



Fraunhofer-Institut für Werkzeug-
maschinen und Umformtechnik IWU

FIT4H2



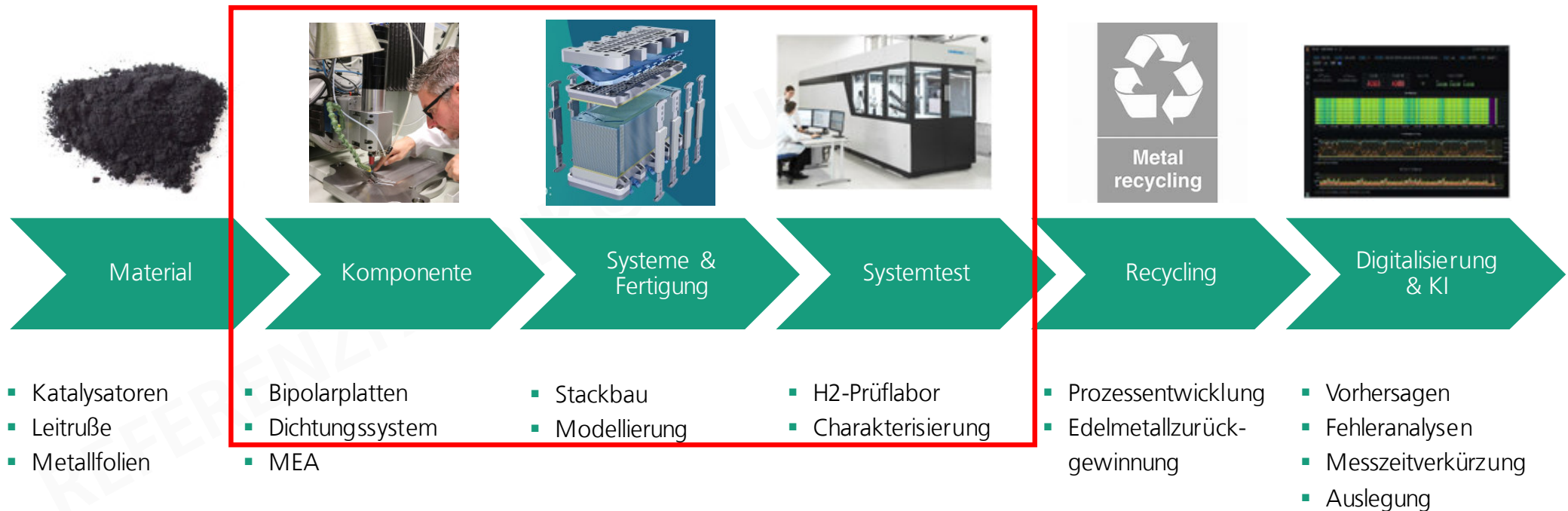
Qualitätssicherung



Brennstoffzellen und Elektrolyseure

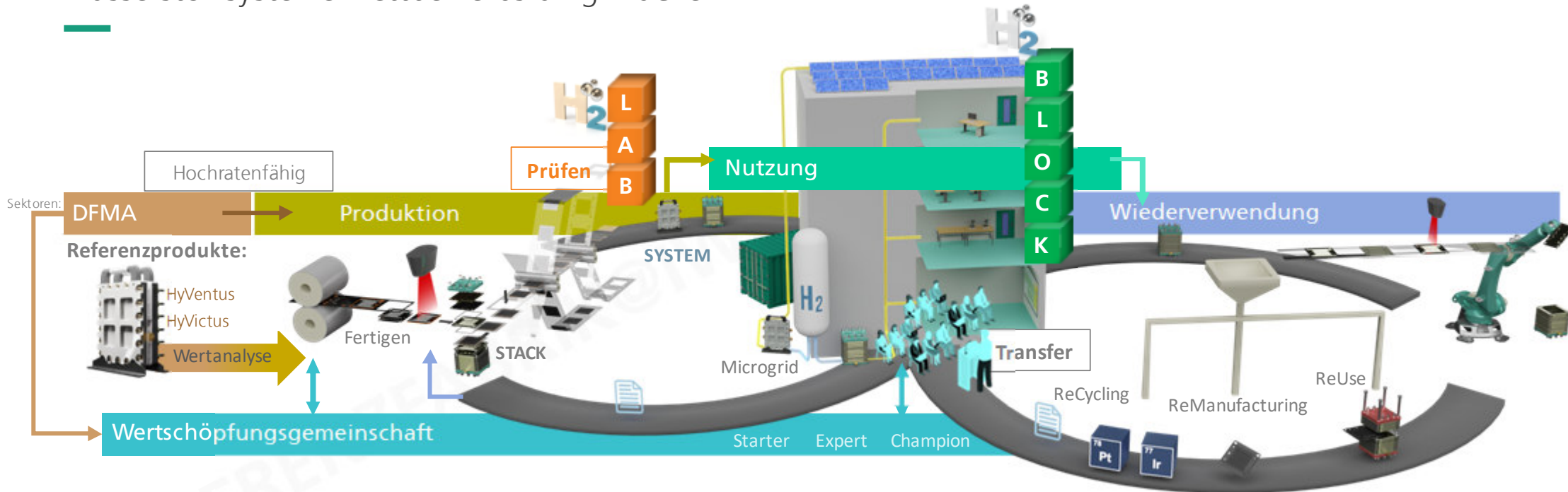
Von den Komponenten bis zum System

IWU



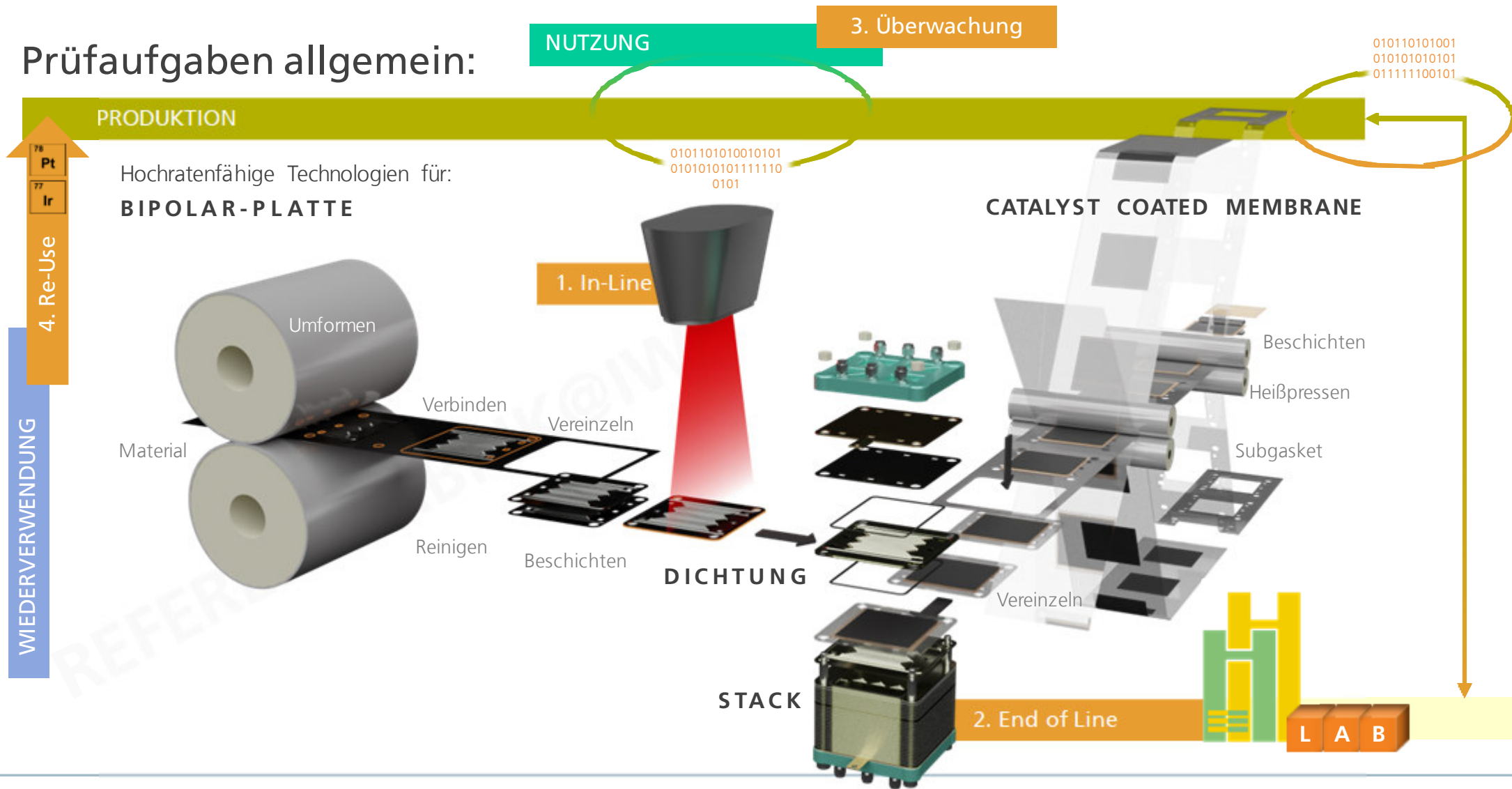
H2@IWU - Ziel

Wasserstoffsysteme wettbewerbsfähig machen!



Synchronisation und Kopplung der H₂-Sektoren durch H2@IWU-Produkte, deren fertigungstechnische Auslegung, Produktion, Nutzung und Wiederverwendung unter Einbindung der Wertschöpfungs- und Anwendungsgemeinschaft

Prüfaufgaben allgemein:



Prüfung

Überblick

Was muss geprüft werden?

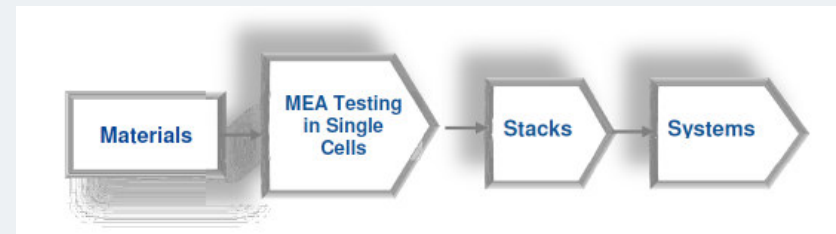
- Produkt Brennstoffzellenstack
 - Lastwechsel
 - Mechanische Effekte
 - Luft-Verunreinigungen
 - Umweltbedingungen

Einzelkomponenten

- Bipolarhalbplatte
 - Rissfreiheit
 - Oberfläche
 - Ausformung
 - Ebenheit
- Bipolarplatte
 - Schweißnaht
 - Oberfläche / Beschichtung
- MEA
 - Chemische Komponente

Verwendete Quellen

