

Speed-Dating für Brennstoffzellen

Schritte zur Entwicklung standardisierter Qualifizierungsmethoden für Kunststoffe bei Antriebstechnologien

Die Brennstoffzelle ist vom Nischenprodukt auf dem Weg in die Serie. Zur weiteren Senkung von Preis und Gewicht gilt es aber, die derzeit noch teuren Komponenten in Brennstoffzellensystemen durch preisgünstige Materialien – und hier insbesondere Kunststoffe – zu ersetzen. Um schädigende Auswirkungen auf die Lebensdauer der Brennstoffzelle auszuschließen, ist dabei allerdings eine Qualifizierung zur Eignung der Materialien erforderlich.



Neues Prüfkammerdesign: interner Aufbau zur Vermessung von Festkörperproben (links oben) und von Additiven (rechts) (© ZBT)

Seit der Erfindung der Brennstoffzelle im Jahr 1839 ist viel Zeit vergangen, ohne dass diese Technologie den Massenmarkt erobern konnte. Zunächst war lange Zeit der Verbrennungsmotor als Konkurrent zu stark. Bei Sonderanwendungen kann die Wasserstofftechnik allerdings schon seit Jahrzehnten ihre Zuverlässigkeit unter Beweis stellen. Als Beispiele seien U-Boot-Technologien oder auch der Einsatz in der Raumfahrt zu nennen [1]. Durch den Klimawandel und

nicht zuletzt auch den Dieselskandal hat ein Umdenken in der Politik und der Bevölkerung begonnen. Mit der rein batterieelektrischen Antriebstechnologie kommt eine durchaus sinnvolle Alternative zum Verbrennungsmotor in Ballungsräumen und dem Cityverkehr zum Einsatz, und erste Modelle werden in fünf- und sechsstelligen Stückzahlen gebaut.

Die Stärken der Brennstoffzelle kommen dagegen aufgrund hoher Reichweiten und kurzer Betankungszeit insbeson-

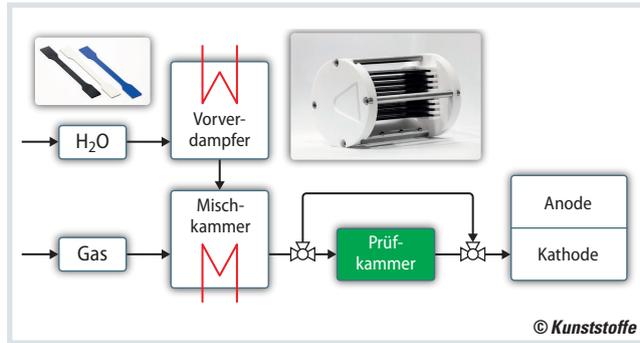
dere im Schwerlastbereich zur Geltung. Erste Brennstoffzellenzüge fahren bereits in Norddeutschland und ersetzen Dieselantriebe auf nicht elektrifizierten Strecken [2]. In China wurden für Wuhan 1000 Brennstoffzellenbusse bestellt, während Toyota die olympischen Spiele 2020 als große Wasserstoffplattform nutzen und großflächig die marktreife Technologie einführen will [3, 4]. Zudem befinden sich einige Tausend Lastkraftwagen unterschiedlicher Anbieter, wie z. B. Hyundai und Anheuser-Busch, kurz vor der Auslieferung [5]. Aber auch bei Pkws sind die Betankung von Fahrzeugen in wenigen Minuten sowie Reichweiten bis zu 700 km starke Argumente [6].

Kunststoffe in Brennstoffzellensystemen

Um Kosten und Gewicht der Brennstoffzellensysteme bei gleichbleibender Qualität weiter zu senken, wird vermehrt über den Einsatz von Kunststoffen nachgedacht. Im Vergleich zum rein batterieelektrischen Antrieb finden sich im Brennstoffzellensystem eine Vielzahl von Komponenten, Schläuchen und Verbindern, deren Materialien durch Kunststoffe substituiert werden könnten. Daher ergibt sich für die Kunststoffbranche eine große Chance, neue Märkte innerhalb dieser Antriebstechnologie zu erschließen.

