoffzelle

In den Kapiteln 4 und 5 haben wir das Verhalten der Zellparameter Ladungsdurchtrittswiderstand, Elektrolytwiderstand und Massentransportimpedanz über den gesamten Stromdichtebereich einer *Wasserstoff-Sauerstoff* Zelle betrachtet. Die Gründe des Betriebsverhaltens einer H_2 /Luft-Zelle bei mittleren und hohen Stromdichten können von denen der H_2/O_2 -Zelle abweichen.

Vereinfachung der Parameterbestimmung durch eine Referenzelektrode Bei der Verwendung der EIS sollte man immer darauf bedacht sein, möglichst wenige unbekannte Parameter im zu untersuchenden System zu haben, da die Aussagekraft der Impedanzspektren sonst stark nachlässt. Durch den Einsatz einer Referenzelektrode liessen sich beide Halbzellenreaktionen getrennt untersuchen, so dass man ein gutes Bild über die Brennstoffzellenprozesse erhalten würde. Wir haben im Abschnitt 3.5 die Schwierigkeiten beim Einbau einer stabilen Referenzelektrode bei definiertem Potential diskutiert, und mussten angesichts dieser auf eine Referenzelektrode verzichten.

i) Beim Ruhepotential Das Ruhepotential wird in der PEFC grösstenteils durch die Stärke der Interdiffusion der Reaktionsgase durch die Membran definiert. Dass es bei vernachlässigbarer Interdiffusion mit etwa 1 V den theoretischen Wert von $\approx 1.2\text{ V}$ nicht erreicht, ist durch die Bildung von Nebenreaktionen auf der Kathodenseite und dem sich daraus ergebenden Mischpotential zurückzuführen. Die Bestimmung der ORR-Austauschstromdichte ist oftmals schwierig, da die erforderlichen tiefen Messfrequenzen fehlerbehaftet sind. Nur bei nicht vernachlässigbarer Interdiffusion wird die Impedanzantwort über den gesamten erforderlichen Frequenzbereich auswertbar und man kann dann die ORR-Austauschstromdichte abschätzen. Bei 75°C haben wir einen Wert von $7.5\text{e-}8\text{ A/cm}^2$ gemessen, welcher durch einen Vergleich mit Literaturwerten plausibel erscheint. Der Was-

serstoffoxidationsprozess kann nur an einer symmetrischen Zelle sichtbar gemacht werden, siehe Abschnitt 5.3, da sie in der H_2/O_2 -Zelle vom ORR-Prozess überdeckt wird. Der Wert der HOR-Austauschstromdichte beträgt typischerweise $2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

ii) Bei kleinen Stromdichten Bei tiefen Stromdichten wird die Zellspannung durch die Überspannung der Sauerstoffreduktionsreaktion bestimmt.

Die Auswertung der Ladungsdurchtrittswiderstände zeigt aber, dass die gemessenen Werte gegenüber den Werten, die sich aus einem Butler-Volmer Verhalten ergeben würden, zu hoch sind. Wir interpretieren diesen Befund mit der Abnahme der aktiven Katalysatoroberfläche. Die quantitativen Aussagen dieser Abnahme sind aber fehlerbehaftet, da die Messwerte des ORR-Ladungsdurchtrittswiderstandes höchstwahrscheinlich stark vom Wassergehalt in der Zelle abhängen. Dieser wiederum ist bei sehr tiefen Stromdichten schlecht kontrollierbar. Der Grund dieser Abnahme der 3-Phasenzone der Kathode konnten wir nicht einwandfrei klären. Einerseits ist es denkbar, dass feine hydrophile Poren trotz geringer Stromdichte und somit kleiner Wasserproduktion mit Wasser gefüllt werden und die 3-Phasenzentren am 'Grund' einer solchen Pore wegen der beschränkten Sauerstoffpermeabilität im Wasser deaktiviert werden. Andererseits kann bei sehr schlechter Anbindung an die ionenleitende Phase bei Stromfluss der Spannungsabfall über diese Phase ebenfalls zu einer Desaktivierung aktiver Zentren führen.

iii) Bei mittleren Stromdichten Wir definieren den Bereich der mittleren Stromdichten als den, bei welchem die Zellspannung mehr oder weniger linear abfällt. In Abschnitt 4.3.3 haben wir gesehen, dass bei Brennstoffzellen mit Standardkomponenten (Nafion 115 Membran und E-Tek Elektroden mit 0.6 mg/cm^2 Pt auf Kohlenstoff; bei 75°C) dieser Abfall zu fast gleichen Teilen durch den Membranwiderstand und die Aktivierungsüberspannung der ORR zustande kommt. Den starken Einfluss der ORR-Aktivierungsüberspannung führen wir auf eine weitere Abnahme der 3-Phasenzone zurück. Ein Einfluss der HOR-Aktivierung durch Abnahme der aktiven Oberfläche in der Anode ist unserer Meinung nach in diesem Bereich noch nicht relevant.

Es scheint uns doch sehr interessant, dass, wenn unsere Hypothese einer Verminderung der Aktivfläche um 70–80 % bei diesen Stromdichten zutrifft, weniger als 10 % aller Oberflächenelemente des Katalysators bei mittleren Stromdichten von ca. 500 mA/cm^2 aktiv sind. Und trotzdem bleibt die Zellspannung mit typischen Werten um die 600–650 mV weiterhin sehr hoch!

iv) Bei hohen Stromdichten In diesem Bereich steigt die negative Steigung der IE-Kennlinie noch einmal an. Diesen Bereich haben wir in Kapitel 5 ausführlich betrachtet. Durch den hohen Protonenstrom in der Membran und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass durch den elektro-osmotischen Effekt jeweils mindestens ein Wassermolekül mit

jedem Proton von der Anode zur Kathode transportiert wird, nimmt der Wassergehalt in der Membrangrenzschicht zur Anode hin und in den Ionomerkälen der Aktivschicht der Anode stark ab. Der örtliche Wassergehalt ist dabei keinesfalls eine lineare Funktion über die Distanz Anode–Kathode, der Wassergehalt fällt im Elektrolyten erst nahe der Grenze Membran–Anode ab [31, 30].

