

Lothar Schindele

Arbeiten aus dem Elektrotechnischen Institut
der Universität Karlsruhe

**Einsatz eines leistungselektronischen
Stellglieds zur Parameteridentifikation
und optimalen Betriebsführung von
PEM-Brennstoffzellensystemen**

EINSATZ EINES LEISTUNGSELEKTRONISCHEN
STELLGLIEDS ZUR PARAMETERIDENTIFIKATION
UND OPTIMALEN BETRIEBSFÜHRUNG VON
PEM-BRENNSTOFFZELLENSYSTEMEN

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTOR-INGENIEURS
von der Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Lothar Schindele

geb. in: Freudenstadt

Tag der mündlichen Prüfung:

27.03.2006

Hauptreferent:

Prof. Dr.-Ing. Helmut Späth

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Werner Tillmetz

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Elektrotechnischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Braun. Ihm danke ich herzlich für die Unterstützung, die fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie die Freiheit bei der Wahl des Themas.

Besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Helmuth Späth für die Betreuung und die Übernahme des Hauptreferats. Ich habe in vielerlei Hinsicht von seinem reichen Erfahrungsschatz und seinen Ideen profitiert. Ohne ihn und seine allgegenwärtige Unterstützung wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Herrn Prof. Dr. Werner Tillmetz danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, seinen fachlichen Rat und die Bereitschaft, mir mit Kontakten zur Seite zu stehen.

Das Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) entwickelte nicht nur die untersuchten Brennstoffzellen, sondern unterstützte mich auch in Fragen zur Prozesstechnik und Elektrochemie. Ich danke allen Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit, besonders Joachim Scholta, Ludwig Jörrisen und Alexander Kabza für die fachlichen Diskussionen, Anregungen und Ideen. Joachim Scholta danke ich für die Unterstützung mit seinem reichen Erfahrungsschatz, das Korrekturlesen und seine liebenswürdige Art, mich zu motivieren und zu ermutigen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Frau Prof. Dr. Ellen Ivers-Tiffée, die mich mit ihrer Vorlesung für das Thema Brennstoffzellen begeistert hat, mir die Möglichkeit gab an ihrem Institut Erfahrungen zur Messtechnik und dem Aufbau von Prüfständen zu sammeln und für ihre Unterstützung auch durch ihre Mitarbeiter.

Ein großes Dankeschön geht an meine Kollegen am ETI für jedwede Unterstützung, sei es durch einfaches Zuhören, unterhaltsame Arbeitspausen oder zahllose persönliche, fachliche oder technische Ratschläge. Dies gilt insbesondere für meinen langjährigen Zimmerkollegen Klaus Peter Becker, von dessen Erfahrungen ich reichlich profitierte, Gerhard Clos für sein offenes Ohr, für Wissen, Tipps und Tricks, die das Leben mit der Elektrotechnik und Hardware erleichterten und versüßten, Jens Igney für die sprudelnden Ideen beim Prüfstandbau, Jörg Weigold als Hüter der Digitaltechnik, der Institutswerkstatt - Herrn Erfried Berger, der die nicht immer einfache Aufgabe hervorragend meisterte, die Ideen und Pläne in die Realität umzusetzen, den Kollegen am Lichttech-

nischen Institut für die netten Kaffeepausen, Robert Sänger für unzählige Tipps und Diskussionen und die gemeinsame Zeit seit dem ersten Semester. Erinnern möchte ich auch an Heiner Vogelmann, von dessen Ratschlägen und Wissen ich heute noch profitiere und der mir immer im Gedächtnis bleiben wird.

Einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit leisteten die Diplomanden, Studienarbeiter und wissenschaftlichen Hilfskräfte, die mir beim Aufbau und bei der Durchführung von zahlreichen Messreihen und Erprobungen mit großem Engagement und Ideen zur Seite standen. Besonderer Dank gilt Konstantin Spanos, Stefan Reichert und Felix Bodenmüller, die mich in der Endphase unterstützt und motiviert haben.

Gefördert wurde diese Arbeit von der Stiftung Energieforschung Baden-Württemberg im Rahmen des Forschungsprojekts „Entwicklung und Bau eines hochdynamischen leistungselektronischen Prüfstands für PEM-Brennstoffzellen“, wofür ich mich bedanken möchte.

Darüber hinaus danke ich Gernot Maier und Mark Gutberlet, welche mittels Paddel- und Mountainbiketouren sowohl für mein körperliches Wohl als auch den nötigen Ausgleich gesorgt haben. Doris Neuer danke ich für die Unterstützung bei der Erstellung der Druckvorlage und für die Gestaltung des Umschlags.

Nicht wegzudenken sind die Stützen in meinem persönlichen Umfeld: meine Eltern Christel und Gerhard Schindele, die mich immer unterstützt und motiviert haben sowie meine Geschwister Sonja und Harald. Ganz besonderer Dank gebührt meiner Freundin Maike und meinem Mitbewohner Martin Spott, die mit viel Anteilnahme und Einsatz für das Gelingen der Arbeit und mein Wohl sorgten.

Karlsruhe im Februar 2006

Lothar Schindele

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Grundlagen der Energiewandlung	6
2.2. Batterietypen	8
2.3. Funktionsprinzip der Brennstoffzelle	9
2.4. Thermodynamische Grundlagen der Brennstoffzelle	10
2.4.1. Systemwirkungsgradbetrachtung	16
2.4.2. Überspannungen und Verluste	17
2.5. Verlustmechanismen der Brennstoffzelle	18
2.5.1. Doppelschichtkapazität	20
2.5.2. Kennlinie der Brennstoffzelle	27
2.6. PEM-Brennstoffzelle	28
2.6.1. Aufbau	28
2.7. Wasserhaushalt	30
2.7.1. Dampfdruck, Taupunkt und relative Feuchte	32
2.8. Methoden der elektrochemischen Parameteridentifikation	37
2.8.1. Impedanzspektroskopie	38
3. Stand der Technik	43
3.1. Brennstoffzellentypen und ihre Einsatzgebiete	43
3.2. Leistungselektronik	47
3.2.1. Mobile Kleinanwendungen	50
3.2.2. Stationäre Anwendungen	50
3.3. Prüfstandstechnik	53
4. Prüfstand	55
4.1. Das Digitale-Signal-Processor-System (DSP-System)	55
4.1.1. Sicherheitskonzept	59
4.2. Messdatenerfassung und Archivierung	60
4.3. Realisierung der Impedanz- und Current-Interrupt-Messung	61

4.4.	Belastungseinheit	63
4.4.1.	Leistungsteil der Belastungseinheit	65
4.4.2.	Eigenschaften des MOS-Feldeffekttransistors	67
4.4.3.	Parallelschaltung von MOS-Feldeffekttransistoren	69
4.5.	Gasversorgung	73
4.5.1.	Druckluftversorgung und -aufbereitung	74
4.5.2.	Luftbefeuchter	75
4.5.3.	Befeuchtung des Kathodengases	76
4.5.4.	Dynamisches Verhalten von Massendurchflussreglern	80
5.	Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds	83
5.1.	Methoden zur Untersuchung der dynamischen Leistungsabgabe	84
5.1.1.	Impedanzspektroskopie mit verschiedenen Stromamplituden	88
5.2.	Auswirkungen mittel- und hochfrequenter Lastschwankungen	93
5.2.1.	Modellbildung	96
5.3.	Einfluss der Gasversorgung auf die Dynamik	98
5.4.	Dauerversuch mit einem 5-Zeller	102
5.4.1.	Degradation von Stacks im Dauerbetrieb	108
5.4.2.	Post-situ-Testergebnisse	109
5.5.	Diskussion und Zusammenfassung	115
6.	Stellerintegriertes Diagnosesystem	117
6.1.	Möglichkeiten eines stellerintegrierten Diagnosesystems	118
6.2.	Stellerintegriertes Feuchtmanagement	121
6.2.1.	Bestimmung des hochfrequenten Zellwiderstands	125
6.2.2.	Einflüsse auf den Membranwiderstand	129
6.3.	Stellerintegriertes Feuchtmanagement der Brennstoffzelle	144
6.3.1.	Bereich Maximaler Effizienz der BZ	147
6.4.	Maximum-Efficiency-Tracker	149
6.4.1.	Diagnosemöglichkeiten anhand des hochfrequenten Zellwiderstands	151
6.4.2.	Umluftsystem mit Membranwiderstandsregelung	153
6.4.3.	Messungen am 24 Zeller	153
6.5.	Vorteile der Membranwiderstandsregelung	155
6.6.	Wechselstromersatzschaltbild der Brennstoffzelle	156
6.7.	Parameteridentifikation mit Lastsprüngen (CI)	160
6.7.1.	Zeitverlauf der Belastungssprünge	160
6.7.2.	Auswertung der CI-Messdaten	162

6.8. Vergleich der CI- und EIS-Messung	168
6.9. Current-Interrupt-Messungen	171
6.9.1. Aufnahme von Kennfeldern mittels der Current-Interrupt-Methode	171
6.9.2. Einfahrverhalten der Brennstoffzelle	172
6.9.3. Variation der Kühlwassertemperatur	172
6.9.4. Betrachtung der kathodenseitigen Umsatzvariation mit CNLS . .	177
6.9.5. Diagnose anodenseitiger Flutung	179
6.9.6. Impedanzmessungen von in Reihe geschalteten Zellen	183
6.9.7. Oberschwingungsgehalt der Einzelzellspannungen	184
6.9.8. Realisierung in einem Stellglied	186
6.10. Zusammenfassung und Diskussion	186
7. Zusammenfassung	189
A. Anhang	193
A.1. Messungen	193
A.2. Versuchsaufbau	196
A.3. Formelzeichen, Konstanten, Abkürzungen	197
A.3.1. Formelzeichen	197
A.3.2. Konstanten	201
A.3.3. Abkürzungen	201
A.4. Diplom und Studienarbeiten	202
A.4.1. Diplomarbeiten	202
A.4.2. Studienarbeiten	202

1. Einleitung

Nachdem die Brennstoffzelle zunächst aufgrund der hohen Kosten nur für Raumfahrtanwendungen eingesetzt wurde, entwickelten Wissenschaftler und Ingenieure seit Beginn der 90er Jahre verschiedene neue Konzepte und Technologien, mit denen es gelang, die Leistungsfähigkeit kontinuierlich zu steigern und gleichzeitig die Kosten zu senken. Inzwischen reichen die Einsatzmöglichkeiten von Fahrzeugantrieben, Hausheizungen und Blockheizkraftwerken mit mehreren 100 kW Leistung bis in den Bereich der Kleinanwendungen wie Handys oder mobile Computer hinein.

Für den breiten Einsatz der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle wird ein effizienter Betrieb und eine lange Lebensdauer gefordert, wofür die Betriebsparameter optimal geführt werden müssen. Hohe Verluste in der Brennstoffzelle, verursacht durch eine nicht optimale Betriebsführung, führen zum ineffizienten Betrieb und zur schnellen Alterung. Mit zunehmender Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnologie rücken Faktoren wie z.B. Flexibilität, die unerlässlich für Prüfstände, Testsysteme und Prototypen sind, in den Hintergrund. Für die breite Markteinführung werden zuverlässige und leistungsfähige Systeme mit möglichst geringem Aufwand an Sensorik benötigt, um die Systemkosten zu minimieren und die Verfügbarkeit der Systeme zu steigern.

Beschädigungen der Brennstoffzelle werden meist durch ein zu spätes Abschalten der Last oder durch langsame Messwertdrift der verwendeten Messsysteme verursacht. Im Einsatz der Brennstoffzelle außerhalb des Labors ist es mit vertretbarem Aufwand mit den auf dem Markt befindlichen Geräten nicht möglich, die Vorgänge in der Brennstoffzelle zu analysieren. Als Systemgrößen stehen meist nur Belastungsstrom und Zellspannung zur Verfügung.

In Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen werden protonenleitende Polymerfilme als Elektrolyt verwendet. Der Wassergehalt der Membranen ist maßgebend für die Leitfähigkeit. Daher kommt dem Wasserhaushalt in Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen eine zentrale Bedeutung zu, weshalb bei größeren Brennstoffzellen-Systemen auch Parameter wie Feuchte der Brenn- und Oxidationsgase erfasst werden. Diese Feuchtesensoren liefern speziell beim Start der Brennstoffzelle nur unzuverlässige Messwerte, weil sie außerhalb der Brennstoffzelle in den Gaszuführungen angebracht sind. Des Weiteren sind die auf dem Markt verfügbaren Feuchtesensoren anfällig gegen

1. Einleitung

Betattung und Korrosion und haben meist, bedingt durch die aggressive Arbeitsumgebung, nur eine kurze Lebensdauer.

