

# Niedertemperatur-Brennstoffzellen – Stand und Perspektiven der PEMFC<sup>1</sup>

ZSW

Dr. Werner Lehnert  
werner.lehnert@zsw-bw.de

Manfred Grünerbel

FZ Jülich

Jürgen Mergel  
j.mergel@fz-juelich.de

Klaus Wippermann  
Harald Scharmann  
Andrej Kulikovskiy

Fraunhofer ISE

Dr. Christopher Hebling  
christopher.hebling@ise.fraunhofer.de

Ursula Wittstadt  
Tom Smolinka

DLR

Erich Gölzow  
erich.guelzow@dlr.de

Mathias Schulze  
Till Kaz

## Einleitung

Der Brennstoffzelleneffekt wurde bereits im Jahr 1839 entdeckt. Trotz anfänglich rascher Fortschritte konnte sich die Brennstoffzellentechnologie aber erst in den letzten Jahrzehnten zu einer Schlüsseltechnologie entwickeln. Doch schon 1884 erkannte der Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald das hohe Potenzial der Brennstoffzelle und sagte ihr eine große Zukunft voraus: „Die Brennstoffzelle ist eine größere zivilisatorische Leistung als die Dampfmaschine und wird schon bald den SIEMENSschen Generator in das Museum verbannen.“

Hohe Materialanforderungen und die Forderung nach reinen Brennstoffen verzögerten jedoch eine frühe Einführung von Brennstoffzellen auf dem Energiemarkt. Die heutige Energieversorgung basiert dagegen noch weitgehend auf dem von Wärmekraftmaschinen getriebenen SIEMENSschen Generator, der 1866, also lange nach der Entdeckung des Brennstoffzelleneffektes, erfunden wurde.

Zur Bereitstellung von elektrischem Strom werden also bis heute meist Energieumwandlungstechnologien verwendet, die auf der Verbrennung von fossilen Energieträgern beruhen. Der Energieinhalt der Brennstoffe wird über den Umweg der Wärmeerzeugung in kinetische Energie (Rotation) umgewandelt. Die kinetische Energie wird mit Hilfe eines SIEMENSschen Generators in Strom umgewandelt. Der theoretische Wirkungsgrad dieses Prozesses ist thermodynamisch durch den so genannten CARNOTschen Kreisprozess, nach oben begrenzt.

Im Gegensatz hierzu wandeln Brennstoffzellen den Brennstoff (z. B. Wasserstoff) auf elektrochemischem Weg direkt in Strom um. Dieser Prozess ist nicht an den CARNOTschen Wirkungsgrad gebunden. Daher können Brennstoffzellen höhere Wirkungsgrade erzielen.

## Stand der Technik

Brennstoffzellen sind eine Querschnittstechnologie. Bereits heute liegen Prototypen für den Einsatz von Brennstoffzellen in Bussen, PKWs, in der Hausenergieversorgung und in portablen Stromerzeugern vor. Der Leistungsbereich der Brennstoffzellensysteme reicht von wenigen Watt für die Stromversorgung von Mobiltelefonen bis zum Megawattkraftwerk. Fahrzeugantriebe, denen das größte Marktpotenzial zugeschrieben wird, liegen im Bereich um 50 -100 kW.

Brennstoffzellen sind ein interdisziplinäres Arbeitsfeld, das verschiedenste Fachbereiche zusammenführt. Hierbei sind vor allem die Chemie- und Elektroindustrie, aber auch der Maschinenbau und die Verfahrenstechnik zu nennen. Eine Markteinführung von Brennstoffzellensystemen hängt stark von den Kosten ab. Während für Hausenergieversorgungsanlagen Systemkosten von 1.000 bis 1.500 €/kW akzeptiert werden können, müssen für Anwendungen im Fahrzeugantrieb Kosten von 30 - 50 €/kW unterschritten werden. Dies erfordert, verglichen mit der Kostensituation heutiger Prototypen, eine Kostensenkung um ein bis zwei Größenordnungen. Das ist nur mit weiteren, beträchtlichen Entwicklungsanstrengungen zu erreichen. Typische Anforderungen an Brennstoffzellensysteme sind in *Abb. 1* dargestellt.