- EU HARMONISED TEST PROTOCOLS FOR PEMFC MEA TESTING IN SINGLE CELL CONFIGURATION FOR AUTOMOTIVE APPLICATIONS, JRC Science Hub
[EU Harmonised test protocols for PEMFC](#)
- FUEL CELL LEAK TESTING REQUIREMENTS AND PROCEDURES, US Fuel Cell Council
[US Fuel Cell Leak Testing](#)
- SINGLE CELL TEST PROTOCOL, US Fuel Cell Council
[US Single Cell Test Protocol](#)



Brennstoffzellen, Stacks und Systeme

H2-Prüflabor

Randbedingungen für 80 kW Prüfstand

Erforderliche Reinheit

- Wasserstoff: 99,999%
- Luft: trocken, ölfrei, max. Partikelgröße: 1 μm
- DI-Wasser: $> 250 \text{ k}\Omega\text{m} / \text{cm}^2$

Wasser

- Wasseranschluss
- Umkehr-Osmoseanlage: 300 l/h
- Abwasseranschlüsse (bis 130 °C)

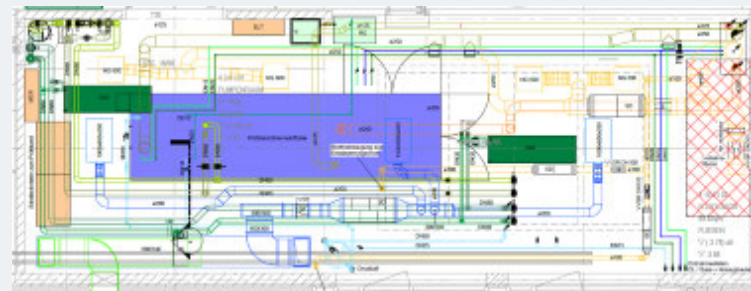
Belüftung

- Kathodenabluft 550 m^3/h , 50 °C
- Anodenabluft 130 m^3/h , 50 °C
- Prüfstandsabluft und Absaughaube 220 m^3/h
 - bei interner Gasdetektion 880 m^3/h , max. 70 °C
 - im Havariefall 8-facher Luftwechsel (2.600 m^3/h)

Gase (Spitzendurchfluss)

- Wasserstoff (H_2): 100 m^3/h
- Argon (Ar): 60 m^3/h
- Stickstoff (N_2): 320 m^3/h