Bekannte Verfahren der Elektrochemie zur Charakterisierung und Analyse der Vorgänge in Brennstoffzellen sind die sogenannte Elektrochemische Impedanzspektroskopie und die Current-Interrupt-Methode. Bei der galvanostatischen Elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird dem Belastungsstrom ein sinusförmiger Strom aufmoduliert (galvanische Messung). Anhand der gemessenen Verläufe von Strom und Spannung kann die komplexe Impedanz im zugehörigen Arbeitspunkt bei der eingestellten Frequenz bestimmt werden. Bei der Current-Interrupt-Methode wird anstatt der sinusförmigen Anregung ein rechteckförmiges Testsignal, in der Elektrochemie meist ein Abschalten des Stroms, verwendet [TMM⁺02] [JHJRF02] [Lar94], daher der Name Current-Interrupt-Methode. Mit dem Verlauf der komplexen Impedanz können die Verlustmechanismen der Brennstoffzelle analysiert werden. Mit der Current-Interrupt-Methode lässt sich der komplexe Impedanzverlauf wesentlich schneller ermitteln als mit der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie, da nur ein einziger Messvorgang für die Bestimmung des Impedanzverlaufs nötig ist. Durch die kürzere Messdauer der Current-Interrupt-Messung wird der Betrieb der Brennstoffzelle nicht so stark beeinträchtigt wie bei der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Integration von Diagnosefunktionen zur optimalen Betriebsführung von Brennstoffzellen-Systemen in das leistungselektronische Stellglied, das aufgrund der stark abfallenden Generator-Kennlinie der Brennstoffzelle in den meisten Fällen zur Anpassung der Brennstoffzellen-Spannung an den Verbraucher benötigt wird. Des Weiteren wird die Entwicklung eines Brennstoffzellenmanagementsystems, das sowohl die Gasaufbereitung als auch die Konditionierung der erzeugten elektrischen Energie übernimmt, beschrieben. Gegenüber bestehenden Systemen bietet dies folgende Vorteile:

- direkte Verknüpfung der Gasführung und Überwachung mit den Anforderungen der Last
- schneller Abwurf der Last zum Schutz der Brennstoffzelle im Falle eines Fehlers im thermischen oder Gasaufbereitungsmanagement
- an den Zustand der Zelle und deren Gasversorgung angepasste Steuerung zusätzlich benötigter Energiespeicher
- Möglichkeit, das leistungselektronische Stellglied zur Diagnose einzusetzen

Der Einsatz eines zentralen Mikrorechners ermöglicht es, alle Systemgrößen in den

benötigten Zeitrastern zu erfassen und schnell auf Veränderungen der Last oder umgebungsbedingte Änderungen zu reagieren. Leistungsfähige Mikrorechnersysteme sind auf dem Markt verfügbar und benötigen im Vergleich zu den in Prüfständen und Prototypsystemen eingesetzten Speicher-Programmierbaren Steuerungen oder Computern nur einen Bruchteil an Energie.

Zur Untersuchung des stationären und dynamischen Betriebsverhaltens der Brennstoffzelle wurden im Laufe des Projekts zwei neuartige Prüfstände mit aktiven leistungselektronischen Belastungseinheiten zur Entwicklung von Onlinediagnosemethoden aufgebaut (Abb. 1.1).

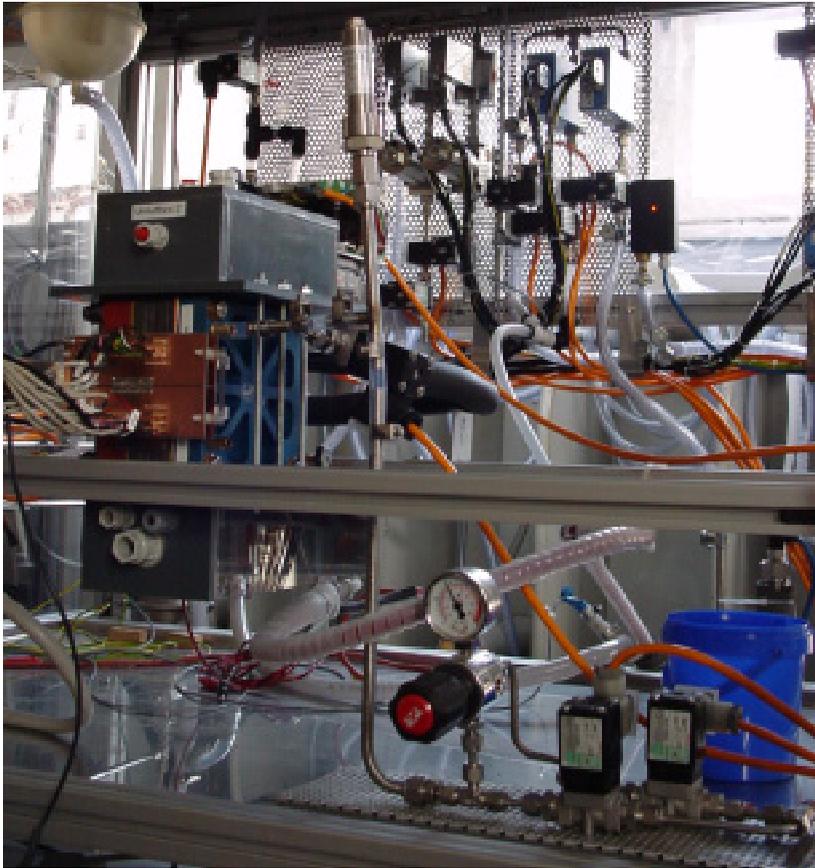


Abb. 1.1.: Detailansicht des aufgebauten Prüfstands

2. Grundlagen

Die elektrische Energie stellt eine der hochwertigsten Energieformen dar. Um so überraschender ist es, dass die Elektrizität vom Menschen erst im späten 19. Jahrhundert nutzbringend eingesetzt wurde und bis heute die effiziente Speicherung größerer Mengen elektrischer Energie noch immer Probleme bereitet. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts entwickelte Alessandro Volta (1745-1827) mit der Voltaschen Säule die erste Primärbatterie und damit auch die erste Gleichstromquelle. Diesem Durchbruch in der elektrochemischen Erzeugung elektrischer Energie gingen Erfindungen mit elektrostatischer Ladung voraus, wie zum Beispiel die elektrische Pistole (Volta). Die elektrische Pistole bestand aus einer mit Methangas gefüllten Kanne, in die ein elektrischer Leiter gesteckt war. Mit einem durch statische Aufladung erzeugten elektrischen Funken konnte das Gasgemisch in der Kanne gezündet werden. Als Anwendung für die elektrische Pistole schlug A. Volta die Übermittlung von Daten vor. Diese auf ein Bit beschränkte erste elektrische Datenübermittlung wurde aber nie über längere Distanzen eingesetzt. Pläne, diese Erfindung als Kommunikationsstrecke zwischen Como und Mailand einzusetzen, wurden nie verwirklicht. Das elektrisch gezündete Feuerzeug (Volta) spielte aber ein halbes Jahrhundert später bei der Entwicklung der Explosionsmotoren eine bedeutende Rolle. Auch die im Jahre 1847 gegründete Telegraphenbauanstalt von Siemens Halske entwickelte Kommunikationstechnik und baute ihren Erfolg am Anfang auf der Entwicklung und Produktion von mechanischen Läutewerken für Eisenbahnen, Drahtisolierungen mit Guttapercha und vor allem aber elektrischen Telegrafen auf. Als Werner Siemens, seit 1888 Werner von Siemens, 1866 das dynamoelektrische Prinzip entdeckte, waren der allgemeinen Elektrifizierung keine Grenzen mehr gesetzt. Abbildung 2.1 zeigt die erste Dynamomaschine von Werner von Siemens. Diese Beispiele aus der Entwicklung der Energieerzeugung und Kommunikationstechnik zeigen die enge Verknüpfung von Kommunikationssystemen und Energieerzeugung in der Forschung.

2. Grundlagen



Abb. 2.1.: Erste Dynamomaschine von Werner von Siemens 1866 (Quelle: Siemens)

2.1. Energiewandlung

Kohle und Kernenergie sind heute die wichtigsten Energieträger zur Erzeugung elektrischer Energie in Deutschland. In Tab. 2.1 sind die Anteile der Energieträger an der gesamten Netto-Stromerzeugung in Deutschland 2003 in Prozent aufgelistet.

Energieträger	Anteil / %
Kernenergie	28
Braunkohle	26
Steinkohle	24
Erdgas	10
erneuerbare Energien	8
Heizöl, sonstige	4

Tab. 2.1.: Anteil der Energieträger an der gesamten Netto-Stromerzeugung in Deutschland 2003 in Prozent (Quelle: Verband der Elektrizitätswirtschaft, Berlin)

Aus Tab. 2.1 geht hervor, dass ca. 90% der heutzutage in der Bundesrepublik Deutschland benötigten elektrischen Energie auf dem Umweg über mechanische Energie in Wärmekraftmaschinen erzeugt und mit Hilfe von Generatoren in elektrische Energie umgewandelt wird. Nur ein kleiner Anteil von ca. 8% wird durch regenerative Energie,

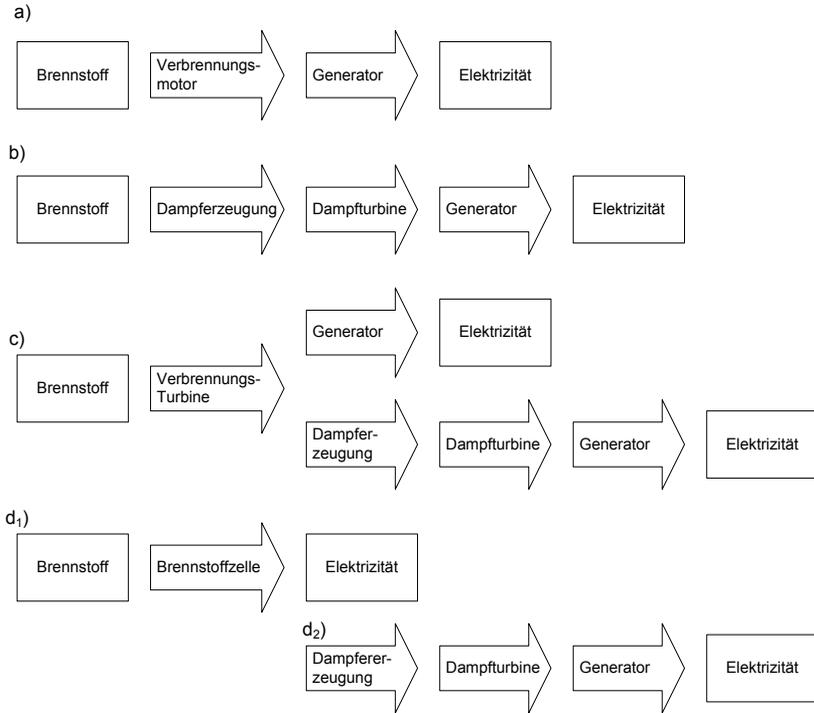


Abb. 2.2.: Beispiele zur Erzeugung Elektrischer Energie aus Brennstoff

wie Wind-, Wasser-, Gezeiten- und Sonnenenergie ohne die Begrenzungen durch den Carnot Wirkungsgrad erzeugt¹.

Der weltweite Bedarf an elektrischer Energie wird größtenteils aus chemisch gebundener Energie fossiler Brennstoffe und Nuklearenergie gewonnen. Für die konventionelle Erzeugung elektrischer Energie in Verbrennungskraftmaschinen, hierzu gehören Gasturbinenanlagen und Verbrennungsmotoren, sind mehrere Zwischenschritte notwendig. Dabei ist jeder Zwischenschritt mit Verlusten gekoppelt. In der Verbrennungskraftmaschine verzichtet man im Gegensatz zur Brennstoffzelle prinzipbedingt auf einen beachtlichen Teil der reversiblen Oxidationsenergie des Brennstoffes, da der ideal erreichbare Wirkungsgrad einer solchen Maschine durch den Carnot Wirkungsgrad begrenzt ist. Verschiedene heutzutage eingesetzte Methoden zur elektrischen Energiewandlung werden

¹Eine Ausnahme stellen die solarthermischen Kraftwerke und die Energieerzeugung aus Biomasse dar.

2. Grundlagen

in Abbildung 2.2 a) bis d) vereinfacht dargestellt. Durch Kombination von Gas- und Dampfprozessen (c) werden in modernen Gas- und Dampfkraftwerken (GuD) heute Wirkungsgrade von bis zu 58,4% (GuD-Kraftwerk: Kraftwerk Mainz/Wiesbaden, Siemens) erreicht. Die Brennstoffzelle benötigt durch die direkte Verstromung des eingesetzten Energieträgers keine weiteren Zwischenschritte(d_1). Bei Hochtemperaturbrennstoffzellen können Abwärme und Gasüberschüsse in einem nachgeschalteten GuD-Prozess zusätzlich genutzt werden (d_2). Studien gehen bei der Kombination von Hochtemperaturbrennstoffzellen mit einem nachgeschalteten GuD-Prozess von elektrischen Wirkungsgraden an die 70% aus. Besonders hohe Gesamtwirkungsgrade werden bei der dezentralen Energieerzeugung mit Blockheizkraftwerken (BHKW) (a) oder stationären Brennstoffzellen (d_1) erreicht, da auch die Abwärme auf niedrigem Temperaturniveau noch z.B. zum Heizen verwendet werden kann.

2.2. Batterietypen

Elektrochemische Stromquellen werden nach dem italienischen Anatom und Biophysiker Luigi Galvani als Galvanische Elemente bezeichnet. In einem galvanischen Element findet eine chemische Reaktion mit räumlich getrennten Teilreaktionen an zwei Elektroden statt. Dieser räumlich getrennte Ablauf der Teilreaktionen ermöglicht eine direkte Wandlung von chemischer in elektrische Energie. Wird ein galvanisches Element mit einem Verbraucher belastet, sinkt die Ruhespannung U_0 auf das Arbeitsspannungspotential U_{Zelle} ab. Ein galvanisches Element besteht aus:

- positiver Elektrode mit aktiver Masse,
- negativer Elektrode mit aktiver Masse,
- einem Elektrolyten
- einem Batteriegehäuse

Im Falle der Bleibatterie sind die Elektroden selbst die aktiven Massen. Bei der Wasserstoff/Sauerstoff (H_2/O_2) Brennstoffzelle sind die aktiven Massen Wasserstoff und Sauerstoff, die den elektrokatalytisch aktiven Elektroden zugeführt werden und durch einen gasdichten Elektrolyten voneinander getrennt sind.

Als *Primärzellen* (Primärelement, Primärbatterie) werden galvanische Zellen bezeichnet, die nach der Entladung nicht wieder neu aufgeladen werden können, weil sich eine oder beide Elektrodenreaktionen nicht umkehren lassen. Die verschiedenen Batterietypen werden nach den eingesetzten Aktivmaterialien bezeichnet. Verbreitete Batterien

sind die Alkali-Mangan-Batterie und die Zink-Kohle-Batterie mit je 1,5V Nennspannung pro Zelle. Der gebräuchlichste Name für diesen Zelltyp ist Primärbatterie.