Die Austrocknung der Membran an der Grenze zur Anode hin wird durch den starken Anstieg des ohmschen Membranwiderstandes in der Zelle bemerkbar.

Der Wassergehalt der feinen Ionomerkäle in der Anodenaktivschicht ist, da noch weiter von den wassergesättigten Bedingungen in der Kathode entfernt, noch einmal kleiner als in der Membranschicht nahe der Anode. Dies führt zu einer Desaktivierung vieler aktiven Katalyatorzentren, da die Hydratisierung der Protonen, falls diese denn gebildet werden, nicht mehr stattfinden kann. Diese starke Verminderung der 3-Phasenzone führt zu einem signifikanten Anstieg des HOR–Durchtrittswiderstands.

Der Einsatz eines Ionomers mit besserer intrinsischer Wasserpermeabilität in der Aktivschicht der Anode hat denn auch zu einer signifikanten Verbesserung der Zelleistung bei hohen Stromdichten geführt.

Auch auf der Kathodenseite nimmt die aktive Fläche weiter ab, etwa aus den Gründen, die wir in Punkt ii) oben erwähnt haben.

Die in diesem Stromdichtebereich auftretende Massentransportimpedanz führen wir auf die limitierende Wasserdiffusion oder Wasserpermeation, je nach Modellvorstellung des Wassertransports, im Elektrolyten zurück. Die Diffusivität/Permeabilität von Wasser im Polymer ist dabei eine Funktion des Wassergehaltes im Elektrolyten. Bei sinkendem Wassergehalt wird auch die Diffusivität resp. Permeabilität kleiner, die Massentransportimpedanz wird verstärkt. Eine Limitierung durch Wasserflutung der Kathode tritt gemäss unseren Ergebnissen bei den verwendeten H_2/O_2 - Zellen nicht auf.

Was bleibt als Erkenntnis?

Der Wasserhaushalt in der Brennstoffzelle ist mithin der entscheidende Faktor für die Leistungsfähigkeit der Zelle.

Diese Aussage konnten wir durch ein einfaches Experiment, siehe Abschnitt 5.5, bestätigen: Wurde ein kleiner positiver Druckunterschied von nur 45 mbar zwischen Kathode und Anode angelegt, so verbesserte sich der Wasserrücktransport von der Kathode zur Anode und damit auch die Zellspannung bei einer bestimmten Stromdichte signifikant.

8.2.2 Modellierung der Impedanzantwort bei einer CO-Vergiftung der Anode

Im Hinblick auf die effiziente Speicherung der chemischen Energie in flüssigen Brennstoffen wie Methanol oder Benzin ist die Erzeugung von Wasserstoff durch Reformierung aus diesen Medien aktuell. Das bei dieser Umwandlung entstehende CO belegt durch seine starke Adsorption auf dem Anodenkatalysator die meisten Katalysatorplätze, so dass die aktive Fläche für die HOR stark ab- und folglich der HOR-Ladungsdurchtrittswiderstand stark zunimmt.

Um nun die beobachtete Vergiftung der Anode über den gesamten Stromdichtebereich zu diskutieren, haben wir in Kapitel 6 ein kinetisches Modell dieser CO-Vergiftung im Zeitbereich wie im Frequenzraum erstellt:

Die Analyse im Zeitbereich erscheint uns dabei als ungünstig, da sie sehr sensitiv auf die schlecht definierten Randbedingungen des Modells, die Wahl des Reaktortyps, reagiert. Als einzigen in der Kurvenanpassung stabilen Parameter konnten wir die CO-Austauschstromdichte mit $1e-7 \text{ A/cm}^2$ bestimmen.

Aufschlussreicher ist hingegen die Modellierung der CO-Vergiftung im Frequenzraum, um dann durch eine Kurvenanpassung die kinetischen Parameter der Brennstoffzelle zu erhalten. Die Modellierung im Frequenzraum erlaubt eine bessere Auftrennung der verschiedenen Parameter als die zeitliche Modellierung, da die Parameterevaluation durch eine grössere Anzahl von Wiederholungen kleiner Auslenkungen aus dem Gleichgewicht zustande kommt, und nicht durch eine einzelne Messung einer grossen Auslenkung.

Da in den Messspektren im Modell nicht berücksichtigte Impedanzanteile zu beobachten waren und der Zustand der Brennstoffzelle oftmals zeitlich instabil ist, lassen sich die kinetischen Parameter nur schwer aus einem Fit der experimentellen Kurve ermitteln. Wir haben aber in dieser Arbeit Wege aufgezeigt, wie sich aus den gemessenen Spektren trotzdem wichtige Parameter wie der HOR-Ladungsdurchtrittswiderstand, der CO-Bedeckungsgrad und die CO-Gleichgewichtskonstante ermitteln lassen. Typische CO-Bedeckungsgrade betragen bei Zellen mit Platinkatalysatoren bei einer Zelltemperatur von $75 \text{ }^\circ\text{C}$ etwa 93–97%. Schlussendlich konnten wir zeigen, dass die im Nyquistdiagramm beobachtbare Bildung eines 'induktiven' Halbkreises bei hohen Anodenüberspannung nicht direkt mit dem Beginn der CO-Elektrooxidation in Verbindung gebracht werden kann. Die Impedanzantwort und damit auch der Beginn des induktiven Halbkreises ist vielmehr ein kompliziertes Zusammenspiel von CO-Adsorption, CO-Desorption CO- und H_2 -Elektrooxidation.