■ Labor IWU



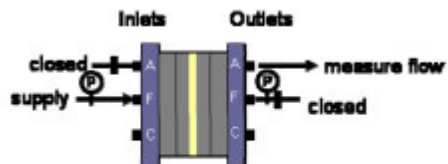
Bildquellen: IWU

H2-Prüflabor

Leckagetest

Leckagerate

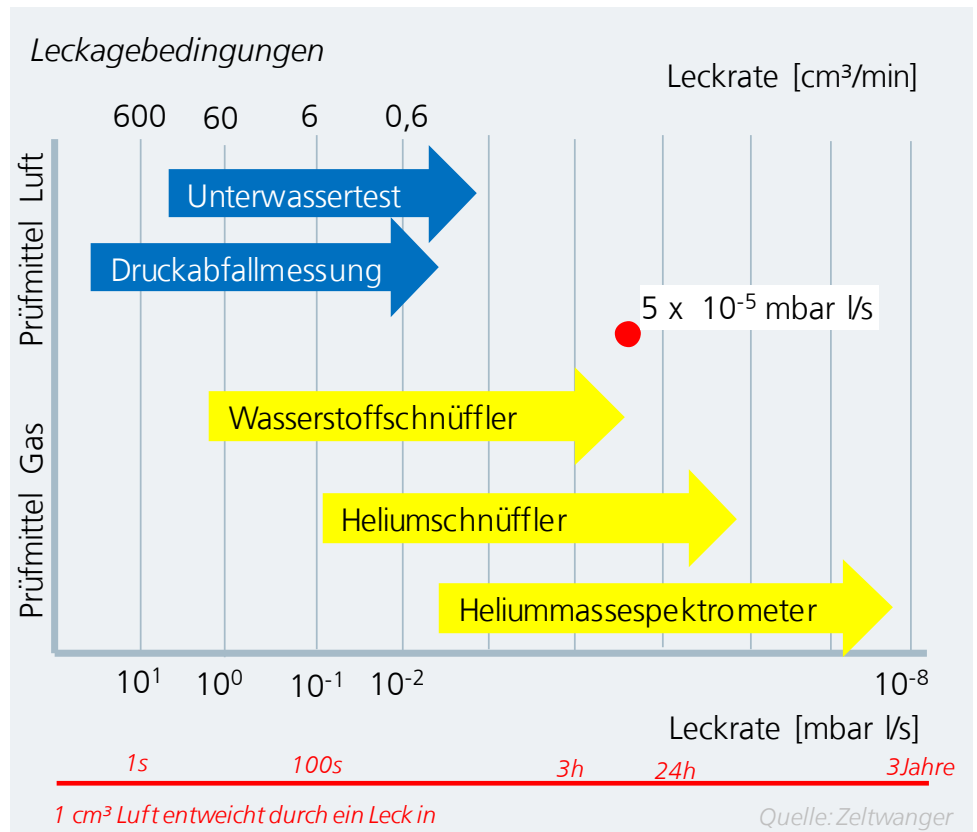
- Bei 1 Liter Volumen ändert sich der Druck innerhalb von 1 Sekunde um 1 Millibar.
 - > Leckagerate: 1 mbar l/s
- Wasserstoffsysteme: $<< 10^{-6}$ mbar l/s
- Notwendige Variationen
 - H₂ gegen Luft
 - H₂ gegen Kühlkreislauf
 - Luft gegen Kühlkreislauf
 - Alles gegen Außen
- Beispiel: Wasserstoff gegen Luft



F – Fuel, A – Air (Oxidant), C – Coolant

Test	Description	Test Gas	Pressure	Leak Specification
1	Fuel to Oxidant Crossover	Air / N ₂ / He	35 kPa (5 psi)	Dependent on MEA*
2	Oxidant To Fuel Crossover	Air / N ₂	35 kPa (5 psi)	Dependent on MEA*
3	Fuel To External	Air / N ₂ / He	35 kPa (5 psi)	Dependent on MEA*
4	Oxidant To External	Air/ N ₂	35 kPa (5 psi)	Dependent on MEA*
5	Coolant Total Leak	Air / N ₂	n/a	n/a
6	Fuel To Coolant	Air / N ₂ / He	n/a	n/a
7	Total Stack To External	Air / N ₂ / He	optional	optional
8	Gross Leak Test	Air / N ₂ / He	170 kPa (25 psi)	6.9 kPa / 10 min (1 psi / 10 min)
9	Other			

Quelle: US Fuel Cell Council



Stack-Prüfung / Aktivierung

3...150 kW

Standard-Aktivierungsvorgang = Prüfung des Stacks

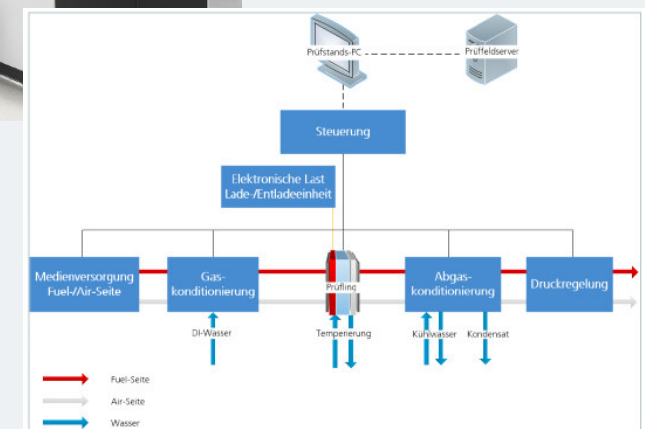
- Der Stack und somit die Einzelzellen werden zuerst mit Wasserstoff geflutet.
- Anschließend wird die Luftversorgung gestartet.
- Die trockene MEA nimmt das Wasser aus der Eduktversorgung auf (wird "durchtränkt"), elektrische Leitfähigkeit der Membran ist hergestellt.
- die chemische Reaktion beginnt, die Zellen erzeugen Strom.

Bei einem aktuellen und idealisiertem Standard-Aktivierungsprozess fallen für einen vollständig montierten 120-kW Stack bei einer Gesamtdauer von ca. 7 h u.a. folgende Ressourcen und Kosten an:

- BZ-Stack, beinhaltet u.a.:
 - 400 BPP (= 800 umgeformte Halbplatten, paarweise gefügt, beschichtet)
 - 399 MEA-Baugruppen (mehrschichtiges Bandmaterial mit Kostentreiber Platin)
- Eingesetzter Wasserstoff für Aktivierungsprozess
 - 43,8 kg (ca. 550 € bei 12,5 € / kg H₂)
- Prüfplatz im Wert von > 500 T€ pro Stück für Dauer der Aktivierung belegt
- Prüfung in wasserstoffsicherer Umgebung: > 500 T€ „Prüflabor“
- Erzeugter Strom (muss verbraucht werden): 480 kWh
- Erzeugte Abwärme (muss abgeleitet werden): 994 kWh

-> entspricht ca. 5 % der Gesamtherstellungskosten des Stacks (Quelle: NOW GmbH)

- Beispiel Prüfstand: HORIBA Evaluator SL 100



Bildquellen: HORIBA

H2-Prüflabor

U-I-Kennlinie

Bewertung eines Stacks / Einzelzelle

- Rote Kurve: typischer Verlauf einer U-I-Kennlinie
 - Dunkelblaue Kurve: maximale elektrischer Leistung
 - Hellblaue Kurve: thermische Leistung
 - Grüne Kurve: elektrische Wirkungsgrad
 - Gestrichelte Linie: Stromkennzahl
-
- Im Beispiel ist der (optimale) Arbeitspunkt der Zelle bei 0,5 V -> max. Leistung
 - Stacks werden nicht auf ihre maximale Leistung ausgelegt, sondern auf effizientes Verhalten

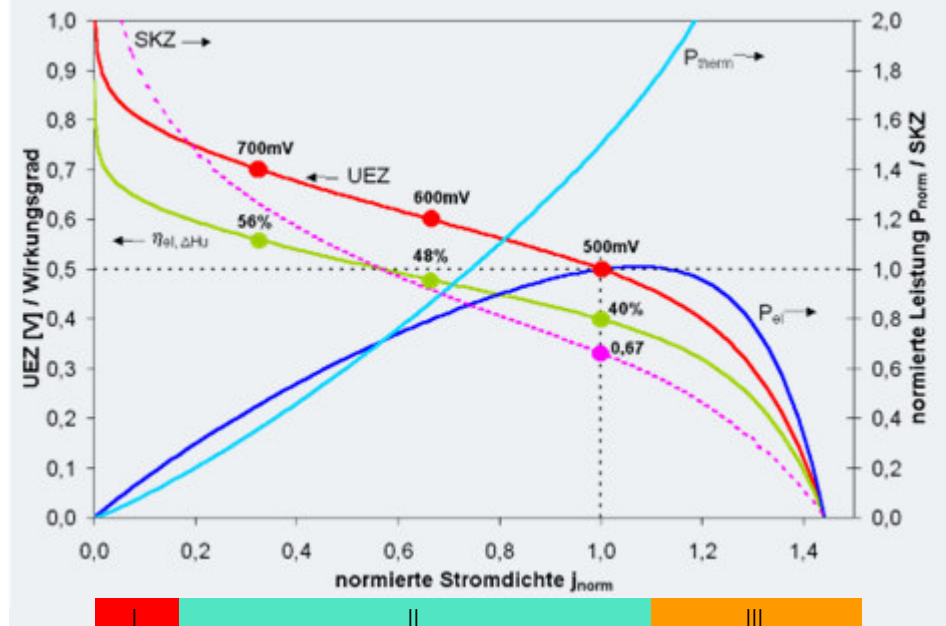
Bereiche

I: Beschränkung durch den Katalysator (Überspannung)