Sekundärzellen (Akkumulatoren, Sammler, Sekundärelemente) zeichnen sich dadurch aus, dass sich beide Elektrodenreaktionen durch das Anlegen einer Spannung und den dadurch erzeugten negativen Stromfluss (bei der Entladung fließt ein positiver Strom) umkehren lassen. Dies ermöglicht eine Aufladung des Elements, das nach dem Ladevorgang wieder als Quelle benutzt werden kann.

Eine *Tertiärzelle* (Brennstoffzelle) ist eine galvanische Zelle, bei der die benötigten Brenn- und Oxidationsstoffe kontinuierlich zugeführt und die Reaktionsprodukte kontinuierlich abgeführt werden. Die Zelle selbst sollte so aufgebaut sein, dass sie sich nicht verändert. Der Brennstoff kann in einem Vorratsbehälter mitgeführt und als Oxidationsmittel kann Luft verwendet werden. Die Vorteile einer Brennstoffzelle (BZ) gegenüber den Primär- und Sekundärbatterien liegen im kontinuierlichen Betrieb, der Möglichkeit als Oxidationsmittel Umgebungsluft zu verwenden und dem schnellen Wechsel oder Betanken des Brennstoffvorratsbehälters [Oma02] [Bor90].

Die Unterschiede der verschiedenen Zelltypen sind in Abbildung 2.3 nochmals dargestellt.

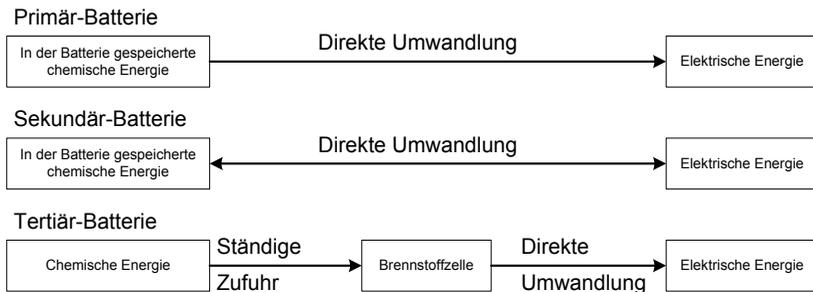


Abb. 2.3.: Batterieklassen (nach [IT01][HC05])

2.3. Funktionsprinzip der Brennstoffzelle

In einer Brennstoffzelle laufen an den Elektroden Redoxreaktionen ab. Bei der H_2/O_2 PEM-BZ (Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle) umfasst die Redoxreaktion die Oxidation des Brenngases Wasserstoff an der Anode sowie der Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode. Beide Teilreaktionen verlaufen im Gegensatz zur bekannten Knallgasreaktion kontrolliert und durch einen protonenleitenden Elektrolyten räumlich voneinander

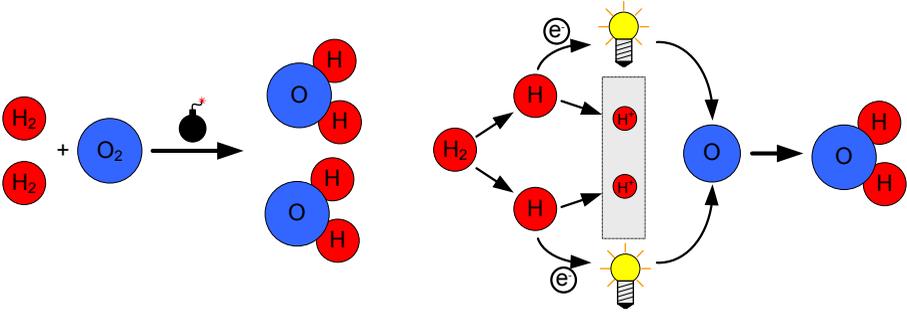
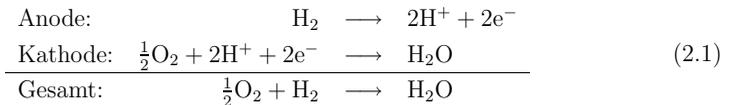


Abb. 2.4.: Links Knallgasreaktion, rechts vereinfachte Reaktion in einer PEM-BZ

der getrennt ab. Die frei werdende Energie wird somit nicht explosionsartig frei, sondern kann in Form einer elektrischen Potentialdifferenz genutzt werden.

An der Anode wird der Wasserstoff unter Einfluss eines Katalysators dissoziiert und danach oxidiert (Elektronenabgabe). Während die Protonen aufgrund der chemischen Potentialdifferenz direkt durch die protonenleitfähige jedoch nicht elektrisch leitende Membran, in Richtung Kathode diffundieren, wandern die Elektronen unter Verrichtung elektrischer Arbeit durch den Lastkreis, bevor sie den an der Kathode zur Verfügung stehenden Sauerstoff reduzieren. Zusammen mit den Protonen reagiert der reduzierte Sauerstoff (auch hier unter Einfluss eines Katalysators) dann zu Wasser. Der Elektronenleitung im Lastkreis steht also eine Protonenleitung in der Brennstoffzelle gegenüber. Die Gesamtreaktionsgleichung einer PEM-BZ setzt sich aus den folgenden Teilreaktionen



zusammen.

2.4. Thermodynamische Grundlagen der Brennstoffzelle

Grundlage für eine thermodynamische Analyse der Brennstoffzelle ist der reversible Brennstoffzellenprozess. Die Brennstoffzelle kann im stationären Betrieb mit dem 1. Hauptsatz für stationäre Fließprozesse beschrieben werden. Brenn-, Oxidationsgas und die entstehenden Produkte werden kontinuierlich zu- beziehungsweise abgeführt. Die

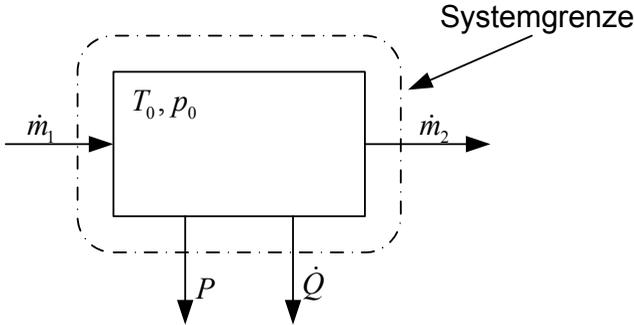


Abb. 2.5.: Stationärer Fließprozess

Massenbilanz in einem stationären Fließprozess wird durch Gl.(2.2) beschrieben. Die Masseströme an Ein- und Ausgang sind gleich groß und konstant.

$$\sum_{\text{ein}} \dot{m}_1 - \sum_{\text{aus}} \dot{m}_2 = 0 \quad (2.2)$$

Massestrom: \dot{m} [kg/s]

Bei einem stationären Fließprozess ist der Energieinhalt der im System befindlichen Materie konstant. Nach [Bae96] ergibt sich für einen stationären Fließprozess folgende Leistungsbilanz

$$\dot{Q} + P_{\text{rev}} = \sum_{\text{aus}} \dot{m}_1 \left(h_1 + \frac{v^2}{2} + gh \right)_1 - \sum_{\text{ein}} \dot{m}_2 \left(h_2 + \frac{v^2}{2} + gh \right)_2, \quad (2.3)$$

welche den Wärmestrom \dot{Q} , die abgegebene Leistung P in Beziehung zu der kinetischen Energie $\frac{1}{2}mv^2$, der potentiellen Energie mgh und der im Brennstoff enthaltenen Enthalpie h beschreibt. Der Austausch von kinetischer Energie $\frac{1}{2}mv^2$ und potentieller Energie mgh kann für den Brennstoffzellenprozess vernachlässigt werden. Daraus folgt

$$\dot{Q} + P_{\text{rev}} = \sum_{\text{aus}} \dot{m}_1 h_1 - \sum_{\text{ein}} \dot{m}_2 h_2, \quad (2.4)$$

welche die Beziehung zwischen der spezifischen Enthalpie h der Reaktanten, dem mit der Umgebung ausgetauschten Wärmestrom \dot{Q} und der abgegebenen reversiblen Leistung P_{rev} beschreibt. Für den Spezialfall, dass die zugeführten Reaktanten vollständig in der

2. Grundlagen

Brennstoffzelle umgesetzt werden, wird $h_2 = 0$ und Gl.(2.4) vereinfacht sich zu

$$\dot{Q} + P_{\text{rev}} = \sum_{\text{ein}} \dot{m}_1 h_1. \quad (2.5)$$

Die spezifische Enthalpie der H_2/O_2 Brennstoffzellenreaktion Gl.(2.1) ist in Standardwerken wie [KO91] angegeben. Die angegebenen Werte sind auf die Stoffmenge von einem Mol bezogen (molare Größen). Exotherme Reaktionen besitzen eine negative Reaktionsenthalpie. Für die weitere Betrachtung wird die Leistungsgleichung Gl.(2.5) auf molare Größen bezogen und damit in die Energiegleichung

$$Q + W_{\text{rev}} = \Delta H \quad (2.6)$$

überführt. Zur Ermittlung der thermodynamisch maximal möglichen reversiblen Arbeit wird der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

$$dS \geq 0 \quad (2.7)$$

angewandt. Nach [Bae96]: „*Alle natürlichen Prozesse sind irreversibel. Reversible Prozesse sind nur idealisierte Grenzfälle irreversibler Prozesse.*“ Beim H_2O -BZ Prozess kommt es zu einer nichtreversiblen Volumenarbeit an der Umgebung und damit zu einer Zunahme der Entropie ΔS . Diese Entropieänderung muss durch einen Wärmestrom \dot{Q} kompensiert werden, damit die Temperatur im System konstant bleibt. Daraus folgt zur Einhaltung von Gl.(2.7):

$$\Delta S \cdot T_{\text{BZ}} - Q = 0 \quad (2.8)$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in Gl.(2.6) erhält man die Gleichung für die reversible Arbeit W_{rev} der Reaktion,

$$W_{\text{rev}} = \Delta H - T_{\text{BZ}} \cdot \Delta S \quad (2.9)$$

Läuft eine chemische Reaktion unter Standardbedingungen (1013.25mBar, 298.15K) ab, ist die freie Reaktionsenthalpie (Gibbssche Energie),

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T_{\text{BZ}} \cdot \Delta S_0$$

(Standardbedingungen werden mit einer tiefgestellten 0 gekennzeichnet) (2.10)

und damit gleich der reversiblen Arbeit W_{rev} der betrachteten Brennstoffzellenreaktion.

2.4. Thermodynamische Grundlagen der Brennstoffzelle

ΔG berechnet sich mit den Werten aus [Bae96] :

$$\begin{aligned}
 \Delta G_0 &= \Delta H_0 && - T\Delta S_0 \\
 &= -285\,830\text{J/mol} && - 298,15\text{K} \cdot (-163,34\text{J/mol/K}) \\
 &= -237\,130\text{J/mol}
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

Bei der H_2/O_2 Brennstoffzelle sind für ein mol H_2 an der Reaktion $n = 2\text{mol}$ Elektroden beteiligt. Betrachtet man wieder den stationären Fließprozess und Abb. 2.4, fließen für ein Mol Wasserstoff, welcher durch die Membran diffundiert, zwei Mol Elektronen durch den externen Stromkreis. Zur Verbindung der elektrischen und thermodynamischen Größen werden die folgenden Naturkonstanten benötigt:

$$\begin{aligned}
 \text{Elementarladung} & \quad e &= & 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ As} \\
 \text{Avogadro-Konstante} & \quad N_A &= & 6,02214199 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\
 \text{Die Faraday-Konstante} & \quad F &= & e \cdot N_A = 96485,3415 \frac{\text{As}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

Mit der Faraday Konstante kann anhand des Molenstroms der Elektronen \dot{n}_{e^-} der im Idealfall fließende elektrische Strom I für ein $\text{H}_2 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

$$I = -\dot{n}_{e^-} \cdot F = 2 \cdot \text{mol} \text{ e}^- \cdot \text{s}^{-1} \tag{2.12}$$

der Brennstoffzelle berechnet werden. Mit der Bedingung, dass die gesamte freie Reaktionsenthalpie in elektrische Energie gewandelt wird und damit die Spannung U_{rev} an der BZ zur Verfügung steht, können anhand der Leistungsgleichung

$$P_{\text{rev}} \equiv I \cdot U_{\text{rev}} \equiv -\dot{n}_{e^-} \cdot F \cdot U_{\text{rev}} = \dot{n}_{\text{H}_2} \cdot \Delta G \tag{2.13}$$

die thermodynamischen mit den elektrischen Größen verknüpft werden. Mit den Molenströmen der H_2O -BZ Reaktion von $\dot{n}_{e^-} = 2 \text{ mol s}^{-1}$ und $\dot{n}_{\text{H}_2} = 1 \text{ mol s}^{-1}$ ergibt sich aus

$$U_{\text{rev}} = \frac{-\Delta G}{2 \cdot F} \tag{2.14}$$

die Beziehung zwischen der freien Reaktionsenthalpie ΔG und der reversiblen Zellspannung U_{rev} . Die reversible Zellspannung U_{rev} wird oft auch als theoretische Zellspannung U_{th} [IT01] bezeichnet und stellt die maximal erreichbare Ausgangsspannung einer Brennstoffzelle dar. In Gl.(2.14) wird der *thermodynamische* oder *ideale Wirkungsgrad* eines galvanischen Elements durch das Verhältnis der maximal erhältlichen elektrischen Ener-

2. Grundlagen

gie ΔG zur Reaktionsenthalpie ΔH als

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (2.15)$$

definiert [HC05]. Führt man die Zahl n_e Gl.(2.1) für die an der Reaktion beteiligten Elektronen Gl.(2.1) ein, erhält man mit Gl.2.13 eine allgemeine Beziehung zwischen den elektrischen und thermodynamischen Größen

$$-nFU_{\text{th}} = \Delta G_0 = \Delta H_0 - T_{\text{BZ}} \cdot \Delta S_0, \quad (2.16)$$

mit der die theoretische Zellspannung wie folgt ausgerechnet wird:

$$U_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{-nF} = \frac{\Delta H - T_{\text{BZ}} \cdot \Delta S}{-nF}. \quad (2.17)$$

Die theoretische Zellspannung U_{th} ist abhängig von der Reaktionsenthalpie ΔH , der Standardreaktionsentropie ΔS und der Prozesstemperatur T_{BZ} . Damit wird die Temperaturabhängigkeit der theoretischen Zellspannung U_{th} von Vorzeichen und Größe der Reaktionsentropie bestimmt. Für Standardbedingungen ergibt sich

$$U_{\text{th}}(25^\circ\text{C}) = \frac{-\Delta G_0}{2F} = 1,229\text{V}. \quad (2.18)$$

Bei realem Betrieb herrschen andere Temperaturen und Drücke. Dadurch ändert sich die theoretische Zellspannung U_{th} .