	Stationär	Mobil Antrieb	Mobile Bordversorgung	Portabel
Lebensdauer	> 10 a	ca. 10 a	ca. 10 a	1 – 5 a
Betriebszeit	40.000 – 80.000 h	5.000 h	5.000 h	1.000 – 5.000 h
$\eta_{e, System}$	> 50 %	> 40 %	30 – 40 %	> 20 %
Leistungsgröße	100 – 1.000 kW dezent. Verg. 1 – 50 kW Hausversg.	50 – 70 kW Pkw 500 – 5.000 kW Bahnen 5 – 500 kW Boote 1.000 – 20.000 kW Schiffe	50 – 70 kW kw PKW, LKW, Boote 50 – 200 kW Flugzeuge 100 – 1.000 kW Schiffe	0,1...5 kW
Leistungsgewicht	bestimmt durch Materialkosten	1 kg/kW	10 kg/kW Pkw << 50 kg/kW Flugzeuge	bestimmt durch Handhabbarkeit
Spez. Zielkosten	1.500 US\$/kW	30 – 50 US\$/kW Pkw	100 – 200 US\$/kW Pkw	> 5.000 US\$/kW
Zuverlässiger Leistungsverlust*	0,13 – 0,25 % pro 1.000 h	< 2 % pro 1.000 h	< 2 % pro 1.000 h	2 – 10 % pro 1.000 h

\* bestimmt durch 10 % Leistungsverlust während der gesamten Lebensdauer

Abbildung 1 Anforderungen an Brennstoffzellensysteme

## Technische Herausforderungen an PEM-Brennstoffzellensysteme

Funktionsfähige PEM-Brennstoffzellensysteme wurden in den verschiedensten Bereichen erfolgreich demonstriert. Aber es gibt verschiedene Problemfelder, die auch weiterhin bearbeitet werden müssen: die zu hohen Kosten und die noch nicht ausreichende Lebensdauer, die beide voneinander abhängen.

### Lebensdaueruntersuchungen: reversible und nicht reversible Alterung

Ein typisches Ergebnis eines Alterungsexperiments ist in Abb. 2 dargestellt. Der Brennstoffzellenstapel (Stack) wurde bei einer konstanten Stromdichte (galvanostatisch) von 500 mA/cm<sup>2</sup> betrieben. Der Verlauf von Zellspannung und Strom ist über einen Zeitraum von 2000 Stunden dargestellt. Mit fortschreitender Betriebszeit sinkt die Zellspannung.

Auffallend ist, dass die Stackspannung nach Unterbrechung zunächst fast auf ihr anfängliches