Wichtig für den Einsatz von Kunststoffen ist aber natürlich deren Eignung. Der Brennstoffzellenstack reagiert mit seinem Platinkatalysator empfindlich auf Ausgasungen bzw. Leachingprodukte von »

Bild 1. Versuchsaufbau und inneres Gestell der Prüfkammer für Probekörper Typ 1A nach DIN EN ISO 3167 (Quelle: ZBT)



Kunststoffen. Gegebenenfalls kann dies zu erheblichen Leistungsverlusten bis hin zum Komplettausfall des Systems führen [7]. Daher sind neben Absprachen zwischen Zulieferern und OEMs über die Anforderungen an die Kunststoffe auch standardisierte Qualifizierungsmethoden zu entwickeln, die als Ergebnis eine zu-

verlässige Aussage zur Eignung des Materials liefern.

Das Projekt Validate

Im Jahr 2018 startete das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderte Forschungsprojekt Validate. Zusammen mit der Volkswagen AG und dem SGS Institut Fresenius verfolgt die Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH (ZBT) das Ziel, Qualifizierungsmethoden für den Einsatz kostengünstiger Materialien im Brennstoffzellensystem zu entwickeln. Während der Fokus beim Fresenius Institut auf Ex-situ-Analysen liegt, wie z. B. Auslagerungen und Thermo-desorptionsanalysen, hat das ZBT eine Prüfkammer (**Titelbild**) entwickelt, die direkt mit einer kleinen Test-Brennstoffzelle kombiniert werden kann. Somit können unterschiedliche Materialproben (Thermoplaste, Elastomere, Duroplaste) in-situ unter realitätsnahen Bedingungen mit einem Schnelltestverfahren charakterisiert und mit den ex-situ gewonnenen Ergebnissen von SGS Institut Fresenius abgegli-

chen werden. In **Bild 1** ist der Versuchsaufbau skizziert und das Innengestell der Testkammer mit Prüfkörpern dargestellt. Medienberührende Teile innerhalb der Prüfkammer sind ausschließlich aus Edelstahl 1.4571 und PTFE gefertigt.

Wasserstoff oder Luft überströmt die Materialproben in der Kammer und gelangt anschließend in die Brennstoffzelle. Dadurch kann ein direkter Zusammenhang zwischen einer Ausgasung der Kunststoffe in der Kammer und einem Spannungsverlust der Testzelle hergestellt werden. Elektrochemische Messmethoden sind im Versuchsablauf integriert, um Schadmechanismen an der Membran-Elektroden-Einheit (Membrane Electrode Assembly, MEA) näher definieren zu können. Die Prüfkammer wird flexibel mit bis zu 27 Probekörpern vom Typ 1A nach DIN EN ISO 3167 bestückt und ist sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite einsetzbar. Variierbar ist zudem die Einstellung von Volumenströmen, Temperatur, Gasbefeuchtung und Druck, sodass spezielle Betriebspunkte im System nachgestellt werden können.

Schnelltestverfahren

Aufgrund der hohen Anzahl der Prüfkörper und der dementsprechend großen Oberfläche des Materials im Verhältnis zur aktiven Fläche der MEA (im Versuchsaufbau: 25 cm²) ist die In-situ-Methode als Schnelltest zu verstehen. Parallel zur Konstruktion der Prüfkammer wurde eine Prüfprozedur entwickelt, die es ermöglicht, Materialproben innerhalb eines Zeitraums von 4 bis 7 Tagen zu analysieren.

Die Autoren

Dr.-Ing. Ulrich Misz ist seit 2011 an der Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH, Duisburg, als Gruppenleiter im Bereich Brennstoffzellenbetrieb tätig; u.misz@zbt.de

Kira Verhülsdonk, M.Sc., ist seit 2019 am ZBT als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Bereich Brennstoffzellenbetrieb tätig.

Florian Ansoerge hat die Prüfkammer im Rahmen einer Masterarbeit entwickelt.

Dank

Das Projekt Validate wird vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert und vom Projektträger Jülich betreut. Im Projekt arbeitet das Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH (ZBT) mit der Volkswagen AG, Wolfsburg, und der SGS Institut Fresenius GmbH, Taunusstein, zusammen. Die Autoren bedanken sich in diesem Rahmen herzlich für die konstruktive und freundliche Zusammenarbeit mit dem Projektträger und den Projektpartnern.