- **Temperaturabhängigkeit:**

Die Entropieänderung ΔS_0 ist temperaturabhängig und hat nach Gl.(2.10) Einfluss auf ΔG_0 .

$$\frac{\delta U}{\delta T} = -\frac{1}{2F} \frac{\delta \Delta G}{\Delta T} = \frac{1}{2F} \Delta S_0 = -0,8450 \text{ mV/K} \quad (2.19)$$

Bei steigender Temperatur sinkt die theoretische Zellspannung um 0,846 mV pro Kelvin. Bei 80°C ergibt sich eine Zellspannung von 1,182V.

H ₂ O	Temperatur	ΔG	U_{th}	Wirkungsgradlimit
flüssig, gasförmig	°C	kJmol ⁻¹	V	%
flüssig	25	-237,2	1,23	83
flüssig	80	-228,2	1,18	80
gasförmig	100	-225,2	1,17	79
gasförmig	200	-220,4	1,14	77
gasförmig	400	-210,3	1,09	74
gasförmig	600	-199,6	1,04	70
gasförmig	800	-188,6	0,98	66
gasförmig	1000	-177,4	0,92	62

Tab. 2.2.: Theoretische Zellspannung und maximal erreichbarer Wirkungsgrad der H₂/O₂ Brennstoffzelle für unterschiedliche Temperaturen [LD03]

• **Druckabhängigkeit:**

Die Druckabhängigkeit wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$U_0 = U_0|_{p_0} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\frac{p_{H_2O}}{p_0}}{\frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_0} \cdot \frac{p_{H_2}}{p_0}} \right) = 1,229V + \frac{0,059V}{2} \log \left(\frac{p_{H_2}}{p_0} \cdot \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_0} \right) \quad (2.20)$$

mit : $R = 8,31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Allgemeine Gaskonstante)

$p_{H_2O}, p_{O_2}, p_{H_2}$ sind die Partialdrücke der beteiligten Gase und p_0 der Standarddruck. Bei einer Druckerhöhung beider Gase von 1 auf 10 bar ergibt sich eine Zellspannung von 1,27V.

In Tab. 2.2 sind die theoretisch erreichbaren Wirkungsgrade für unterschiedliche Temperaturen aufgelistet.

In [HC05](S.559) wird eine fiktive sogenannte „Heizwertspannung“

$$U_H = -\frac{\Delta H}{nF} \quad (2.21)$$

definiert. Durch Einsetzen der Gl.(2.17) und (2.21) in Gl.(2.15) entsteht eine Wirkungsgradgleichung, die nur Spannungen enthält:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{U_{th}}{U_H} \quad (2.22)$$

Zur Berechnung des tatsächlichen Wirkungsgrades einer H₂/O₂ Brennstoffzelle ist die Bezugsgröße von wesentlicher Bedeutung. Der sog. elektrochemische Wirkungsgrad wird durch das Verhältnis der an der Zelle gemessenen Spannung U_a und der theoretischen

2. Grundlagen

Zellspannung U_{th} definiert [Web02] und beschreibt die Güte des elektrochemischen Prozesses in einem Arbeitspunkt.

$$\eta_{el} = \frac{nFU_a}{\Delta G} = \frac{U_a}{U_{\text{th}}} \quad (2.23)$$

2.4.1. Systemwirkungsgradbetrachtung

Bei der Betrachtung der Brennstoffzelle als stationärer Fließprozess wurde angenommen, dass der zugeführte Brennstoff vollständig in elektrische Energie umgewandelt wird. Diese 100% Stromausbeute ist in realen Brennstoffzellensystemen nicht realisierbar. Der Brennstoffzelle wird ein Überangebot an Gas zur Verfügung gestellt. Dieses Überangebot an Brenn- oder Oxidationsgas wird durch den *Stöchiometrieffaktor*

$$\lambda = \frac{\text{der Zelle zugeführtes Medium}}{\text{in der Zelle verbrauchtes Medium}} \quad (2.24)$$

ausgedrückt. Der Kehrwert

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\text{in der Zelle verbrauchtes Medium}}{\text{der Zelle zugeführtes Medium}}, \quad (2.25)$$

der die Ausnutzung der aktiven Massen beschreibt, wird als *Umsatzfaktor* oder Umsatzwirkungsgrad [Vie65] bezeichnet und entspricht der Brenngasausnutzung β_f [Web02]. Der Umsatzfaktor der Anode wird mit U_A und der kathodenseitige mit U_K bezeichnet. Für die Betrachtung des Systemwirkungsgrades müssen alle Systemkomponenten wie

- Gasversorgung und Aufbereitung (Verdichter, Reformier)
- Temperierung der Brennstoffzelle (Pumpen, Wärmetauscher, Heizung)
- Aufbereiten der Spannung (Wechselrichterverluste)
- Verluste durch die Steuerung und weitere Hilfsbetriebe

zusätzlich betrachtet werden. Als Systemwirkungsgrad ergibt sich damit

$$\eta_{\text{System}} = \frac{\text{gewonnene elektrische Energie}}{\text{chemische Energie des Brennstoffs}}. \quad (2.26)$$

Für die Berechnung des in Gl.(2.26) angegebenen Wirkungsgrades eines Brennstoffzellensystems kann als chemische Energie des Brennstoffs der obere ($\Delta H_0^o = -285,84 \text{ kJmol}^{-1}$, Reaktionsprodukt flüssig) oder untere Heizwert ($\Delta H_0^u = -241,83 \text{ kJmol}^{-1}$, Reaktionsprodukt gasförmig) eingesetzt werden. Mit Gl.(2.21) ergibt sich eine fiktive Heizwertspannung von 1,48V für den oberen und 1,25V für den unteren Heizwert und damit

mit Gl.(2.22) für eine BZ-Spannung U_a von $0,6V$ ein Wirkungsgrad von $\eta_o = 40,5\%$ bzw. $\eta_u = 48\%$. Teilweise wird auch der elektrochemische Wirkungsgrad η_{el} Gl.(2.23), der die Effizienz des Prozesses beschreibt, verwendet. Zum Vergleich von Brennstoffzellensystemen ist deshalb die Definition, mit welcher der Wirkungsgrad berechnet wurde, von Bedeutung.

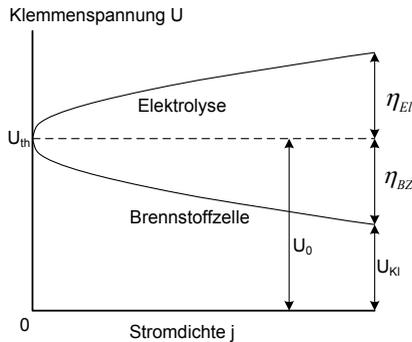


Abb. 2.6.: Prinzipielle Betrachtung der Überspannungen an der Brennstoffzelle und beim Elektrolyseur nach [HC05]

2.4.2. Überspannungen und Verluste

Die Brennstoffzellenforschung ist interdisziplinär. Dies äußert sich zum Beispiel in unterschiedlichen Bezeichnungen für die irreversiblen Verluste bei galvanischen Elementen. Die Differenz zwischen der in der Praxis an der Zelle gemessenen Leerlaufspannung und der theoretischen Spannung hat unterschiedlichste Ursachen. Diese Spannungsdifferenz wird als sog. „Überspannungen“, Polarisationsverluste oder Spannungsabfälle bezeichnet. Mit Gl.2.23 existiert ein direkter Zusammenhang zwischen der gemessenen Zellspannung U_a und dem elektrochemischen Wirkungsgrad η_{el} eines galvanischen Elements. Um die Bedeutung der „Überspannungen“ und den Zusammenhang mit dem Wirkungsgrad zu verdeutlichen, wird im Folgenden die reversible Brennstoffzelle prinzipiell betrachtet. Wird der Brennstoffzellenprozess umgekehrt, entsteht ein Elektrolyseur. Brennstoffzellen, die sowohl als Brennstoffzelle als auch als Elektrolyseur arbeiten, werden reversible Brennstoffzellen genannt. Reversible Brennstoffzellen können als Energiespeichersysteme eingesetzt werden. Das Speichervermögen ist durch den externen, in der Größe variablen Energiespeicher und nicht wie bei der Sekundärbatterie durch die Baugröße bestimmt.

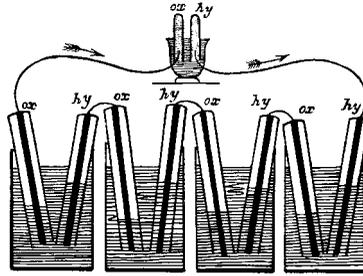


Abb. 2.7.: Erste Brennstoffzelle von Sir William R. Grove

Durch nicht optimale Reaktionsbedingungen und die Zunahmen der Entropie entstehen sowohl bei der Erzeugung von H_2 als auch bei der Verstromung in der BZ Verluste, welche sich in Überspannungen bei den Prozessen äußern. Mit der Annahme, dass es sich bei der Erzeugung und Verstromung um einen stationären Fließprozess handelt, bei dem der Brennstoff vollständig umgesetzt wird, kann der Lade- und Entladewirkungsgrad anhand der für die jeweilige Reaktion anfallenden Überspannungen η bestimmt werden. In Abbildung 2.6 ist der Verlauf der Überspannungen prinzipiell dargestellt.

Der Spezialfall, dass der Strom bei der Erzeugung und Verstromung (siehe Annahme) derselbe ist, ist mit Pfeilen markiert. Anhand Abb. 2.7, die die erste von Sir William R. Grove gebaute Brennstoffzelle zeigt, wird dies besonders deutlich. Der Strom ist in dem über 5 galvanische Elemente geschlossenen Stromkreis überall gleich groß. Es werden jedoch aufgrund der Überspannungen 4 Brennstoffzellen (Abb. 2.7 unten) für den Betrieb einer Elektrolysezelle (Abb. 2.7 oben) benötigt. Daraus ergibt sich, dass 4 mal soviel Wasserstoff benötigt wie erzeugt wird. Dies entspricht einem Speicherwirkungsgrad von 25%.

2.5. Verlustmechanismen der Brennstoffzelle

In der Praxis wird die in Gl.(2.17) berechnete Spannung U_{th} nicht erreicht. Die Differenz zwischen der theoretischen Zellspannung U_{th} und der tatsächlich messbaren offenen Klemmenspannung U_{LL} der Zelle U_{BZ} wird aus historischen Gründen als Überspannung η bezeichnet. Die offener Zellspannung ist bei der PEM-BZ etwa 0.2V niedriger als die theoretische Zellspannung, diese Differenz zwischen U_{th} und U_{LL} wird als *Ruhepolarisation* η_0 bezeichnet. Bei Niedertemperaturbrennstoffzellen, wie der PEM-BZ, entsteht die Ruhepolarisation η_0 durch den endlichen elektrischen Elektrolytwiderstand

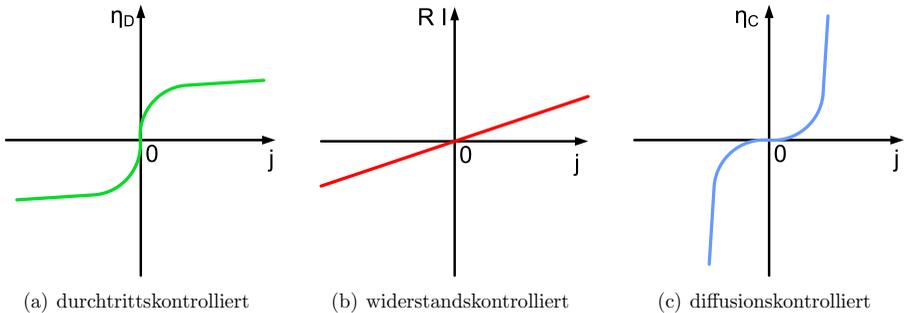


Abb. 2.8.: Verlauf der Überspannung η , aufgeteilt in durchtritts-, widerstands- und diffusionskontrollierten Verluste

für Elektronen, der einen Leckstrom verursacht und dadurch zu einem inneren Kurzschlussstrom führt. Eine Gaspermeation durch den Elektrolyten bewirkt ein Absinken der Partialdrücke und dadurch bedingt ebenfalls ein Absinken der Zellspannung [Tüb04]. Bei Belastung bricht die Spannung weiter ein. Hierfür sind folgende Verlustmechanismen verantwortlich:

- **Durchtritts- oder Aktivierungspolarisationsverluste** durch den mit endlicher Geschwindigkeit ablaufenden Ladungsdurchtritt von der elektronen- zur ionenleitenden Phase, bzw. durch eine verzögerte Einstellung des Gleichgewichts zwischen Oxidation und Reduktion der Gase auf beiden Seiten des Elektrolyten.
- **Widerstandsverluste** durch ohmsche Verluste hauptsächlich im Elektrolyten.
- **Diffusionspolarisationsverluste** durch Stofftransporthemmungen, die zum Konzentrationsabfall der Reaktanten an den Reaktionsorten führt.