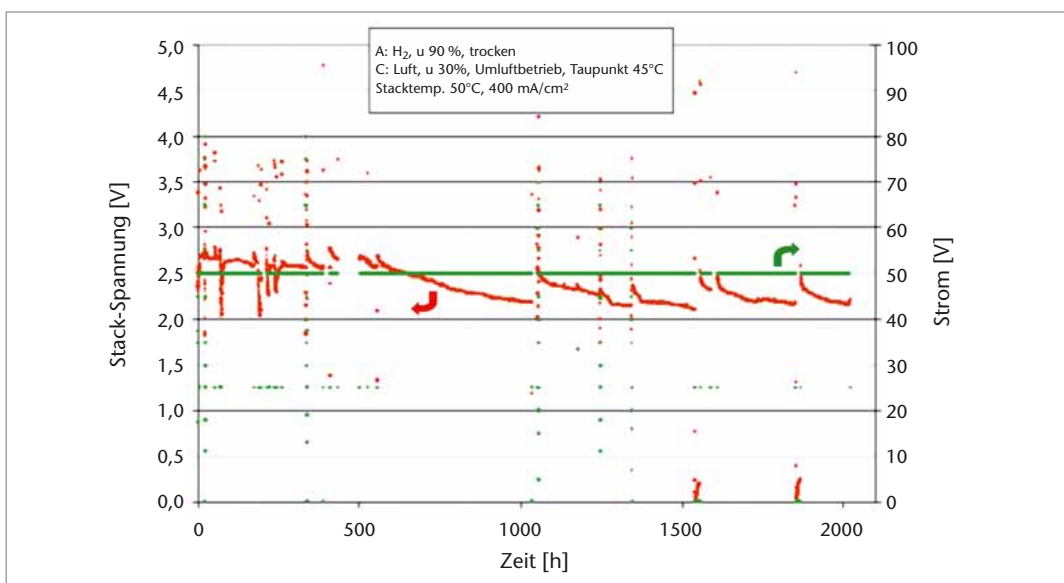


Abbildung 2 Langzeituntersuchung an einem fünfzelligen Stack

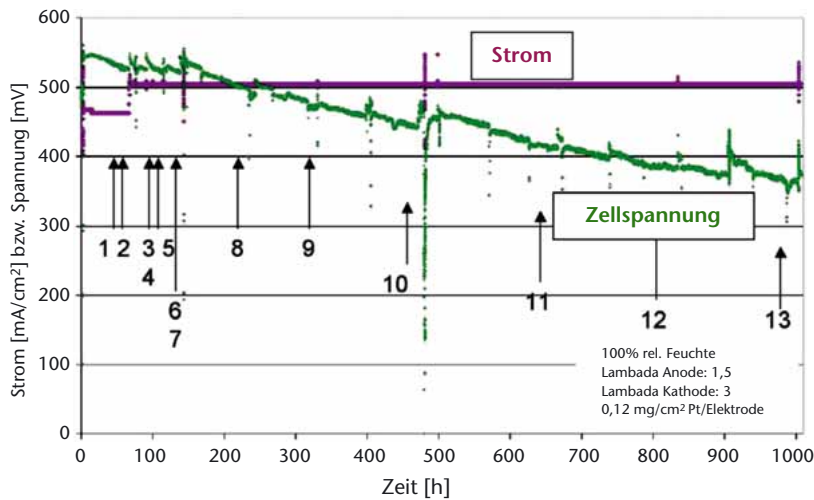


Abbildung 3  
Langzeituntersuchungen an einer Einzelzelle. Zu den mit Pfeilen gekennzeichneten Zeiten wurden Impedanzspektren<sup>2</sup> aufgenommen

Leistungsniveau zurückkehrt, sich jedoch anschließend wieder schnell verschlechtert.

Zur Untersuchung dieses Phänomens wurden detaillierte Untersuchungen an einer Einzelzelle (Abb. 3) durchgeführt. An den eingezeichneten Zeitpunkten wurden Impedanzspektren<sup>2</sup> aufgenommen. Der Zeitraum der Messung betrug 1000 Stunden.

Während dieser Zeit tritt eine Verringerung der Zellspannung um 170 mV auf, was einer Degradationsrate von 170  $\mu\text{V}/\text{h}$  entspricht.

<sup>2</sup> Impedanz bezeichnet den elektrischen Widerstand im Wechselstromkreis.

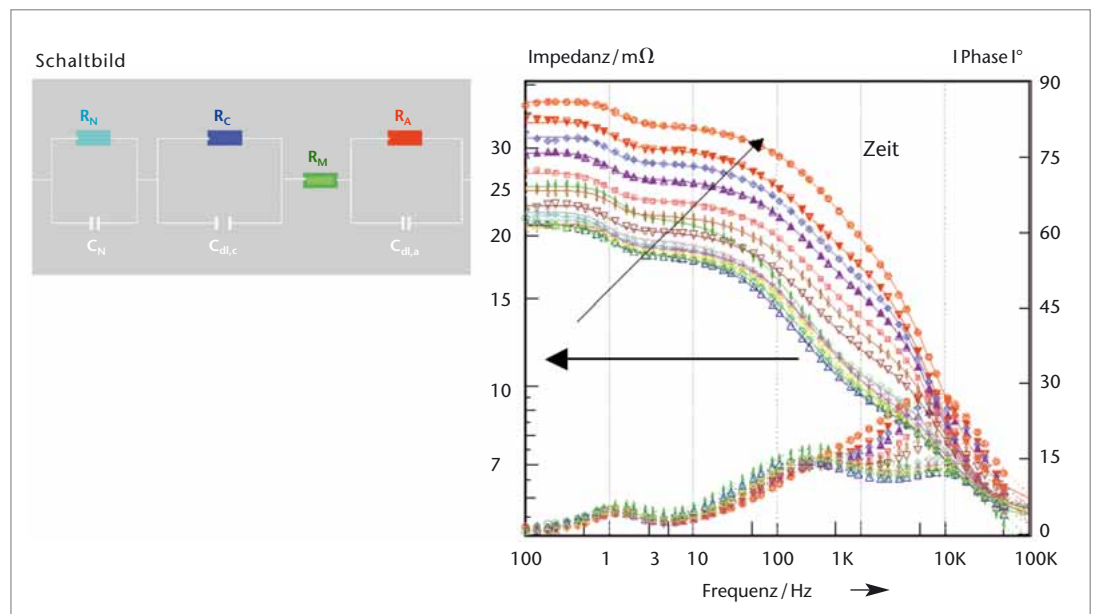
In Abb. 4 sind die Impedanzmessungen in einem Diagramm dargestellt. Zu erkennen ist eine deutliche Zunahme des Impedanzbetrages und Phasenverschiebung im Frequenzbereich zwischen 500 Hz und 50 kHz. In diesem Frequenzbereich macht sich überwiegend die Anodenimpedanz aufgrund ihrer Zeitkonstanten ( $R_A C_{dl,A}$ ) bemerkbar. Deutlicher wird dies, wenn man nach Auswertung der Impedanzspektren über das entsprechende Ersatzschaltbild (Abb. 4) den Verlauf der Widerstände der Elemente wie in Abb. 5 chronologisch aufträgt.