Service

Literatur & Digitalversion

Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2020-03

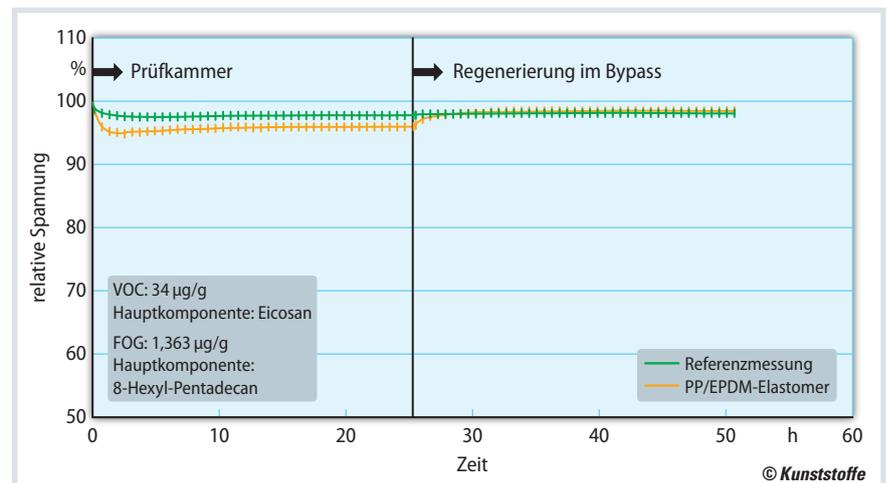


Bild 2. Spannungsverlauf bei 27 PP/EPDM-Elastomerproben in der Prüfkammer im Vergleich zum Spannungsverlauf der Testzelle bei der Referenzmessung ohne Kammerinhalt (Quelle: ZBT)

Zunächst wurde die Kammer auf der Kathodenseite integriert und dementsprechend mit befeuchteter Luft durchströmt. Bei der Prüfprozedur wird nach einer Konditionierung und Voralterung der MEA zunächst die Testzelle für 25 Stunden über den Bypass und folglich ohne Kammer betrieben. Kurz vor Umschalten auf die Prüfkammer wird diese auf eine Temperatur von 90 °C erhitzt. Dieser Vorgang dauert ca. 60 Minuten. Anschließend erfolgt der Wechsel auf die Prüfkammer. Nach weiteren 25 Betriebsstunden findet eine Umschaltung von der Kammer zurück auf den Bypass statt. Durch den erneuten Betrieb im Bypass kann die Regenerierung der Testzelle untersucht werden. Zwischen den Tests einzelner Materialproben erfolgt eine Referenzmessung mit Kammer, allerdings ohne Probeninhalt, um für Folgemessungen ein nicht kontaminiertes Testsystem zu garantieren.

Bild 2 stellt den Verlauf der Spannung der Testzelle bei Durchströmung der Prüfkammer und anschließender Regenerierung im Bypass bei einer konstanten Stromdichte von 1,4 Acm⁻² dar. Es wird ein PP/EPDM-Elastomer (Polypropylen/Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) mit einer Referenzmessung ohne Materialproben verglichen. Die periodisch auftretenden Ausschläge bei den Spannungswerten stammen von Impedanzmessungen, die alle 30 Minuten zur elektrochemischen Analyse des Versuchs durchgeführt wurden, um den Schädigungsmechanismus an der MEA besser aufzuschlüsseln zu können. Zudem sind im **Bild 2** die Auswertungen der Ex-situ-Messung aufgeführt. Es handelt sich dabei um die Gesamtmenge an flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) sowie den Anteil kondensierbarer Substanzen (Fogging, FOG). Zu erkennen ist der im Vergleich zur Referenzmessung stärkere Spannungsabfall bei Überströmen von PP/EPDM in der Kammer. Beim Betrieb im Bypass kann die Testzelle allerdings vollständig regeneriert werden, sodass das Material lediglich zu einem reversiblen Leistungsverlust führt.

Variationen und Erfahrungen

Um einen Zusammenhang zwischen Spannungsverlust der Testzelle und der Oberfläche des Testmaterials zu finden, wurde die Anzahl der Prüfkörper in der

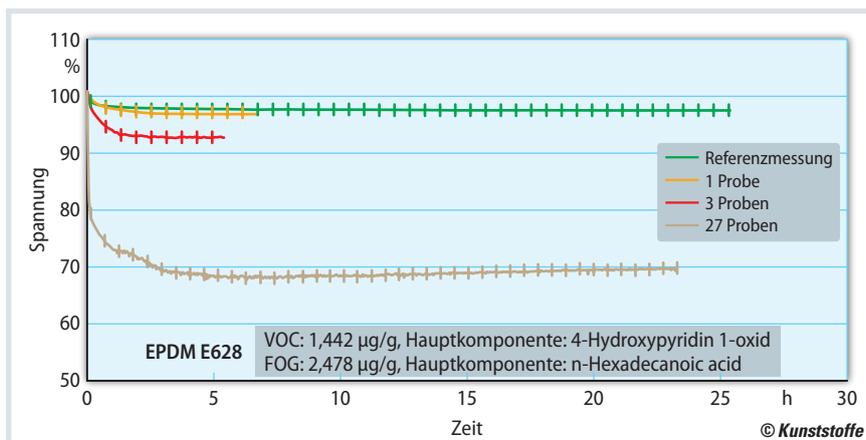


Bild 3. Vergleich des Spannungsverlaufs der Testzelle beim Überströmen eines peroxidisch vernetzten EPDM mit unterschiedlicher Probenanzahl in der Prüfkammer (Quelle: ZBT)