Der prinzipielle Verlauf der Überspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte ist in Abb. 2.8 dargestellt. Mit diesen Verlustmechanismen kann die statische Kennlinie modelliert werden. Abb. 2.9 zeigt den Potentialverlauf einer PEM-BZ und die Lage der sich ergebenden Doppelschichten. Beim realen Betrieb kommt es je nach Anwendung auch zu schnellen Lastwechseln, das heißt schnellen Stromdichteänderungen ($\frac{dj}{dt}$). Der Einschwingvorgang der Spannung bei der PEM-BZ wird im Zeitbereich zwischen $200\mu\text{s}$ bis zu 0.1s maßgeblich durch die Doppelschichtkapazitäten bestimmt.

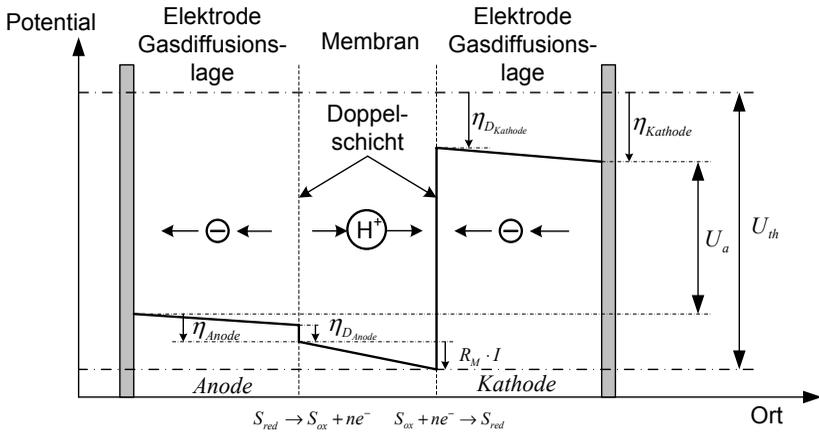


Abb. 2.9.: Potentialverlauf der PEM-BZ

2.5.1. Doppelschichtkapazität

Eine Doppelschicht entsteht immer wenn zwei unterschiedliche Materialien in Kontakt gebracht werden. Es bilden sich an deren Oberflächen Raumladungszonen, was zu einem Ladungsausgleich zwischen den Materialien führt. Dies gilt zum Beispiel auch für einen p- und n-dotierten Halbleiter. Hier kommt es zu einer Diffusion von Löchern und Elektronen an der Kontaktstelle zwischen den n- und p-leitenden Materialien. In Abb. 2.10a) ist eine n- und p-dotierte Probe dargestellt. Werden diese Proben miteinander in Kontakt gebracht (Abb. 2.10 b)), tritt eine Diffusion von Löchern von links nach rechts und ein Fluss von Elektronen von rechts nach links auf beiden Seiten des Übergangs ein. Durch diese Bewegung der Ladungsträger entsteht eine Doppelschicht positiver und negativer Ladung, welche eine Potentialdifferenz am Übergang vom n- zum p-leitenden Halbleiter erzeugt. Im Gleichgewichtszustand wirkt die Potentialdifferenz einem weiteren Fluss von Ladungsträgern entgegen. Der Potentialverlauf ist im rechten Teil der Abb. 2.10 b) dargestellt. Diese spannungsabhängige Doppelschichtkapazität bestimmt wesentlich das dynamische Verhalten von Halbleitern und weist nichtlineares Verhalten auf. Bei der Kapazitätsdiode wird die Eigenschaft des spannungsabhängigen Sperrschichtkapazitätsverhaltens bewusst eingesetzt.

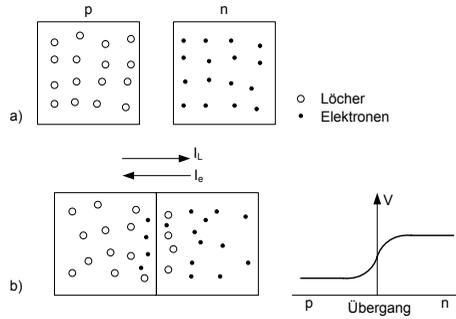


Abb. 2.10.: Doppelschicht in einem p-n Übergang

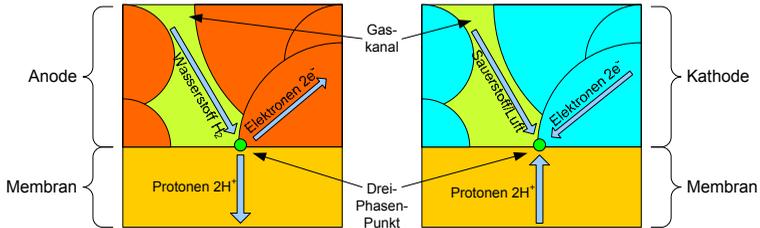


Abb. 2.11.: Dreiphasenpunkte an den Grenzflächen einer PEM-BZ, links anodenseitige Redoxreaktion, rechts kathodenseitige Redoxreaktion

In elektrochemischen Systemen bildet sich an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt ebenfalls eine Doppelschicht. Bei der PEM-BZ sammeln sich aufgrund der Reaktion in der Elektrodenrandzone der Kathode Elektronen und im Elektrolyten H^+ -Ionen, siehe Abb. 2.12a). Diese Spezies nehmen mit dem an der Kathode zur Verfügung gestellten Sauerstoff O_2 an der kathodenseitigen Reaktion teil. Die Zone, an der diese Reaktion stattfindet, wird Dreiphasengrenze Elektrolyt / Kathode / Gasraum genannt (siehe Abb. 2.11).

Durch diese Ansammlung von Elektronen e^- und H^+ -Ionen an der Elektroden Elektrolyt Grenzfläche (Abb. 2.12 a)) entsteht eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt. Die auftretende Spannung ist die Durchtritts- oder Aktivierungspolarisationsüberspannung η_D , welche im folgenden Abschnitt näher erläutert wird. Diese Spannungsdifferenz und damit die elektrische Doppelschicht wird für die Reaktion benötigt und kann durch den Einsatz von Katalysatormaterialien, bei der PEM-BZ

2. Grundlagen

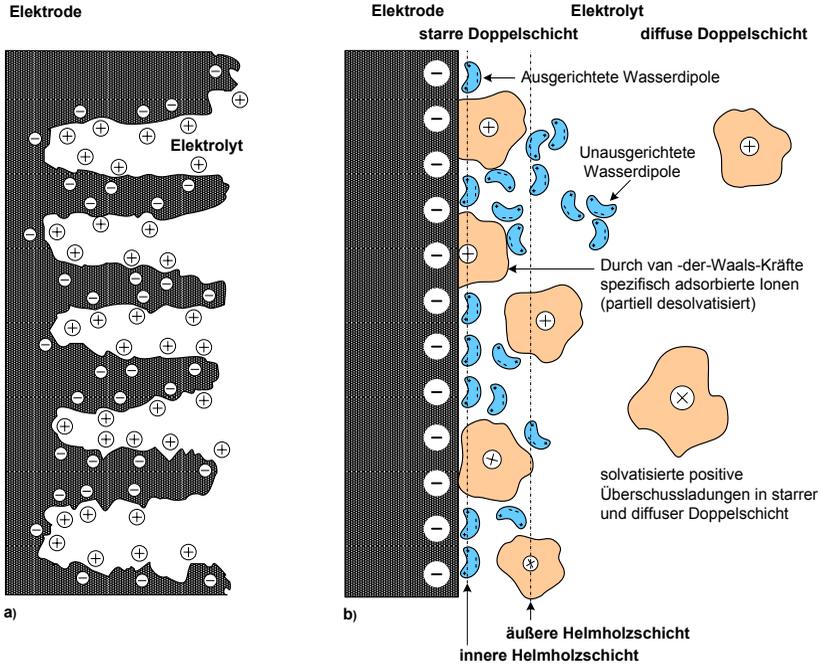


Abb. 2.12.: Elektrochemische Doppelschicht nach [LD03](links), [HC05](rechts)

kommt Platin zum Einsatz, und durch eine möglichst große aktive Oberfläche (Abb. 2.12 a)) verkleinert werden. Bei großen Stromdichten kommt es zum Aufbau einer größeren Überspannung η_D und damit auch zum Aufladen der Doppelschichtkapazität [LD03]. Eine weitgehend starre Doppelschicht, wie sie in der inneren Helmholtz-Fläche vorliegt, entspricht dem Verhalten eines Plattenkondensators. Im Allgemeinen kann aber keine konstante Doppelschichtkapazität C_D erwartet werden, da eine Änderung des Elektrodenpotentials z.B. eine Umorientierung der Wasserdipole hervorruft (siehe hierzu Abb. 2.12 b)). Um dieses Verhalten zu berücksichtigen, wird in [HC05] im Gegensatz zur *integralen* Doppelschichtkapazität C eine *differentielle* Doppelschichtkapazität

$$C_D = \frac{dQ}{d\eta} \quad (2.27)$$

eingeführt. Ein einfaches Ersatzschaltbild der Brennstoffzelle ist in Abb.2.13a) dargestellt. Es besteht aus dem Elektrolytwiderstand R_M , dem Widerstand R_D zur Model-

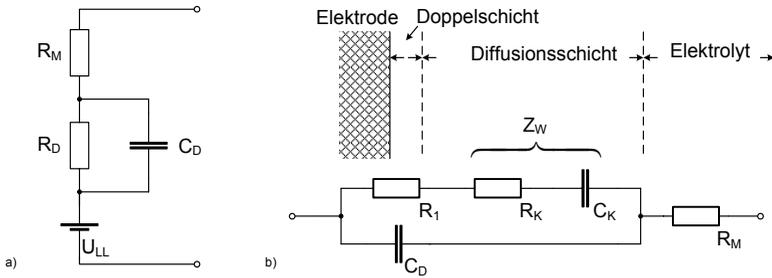


Abb. 2.13.: Einfaches Ersatzschaltbild der Brennstoffzelle nach [LD03], Wechselstromersatzschaltbild einer Halbzelle nach [HC05]

lierung der Aktivierungspolarisationsverluste mit einem parallel geschalteten Kondensator C_D für die Doppelschicht und einer Spannungsquelle für die Leerlaufspannung U_{LL} der Brennstoffzelle. Dieses stark vereinfachte Ersatzschaltbild entspricht aus den erläuterten Gründen nur bedingt der Realität, da sowohl R_M und R_D als auch C_D vom Zustand der Brennstoffzelle und den Betriebsbedingungen abhängen. In [HC05] wird ein detaillierteres AC-Ersatzschaltbild (Abb. 2.13b)) vorgeschlagen. Der Übergang von Elektrode zum Elektrolyt wird mit einer Doppelschichtkapazität C_D parallel zu dem Durchtrittswiderstand R_D und der Warburgimpedanz Z_W , bestehend aus R_K und C_K und dem Elektrolytwiderstand R_M , in Reihe modelliert. Dieses AC-Ersatzschaltbild wird in der Elektrochemie für Einzelelektrodenanordnungen verwendet. Aufgrund der vielen Parameter (4) und der Tatsache, dass die Brennstoffzelle zwei Elektrode / Elektrolyt Übergänge besitzt und sich damit die Anzahl der Parameter auf 8 plus die Parameter für die Membran erhöht, ist es in der Praxis schwierig, die einzelnen vom Betriebszustand abhängigen Parameter in situ zu bestimmen.

Durchtrittsüberspannung

An Anode und Kathode laufen die in Gl.(2.1) beschriebenen Redoxreaktionen ab. Eine Redoxreaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion und besteht aus Reduktion (Elektronenaufnahme) und Oxidation (Elektronenabgabe). Die effektive Stromdichte j hängt von den Teilstromdichten der Oxidation und Reduktion ab:

$$j_D = j_{ox} - j_{red} \quad (2.28)$$

Der Zusammenhang zwischen der Durchtrittsüberspannung η_D und der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Stromdichten j repräsentiert wird, ist durch die Butler-

2. Grundlagen

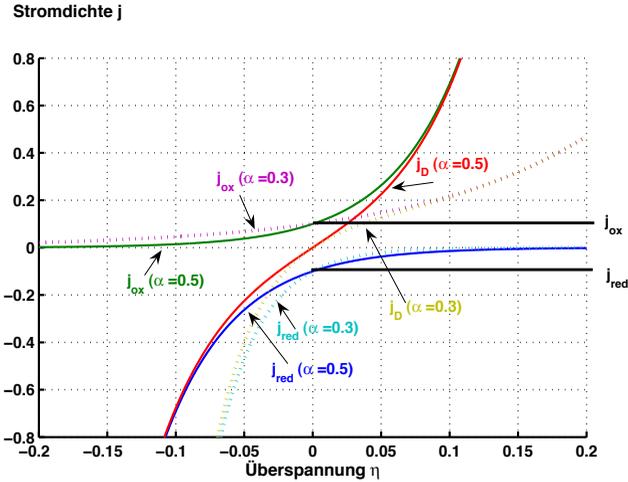


Abb. 2.14.: Durchtrittsströmungsspannungskurve für $\alpha = 0,5$ (—) und $\alpha = 0,3$ (···), $n = 1$, $T = 300K$, $j_0 = 0,1$

Volmer-Gleichung gegeben:

$$j_D(\eta) = j_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{\alpha \cdot F \cdot n \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot F \cdot n \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) \right) \quad (2.29)$$