II: Beschränkung durch ionische und ohmsche Widerstände der Zelle

III: Beschränkung durch Transportwiderstände

U-I-Kennlinie



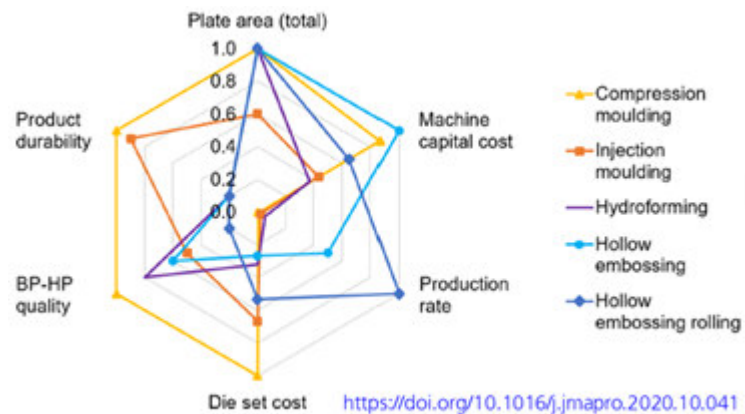
Quelle: pemfc.de

Zahlenwerte beziehen sich auf den Heizwert von Wasserstoff

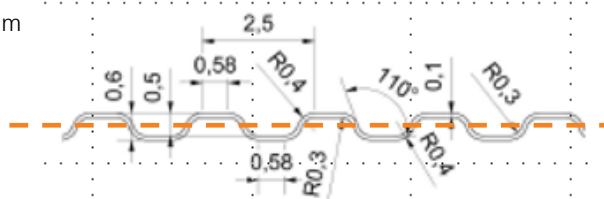
Prüfung Geometrie

Technologie vs. Genauigkeit

Technologie bestimmt Genauigkeit der Komponente



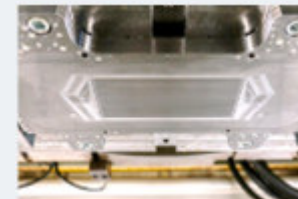
- Ebenheit über gesamte BPP: < 1 mm



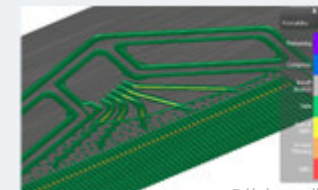
- Design / Technologie



- Werkzeug



- Resultierende Genauigkeit / Effizienz



Bildquellen: IWU

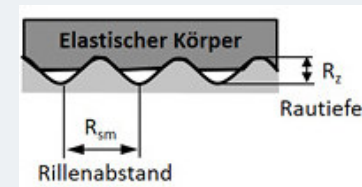
Prüfung

Überblick

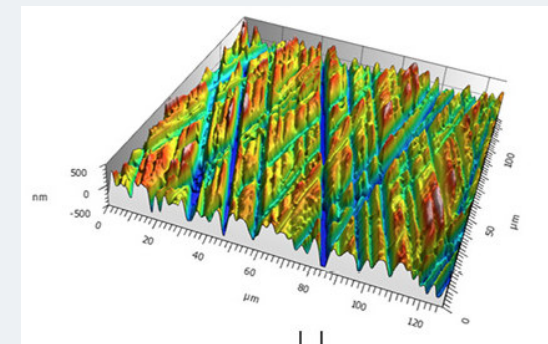
Was passiert unter Betriebsbedingungen?

- Vorspannungsänderung u.a. durch Temperaturänderungen
 - Dichtungen müssen über gesamten Temperaturbereich wirken
 - Bipolarplatten unterliegen thermischen Dehnungen
 - MEA ändert sich durch Quellprozesse
- Temperaturverteilung erzeugt eine unsymmetrische Spannungsverteilung
 - Leckagen
 - Beschädigungen
 - Schlechte elektrische Kontaktierung
 - Schlechterer Wirkungsgrad
- Daraus folgt
 - Geringere Effizienz bzw. höherer H₂-Verbrauch
 - Leistungsstabilität schwankend
 - Sinkende Lebensdauer

■ Problemfall Dichtung



■ Realistischeres Oberflächenprofil der BPP



Bildquellen: WOTECH

Alterungsverhalten

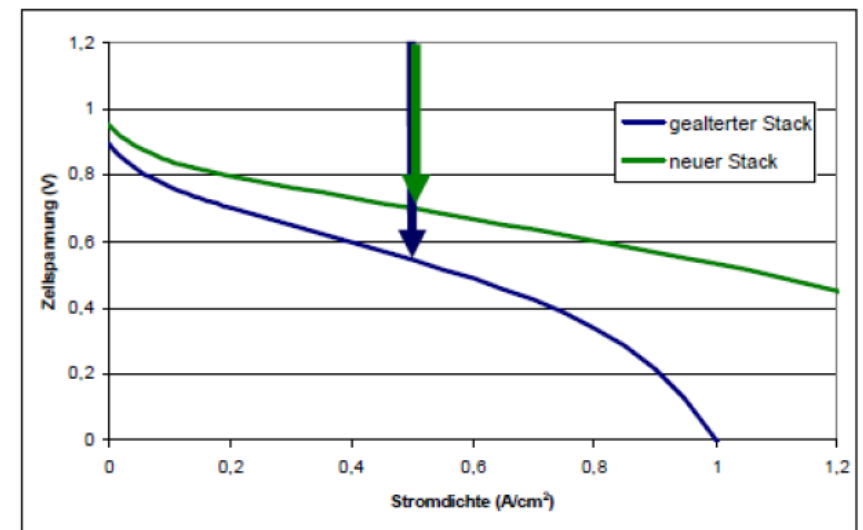
Mögliche Ursachen

Potentielle Vorgänge, die Änderungen am Verhalten hervorrufen

- Ursprung
 - Betriebsführung
 - Startvorgang
 - Normalbetrieb
 - Lastwechsel
 - Variation der Medienversorgung
 - Abschaltvorgang
 -
- verstärkende Ursachen
 - Abträge
 - Abkühlung / Erwärmung
 - zu hohe Spannung
 - zu hoher Strom
 - Unterversorgung Reaktanden
 - Membran-Feuchte-Variation
 - ...