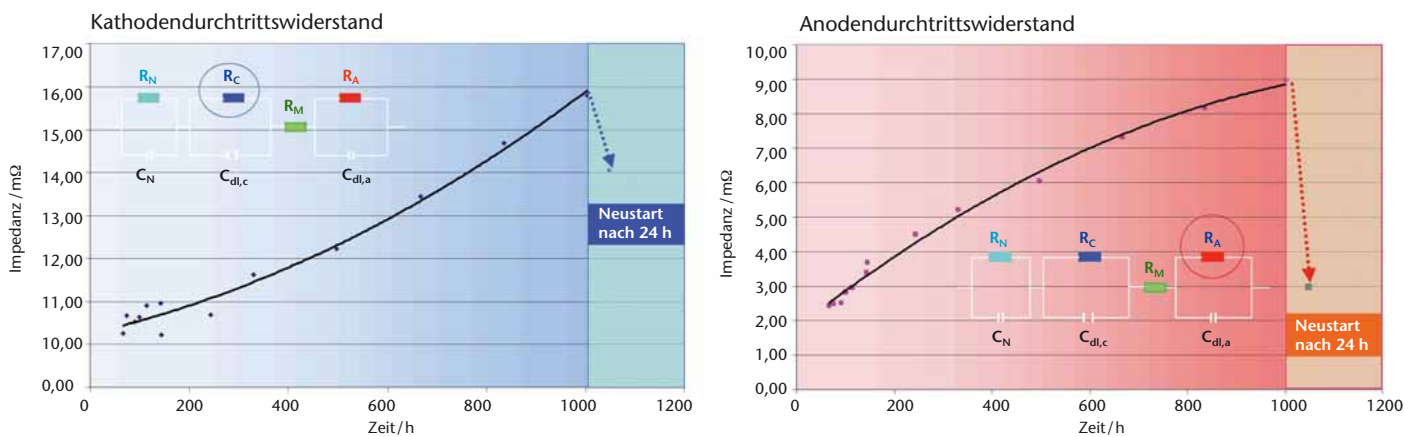
Die Auswertung der Impedanzmessungen ergibt zusammenfassend folgende Informationen über die Alterung der Einzelzelle:

- keine Zunahme des Membranwiderstandes (hoher Frequenzbereich, ab 50 kHz)
- geringe Zunahme des Diffusionswiderstandes
- Zunahme des Kathodenwiderstandes
- Zunahme des Anodenwiderstandes

Nach Beendigung dieses Versuchsteils wurde die Zelle für 24 Stunden abgeschaltet und von der Gasversorgung getrennt. In dieser Zeit kühlte die Zelle auf Raumtemperatur ab. Danach wurde die Zelle wieder in Betrieb genommen. Die Zelle erreichte nahezu ihr ursprüngliches Leistungsniveau, fiel aber anschließend inner-

Abbildung 4  
Ersatzschaltbild und Impedanzspektrum





halb von 720 Stunden linear auf die Zellspannung vor der Abschaltung zurück, was einer Degradationsrate von 270  $\mu\text{V}/\text{h}$  entspricht. Direkt im Anschluss an den Neustart wurde ein Impedanzspektrum aufgenommen. Wie *Abb. 5* zeigt, nimmt der Kathodenwiderstand nach dem Neustart nur wenig ab, während der Anodenwiderstand beinahe auf den Wert zu Beginn des Alterungsexperiments zurückgeht.