Ist die Überspannung $\eta = 0$, sind die Beträge der Austauschstromdichten j_{ox} und j_{red} gleich groß und entsprechen der Austauschstromdichte j_0 , siehe Abb.2.14. Der Durchtritts- oder Übergangsfaktor α ist reaktionsabhängig und beschreibt die Lage der Potentialbarriere von Hin- und Rückreaktion innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht und nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Der in Gl.(2.29) beschriebene Verlauf ist in Abb. 2.14 für $\alpha = 0,5$ und $\alpha = 0,2$ skizziert. Es ist zu erkennen, dass die Überspannung η bei $j_D = 0$ auch null ist. Sowie ein Strom fließt entsteht auch eine Überspannung. Der exponentielle Zusammenhang zwischen den beiden Größen führt zu einem schnellen Ansteigen der Überspannung bei kleinen Stromdichten und flacht dann ab. Zur Berechnung der Kennlinie müssen die Durchtrittspolarisationsverluste für Anode und Kathode getrennt berechnet werden. Die Austauschstromdichte j_0 der anodenseitigen Reaktion ist bei der PEM-BZ mit Platin als Katalysator um den Faktor 1000 größer als die der Kathode. Im normalen Betrieb der PEM-BZ werden die Durchtrittspolarisationsverluste

ste von der kathodenseitigen Redoxreaktion dominiert. Für die PEM-BZ mit Platin als Katalysator ist der Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$. Damit ergibt sich

$$j_D(\eta) = j_0 \cdot \left(\exp \left(\frac{0,5 \cdot F \cdot n \cdot \eta_D}{R \cdot T} \right) - \exp - \left(\frac{0,5 \cdot F \cdot n \cdot \eta_D}{R \cdot T} \right) \right) \quad (2.30)$$

mit $\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$ kann nach η_D zu

$$\eta_D(j) = \frac{R \cdot T}{0,5 \cdot n \cdot F} \operatorname{arsinh} \left(\frac{0,5 \cdot j}{j_0} \right) \quad (2.31)$$

aufgelöst werden. Diese Gleichung ermöglicht es nun, den Einfluss der Durchtrittspolarisationsverluste auf die Kennlinie in einem Diagramm aufzutragen. Für Abb. 2.15 wurden die Durchtrittspolarisationsverluste an Anode und Kathode prinzipiell berechnet, die Austauschstromdichte an der Anode wurde aus Gründen der Darstellung reduziert. Die Kathodenverluste $\eta_{D_{\text{Kathode}}}$ wurden gespiegelt und anschließend um die Leerlaufspannung von 1,05 V nach oben verschoben. Die Strecke zwischen den zwei Verlustkennlinien $\eta_{D_{\text{Kathode}}}$ und $\eta_{D_{\text{Anode}}}$ ist mit einem Pfeil gekennzeichnet und entspricht der inneren Spannung U_i der Brennstoffzelle. Die innere Spannung U_i ist nochmals getrennt aufgetragen. Anhand des Verlaufs von U_i kann der durch die Durchtrittspolarisation verursachte resultierende Ersatzwiderstand $r_{D_{\text{Pol}}}$ bezogen auf die Fläche von 1 cm^2 berechnet werden. Die Austauschstromdichte j_0 hängt von den verwendeten Elektroden und der Temperatur ab. Die Butler-Volmer-Gleichung und die Abhängigkeit von der Temperatur ist in [Tüb04], [HC05] hergeleitet.

Widerstandsüberspannung

Die Widerstandsüberspannung beschreibt die ohmschen Verluste der Brennstoffzelle. Mit steigender Stromdichte j steigen die ohmschen Spannungsverluste $R_\Omega \cdot I$ nach Abbildung 2.8(b) linear an. Die ohmschen Verluste treten in den Elektroden, der Membran, den Bipolarplatten und bei den Verbindungen und Kontaktierungen der einzelnen Elemente auf. Der größte Anteil dieser Verluste entsteht bei der PEM-BZ im Membranwiderstand. Die Ionenleitfähigkeit der protonenleitenden Membran ist abhängig vom Wassergehalt und erreicht Werte von 10 Scm^{-2} . Bei den untersuchten Stacks mit einer aktiven Fläche von 100 cm^2 werden Werte von 1 bis $2,5 \text{ m}\Omega$ ($0,1 - 0,25 \text{ }\Omega\text{cm}^2$) erreicht. Bei sehr ungünstigen Betriebsbedingungen werden aber auch $150 \text{ m}\Omega$ gemessen.

Diffusionsüberspannung

Bei hohen Stromdichten wird die Kennlinie durch die Diffusionsverluste bestimmt. Der Verlauf der Diffusionsüberspannung ist in Abb. 2.8(c) zu sehen. Die chemischen Reak-

2. Grundlagen

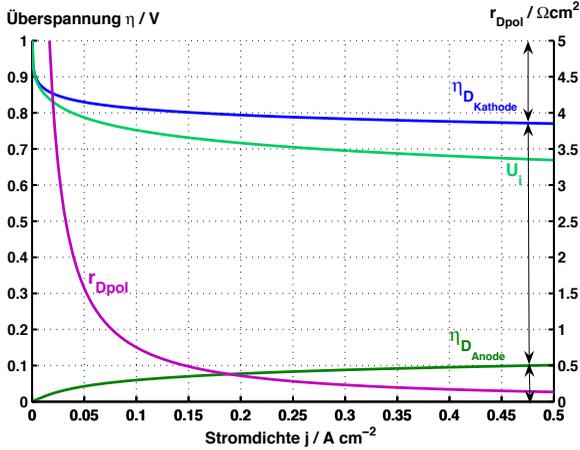


Abb. 2.15.: Prinzipielle Einflüsse der Polarisationsverluste auf die Kennlinie der PEM-BZ: für $\alpha = 0,5$, $n = 1$, $T = 300\text{K}$, $j_{0\text{Kathode}} = 0,00001\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $j_{0\text{Anode}} = 0,01\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

tionen finden, wie in Abb. 2.11 gezeigt, an der Grenzfläche zwischen Membran und Elektrode statt. Die für die Reaktion benötigte Spezies gelangt durch Diffusionsprozesse zu den Dreiphasenpunkten und muss dort in ausreichender Konzentration zur Verfügung stehen. Des Weiteren muss das Produktwasser ebenfalls durch Diffusionsprozesse abgeführt werden, um eine Flutung der Dreiphasenpunkte und damit eine Deaktivierung der aktiven Fläche zu vermeiden. Aufgrund der Diffusionsgeschwindigkeit spielen die Diffusionsverluste erst bei größeren Stromdichten eine Rolle. In [Wöh00], [VW76], [HC05], sind die Diffusionsverluste (auch Konzentrationsüberspannung genannt) hergeleitet. Die Konzentrationsüberspannung an der Anode wird durch die großen Oxidationsströme dominiert und mit

$$|\eta_C^{\text{An}}| = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{red}}^0} \quad (2.32)$$

berechnet. Wobei c_{red}^0 die Ausgangskonzentration und c_{red} die tatsächliche Konzentration am Reaktionsort beschreibt. Die Verluste an der Kathode berechnen sich für große Oxidationsströme mit

$$|\eta_C^{\text{Ka}}| = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{ox}}^0}. \quad (2.33)$$

Entsprechend ist c_{ox}^0 die Ausgangskonzentration und c_{ox} die Konzentration an der Dreiphasengrenze. Die gesamten Diffusionsverluste η_C sind:

$$\eta_C = \eta_C^{An} + \eta_C^{Ka} \quad (2.34)$$

2.5.2. Kennlinie der Brennstoffzelle

Die Arbeitskennlinie der BZ berechnet sich mit U_{th} und den Einzelverlusten zu

$$U_a = U_{th} - \eta_0 - \eta_C - R \cdot I - \eta_D. \quad (2.35)$$

Die resultierende Kennlinie Abb. 2.16 ist im Anfangsbereich durch die Aktivierungsverluste geprägt. Bei sehr kleinen Stromdichten ist, bedingt durch die kleinen Strömungsgeschwindigkeiten der Gase, nur ein eingeschränkter Betrieb möglich. Der eigentliche Arbeitsbereich der BZ befindet sich im linearen Bereich der Kennlinie, dessen Steigung hauptsächlich durch die ohmschen Verluste bestimmt ist. Hin zu größeren Stromdichten fällt die Kennlinie bedingt durch die schnell ansteigenden Diffusionsverluste stark ab. Ein Betrieb in diesem Bereich ist unwirtschaftlich und führt durch hohe Spannungsverluste an den Elektroden zu einer schnelleren Alterung der Zelle.

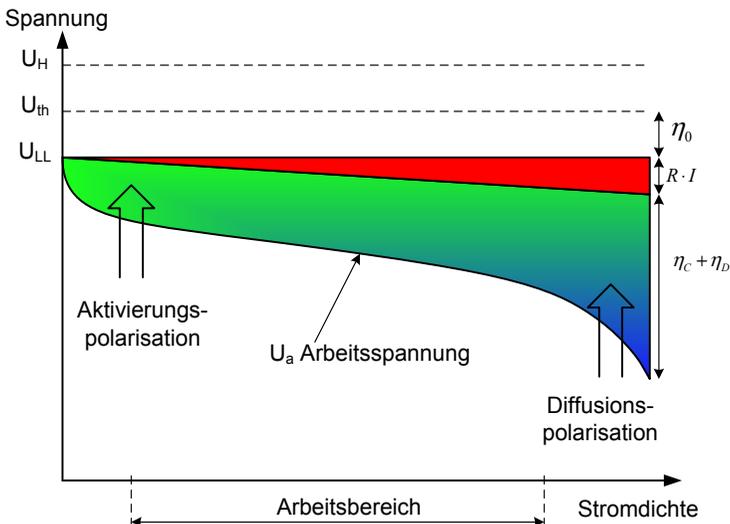


Abb. 2.16.: U-I-Kennlinie einer Brennstoffzelle

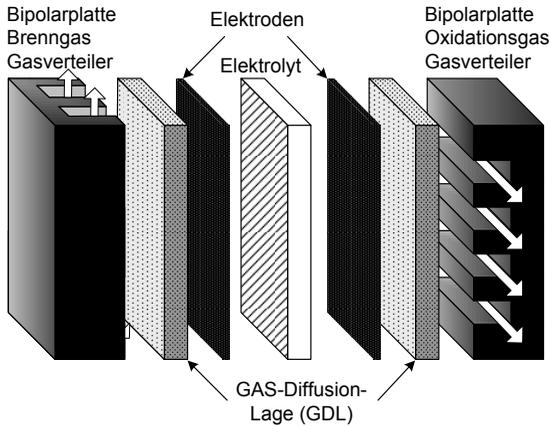


Abb. 2.17.: Aufbau einer BZ, am Beispiel einer PEM-BZ

2.6. PEM-Brennstoffzelle

Die Kennlinie und damit auch die Effizienz wird maßgeblich vom Aufbau der Brennstoffzelle bestimmt. Bei der PEM-BZ müssen nicht nur die Edukte für die Reaktion zur Verfügung gestellt, sondern auch das Produktwasser abgeführt werden. Aufgrund der vom Wassergehalt abhängenden Protonenleitfähigkeit der Membran und der vom Wassergehalt beeinflussten Sauerstoffreduktion [Kur03] auf der Kathodenseite, ist der Wasserhaushalt der Zelle von zentraler Bedeutung. Die einzelnen Komponenten und deren Anforderungen werden im Folgenden näher erläutert:

2.6.1. Aufbau

Eine Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, die durch einen gasdichten Elektrolyt (Ionenleiter) voneinander getrennt sind. Die Elektroden werden vom Brenn- und Oxidationsgas umströmt (Abb. 2.17 [WA03]). Der Massentransport in Brennstoffzellen ist entscheidend für ihren effizienten Betrieb. Die größten Massentransportverluste stehen in Verbindung mit dem Transport geladener und ungeladener Teilchen in Elektrolyt- und Gasphase der Reaktanten und Produkte [LD03]. Die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen unterscheiden sich in den verwendeten Materialien, speziell des Elektrolyten und der Reinheit des benötigten Brennstoffs.

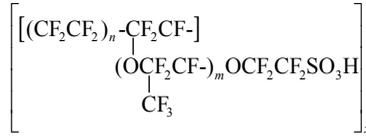


Abb. 2.18.: Chemische Struktur von Nafion

Membran (Elektrolyt): Die Membran einer PEM-BZ besteht aus einem 25 – 200 μm dicken protonenleitenden (sauren) Elektrolyt, an den die folgenden Anforderungen gestellt werden:

- gasdicht
- gute Protonenleitfähigkeit und geringe elektrische Leitfähigkeit
- Speichervermögen von Wasser zum Ausgleich des Wasserhaushalts
- stabil gegen Sauerstoff und Brennstoff (z. B. H_2)
- hohe mechanische und thermische Stabilität (Druckbetrieb, Druckschwankungen)

Nafion (Abb. 2.18) von der Firma DuPont ist die bekannteste Membran für den Einsatz in Niedertemperaturbrennstoffzellen. Es besitzt eine strukturelle Ähnlichkeit mit Teflon. Durch zusätzliche Sulfonsäuregruppen wird eine hohe Kationenpermeabilität erreicht. Nafion ist hydrophil, in dünner Folie kationenpermeabel und dennoch chemisch äußerst widerstandsfähig. Die Protonenleitfähigkeit ist abhängig vom Wassergehalt der Membran. Nafion kann z. B. bis zu 22 Gewichtsprozent Wasser aufnehmen. Alternativen zu Nafion [HGK⁺04] werden in [MM04] beschrieben.

Elektroden: Die Elektroden bilden zusammen mit der Membran das Membran-Elektrolyt-Assembly (MEA). Hier sind die für die Reaktion wichtigen Dreiphasenpunkte. Bei der PEM-BZ wird sowohl für die Anode als auch für die Kathode Platin als Katalysatormaterial eingesetzt. Die Elektroden müssen folgende Eigenschaften aufweisen:

- gute elektrische Leitfähigkeit
- große Kontaktfläche mit dem Elektrolyten (hohe Oberfläche)
- gute Transporteigenschaften für Gase
- gute Transporteigenschaften für Ionen (H^+)

- gute katalytische Eigenschaften
- stabil gegen Brenn- (H_2) und Oxidationsgas (O_2)

Die Porosität der Elektroden ermöglicht es dem Brenngas und dem Oxidationsmittel zur jeweiligen Grenzfläche mit der Membran zu gelangen. An der Grenzfläche zwischen Membran und Anode auf der einen Seite und Membran und Kathode auf der anderen Seite, bilden sich Dreiphasenpunkte aus, an denen die chemischen Reaktionen ablaufen.