**Alterungsanalysen
müssen aktuell
1:1 durchgeführt werden**

- Schematisches Alterungsverhalten



Bildquellen: ZBT

Alterungsverhalten

Strategien des IWU

Entwicklung von Alternativtests für

- Strömungsanalyse
 - Gegenüberstellung der verschiedenen Flussfeldarten
 - Optische Analyse der Strömung
 - Erkennung von Schwachstellen
 - Abgleich mit FEM
- Belastungssimulator
 - Einzelzellen, Shortstacks (Dichtungen, BPP)
 - Aufbau von Toleranzketten
 - Leckagetests
- Alterungssimulator
 - Entwicklung von Kurzzeitszenarien
 - Atmosphärische Belastung
 - Bewertung von BPP bzw. Oberflächenschichten
 - Bewertung von Dichtungen

- Vorbereitung Prüfstände



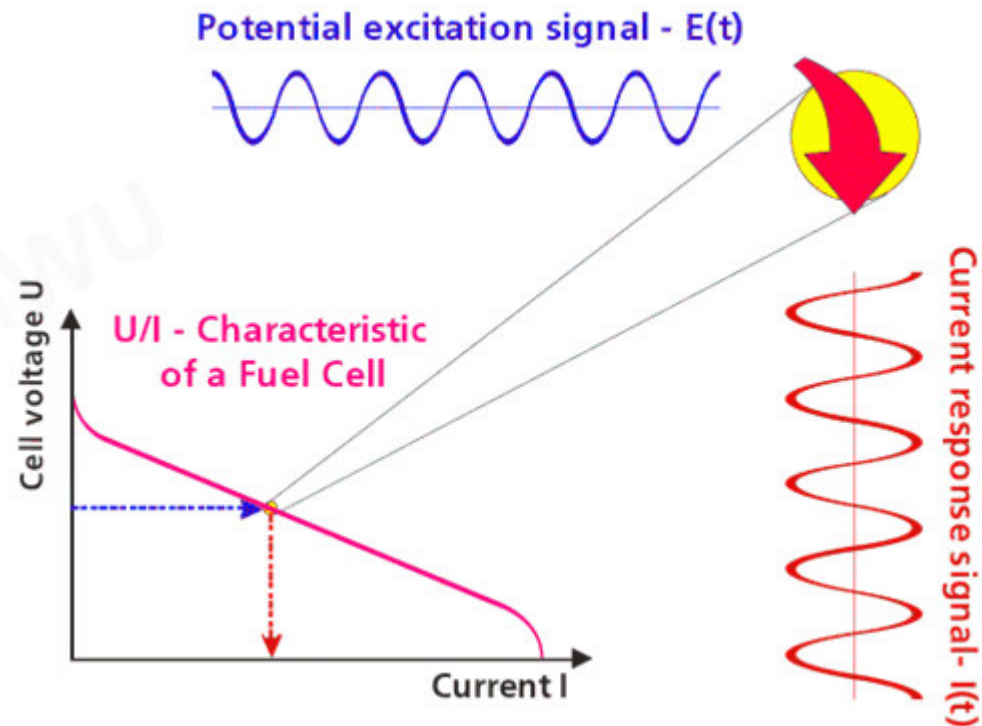
Bildquellen: IWU

Charakterisierung – Alterung, Effekte

Impedanzspektroskopie (EIS) – Potentiostatisch

Warum und Wofür

- Überprüfung Verhalten unter Wechselstrombelastung
 - Kombination von Widerständen, Kapazitäten und Induktivitäten
 - Erstellung eines Ersatzschaltbildes möglich → Deutung von Veränderungen auf einzelne Systemkomponenten
 - Problem: Messung dauert teilweise mehrere Stunden, hierfür sind stabile Systeme nötig
 - meist nur Überprüfung des gesamten Stacks möglich, wünschenswert wären Einzelzellen

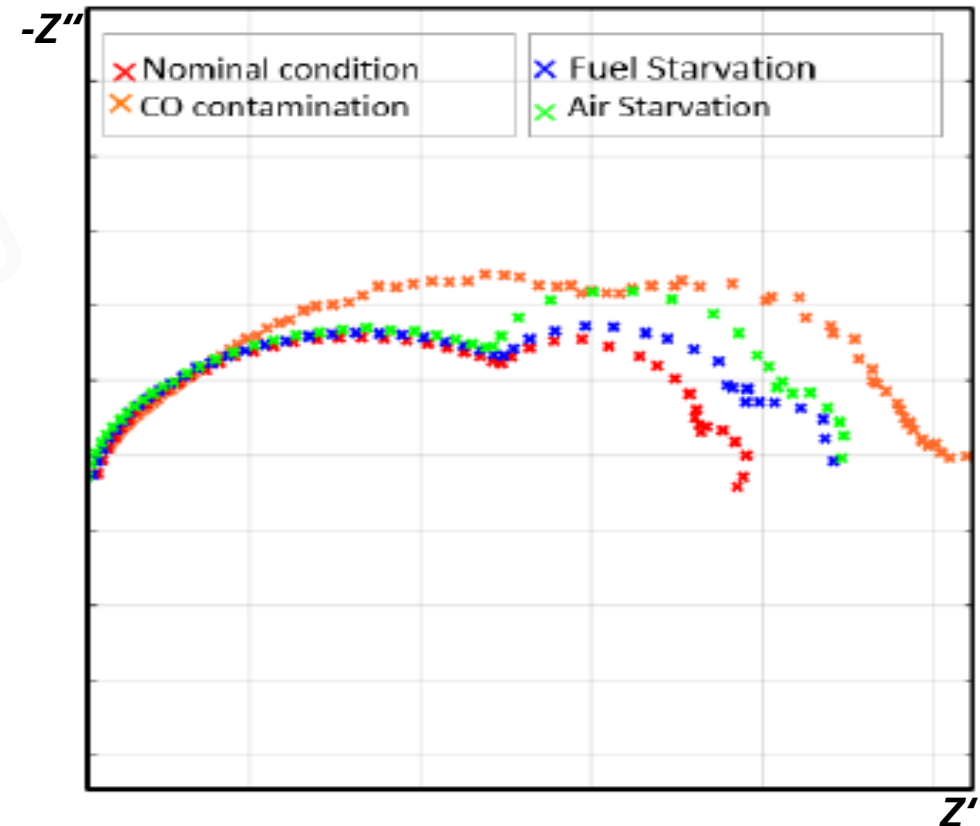


Bildquellen: Zahner

BZ – Alterung, Effekte

EIS – Einfluss von Mess- / Versorgungsbedingungen

- **Normaler Betrieb**
- **CO-Verunreinigung**
 - Katalysatorgift
 - wird reversibel an Platin adsorbiert und konkurriert mit Wasserstoff → bereits in sehr geringer Menge von 0,1 ppm Reduktion der Zellspannung von 5% möglich
- **H₂ – Mangel**
 - Veränderung der Stöchiometrie
 - komplette Abreaktion des Brennstoffs
- **O₂ – Mangel**
 - Veränderung der Stöchiometrie
 - Keine komplette Abreaktion des Brennstoffs mehr möglich