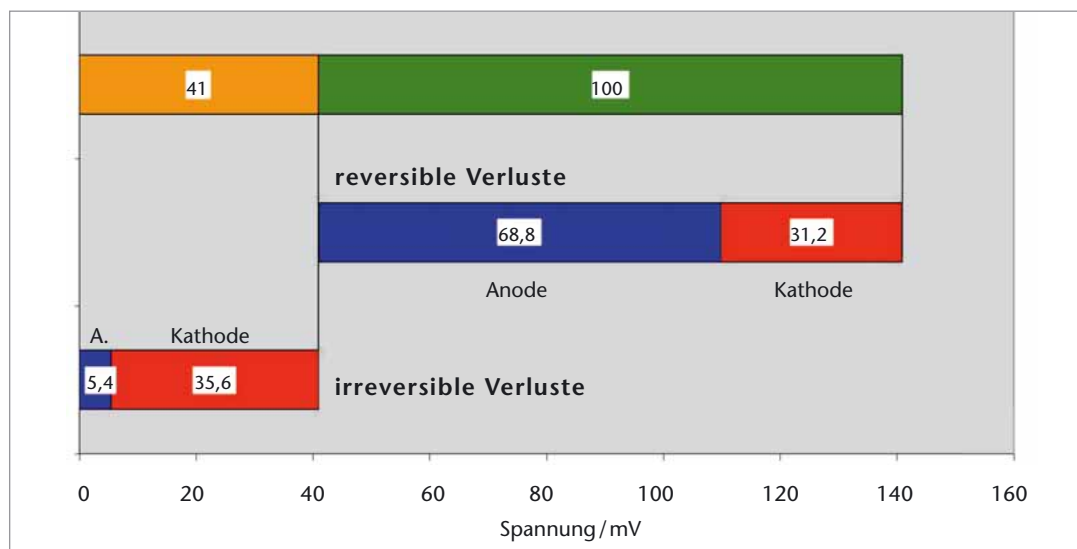
dargestellt. Die Spannungsverluste durch die Membran und der diffusive Anteil können vernachlässigt werden, da die Änderung der entsprechenden Widerstände während des Versuchs sehr gering waren. Eine Analyse der Brennstoffzellen nach den Alterungsversuchen ergab, dass Strukturänderungen in den Elektrodenmaterialien für die Degradation verantwortlich sind.

*Abbildung 5*  
Zeitlicher Verlauf des Kathodendurchtrittswiderstandes,  $R_c$  (links) und des Anodendurchtrittswiderstandes,  $R_a$  (rechts)

Die Analyse der Alterungsuntersuchungen und der Impedanzspektren lässt den Schluss zu, dass die Verschlechterung der Brennstoffzellenleistung in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil aufgeteilt werden kann. In *Abb. 6* sind zusammenfassend die Spannungsanteile der Elektroden zum reversiblen und irreversiblen Anteil des Gesamtspannungsverlustes schematisch

### Degradationswelle

Basierend auf den genannten Alterungsexperimenten bei konstantem Strom wurde eine Theorie zur Dynamik der Brennstoffzellen-Degradation entwickelt. Wie *Abb. 7* zeigt, kann beim Betrieb von Brennstoffzellen mit konstantem Strom ein Alterungsverhalten auftreten, bei