Gasdiffusionslage (GDL) und Bipolarplatten: Die Bipolarplatten bilden mit der Gasdiffusionslage eine elektrisch leitende Verbindung zwischen Elektroden und nächster Zelle. Als Gasdiffusionslage wird hydrophobisiertes (tefloniert, Belegung ca. 25% [Sch06]) Grafitpapier eingesetzt, das neben den guten Transporteigenschaften für Gase auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt. Der Aufbau der Gasdiffusionslage zusammen mit dem Design (Pföstchen / Meander) des Gasverteilers in der Bipolarplatte ist entscheidend für den Wasserhaushalt der Zelle. Das Reaktionswasser muss sowohl abgeführt [Tüb04] als auch in ausreichendem Maß für Elektrode und Membran zur Verfügung gestellt werden. Grundlage für eine gleichmäßige Stromdichteverteilung [Wie01] ist die flächige Verteilung der Gase durch die Gasverteilerstruktur und Gasdiffusionslage. Die Flutung der Gasdiffusionslage mit Wasser wirkt sich, durch die gehemmten Transportmechanismen, nicht nur auf die statische Kennlinie sondern auch auf das dynamische Lastwechselverhalten aus. Eine weitere Aufgabe ist die mechanische Abstützung der Membran bei Druckdifferenzen zwischen Kathode und Anode. Als Material für die Bipolarplatten kommt meist Graphit-Composite-Thermoplast zum Einsatz.

Brennstoffzellenstapel (Stack): Für die technische Anwendung ist der Betrieb einer Einzelzelle aufgrund der niedrigen Arbeitsspannung von 0.6 bis 0.7 V nicht geeignet. Zur Erhöhung der Arbeitsspannung werden mehrere Zellen elektrisch in Reihe geschaltet (Abb. 2.19). Dies ermöglicht eine parallele Gasverteiler- und Kühlwasserstruktur der einzelnen Zellen. Speziell bei dynamischen Belastungsanforderungen steigt jedoch mit steigender Zellenzahl der Aufwand für die Zellspannungserfassung.

2.7. Wasserhaushalt der PEM-Brennstoffzelle

Sowohl die Reaktionskinetik als auch die Leitfähigkeit der Membran wird durch den Wasserhaushalt der BZ beeinflusst. Auskondensiertes Wasser in der BZ kann sogar zu einer teilweisen Passivierung aktiver Oberflächen in der BZ führen. Für den optimalen Betrieb der BZ ist deshalb der Wasserhaushalt, dargestellt in Abb.2.20, von wesentlicher

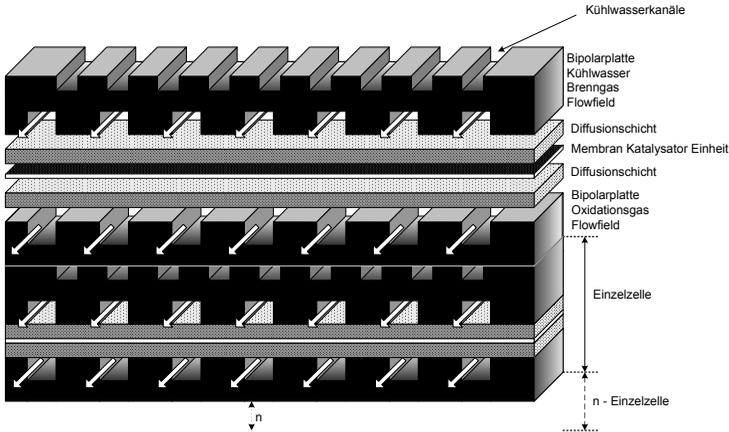


Abb. 2.19.: Aufbau eines PEM-Stapels

Bedeutung. In der PEM-BZ entsteht das Reaktionswasser an der Kathode. Im Idealfall sorgt das Produktwasser für eine ausreichende Befeuchtung des Elektrolyten und der Elektroden. Überschüssiges Wasser wird vom vorbeiströmenden Luftstrom, welcher den Sauerstoff für die Reaktion bereitstellt, ausgetragen.

Das Konzentrationsgefälle des Wassers von Kathode zu Anode bewirkt eine Rückdiffusion zur Anodenseite. Diesem wirkt der durch die Protonen, welche sich von Anode zu Kathode bewegen, verursachte elektroosmotische Effekt entgegen. Kommt eine dünne Membran zum Einsatz, kann oft auf eine externe Befeuchtung des Anodengases verzichtet werden. Bei großem Wasserstoffüberschuss kommt es auch bei Einsatz dünner Membranen zu einer Austrocknung der Anode, da die Rückdiffusion des Wassers nicht ausreicht, den Austrag des Wassers durch den überschüssigen Wasserstoff zu kompensieren. Für sehr kleine Ströme und hohe Umsatzfaktoren gilt das Gegenteil. Durch zu geringe Strömungsgeschwindigkeiten kann es zum Auskondensieren von Wasser in beiden Elektroden und Gasdiffusionslagen kommen. Voraussetzung für den effizienten Betrieb ist eine sowohl für kleine als auch große Stromdichten ausgelegte Gasverteilerstruktur und Gasdiffusionslage [Tüb04]. Der Wasserhaushalt und damit der Membranwiderstand wird in den meisten BZ-Systemen über die Kathodenseite durch eine externe oder interne Befeuchtung beeinflusst. Die optimale Regelung der Befeuchtung erfordert ein Grundverständnis des Verhaltens eines Luftwasserdampf-Gasgemisches.

2. Grundlagen

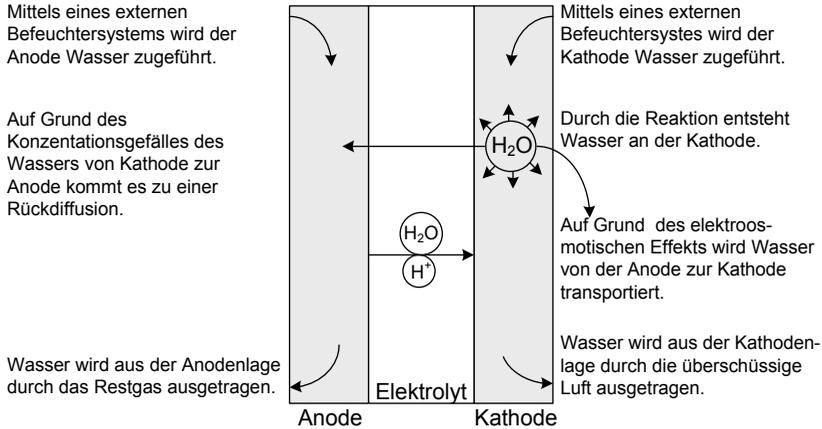


Abb. 2.20.: Wasserhaushalt der Brennstoffzelle (kathodenseitig mit Luft versorgt)

2.7.1. Dampfdruck, Taupunkt und relative Feuchte

Dampfdruck, Sättigungsdampfdruck: Ein Gasgemisch übt einen gewissen Druck auf seine Umgebung aus. Dieser Druck setzt sich nach dem *Dalton-Gesetz* aus der Summe der Partialdrücke p der im Gemisch enthaltenen Gase zusammen. Der Wasserdampfpartialdruck des Gasgemisches wird mit p_{H_2O} bezeichnet. Die Eigenschaft der Luft, Wasserdampf aufnehmen zu können, ist begrenzt. Ab einer bestimmten Menge Wasserdampf, welche durch den Wasserdampfpartialdruck beschrieben wird, kann die Luft keinen zusätzlichen Wasserdampf mehr aufnehmen. Dieser Wasserdampfpartialdruck wird als Sättigungsdampfdruck p_s bezeichnet und entspricht dem Wasserdampfpartialdruck über Wasser mit der Temperatur T . Die empirische Zahlenwertgleichung für den Wasserdampfpartialdruck in Abhängigkeit der Temperatur wurde von Heinrich Gustav Magnus ermittelt:

$$p_s(T) = 6,1078 \text{ Pa} \cdot \exp\left(\frac{17,085085 \text{ K} \cdot T}{234,175 \text{ K} + T}\right) \quad (2.36)$$

Taupunkt und relative Feuchte: Der *Taupunkt* ist die Lufttemperatur bei der gerade kein Wasser auskondensiert. Unterhalb der Sättigungsdampfdrucklinie in Abb.2.21 liegt das Wasser vollständig dampfförmig, oberhalb als Gemisch aus Dampf und auskondensiertem Wasser vor. Das heißt, dass oberhalb der Linie der maximal mögliche

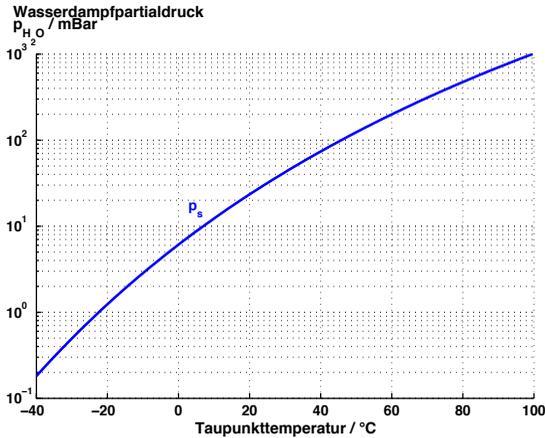


Abb. 2.21.: Halblogarithmische Darstellung des Sättigungspartialdrucks p_s von Wasser über der Temperatur

Wasserdampfpartialdruck über- und der Taupunkt unterschritten wird. Zur Berechnung der Taupunkttemperatur aus einem gegebenen Wasserdampfpartialdruck wird Gl.(2.36) nach T aufgelöst.

$$T_P(p_s) = 237.3 \text{ K} \cdot \left(\frac{\log\left(\frac{p_s}{\text{Pa}}\right) - 0.7857 \text{ K}}{8.2857 \text{ K} - \log\left(\frac{p_s}{\text{Pa}}\right)} \right) \quad (2.37)$$

Der *Taupunkt* ist also die Temperatur, bei der die *relative Feuchte* Gl.(2.38) des betrachteten Gases 100% beträgt (einsetzende Kondensation). Somit ist er ein absolutes, von der Temperatur unabhängiges Maß für die Feuchte eines Gases. Die *relative Feuchte* hingegen ist temperaturabhängig und gibt den Feuchtesättigungsgrad eines Gases bei einer bestimmten Temperatur an. Basis für Be- und Umrechnungen von Taupunkt und relativer Feuchte sind der Partial- und Sättigungsdampfdruck des im Gas gelösten Wasserdampfes [HD01]. Die relative Feuchte $\varphi(T)$ berechnet sich als Quotient aus Partialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ des vorhandenen Wasserdampfes und dem Sättigungsdampfdruck $p_s(T)$ bei bekannter Temperatur T :

$$\varphi(T) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_s(T)} \quad (2.38)$$

Die Berechnung der relativen Feuchte am Ausgang der Brennstoffzelle kann mit diesen Grundlagen anhand der Partialdrücke durchgeführt werden. Nach Gl.(2.1) besteht ein

2. Grundlagen

direkter Zusammenhang zwischen dem Elektronenstrom und den in der Brennstoffzelle umgesetzten Stoffmengen. Die Berechnung vereinfacht sich, wenn alle Größen in Mol oder Bruchteilen von einem Mol angegeben werden. Für die anschließende Betrachtung gelten die folgende Bezeichnungen:

Elektronenstrom:

$$\dot{n}_e = 1 \cdot \frac{\text{mol}(e^-)}{s}$$

Zugeführter Wasserstoff:

$$\dot{n}_{H_2(ein)} = \lambda_{H_2} \cdot \frac{1}{2} \frac{\text{mol}(H_2)}{s}$$

Überschüssiger Wasserstoff:

$$\dot{n}_{H_2(aus)} = (\lambda_{H_2} - 1) \cdot \frac{1}{2} \frac{\text{mol}(H_2)}{s}$$

Zugeführter Sauerstoff:

$$\dot{n}_{O_2(ein)} = \lambda_{O_2} \cdot \frac{1}{4} \frac{\text{mol}(O_2)}{s}$$

Überschüssiger Sauerstoff:

$$\dot{n}_{O_2(aus)} = (\lambda_{O_2} - 1) \cdot \frac{1}{4} \frac{\text{mol}(O_2)}{s}$$

Luft ohne O_2 -Anteil:

$$\dot{n}_{Luft_{ohne(O_2)}} = 3,762 \cdot \lambda_{O_2} \cdot \frac{1}{4} \frac{\text{mol}(Luft_{ohne(O_2)})}{s}$$

Produktwasser am Ausgang:

$$\dot{n}_{H_2O(aus)} = \frac{1}{2} \frac{\text{mol}(H_2O)}{s}$$

Durch die Luft in die BZ eingebrachtes Wasser:

$$\dot{n}_{H_2O(Beif)} = x \cdot \frac{\text{mol}(H_2O)}{s}$$

Tab. 2.3.: Stoffmengen bei der H_2O -Brennstoffzellenreaktion, angegeben in mol für einen Elektronenstrom \dot{n}_{e^-} von $1 \cdot \frac{\text{mol}(e^-)}{s}$

Die Stoffströme in der Brennstoffzelle sind in Abb.2.22 nochmals veranschaulicht. Die Stöchiometriefaktoren λ_{H_2} und λ_{O_2} beschreiben den Brenn- bzw. Oxidationsgasüberschuss. Der Sauerstoffgehalt der Luft beträgt 21%. Daraus folgt, dass für die Bereitstellung des Sauerstoffs $3.762 = \frac{79\%}{21\%}$ mal soviel Nichtsauerstoffkomponenten der Luft ebenfalls durch die BZ fließen. Diese Nichtsauerstoffkomponenten nehmen an der Reaktion nicht teil und sind an Ein- und Auslass der BZ gleich groß. Das Gleiche gilt auch für das durch den Luftstrom in die Brennstoffzelle eingebrachte Wasser zur Befeuchtung der Zelle. Der Druckabfall über die Zelle wird für die folgende Berechnung nicht berücksichtigt ($p_{ein} = p_{aus}$). Das Verhältnis des Wasserdampfpartialdrucks zum Gesamtdruck des Gases verhält sich mit dem Dalton'schen Gesetz wie der Anteil der Wasser Moleküle zur Gesamtanzahl der Moleküle im Stoffgemisch.