8.2.3 Zur Wahl der Untersuchungsmethode

Wir haben die Brennstoffzelle zum allergrössten Teil mit Hilfe der Impedanzspektroskopie charakterisiert. Dies gelänge auch mit andern transienten Methoden, welche die Antwort einer Auslenkung der Zelle aus ihrem stationären Zustand analysieren, etwa der Strompulsmethode. Denn alle diese Methoden einer 'elektrischen' Störfunktion haben ihre Lösung in derselben Transferfunktion, welche für die eine (etwa die Strompulsmethode) im Zeitbereich, für eine andere Methode wie die EIS im Frequenzraum analysiert wird.

Der Hauptvorteil der EIS liegt nun darin, dass für Systeme wie die Brennstoffzelle die Auftrennung der einzelnen Prozesse im Frequenzraum am besten gelingt, da die Messkurven im Frequenzraum eine leichtere und wesentlich genauere Separation der charakteristischen Zeiten der einzelnen Prozesse erlauben. Wie wir im Kapitel 4.4 diskutiert haben, ist die Kurvenanpassung einer Modellfunktion an eine Messkurve im Zeitbereich mit grosser Ungenauigkeit behaftet. Eine numerische Transformation in den Frequenzraum scheint uns für Frequenzen unterhalb 10 kHz wenig sinnvoll, da in diesem Fall direkt die Impedanzmessung benutzt werden kann. Nur für Untersuchungen von Prozessen mit sehr schnellen Relaxationszeiten im sub-Millisekundenbereich wird die Strompulsmessung zur überlegenen Methode, wie wir dies ebenfalls im Abschnitt 4.4 besprochen haben. Deshalb ist zur Analyse aller Brennstoffzellenprozesse eine Kombination von EIS und Strompulsmethode die wirkungsvollste Vorgehensweise. [145]

8.3 In-situ Untersuchungsmethoden für anwendungsnahe BZ-Systeme

Einzelzellen für grundlegende Untersuchungen an Zellkomponenten lassen sich gut durch konventionelle in-situ Messmethoden wie die EIS charakterisieren. Für praxisnahe Brennstoffzellensysteme, bei welchen die Brennstoffzellen in Serie zu einem Stapel zusammengebaut werden und als Prototypen in vielerlei Anwendung für die Möglichkeiten der Brennstoffzelle über die Forschungsgemeinschaft hinaus werben sollen, stehen diese Untersuchungsmethoden oft nicht mehr zur Verfügung. Der Grund liegt darin, dass konventionelle Impedanzmesssysteme nicht zur Charakterisierung von BZ-Stapeln mit hoher Spannung und Leistungen im kW-Bereich ausgelegt sind.

In Kapitel 7 stellen wir eine Methode vor, die es auch für diese konventionellen EIS-Systeme erlaubt, die Impedanz einer Einzelzelle in einem Stapel beliebiger Grösse zu messen. Wir konnten in einer Machbarkeitsstudie zeigen, dass durch die Messung der Impedanz des Ge-

samtsystems — Brennstoffzellenstapel & elektronische Last — bei konstanter Stromdichte die Impedanz einer Einzelzelle ermittelt werden kann.

Weil die am PSI entwickelten Stapelzellen über grosse Aktivflächen verfügen, sind Inhomogenitäten in Stromdichte, Zellspannung über die Zellfläche wie über die Zeit unvermeidbar. Deswegen ist auch die Aussagekraft der Impedanzspektren solcher Zellen (im Stapel) kleiner als die der in der Aktivfläche viel kleineren Einzelzellen. Trotzdem erlaubt uns diese Methode, ohmsche (Membran) Widerstände und Ladungsdurchtrittswiderstände verschiedener Stapelzellen zuverlässig miteinander zu vergleichen. Dies gibt uns die wichtige Auskunft darüber, an welcher Stelle im Stapel welcher Prozess ratenbestimmend ist. Das Stapeldesign kann dadurch wirkungsvoll optimiert werden.

8.4 Ausblick — Was zu tun bleibt

Referenzelektroden Die Fertigung und der Einbau einer stabilen Referenzelektrode bei definiertem Potential wäre ausserordentlich wünschenswert. Denn dadurch lassen sich beide Halbzellenreaktionen getrennt untersuchen. Wir glauben, dass eine solche Referenzelektrode auf Basis einer feinen Glaskapillare mit Elektrolytfüllung, sei es Nafion oder Schwefelsäure, welche durch einen Nafionpropfen von der Membran getrennt wird, realisierbar wäre.

Beschreibung der Massentransportimpedanz Die Massentransportimpedanz wird in der Modellierung der Impedanzantwort als Nernst-Element beschrieben. Dieses wird durch die beiden Parameter Diffusivität und Diffusionsschichtdicke bestimmt. Da diese Parameter aber unter anderem Funktionen des unbekanntenen lokalen Wassergehalts im Elektrolyten sind, haben wir diese Parameter nicht quantifiziert. Wird der Wassertransport durch hydraulische Permeation beschrieben, so muss die Wasserpermeabilität bestimmt werden.

In einem nächsten Schritt sollte deshalb versucht werden, durch gezielte Experimente, etwa durch Messungen bei definiertem Wassergehalt im Elektrolyten oder durch Variation des Druckunterschiedes zwischen Kathode und Anode, und dem Vergleich mit einem Modell des Wasserhaushalts in der Zelle [30] eine quantitative Abschätzung des Massentransportes zu erhalten.

Korrektur des Zeitdrifts bei Messungen der CO-Vergiftung Damit die Impedanzspektren einer Brennstoffzelle auswertbar, d.h. mit einem Modellsystem vergleichbar sind, darf das Spektrum keine Instabilitäten in der Zeit aufweisen. Da etwa mit H_2/CO betriebene Brennstoffzellen oftmals intrinsische Instabilitäten aufweisen, da sie elektrochemische Oszillatoren darstellen, kann diese Bedingung für tiefere Messfrequenzen experimentell nicht erfüllt werden. Deshalb ist es notwendig, die Spektren nach dem Zeitdrift zu korrigieren [136, 137, 126].