*Abbildung 6*  
Anteile der reversiblen und irreversiblen Verluste

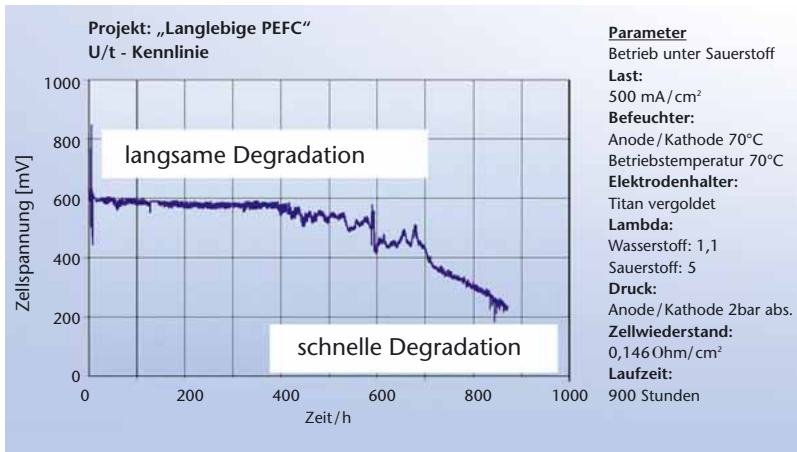


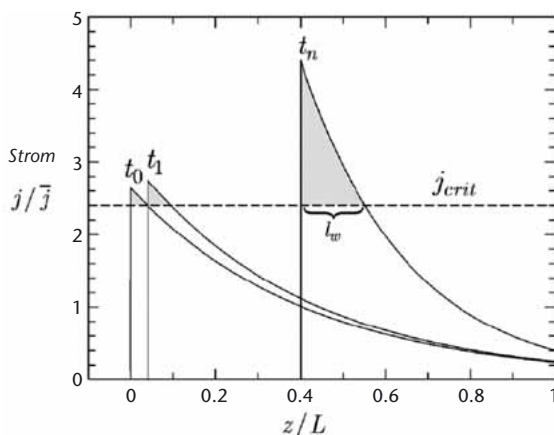
Abbildung 7  
Unterschiedliches  
Degradationsverhalten  
zu Beginn und gegen  
Ende des Zellbetriebs

dem die Alterungsrate mit der Betriebsdauer fortlaufend zunimmt und die Zellspannung schließlich zusammenbricht. Dabei lassen sich zwei zeitlich aufeinanderfolgende Phasen unterscheiden:

- Stabiler Betrieb mit fast gleichbleibender Zellspannung
- Abnahme der Zellspannung mit einer zunehmenden Abnahme der Zellspannung mit der Zeit bis zum völligen Zusammenbruch der Zellspannung

Das gezeigte Alterungsverhalten lässt sich mit der Entstehung einer Degradationswelle (DW) erklären, die sich vom Gaseinlass entlang des Kanals zum Gasauslass fortsetzt. Nimmt man an, dass die lokale Degradation den an dieser Stelle fließenden Strom unterbricht, ist die Zellenaktivität des Kanalstücks hinter der Wellenfront gleich Null.