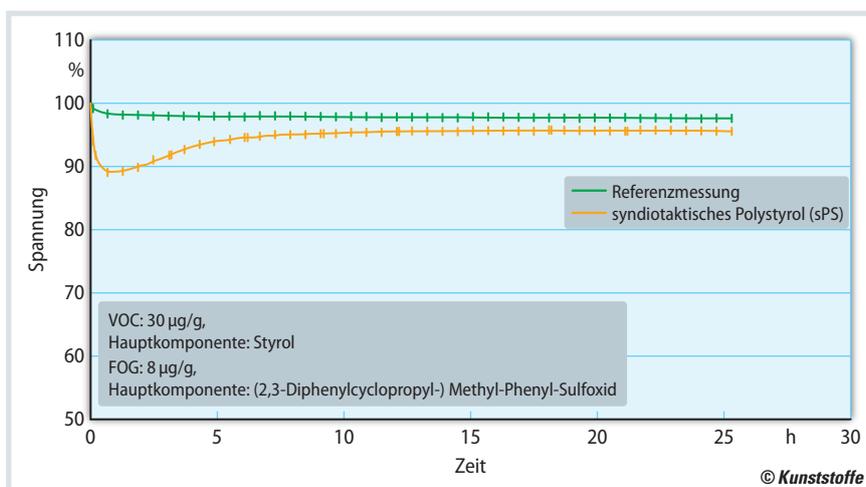


Bild 4. Angesammelte Ausgasungen: Beim Überströmen eines syndiotaktischen Polystyrols (sPS) in der Prüfkammer mit 27 Probenkörpern verursachen Ausgasungen beim Öffnen des Ventils zunächst einen stärkeren Abfall der Spannung der Testzelle, bevor eine teilweise Regenerierung beobachtet werden kann (Quelle: ZBT)

Testkammer variiert. **Bild 3** zeigt am Beispiel eines peroxidisch vernetzten EPDM (E628) den Verlauf der Spannung beim gleichzeitigen Einsatz von 1, 3 oder 27 Probekörpern im Vergleich zur Referenzmessung. Es zeigt sich eine starke nicht-lineare Abhängigkeit von der Oberfläche des eingesetzten Materials. In diesem Fall ist es notwendig, die Ergebnisse in Beziehung zur realen Anwendung zu setzen: Das Verhältnis von MEA-Oberfläche im Stack und der Oberfläche des eingesetzten Materials im System muss näherungsweise bekannt sein, um eine langfristige Eignung des Materials im System gewährleisten zu können.

Beim Ablauf der Prüfprozedur ist es notwendig, die Prüfkammer mit Material vor dem Umschalten von Bypass auf Kammer ca. eine Stunde lang aufzuheizen. Dadurch können sich allerdings

beim Aufheizen Ausgasungen ansammeln, die anschließend beim Öffnen des Ventils schlagartig auf die Testzelle gelangen. Dieser Effekt wurde bei einigen Materialien beobachtet (**Bild 4**): Beim Einsatz eines syndiotaktischen Polystyrols (sPS) sinkt die Spannung mit dem Umschalten auf die Kammer zunächst stark ab. Anschließend wird noch während des Betriebs mit der Kammer eine Regenerierung der MEA registriert. Die Ausgasung nimmt im Versuchsverlauf deutlich ab. Zudem zeigte sich beim anschließenden Betrieb im Bypass eine vollständige Regenerierung der Testzelle.

Weiterentwicklung der Prüfkammer

In der bisherigen Projektlaufzeit wurden die Prüfprozeduren laufend verbessert, beispielsweise durch diverse Ab-

bruchkriterien die Prüfdauer von 7 auf 4 Tage reduziert. Zur weiteren Optimierung fließen die Erkenntnisse der Untersuchungen künftig auch in den Aufbau der Prüfkammer und der Ventilverschaltung im Teststand mit ein.