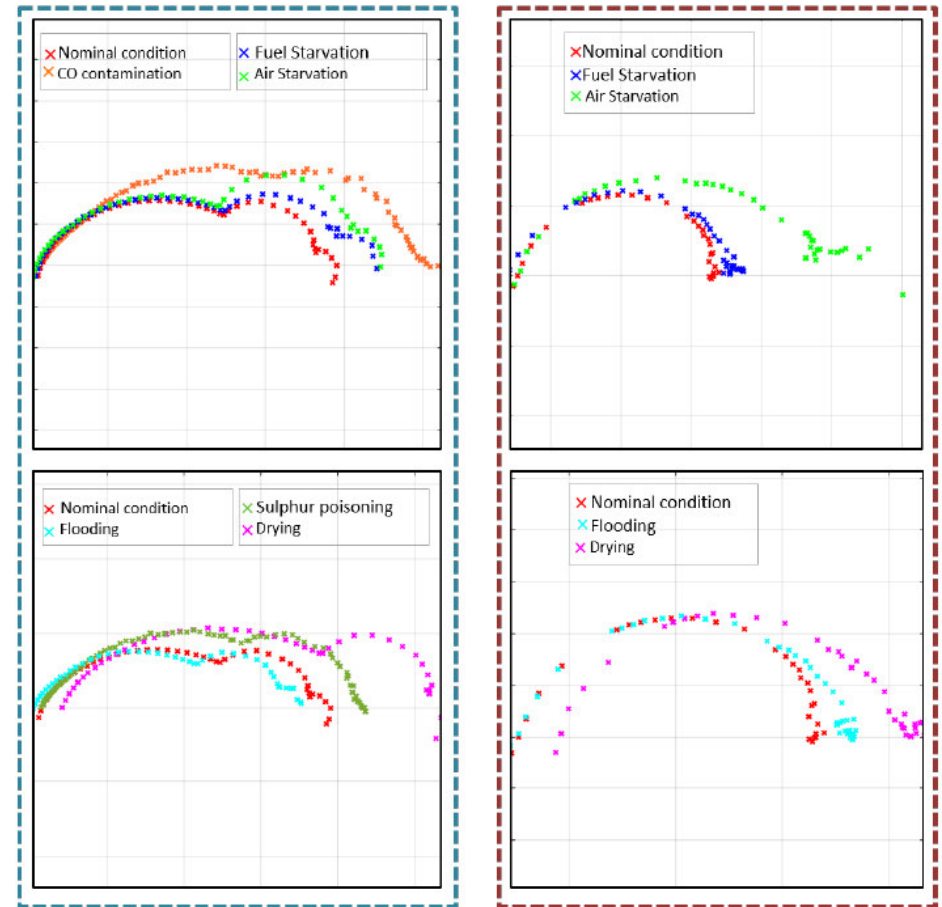


Bildquellen: Veröffentlichungsfähige Zusammenfassung des 2. periodischen Berichts HEALTH-Code, 2019. pemfc.health-code.eu

BZ – Alterung, Effekte

EIS – Einfluss von Versorgungsbedingungen

- **Normaler Betrieb**
- **CO-Verunreinigung**
- **H₂ – Mangel**
- **O₂ – Mangel**
- **Schwefel-Verunreinigung**
- **Austrocknung**
- **Flooding**



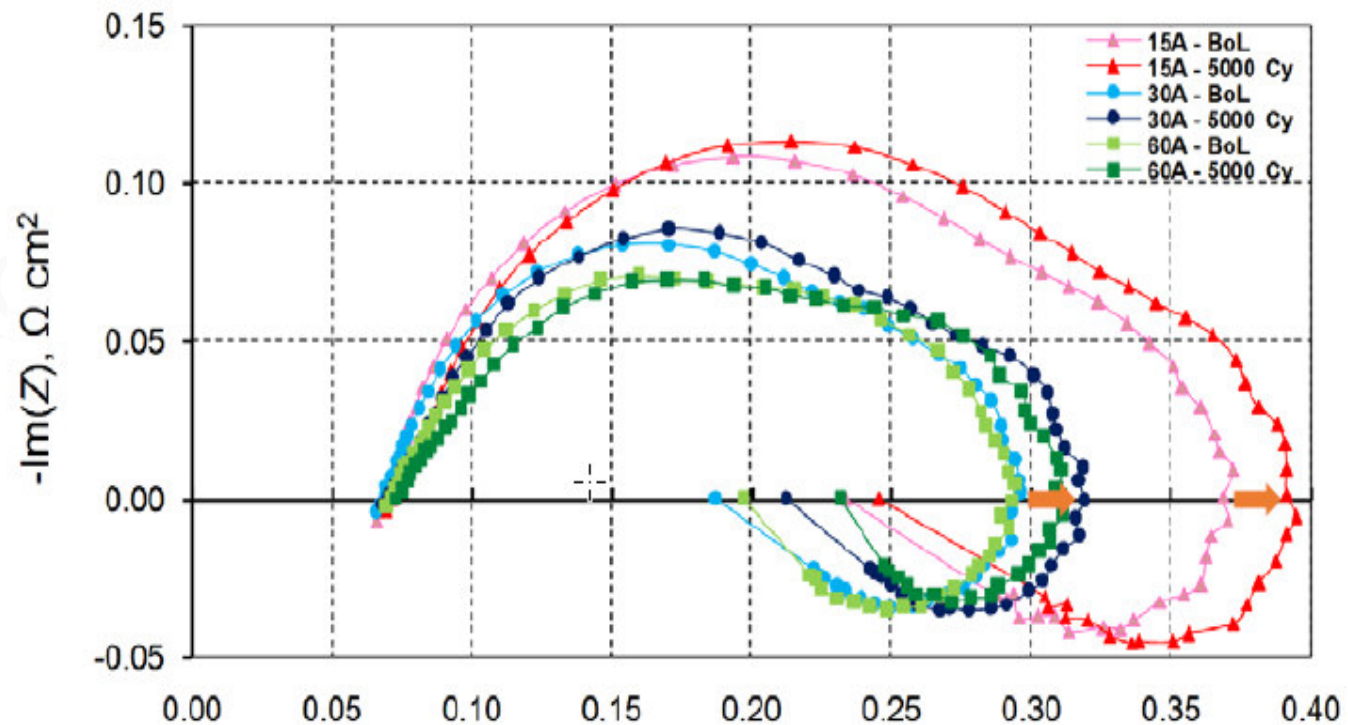
Bildquellen: Veröffentlichungsfähige Zusammenfassung des 2. periodischen Berichts HEALTH-Code, 2019. pemfc.health-code.eu

BZ – Alterung, Effekte

EIS – Degradation der Zelle

Warum und Wofür

- Einfluss der Zellalterung
- Einsatz von AST (Accelerated Stress Test)
 - beschleunigte, aber realistische Degradation
 - Spannungszyklen bei verschiedenen Temperatur- und Gasfeuchtebedingungen
 - Temperatur- und Feuchtigkeitszyklen sind In-situ-Stressoren für Membran, GDL/MPL und Platin CL34
 - Analysezyklus unter Referenzbedingungen nach Zeit oder vorgegebener Zyklenzahl

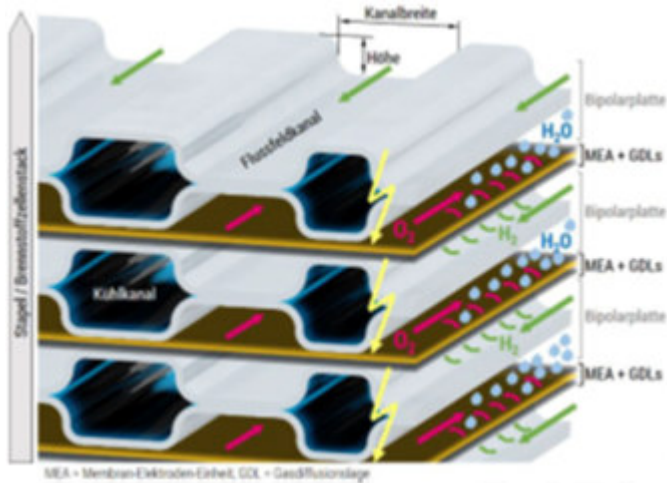


Bildquellen: Giantleap.eu

Einzelkomponenten

Bipolarplatte

Versagenskriterien



Bildquelle: TU Chemnitz

Hauptfunktionen der Bipolarplatte

- Elektrisches kontaktieren benachbarter Zellen (bipolare Anode und Kathode)
- Zuführung und Verteilung der Reaktionsgase, Abführung der Produkte über Kanalstruktur Flussfeld
- Trennung der Reaktionsgase zweier benachbarter Zellen
- Mechanische Stabilität des Stacks
- Abstützung von GDL und MEA