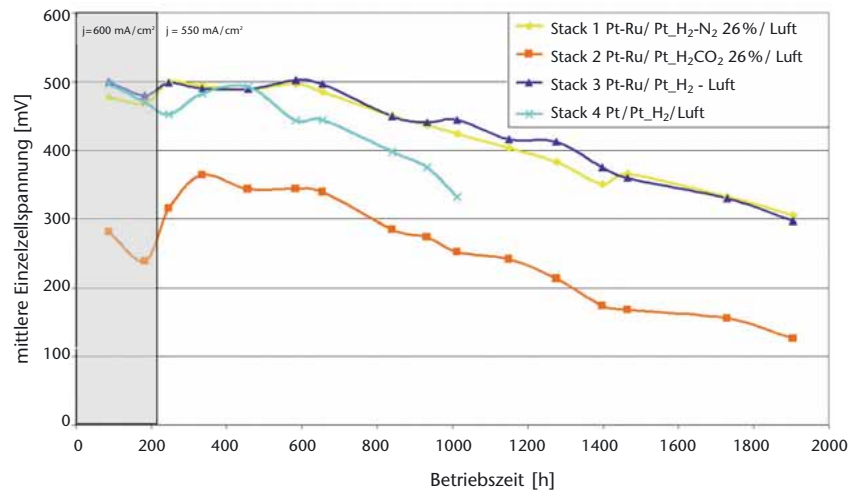
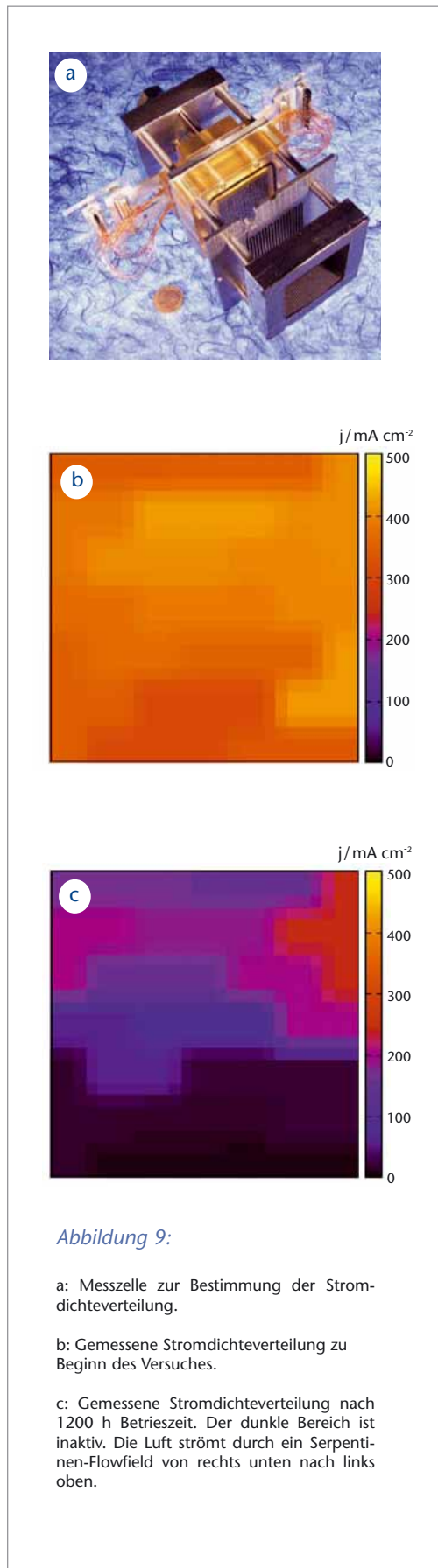
Abbildung 8  
Simulation einer  
Degradationswelle



Dafür muss der Kanalteil vor der Wellenfront den gesamten, konstanten Strom aufnehmen. Je weiter die DW voranschreitet, desto kleiner ist der verbleibende, aktive Kanalteil und desto höher ist die mittlere Stromdichte die er tragen muss. Die Analyse der Wellendynamik erlaubt es, die Charakteristika der gemessenen Zellspannungs/Zeitkurven zu erklären.

Qualitativ ist zu erwarten, dass die Degradationsrate in den Bereichen größer ist, wo auch die lokale Stromdichte hoch ist. Es wird angenommen, dass diese Rate stufenweise vom Strom  $j$  abhängt. Dies bedeutet, dass eine kritische Stromdichte,  $j_{crit}$ , existiert, bei der die Degradationsrate von Null auf einen bestimmten, begrenzten Wert springt. Wenn  $t_d$  die charakteristische Zeitdauer der lokalen Degradation ist, bedeutet  $t_d$  gleichzeitig die Zeitdauer, nach der ein Zellbereich keinen Strom mehr produziert, wenn dort  $j > j_{crit}$  ist. Abb. 8 zeigt die Simulation einer Degradationswelle. Wenn zum Zeitpunkt  $t_0$  die lokale Stromdichte am Eingang  $j_{crit}$  überschreitet, findet im gestrichelten Bereich bei  $t_0$  eine lokale Degradation statt. Nach Ablauf von  $t_d$  ist dieser Bereich „ausgebeutet“ und produziert nicht länger Strom. Bei  $t_1 = t_0 + t_d$  verschiebt sich der Peak der lokalen Stromdichte entlang des Kanals zu einer neuen Position und ein neuer Bereich ist der lokalen Degradation ausgesetzt. Da der Gesamtstrom konstant bleibt, wächst die Länge des degradierenden Kanalbereichs mit der Zeit an. Dieser Mechanismus ist für das Fortschreiten der Degradationswelle verantwortlich.