Detailliertere Modellierung der CO-Vergiftung Auch trotz korrigiertem Zeitdrift existiert immer noch eine Diskrepanz zwischen dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell der CO-Vergiftung und den gemessenen Impedanzspektren. Bei tiefen Frequenzen zeigt sich ein zusätzlicher Impedanzanteil in Form eines zusätzlichen Halbkreis, den wir in unserem Modell nicht beschreiben können. Die Ursache dieses Impedanzanteils ist aber nicht geklärt.

Andererseits sollte ein verfeinertes Modell die oxidischen Spezies berücksichtigen, welche zur CO-Elektrooxidation benötigt werden. Ein solches Modell müsste sowohl einen Term des Bedeckungsgrades dieser Spezies wie auch einen Term, der die elektrochemische Generierung dieser darstellt, enthalten.

Das jetzige Modell geht zudem von einer konstanten Aktivfläche der Anode aus. Wir haben

aber gesehen, dass diese mit steigender Stromdichte stark abnimmt. Deshalb sollte in einem nächsten Schritt die Stromdichteabhängigkeit der aktiven Katalysatorfläche berücksichtigt werden.

Bei sehr hohen CO-Bedeckungsgraden und der Annahme, dass die Wasserstoffoxidation über einen Tafel-Volmer Mechanismus abläuft, kann auch eine endliche Wasserstoffadsorptionsrate berücksichtigt werden.

Eliminierung der örtlichen Inhomogenitäten bei Zellen mit grossen Aktivflächen

Wollen wir das Verhalten von praxisnahen Zellen mit grossen Aktivflächen und die diesen Systemen zugrundeliegenden Prozesse verstehen, ist es unabdinglich, von der integralen Impedanzmessung über die gesamte Zellfläche abzukommen, da diese von Inhomogenitäten geprägt sind.

Was es braucht, sind Messungen der lokalen Verhältnisse durch den Einsatz lokaler Impedanzspektroskopie, etwa mit Hilfe bereits bestehender Messgeräte zur lokalen Stromauflösung [143, 144].

Literaturverzeichnis

- [1] <http://ecl.web.psi.ch>.
- [2] A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. J. Wiley & Sons, 2nd edition, 2000.
- [3] J.S. Newman. *Electrochemical Systems*. Prentice Hall, 1991.
- [4] J. Albery. *Electrode Kinetics*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [5] W. Schmickler. *Interfacial Electrochemistry*. Oxford University Press, 1997.
- [6] K. Kordesch and G. Simader. *Fuel Cells and Their Applications*. VCH, Weinheim, 1996.
- [7] DoE. *Fuel Cell Handbook*. 5th edition, 2000.
- [8] H.B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. J. Wiley & Sons, 2nd edition, 1985.
- [9] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 2nd edition, 1990.
- [10] J.O.M. Bockris and A.K.N. Reddy. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1970.
- [11] P. Stonehart and P. Ross. The commonality of surface processes in electrocatalysis and gas-phase heterogeneous catalysis. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 12:1–35, 1975.
- [12] H. Igarashi, T. Fujino, and M. Watanabe. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. *J. Electroanal. Chem.*, 391:119–123, 1995.
- [13] Z. Jusys, J. Kaiser, and R.J. Behm. Electrooxidation of CO and H₂/CO mixtures on a carbon-supported Pt catalyst - a kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:4650–4660, 2001.

- [14] E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, and S. Srinivasan. Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 135(9):2209–2214, 1988.
- [15] S.J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y.W. Rho, Y.T. Kho, and T.H. Lee. Effects of nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes. *Electrochim. Acta*, 43(24):3693–3701, 1998.
- [16] C. Heitner-Wirguin. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. *J. Membrane Sci.*, 120:1–33, 1996.
- [17] M. Eikerling. *Theoretische Modellierung der elektrophysikalischen Eigenschaften, der Struktur und Funktion von Niedertemperatur-Ionenaustauschmembranen*. PhD thesis, TU München, 1999.
- [18] W. Grot. Perfluorierte Ionenaustauscher-Membrane von hoher chemischer und thermischer Stabilität. *Chemie-Ing.-Techn.*, 44(4):167–169, 1972.
- [19] K.D. Kreuer, T. Dippel, W. Meyer, and J. Maier. Membrane materials for PEM-fuel-cells: a microstructural approach. In *1st Int. Symp. on Proton Conducting Membrane Fuel Cells*, volume VI, pages 241–246. Electrochem. Soc., 1995.
- [20] T.D. Gierke, G.E. Munn, and F.C. Wilson. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19:1687–1704, 1981.
- [21] T.D. Gierke, G.E. Munn, and F.C. Wilson, editors. *Perfluorinated Ionomer Membranes*, volume 180 of *ACS Symposium Series*. ACS, Washington D.C.
- [22] C. Fabiani, S. Scuppa, L. Bimbi, and M. De Francesco. Filtration coefficient and hydraulic permeability of nafion 125 membranes in metal alkali solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 130(3):583–585, 1983.
- [23] M.W. Verbrugge and R.F. Hill. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 137(3):886–899, 1990.
- [24] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, A.M. Kuznetsov, J. Ulstrup, and S. Walbran. Mechanism of proton conductance in polymer electrolyte membranes. *J. Phys. Chem. B*, 105:3646–3662, 2001.
- [25] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, and S. Gottesfeld. Water uptake by and transport through nafion 117 membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 140(4):1041–1047, 1993.