GDL : Gasdiffusionslage MEA: Membran mit Elektroden



Bildquelle: IWU

Zu quantifizierende Eigenschaften

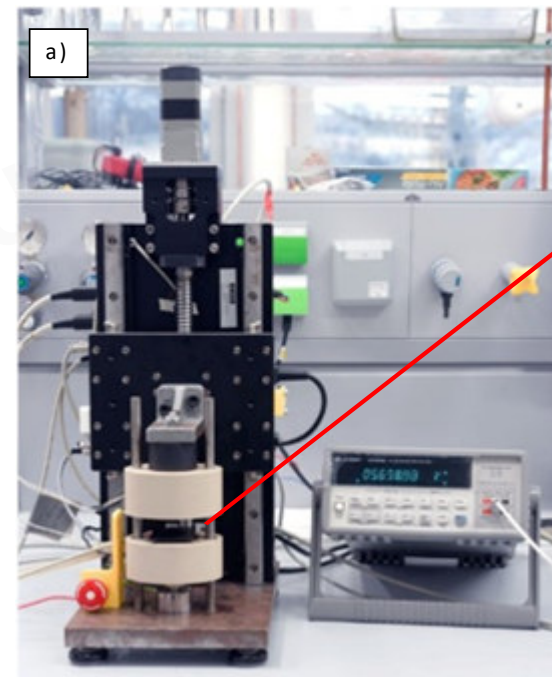
- Korrosionsbeständigkeit
- Elektrische Leitfähigkeit
- Thermische Leitfähigkeit
- Formstabilität (auch unter Wärmebelastung)
- Gasdichtigkeit
- Stromdichteverteilung (Entwicklung von Hot Spots)
- Zerstörung der Kohlenstoffschutzbeschichtung während der Umformprozesse

Bipolarplatte - Leitfähigkeit

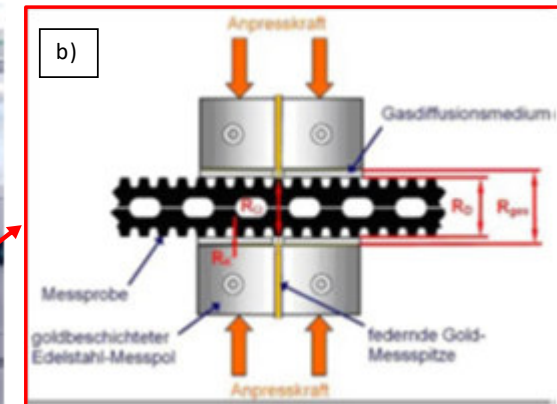
Wie gut oder schlecht eignet sich mein Material, meine Beschichtung?

Messungen des Kontaktübergangswiderstands

- Messung nach DoE
 - Temperatur 80°C (LT-PEMFC)
 - Druck (Klemmkraft) 60 N/cm²
 - Strom 1 A/cm²
 - weitere Varianten möglich
- Ergebnisse zeigen zusätzlich Beurteilung von
 - Materialeigenschaften
 - Schweiß-/ und Fügeverfahren
 - (Schutz)- Beschichtungen
 - Materialstärken
 - Umwelteinflüssen (bei entsprechender Vorbehandlung)



Bildquellen: a) ICR-Prüfstand der Professur ALF, TU Chemnitz



ICR = Interfacial contact resistance

Bipolarplatte - Korrosion

Wie lange hält mein Material, bzw. meine Beschichtung?

Tests nach DoE

(DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components | Department of Energy)

CHARACTERISTIC	UNITS	2015 STATUS	2020 TARGETS
Cost ^a	\$/kW _{net}	7 ^b	3
Plate weight	kg/kW _{net}	<0.4 ^c	0.4
Plate H ₂ permeation coefficient ^d	Std cm ³ /(sec cm ² Pa) @ 80°C, 3 atm, 100% RH	0 ^e	<1.3x10 ⁻¹⁴ ^f
Corrosion, anode ^g	µA/cm ²	no active peak ^h	<1 and no active peak
Corrosion, cathode ⁱ	µA/cm ²	<0.1 ^c	<1
Electrical conductivity	S/cm	>100 ^j	>100
Areal specific resistance ^k	ohm cm ²	0.006 ^h	<0.01
Flexural strength ^l	MPa	>34 (carbon plate) ^m	>25
Forming elongation ⁿ	%	20-40 ^o	40



Bildquellen: [Gamry ParaCell](#) – Messzellen-Set
Galvanische Korrosion und Elektrochemisches Rauschen ([c3-analysentechnik.de](#))

^g pH = 3; 0.1ppm HF, 80°C, peak active current <1x10⁻⁶ A/cm² (potentiodynamic test at 0.1 mV/s, -0.4V to +0.6V (Ag/AgCl)), de-aerated with Ar purge

ⁱ pH = 3; 0.1ppm HF, 80°C, passive current <5x10⁻⁸ A/cm² (potentiostatic test at +0.6V (Ag/AgCl) for >24h, aerated solution)

Bipolarplatte - Problem Toleranzkette Stack

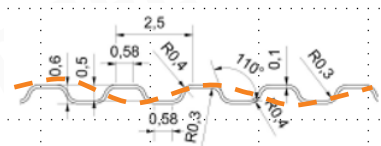
Bipolarhalbplatte

Prinzipielle Problemstellung

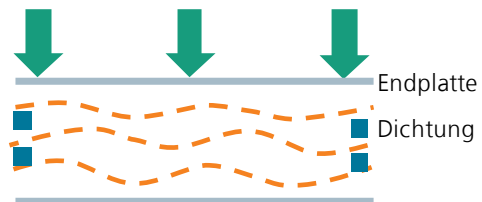


- Ebenheit über gesamte BPP:

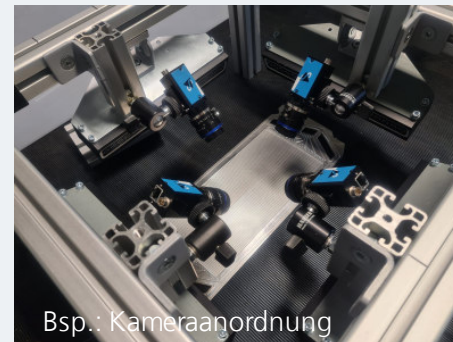
Zielstellung < 0,1 mm ?



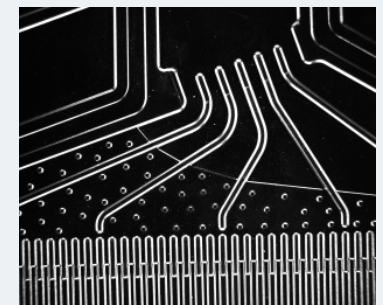
- Konstante Stackverspannung



- Kamerasystem (Laboraufbau)



Bsp.: Kameraanordnung



Geometrische Vermessung

Bildquellen: IWU / XEIDANA

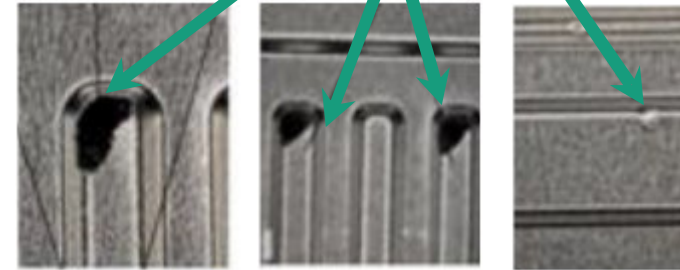
Bipolarplatte - Umformprozess

Einflüsse von Material und Verarbeitung

Mögliche Ursachen

- Stanzprozess
- Walzprozess
- Fehlerhaftes Coil
- Naht im Material
- Gerade bei dünnen Materialien (50 µm) unter Zug erhöhte Fehlergefahr