Vergleichende Langzeitmessungen am Fraunhofer ISE bestätigen diese Vermutung. Eine Langzeituntersuchung mit ortsaufgelöster Stromdichtemessung über 1200 h zeigt zu Beginn eine nahezu homogene Stromdichteverteilung über die aktive Fläche der Zelle. Mit zunehmender Betriebszeit sank die Stromdichte vor allem im Eintrittsbereich der Luft, bis es zu einer vollständigen Inaktivierung dieses Bereiches kam. Dies ist in Abb. 9 dargestellt. Die Zunahme des inaktiven Bereiches beschleunigte sich mit zunehmender Betriebszeit.



### Einfluss der Gaszusammensetzung auf das Alterungsverhalten

Werden Brennstoffzellen mit reformierten Brennstoffen betrieben (zum Beispiel mit Erdgas), so befinden sich in den Brenngasen neben Wasserstoff auch noch weitere Gasanteile. *Abb. 10* zeigt den Einfluss verschiedener Brenngaszusammensetzungen auf das Alterungsverhalten von Stacks, die bei konstantem Strom (galvanostatisch) im Labor betrieben wurden (*Abb. 11*). Erkennbar ist, dass der Abfall der mittleren Zellspannung in den gezeigten Fällen nahezu gleich ist. Für die eingesetzten Materialien und unter den gewählten Betriebsbedingungen ist innerhalb einer Laufzeit von annähernd 2000 h somit kein Unterschied erkennbar im Alterungsverhalten bei Betrieb der Stacks mit

- a) reinem Wasserstoff
- b) Wasserstoff mit zugemischtem N<sub>2</sub>
- c) reinem Wasserstoff<sup>3</sup>
- d) Wasserstoff mit zugemischten CO<sub>2</sub>

Der Einfluss anderer möglicher Komponenten im Brenngas auf das Langzeitalterungsverhalten wird in weiteren Arbeiten untersucht werden. Bei allen Versuchen kamen kommerzielle Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) zum Einsatz mit Platin/Ruthenium-Katalysatoren in der Anode.

Abbildung 10 ↑  
Alterungsverhalten von Stacks beim Betrieb mit verschiedenen Wasserstoff-Gas-Gemischen

← Abbildung 9

<sup>3</sup> Messreihe mit Platin/Platin - Katalysatoren





Abbildung 11  
Versuchsaufbau für  
Alterungsmessungen  
an fünfzelligen Stacks  
im Labor

## Zusammenfassung

Der Einsatz von Brennstoffzellen im portablen, stationären und mobilen Bereich ist eine Option für die Zukunft. Neben den zur Zeit noch zu hohen Kosten ist das Alterungsverhalten der Brennstoffzellen ein Problemfeld, welches erhöhte Aufmerksamkeit von Seiten der Forschungs- und Entwicklungsinstitute verlangt. Verschiedene Alterungscharakteristika wurden beobachtet und näher untersucht. Es konnte gezeigt werden:

- Reversible und nicht reversible Alterung sind unterscheidbar. Die Prozesse konnten verschiedenen Komponenten zugeordnet werden.
- Ein analytisches Modell kann ein progressives Altern im Sinne einer Degradationswelle beschreiben.
- $N_2$  und  $CO_2$  zeigen keinen Einfluß auf das Alterungsverhalten bei den untersuchten Betriebsparametern.

## Literatur

- [1] A. A. Kulikovskiy, H. Scharmann and K. Wippermann, *Electrochem. Communications* 6 (2004) 75-82
- [2] A. Hakenjos, H. Münter, U. Wittstadt, Ch. Hebling: „A PEM Fuel Cell for Combined Measurement of Current and Temperature Distribution, And Flow Field Flooding“ in: *Proceedings of Eighth Grove Fuel Cell Symposium - Building Fuel Cell Industries*, September 2003, London.
- [3] N. Wagner, T. Kaz, S. Schönbauer *Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)*, 6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, 16 - 21 Mai 2004, Cocoa Beach (FL), USA

## Danksagung

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines vom BMBF geförderten Verbundprojektes durchgeführt:

„Langlebige PEMFC als Voraussetzung für eine Wasserstoffenergiewirtschaft“, 01SF0048, 01SF0049, 01SF0050, 01SF0051