- [26] F. Volino, M. Pineri, A.J. Dianoux, and A. de Geyer. Water mobility in a water-soaked nafion membrane: A high-resolution neutron quasielastic study. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 20:481–496, 1982.
- [27] M. Cappadonia, A.A. Kornyshev, S. Krause, A.M. Kuznetsov, and U. Stimming. Low-temperature proton transport in clathrates. *J. Chem. Phys.*, 101:7672–7682, 1994.
- [28] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 40(3):297–302, 1995.
- [29] G. Pourcelly, A. Oikonomou, and C. Gavach. Influence of the water content on the kinetics of counter-ion transport in perfluorosulphonic membranes. *J. Electroanal. Chem.*, 287:43–59, 1990.
- [30] M. Eikerling, Y.I. Kharkats, A.A. Kornyshev, and Y.M. Volfkovich. Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 145(8):2684–2699, 1998.
- [31] F.N. Büchi and G.G. Scherer. Investigation of the transversal water profile in nafion membranes in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 148(3):A183–A188, 2001.
- [32] T. Hamelmann, A. Moehring, M. Pilaski, and M.M. Lohrengel. Impedance spectroscopy in micro systems. In P.L. Bonora, editor, *5th Int. Symp. on Electrochem. Impedance Spectroscopy*, pages 55–56, Marilleva, Italy, 2001.
- [33] N. Wagner, W. Schnurnberger, B. Mueller, and M. Lang. Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells. *Electrochim. Acta*, 43(24):3785–3793, 1998.
- [34] B. Müller. *Kohlenmonoxid-Vergiftung von Katalysatoren in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle*. Ph.d., Universität Stuttgart, 2001.
- [35] V. A. Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Springer, and E. R. Gonzalez. Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochim. Acta*, 43(24):3761–3766, 1998.
- [36] B. Müller, N. Wagner, and W. Schnurnberger. Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell. volume 98-27 of *Proc.*, pages 187–199. Electrochem. Soc., 1998.

- [37] M. Ciureanu and H. Wang. Electrochemical impedance study of electrode-membrane assemblies in pem fuel cells I. electro-oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on pt-based gas-diffusion electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 146(11):4031–4040, 1999.
- [38] A. Tsukada, E. Lehmann, P. Vontobel, and G.G. Scherer. In situ observation of water condensation in an operating polymer electrolyte fuel cell by means of neutron imaging at the spallation neutron source (SINQ). Scientific report, annex V, Paul Scherrer Institut, 1999.
- [39] A. Geiger, E. Lehmann, P. Vontobel, and G.G. Scherer. Direct methanol fuel cell – in situ investigation of carbon dioxide patterns in anode flow fields by neutron radiography. Scientific report, annex V, Paul Scherrer Institut, 2000.
- [40] J. E. B. Randles. Kinetics of rapid electrode reactions. *Disc. Farad. Soc.*, 1:11–19, 1947.
- [41] H. Gerischer and W. Mehl. Zum Mechanismus der kathodischen Wasserstoffabscheidung an Quecksilber, Silber und Kupfer. *Z. Elektrochem.*, 59(10):1049–1059, 1955.
- [42] M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters. Sine wave methods in the study of electrode processes. In A.J. Bard, editor, *Electroanalytical Chemistry*, volume 4, pages 3–127. Marcel Dekker, New York, 1970.
- [43] M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters. A.C. techniques. In E. Yeager, J. O'M. Bockris, B.E. Conway, and S. Sarangapani, editors, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, volume 9, pages 177–292. Plenum Press, New York, 1984.
- [44] D.E. Smith. AC polarography and related techniques: Theory and practise. In A.J. Bard, editor, *Electroanalytical Chemistry*, volume 1, pages 1–153. Marcel Dekker, New York, 1966.
- [45] D.E. Smith. Recent developments in alternating current polarography. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2:247–343, 1971.
- [46] D.D. MacDonald. *Transient Techniques in Electrochemistry*. Plenum Press, NY, 1977.
- [47] J. R. MacDonald, editor. *Impedance spectroscopy, emphasizing solid materials and systems*. John Wiley & Sons, 1987.
- [48] D. D. MacDonald, E. Sikora, and G. Engelhardt. Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. *Electrochim. Acta*, 43(1-2):87–107, 1998.
- [49] I. Epelboin, M. Keddam, and J.C. Lestrade. Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 56:264–275, 1973.

- [50] C. Gabrielli. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. *Solartron Technical Report*, 004/83, 1983.
- [51] C. Gabrielli and B. Tribollet. A transfer function approach for a generalized electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 141(5):1147–1157, 1994.
- [52] A. Mitterdorfer and L. J. Gauckler. Identification of the reaction mechanism of the Pt, O₂(g)/yttria-stabilized zirconia system; Part I: General framework, modelling, and structural investigation. *Solid State Ionics*, 117(3-4):187–202, 1999.
- [53] R.D. Armstrong and M. Henderson. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate. *J. Electroanal. Chem.*, 39:81–90, 1972.
- [54] R. de Levie and L. Pospisil. On the coupling of interfacial and diffusional impedances, and on the equivalent circuit of an electrochemical cell. *J. Electroanal. Chem.*, 22:277–290, 1969.
- [55] R. de Levie. Electrochemical response of porous and rough electrodes. *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 6:329–397, 1967.
- [56] A. Lasia. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In B.E. Conway, J. O'M. Bockris, and R. White, editors, *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 32, pages 143–248. Kluwer Academic, 1999.
- [57] W. Ehm, H. Goehr, R. Kaus, B. Roeseler, and C.A. Schiller. The evaluation of electrochemical impedance spectra using a modified logarithmic hilbert transform. *Acta Chim. Hung.*, 137(2–3):145–157, 2000.
- [58] Zahner. *Thales Manual*. Zahner Messsysteme, Kronach, 2001.
- [59] T. Pajkossy, T. Wandlowski, and D.M. Kolb. Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 414:209–220, 1996.
- [60] A. Le Mehaute and G. Crepy. Introduction to transfer and motion in fractal media: The geometry of kinetics. *Solid State Ionics*, 9-10:17–30, 1983.
- [61] S.H. Liu. Fractal model for the ac response of a rough interface. *Phys. Rev. Lett.*, 55(5):529–532, 1985.
- [62] M. Stern and A.L. Geary. Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *J. Electrochem. Soc.*, 104(1):56–63, 1957.
- [63] A. Parthasarathy, B. Davé, S. Srinivasan, and J.J. Appleby. The platinum microelectrode/nafiion interface: An electrochemical impedance spectroscopic analysis of oxygen