Aufgrund der großen Oberfläche der Prüfmaterialien im Vergleich zur Testzelle und den Erfahrungen aus den ersten Messungen wurde eine kompaktere Prüfkammer mit Platz für maximal drei Prüfstäbe entwickelt (**Titelbild**).

Diese Kammer ist strömungstechnisch optimiert und lässt sich sowohl einfach beheizen (Heizmanschetten anstelle von Heizpatronen) als auch schnell im Ultraschallbad reinigen, was den Aufwand bei einem Probenwechsel deutlich reduziert. Die wichtigste Weiterentwicklung wurde allerdings am inneren Rack der

Kammer vorgenommen. So ist mit gleicher innerer Struktur sowohl die Vermessung von Prüfstäben als auch von Additiven (Pulver, Gel usw.) möglich. Dadurch lassen sich Stoffgruppen besser isolieren und bewerten. Zudem wurde die Aufheizprozedur der Kammer verbessert, indem während der Aufheizung die Kammer permanent mit Luft durchspült wird, sodass durch den Heizprozess entstehende Ausgasungen sich nicht ansammeln können.

Ausblick

Die ersten Abgleiche zwischen Ex-situ- und In-situ-Messungen zeigen die Notwendigkeit, den Fokus vermehrt auf einzelne Stoffgruppen zu legen und die Abhängigkeit der Oberfläche auf die Spannungsverluste ausführlicher zu analysie-

ren. Beides ist mit der weiterentwickelten Prüfkammer möglich, die fortlaufend optimiert wird. Für den Weg hin zu standardisierten Qualifizierungsmethoden muss aber auch der Informationsaustausch zwischen OEMs und Zulieferern verbessert werden. Das ZBT versteht sich dabei als Bindeglied und Unterstützer der Industrie.

Die Brennstoffzellentechnologie bietet der Kunststoffbranche die Chance, bei der Energiewende im Verkehrssektor eine wichtige Rolle einzunehmen. Ziel muss es sein, preisgünstige Kunststoffe mit ausreichender Qualität für die Serienfertigung zu liefern. Dabei darf die Qualifizierung geeigneter Materialien nicht zum Kostentreiber werden. Dementsprechend gilt es, die methodische Weiterentwicklung auf Basis des Wissens und der Bedürfnisse der Branche voranzutreiben. ■

PUR-Systeme für den Fahrzeuginnenraum

Leichtere und dünnere Schäume



Mit den Specflex PUR-Systemen lässt sich beispielsweise das Gewicht von Instrumententafeln und Sitzen verringern (© Dow)

Polyurethan-Schaum (PUR) kommt bereits seit Langem im Fahrzeuginnenraum zum Einsatz. Er bietet gute Eigenschaften im Hinblick auf Sicherheit, Akustik und Dämmung, Struktur, Haltbarkeit und auch Komfort, etwa bei Sitzen. PUR ermöglicht die richtige Dichte, Härte und weitere physikalisch-mechanische Merkmale – einschließlich niedriger Emissionen, Aldehyde und Geruchskontrolle – für viele unterschiedliche Bauteile und je nach den Spezifikationen des OEM. Es lässt sich leicht in Anlagen auf verschiedenen Ebenen implementieren. PUR verringert außerdem durch sein geringes

Gewicht den Kraftstoffverbrauch von Fahrzeugen und damit auch dessen CO₂-Ausstoß und hilft somit, die verschiedenen Vorschriften der Automobilindustrie zu erfüllen.

Auf der K 2019 hat **Dow Inc.**, Midland/Michigan/USA, Polyurethan-Systeme (PUR) für die Innenräume von Fahrzeugen gezeigt. Die der Specflex-Reihe des Unternehmens entstammenden Systeme kommen in der Automobilindustrie bereits in Bauteilen wie Instrumententafeln und Sitzen zum Einsatz. Mit den PUR-Systemen lassen sich dünnere und leichtere Schäume erzeugen. Sie verfügen

nach Unternehmensangaben über niedrige VOC- (volatile organic compounds, flüchtige organische Verbindungen) und FOG-Emissionen (schwerflüchtige organische Verbindungen), wodurch sich Fahrzeuginnenräume mit niedrigen Schadstoffgehalten umsetzen lassen sollen. Laut Dow bringen die Produkte außerdem nur geringe Geruchsemissionen mit sich. Die PUR-Systeme ermöglichen eine sehr gute Schalldämmung, besitzen einen breiten Dichtebereich und eine hohe Steifigkeit bei einer gleichzeitig sehr guten Feuerbeständigkeit und einfachen Verarbeitbarkeit, so der Hersteller.