- Loch/Ausbrüche am Steg



- Unsaubere Schnittkanten am Port



Bildquellen: [HZwo:FRAME – Großserienbipolarplatte – HZwo](#)

MEA - Charakterisierung

Zyklovoltammetrie – Bestimmung der (tatsächlichen) aktiven Fläche

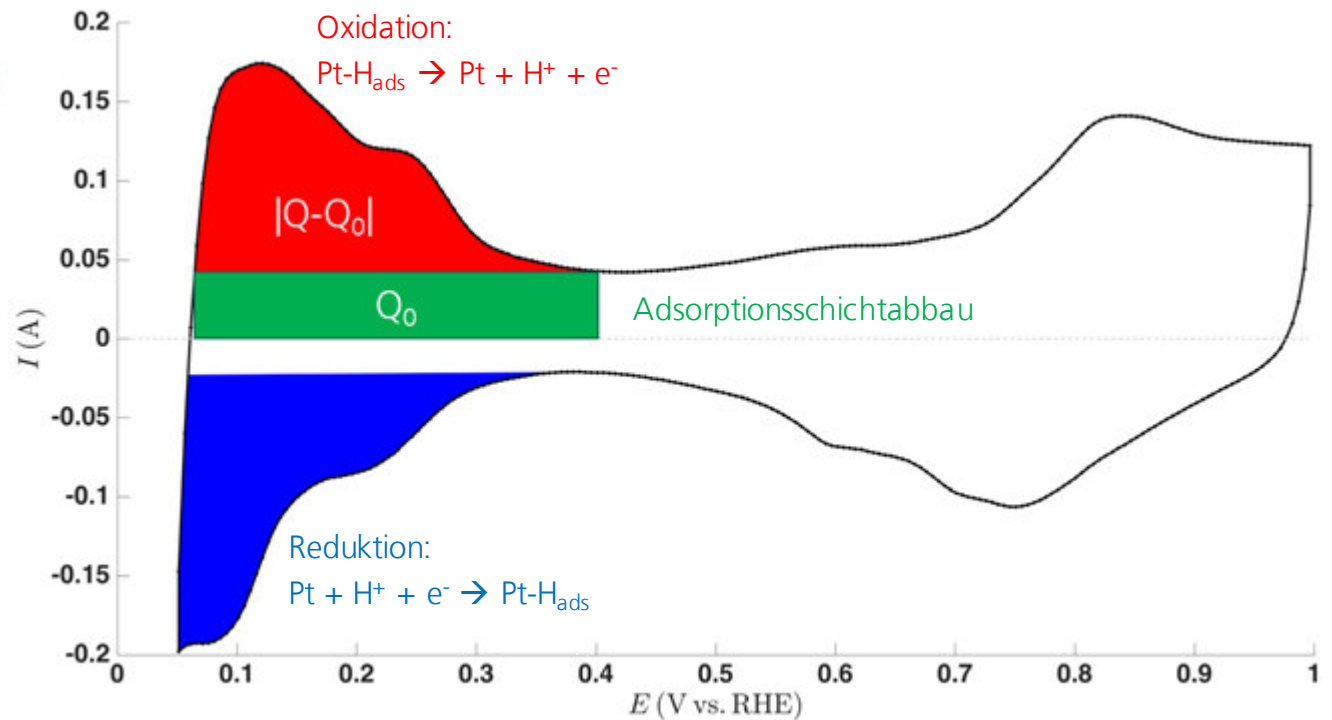
Untersuchung mit Wasserstoff und Stickstoff

- **Bestimmung der tatsächlich an der elektrochemischen Reaktion teilnehmenden Fläche**

- Alterungseffekte
- Katalysatorvergiftung
- Gasverunreinigungen
- Membranablösung

- **Vergleich**

- Verschiedene Katalysatoren
- Verschiedene Beladungen

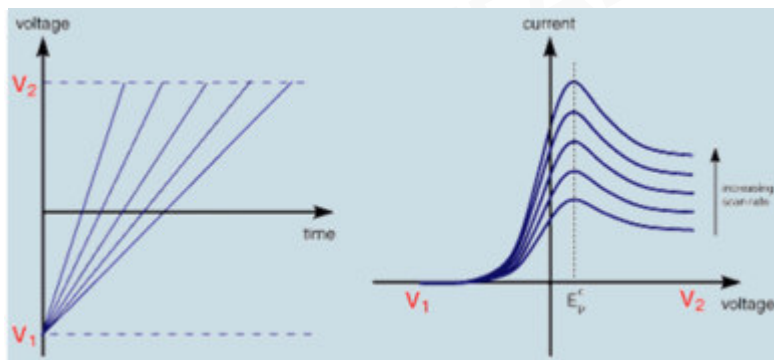


Bildquellen: BZ-Vorlesung TU Chemnitz

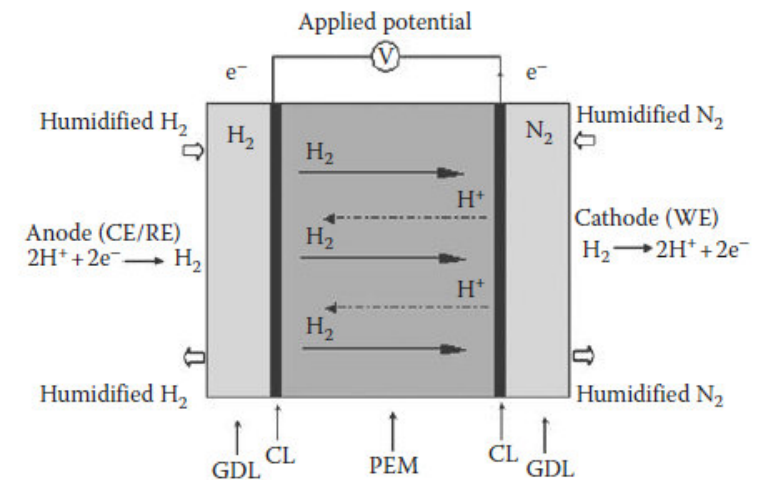
MEA – Permeation / Cross over

Lineare Sweep-Voltammetrie

- In-Situ (in Betrieb) Vermessung des Brennstoff-Crossover, d.h. Vermessung der Permeationsrate des Brennstoffes durch die Membran
- Prozessverlauf (siehe Bild):
 - Elektrochemische Oxidation des zur Kathodenseite übergehenden Wasserstoffes → Protonen
 - Entstehen vom Wasserstoff durch die Reaktion von Protonen und Elektronen an der Anode
 - Gesamte Reaktion: H_2 (Kathode) → H_2 (Anode)
- Messaufbau
 - Anode: Befeuchteter Wasserstoff
 - Kathode: Befeuchteter Stickstoff
 - Angelegte Spannung an den Elektroden
 - Spannungsvorschub in Regel niedriger als bei CV (1-10 mV/s)



Bildquellen: <https://www.ced.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/edu/linear-sweep-and-cyclic-voltammetry-the-principles>



Bildquellen: Wang, H. et al.: PEM fuel cell diagnostic tools. CRC press, 2012.



Kontakt

Dr. Carmen Meuser
Referenzfabrik.H2
Tel. +49 371 5397-1094
carmen.meuser@iwu.fraunhofer.de

Fraunhofer IWU
Reichenhainer Straße 88
09126 Chemnitz
www.iwu.fraunhofer.de



Fraunhofer-Institut für Werkzeug-
maschinen und Umformtechnik IWU