- reduction kinetics and nafion characteristics. *J. Electrochem. Soc.*, 139(6):1634–1640, 1992.
- [64] N. Wagner. Aufteilung der Zellimpedanz in einzelne Impedanzbeiträge und ihre Zuordnung. In *Kronacher Impedanztage*, Kronach, 2000. Zahner.
- [65] M. W. Staub. *Untersuchungen zur Grenzflaeche Elektrode/Polymerelektrolyt in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle*. PhD thesis, ETHZ, 1996.
- [66] F. N. Büchi, A. Marek, and G. G. Scherer. In situ membrane resistance measurements in polymer electrolyte fuel cells by fast auxiliary current pulses. *J. Electrochem. Soc.*, 142(6):1895–1901, 1995.
- [67] G.G. Scherer and A. Marek. Fehlerquellen bei der Messung des Serienwiderstandes von elektrolytischen Zellen unter grossen Strömen. Technical Report CRB 87–41 C, ABB Corporate Research, 1987.
- [68] F. H. van Heuveln. Analysis of nonexponential transient response due to a constant-phase element. *J. Electrochem. Soc.*, 141(12):3423–3428, 1994.
- [69] T. Biegler, D.A.J. Rand, and R. Woods. Limiting oxygen coverage on platinized platinum—relevance of determination of real platinum area by hydrogen adsorption. *J. Electroanal. Chem.*, 29(2):269, 1971.
- [70] T. E. Springer and I. D. Raistrick. Analysis and interpretation of ac impedance data for porous electrodes. In *2nd Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, volume 87, pages 152–165. Electrochem. Soc., 1987.
- [71] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and s. Gottesfeld. Characterization of polymer electrolyte fuel cells using ac impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 143(2):587–599, 1996.
- [72] T.J.P. Freire and E.R. Gonzalez. Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. *J. Electroanal. Chem.*, 503:57–68, 2001.
- [73] L. Gubler, G.G. Scherer, and A. Wokaun. Methods for the quantitative characterization of the CO tolerance in a one-dimensional polymer electrolyte fuel cell. *Chem. Eng. Technol.*, 24(1):59–67, 2001.
- [74] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *J. Electrochem. Soc.*, 138(8):2334–2342, 1991.

- [75] F. N. Büchi, M. Wakizoe, and S. Srinivasan. Microelectrode investigation of oxygen permeation in perfluorinated proton exchange membranes with different equivalent weight. *J. Electrochem. Soc.*, 143(3):927–932, 1996.
- [76] D. M. Bernardi. Water-balance calculations for solid-polymer-electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 137(11):3344–3350, 1990.
- [77] T. E. Springer, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld. Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140(12):3513–3526, 1993.
- [78] D. Bernardi and M. Verbrugge. A mathematical model of the solid polymer electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 139(9):2477–2491, 1992.
- [79] T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, and S. Gottesfeld. A comparative study of water-uptake by and transport through ionomeric fuel-cell membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 140(7):1981–1985, 1993.
- [80] F. N. Büchi and G. G. Scherer. In-situ resistance measurements of nafion 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 404:37–43, 1996.
- [81] T. Fuller and J. Newman. Experimental determination of the transport number of water in nafion 117 membrane. *J. Electrochem. Soc.*, 139(5):1332–1337, 1992.
- [82] Th. F. Fuller and J. Newman. Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140(5):1218–1225, 1993.
- [83] K. Broka and P. Ekdunge. Modelling the PEM fuel cell cathode. *J. Appl. Electrochem.*, 27:281–289, 1997.
- [84] J. Halim, F.N. Büchi, O. Haas, M. Stamm, and G.G. Scherer. Characterization of perfluorosulfonic acid membranes by conductivity measurements and small-angle X-ray scattering. *Electrochim. Acta*, 39(8/9):1303–1307, 1994.
- [85] B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, and G. Schulz, editors. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, volume A16. VCH, Weinheim.
- [86] P. Häussinger, R. Lohmüller, and A.M. Watson, editors. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, volume A13. VCH, Weinheim, 1989.
- [87] www.hydrogen.org.
- [88] L. Fischer. Hydrogen storage devices using metal hydrides. In F.N. Büchi, editor, *Portable Fuel Cells*, Luzern, 1999. Europ. Fuel Cell Forum.

- [89] www.ergenics.com.
- [90] L. Schlapbach and A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414:353–358, 2001.
- [91] M.P. Hogarth and G.A. Hards. Direct Methanol Fuel Cells – Technological Advances and Further Requirements. *Platinum Metals Rev.*, 40(4):150–159, 1996.
- [92] A.S. Aricò, S. Srinivasan, and V. Antonucci. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells*, 1(2):133–161, 2001.
- [93] R. Hockaday and C. Navas. Micro-fuel cells for portable electronics. In F.N. Büchi, editor, *Portable Fuel Cells*, Luzern, 1999. Europ. Fuel Cell Forum.
- [94] L. Gubler. *Operating Polymer Electrolyte Fuel Cells with Reformed Fuel*. Thesis, ETHZ, 2001.
- [95] W. Vogel, J. Lundquist, P. Ross, and J. Stonehart. Reaction pathways and poisons-II The rate controlling step for electrochemical oxidation of hydrogen on Pt in acid and poisoning of the reaction by CO. *Electrochim. Acta*, 20:79–93, 1975.
- [96] T. Springer, T. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Modeling of polymer electrolyte fuel cell performance with reformed feed streams: Effects of low levels of CO in hydrogen. In *Electrochemical Society Proceedings*, volume 13, pages 15–24, 1997.
- [97] J.W. Bauman, Jr. T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. An investigation of transient carbon monoxide poisoning effects in polymer electrolyte fuel cells. volume 27, pages 136–149. *Electrochemical Society Proceedings*, 1998.
- [98] T.E. Springer, T. Rockward, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformat feed. *J. Electrochem. Soc.*, 148(1):A11–A23, 2001.
- [99] D. Thompsett and S.J. Cooper. CO tolerance mapping of supported Pt catalysts for application in PEMFC's. In *Fall Meeting*, volume 2, pages 948–949, Miami Beach, Florida, 1994. Electrochem. Soc.
- [100] S.J. Cooper, A.G. Gunner, G. Hoogers, and D. Thompsett. Reformat tolerance in polymer electrolyte membrane fuel cells: Electrocatalyst solutions. In O. Savadogo and P.R. Robèrge, editors, *2nd Int. Symp. on New Materials for Fuel Cells and Modern Batterie Syst.*, pages 286–296, Montreal, 1997. Ecole Polytechnique de Montreal.
- [101] D.P. Wilkinson and D. Thompsett. Materials and approaches for CO and CO₂ tolerance for polymer electrolyte membrane fuel cells. In O. Savadogo and P.R. Roberge,

- editors, *2nd Int. Symp. on New Materials for Fuel Cells and Modern Battery Systems*, pages 266–285, Montreal, Canada, 1997.
- [102] D. Thompsett, S.J. Cooper, and G.A. Hards. Development of membrane electrode assemblies for solid polymer fuel cells with high performance, lower cost and carbon monoxide tolerance. part 1: Carbon monoxide tolerant anode studies. Technical Report ETSU F/02/00014/REP/1, Johnson Matthey, 1998.
- [103] R.J. Bellows, D.T. Buckley, and E. Marucchi-Soos. H₂ electro-oxidation in the presence of low levels of CO in polymer electrolyte fuel cells. In J. McBreen, S. Mukerjee, and S. Srinivasan, editors, *Symp. on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage IV, 97-13*, pages 1–14, Montreal, 1997. Electrochem. Soc.
- [104] E.A. Ticianelli, S. Mukerjee, S.J. Lee, J. McBreen, J.R. Giallombardo, and E.S. De Castro. Electrocatalysis of CO tolerance in H₂/CO mixtures by carbon supported ptmo in a proton exchange membrane fuel cell. Electrochem. Soc., 1998.
- [105] P. Liu and J.K. Nørskov. Kinetics of the Anode Processes in PEM Fuel Cells - the Promoting Effect of Ru in PtRu Anodes. *Fuel Cells*, 1(3-4):192–201, 2001.
- [106] J. Lipkowski and P.N. Ross. *Electrocatalysis*. Wiley-VCH, 1998.
- [107] F. Hajbolouri. private communication, 2002.
- [108] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, and P.N. Ross. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. rotating disk electrode studies of CO/H₂ mixtures at 62 °C. *J. Phys. Chem.*, 99:16757–16767, 1995.
- [109] R.J. Bellows and E. Marucchi-Soos. Comparison of CO tolerance on Pt and Pt-Ru anodes in PEMFCs. In S. Gottesfeld and T.F. Fuller, editors, *Proc. Second International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells II, PV 98-27*, pages 218–228. The Electrochemical Society, 1998.
- [110] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, and E. Latta. Adsorption of CO on Pd single-crystal surfaces. *Surf. Sci.*, 43(2):462–480, 1974.
- [111] K.J. Vetter. *Electrochemical Kinetics*. Academic Press, New York, 1967.
- [112] B. Schuldiner, M. Rosen, and D.R. Flinn. Comparative activity of (111), (100), (110) and polycrystalline platinum electrodes in H₂-saturated 1M H₂SO₄ under potentiostatic control. *J. Electrochem. Soc.*, 117(10):1251, 1970.
- [113] S. Trasatti and O.A. Petrii. Real surface-area measurements in electrochemistry. *J. Electroanal. Chem.*, 327(1-2):353–376, 1992.

- [114] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [115] S. Jain. *Monte Carlo Simulations of Disordered Systems*. World Scientific, Singapore, 1992.
- [116] L.T. Shampine and M.W. Reichelt. The matlab ode suite. *SIAM-J. on Sci. Computing*, 18(1):1–22, 1997.
- [117] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, second edition, 1999.
- [118] X. Wang, I-M. Hsing, Y-J. Leng, and P-L. Yue. Model interpretation of electrochemical impedance spectroscopy and polarization behavior of H₂/CO mixture oxidation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*, 46:4397–4405, 2001.
- [119] R.D. Armstrong, R.E. Firman, and H.R. Thirsk. The a.c. impedance of complex electrochemical reactions. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 56:244–263, 1974.
- [120] R. D. Armstrong. The metal-solid electrolyte interphase. *J. Electroanal. Chem.*, 52:413–419, 1974.
- [121] I. Epelboin and M. Keddam. Faradaic impedances: Diffusion impedance and reaction impedance. *J. Electrochem. Soc.*, 117(8):1052–1056, 1970.
- [122] I. Epelboin and R. Wiart. Mechanism of the electrocrystallization of nickel and cobalt in acidic solution. *J. Electrochem. Soc.*, 118(10):1577–1582, 1971.
- [123] H. Göhr and C.A. Schiller. Faraday-impedanz als verknüpfung von impedanzelementen. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 148:105–124, 1986.
- [124] C.A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, and N. Wagner. Relaxation impedance as a model for the deactivation mechanism of fuel cells to carbon monoxide poisoning. *Phys. Chem. chem. Phys.*, 3(11):2113–2116, 2001.
- [125] J.T. Müller, P.M. Urban, and W.F. Hölderlich. Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes. *J. Power Sources*, 84:157–160, 1999.
- [126] C.A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, and N. Wagner. Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems that change with time. *Phys. Chem. chem. Phys.*, 2001.

- [127] C-N Cao. On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady state - I. One state variable besides electrode potential. *Electrochim. Acta*, 35(5):831–836, 1990.
- [128] C-N Cao. On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady state - II. Two state variables besides electrode potential. *Electrochim. Acta*, 35(5):837–844, 1990.
- [129] K. Krischer. Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems. In B.E. Conway, J. O'M. Bockris, and R. White, editors, *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 32, pages 1–143. Kluwer Academic, 1999.
- [130] P. Strasser, M. Lübke, F. Raspel, M. Eiswirth, and G. Ertl. Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. I. Experimental. *J. Chem. Phys.*, 107(3):979–990, 1997.
- [131] P. Strasser, M. Eiswirth, and G. Ertl. Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. II. Model calculations. *J. Chem. Phys.*, 107(3):991–1003, 1997.
- [132] J. Holländer. Impedanz-prüfroutinen für beschichtungen. In *Kursunterlagen - Moderne Messmethoden in der Elektrochemie und Korrosionsprüfung*, Frankfurt, 1999. DECHEMA.
- [133] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, and C. Montella. EIS study of electrochemical battery discharge on constant load. *J. Power Sources*, 70(1):78–84, 1998.
- [134] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montanella, C. Poinignon, and G. Vitter. Impedance measurements of polymer electrolyte membrane fuel cells running on constant load. *J. Power Sources*, 74:244–245, 1998.
- [135] F.N. Büchi. private communication, 2001.
- [136] Z. Stoynov. Impedance modelling and data processing: Structural and parametrical estimation. *Electrochim. Acta*, 35(10):1493–1499, 1990.
- [137] B. Savova-Stoynov and Z. Stoynov. Four-dimensional estimation of the instantaneous impedance. *Electrochim. Acta*, 37(12):2353–2355, 1992.
- [138] J. Lück. private communication, 2002.
- [139] F. Jenni. private communication, 2002.
- [140] F.N. Büchi and M. Ruge. Development of a bipolar element for PE-fuel cells demonstration in a 6 kW stack. Scientific report V, 2000, Paul Scherrer Institut, 2001.

- [141] M. Ruge and F.N. Büchi. Bipolar elements for PE fuel cell stacks based on the mould to size process of carbon/polymer mixtures. In F.N. Büchi, G.G. Scherer, and A. Wokaun, editors, *1st European PEFC Forum*, pages 299–308, Luzern, 2001. European Fuel Cell Forum.
- [142] F.N. Büchi and R. Neto. Locally resolved current measurements in 200 cm² PEM fuel cells. In K. Zaghib and M. Doyle, editors, *201st centennial ECS Meeting*, Philadelphia, PA, 2002. Electrochem. Soc.
- [143] R. Eckl. *Ortsaufgelöste Strommessung in Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen*. M.Sc. Thesis, PSI and TU Munich, 2001.
- [144] A. Geiger, R. Eckl, and G.G. Scherer. in preparation. 2002.
- [145] F. Richter, C.A. Schiller, and N. Wagner. High current interrupt technique – a new analysis approach complements impedance measurements for low impedance objects at high frequencies. In P.L Bonora, editor, *5 th Int. Symp. on Electrochem. Impedance Spectroscopy*, page 20, Marilleva, It, 2001. ASSIM.

Publikationen

1. B. Andreaus, A.J. McEvoy and G.G. Scherer. Performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities. *Electrochim. Acta*, **47**, p. 2223–2229, **2002**.
2. B. Andreaus, A.J. McEvoy and G.G. Scherer. On the Importance of a Sufficient Water Supply at Polymer Electrolyte Fuel Cell Anodes. *PSI Scientific Report 2001*, Annex V, p. 86-87, **2002**.
3. B. Andreaus, L. Danon, L. Gubler and G.G. Scherer. Modelling Studies of the CO poisoning in polymer electrolyte fuel cells (PEFC). *PSI Scientific Report 2000*, Annex V, p. 82-83, **2001**.
4. B. Andreaus, A.J. McEvoy and G.G. Scherer. Performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities. **poster presentation**; *5th Int. Symp. on Electrochem. Impedance Spectroscopy, Marilleva Italy*, 17.–22. June, **2001**.
5. B. Andreaus, A.J. McEvoy and G.G. Scherer. Impedance Response of Polymer Electrolyte Fuel Cells at High Current Densities. **poster presentation**; *1st European PEFC Forum, Lucerne CH*, 02.–06. July, **2001**.

Curriculum Vitae

Zur Person

Vorname, Name	Bernhard Heinrich Andreaus
Adresse	Kleegärtenstrasse 59 CH – 3930 Visp
Geburtsdatum	16. Dezember 1972
Bürgerort	Schattdorf UR
Zivilstand	ledig

Ausbildung

1979 – 1987	Primar- und Sekundarschulen in Visp
1987 – 1992	Kollegium Spiritus Sanctus, Brig, Matura Typus C
1992 – 1998	Studium der Physik an der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
11/1997 – 03/1998	Diplomarbeit an der UC Santa Barbara, Materials Department, bei Prof. E. Kramer und Prof. J. Hilborn.
28/03/1998	Diplom als Dipl. Physik-Ingenieur EPFL
ab 11/1998	Doktorand am ICMB-LPI, EPFL / Paul Scherrer Institut.