$$\chi_{H_2O} = \frac{\text{Anzahl der Wassermoleküle}}{\text{Anzahl der Moleküle des Stoffgemischs}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{ges.}} \quad (2.39)$$

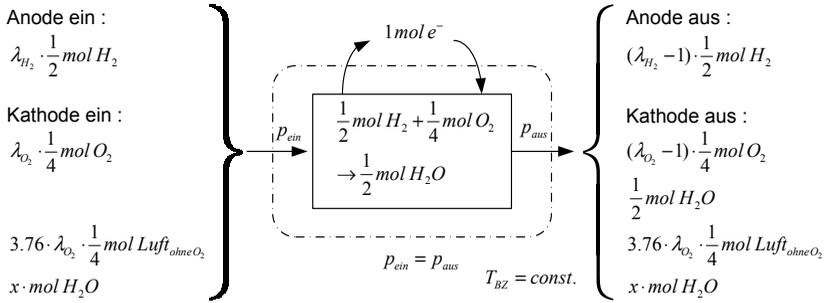


Abb. 2.22.: Wasserbilanz der Brennstoffzelle zur Berechnung der Partialdrücke

$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ beschreibt also den Stoffmengenanteil des Wassers. Der Stoffmengenanteil $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ am Kathodenausgang der BZ berechnet sich damit unter der Voraussetzung, dass kein Wasser über die Anode entweicht, mit:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aus}}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{aus})}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{Bef})}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{aus})}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{Bef})}} + \dot{n}_{\text{O}_2_{(\text{aus})}} + \dot{n}_{\text{Luft}_{\text{ohne}(\text{O}_2)_{\text{aus}}}}} \quad (2.40)$$

Setzt man nun die in Tab. 2.3 angegebenen Werte für einen Elektronenstrom von $\dot{n}_{e^-} = 1 \cdot \text{mol}_{e^-} \cdot \text{s}^{-1}$ ein, ergibt sich:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aus}}} = \frac{\frac{1}{2} \frac{\text{mol}}{\text{s}} + x \cdot \frac{\text{mol}}{\text{s}}}{\frac{1}{2} \frac{\text{mol}}{\text{s}} + x \cdot \frac{\text{mol}}{\text{s}} + \frac{1}{4} (\lambda_{\text{O}_2} - 1) \frac{\text{mol}}{\text{s}} + \frac{1}{4} \cdot 3,762 \cdot \lambda_{\text{O}_2} \frac{\text{mol}}{\text{s}}} \quad (2.41)$$

Durch Kürzen und Zusammenfassen vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aus}}} = \frac{2 + 4x}{1 + 4x + 4,762\lambda} \quad (2.42)$$

Durch Umformen von Gl.(2.39) in

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{ges.}} \cdot \chi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.43)$$

kann der Partialdruck des Wassers berechnet werden. Die Bestimmung der relativen Feuchte folgt nun durch Einsetzen des Wasserdampfpartialdrucks $p_{\text{H}_2\text{O}}$ bei der Betriebstemperatur $T = T_{\text{BZ}}$ der BZ in Gl.(2.38). Die Bedeutung dieser Beziehungen zeigt Abb. 2.23, welche den Eingangstaupunkt in Abhängigkeit vom Umsatzfaktor aufgetragen über der BZ-Temperatur, für eine relative Feuchte von 95% am Ausgang der Brennstoffzelle

2. Grundlagen

zeigt. Für die mobile Anwendung der Brennstoffzelle wird in vielen Systemen einfach die Umgebungsluft unbefeuchtet angesaugt. Nimmt man einen Taupunkt der Umgebungsluft von 10°C und eine Stacktemperatur von 25°C an, ist ein Betrieb mit 95% relativer Luftfeuchte im Stack mit einem Umsatzfaktor von 0.1 zu erreichen. Bei einer Erhöhung des Umsatzfaktors oder des Taupunkts steigt die relative Feuchte in der BZ schnell über 100% und es kommt zum Auskondensieren von Wasser in der Zelle. Wird die BZ jedoch mit einer Temperatur von 80°C betrieben, muss die zugeführte Luft mindestens einen Taupunkt von 70°C aufweisen, damit die Zelle nicht austrocknet.

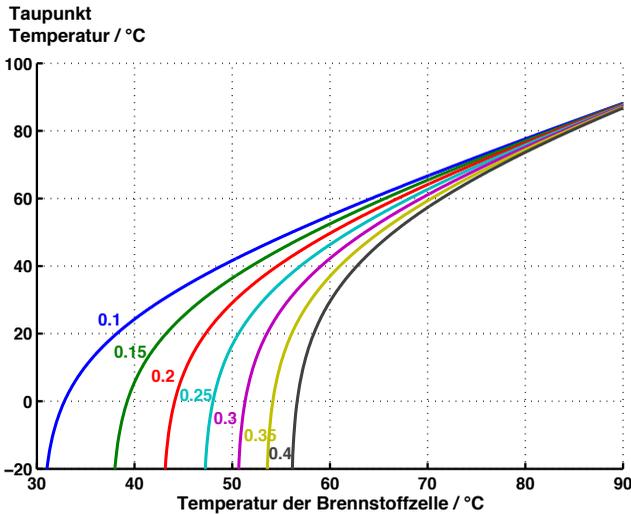


Abb. 2.23.: Eingangstaupunkttemperatur in Abhängigkeit von Brennstoffzellentemperatur, Parameter; Umsatzfaktor 0.1 ... 0.4, relative Luftfeuchte in der Brennstoffzelle 95%

Für die Berechnung der Taupunkttemperatur T_{pein} am Eingang der BZ für die gewünschte relative Feuchte φ in der Brennstoffzelle bei gegebenem Stöchiometriefaktor λ_K und der Temperatur T_{BZ} wird zuerst der Sättigungsdampfdruck $p_s(T_{BZ})$ mit der Magnusformel Gl.(2.36) bestimmt. Der Stoffmengenanteil des Wassers kann daraus mit

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\varphi \cdot p_s(T_{BZ})}{p_0} \quad (2.44)$$

bestimmt werden. Die Wassermenge $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ wird durch Auflösen von Gl.(2.42) nach x

bestimmt.

$$x = \frac{\chi(1 + 4,762 \cdot \lambda) - 2}{4(1 - \chi)} \quad (2.45)$$

Der Stoffmengenanteil

$$\chi_{H_2O_{ein}} = \frac{\dot{n}_{H_2O_{(Bef)}}}{\dot{n}_{H_2O_{(Bef)}} + \dot{n}_{O_2_{(ein)}} + \dot{n}_{Luftohne(O_2)_{(aus)}}} \quad (2.46)$$

der Eingangsluft kann durch Einsetzen der Werte aus Tab.2.3 und Gl.(2.45) mit

$$\chi_{H_2O_{ein}} = \frac{4x}{4x + 4,762\lambda}. \quad (2.47)$$

berechnet werden. Aus dem Stoffmengenverhältnis kann jetzt mit

$$p_{H_2O} = p_0 \cdot \chi_{H_2O_{ein}} \quad (2.48)$$

und Gl.(2.37) der benötigte Taupunkt Tp_{ein} am Eingang berechnet werden. Der berechnete Taupunkt am Ausgang der BZ wird mit *theo.* Tp_{aus} bezeichnet.

2.8. Methoden der Parameteridentifikation

Zur Untersuchung elektrochemischer Prozesse stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung, mit deren Hilfe Aussagen über Zustand und Leistungsfähigkeit des elektrochemischen Energiewandlers getroffen werden können. Neben der stationären Kennlinie ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ein Werkzeug, um die gekoppelten Ladungs- und Massentransportmechanismen der BZ zu untersuchen [MR87]. Liegen die zugehörigen Zeitkonstanten weit genug auseinander, können anhand der EIS auch die einzelnen Vorgänge analysiert werden. Die Ergebnisse aus der EIS lassen sich wie folgt einteilen [Qui02]:

- vom verwendeten Material und des momentanen Betriebszustands abhängige Größen, wie Leitfähigkeit (Elektrolyt) und Gleichgewichtskonzentrationen
- Kapazitäten der Grenzschichten (grenzschichtabhängige Adsorbtraten)

Die Ursprünge der EIS gehen auf Warburg (Warburgimpedanz), Kohlrausch und Wien zurück, welche Ende des 19. Jahrhunderts Untersuchungen an galvanischen Elementen mit sinusförmigen Wechsellspannungen durchführten. Die Zellen zeigten kein rein ohmsches, sondern frequenzabhängiges kapazitives und induktives Verhalten [Och03].

2.8.1. Impedanzspektroskopie

Die Impedanz \underline{Z} , auch Wechselstromwiderstand, ist der (komplexe) Quotient aus den Zeigern der Wechselspannung \underline{U} und des Wechselstroms \underline{I} .

$$\underline{Z} = \frac{\underline{U}}{\underline{I}} \quad (2.49)$$

Für die Bestimmung der Impedanz eignen sich prinzipiell beliebige Anregungsfunktionen (Sprunganregung, Rauschen, sinusförmige Anregung). Bei der EIS wird das System mit sinusförmigem Wechselstrom unterschiedlicher Frequenz ω und Amplitude \hat{i}_{\sim} angeregt. Wird bei der EIS für alle Frequenzen dieselbe Stromanregungsamplitude gewählt, spricht man von einer galvanostatischen Messung. Bei einer potentiostatischen Messung wird der Wechselstrom einer konstant gewählten Spannungsamplitude nachgeführt. Da ein Betrieb der BZ nur im ersten Quadranten möglich ist, wird dem Wechselstrom ein stationärer Gleich-Anteil $I_{=}$ überlagert Gl.(2.50).

$$\underline{i}(\omega t) = I_{=} + \hat{i}_{\sim} \cdot e^{(j \cdot \omega t)} \quad (2.50)$$

Dadurch entsteht am Innenwiderstand der Zelle ein Spannungsabfall von

$$\underline{u}(\omega t) = U_{=} + U_{\sim} \cdot e^{j(\omega t - \phi)}. \quad (2.51)$$

Um die Impedanz zu bestimmen, wird der Wechselanteil des Stromes und der Spannung betrachtet. Die komplexe Impedanz \underline{Z} berechnet sich aus

$$\underline{Z} = \frac{\underline{u}_{\sim}(\omega t)}{\underline{i}_{\sim}(\omega t)} = \frac{U_{\sim} \cdot e^{j(\omega t - \phi)}}{I_{\sim} \cdot e^{j \cdot \omega t}} = \frac{U_{\sim}}{I_{\sim}} e^{-j \cdot \phi} = |Z| \cdot e^{-j \cdot \phi}. \quad (2.52)$$

Mit der Eulerschen Formel

$$e^{j\phi} = \cos(\phi) + j \cdot \sin(\phi) \quad (2.53)$$

kann die komplexe Impedanz auch wie folgt dargestellt werden:

$$\underline{Z} = |Z| \cdot [\cos(\phi) + j \cdot \sin(\phi)] = Z' + j \cdot Z'' = \operatorname{Re} \underline{Z} + j \cdot \operatorname{Im} \underline{Z} \quad (2.54)$$

Bestimmt man nun alle Impedanzen bei unterschiedlicher Anregung ω , so ergibt sich für ohmsche, kapazitive und induktive Glieder konkret die von der Frequenz ω abhängige

Impedanz:

$$Z_R(j\omega) = R, \quad Z_C(j\omega) = \frac{1}{j\omega C}, \quad Z_L(j\omega) = j\omega L. \quad (2.55)$$

Darüber hinaus werden in der Elektrochemie noch weitere Impedanzen definiert, z.B. die Warburgimpedanz [MR87] [HC05].

$$Z_W(j\omega) = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{(1-j)}{c^0 \sqrt{2\omega}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{\text{red}}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{\text{ox}}}} \right) = \frac{1}{Y_0 \cdot (j\omega)^{0,5}} \quad (2.56)$$

$D_{\text{red}}, D_{\text{ox}}$: Diffusionskonstanten der Oxidation und der Reduktion

Mit der Warburgimpedanz lassen sich Vorgänge in der Zelle, z.B. Diffusions- und Aktivierungspolarisationsprozesse nachbilden. Die Warburgimpedanz ist ein Spezialfall eines Konstantphasenelements (CPE, constant phase element), das durch den Leitwert Y_0 und einen Exponenten n repräsentiert wird. Ein Konstantphasenelement Z_Q besitzt eine konstante Phase zwischen Strom und Spannung (Abb. 2.24) und stellt damit eine Verallgemeinerung der bisher eingeführten Elemente R , L und C dar. Bei der Warburgimpedanz beträgt die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung aufgrund von $\frac{1-j}{\sqrt{2\omega}} = \frac{1}{(j\omega)^{0,5}}$ nach Gl.(2.56) konstant 45° (Abb. 2.26, $n = 0,5$). Für $n = 0$ entspricht Z_Q einem ohmschen Widerstand, für $n = 1$ einer Kapazität und für $n = -1$ einer Induktivität.

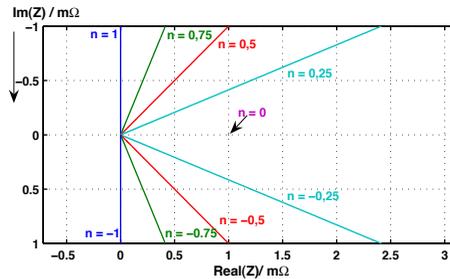


Abb. 2.24.: Nyquist Diagramm eines Konstantphasenelements, Parameter: $n = -1$ (Induktivität), $-0,75$, $-0,5$, $-0,25$, 0 (Widerstand); $0,25$, $0,5$ (Warburgimpedanz), $0,75$, 1 (Kapazität); $Y_0 = 1 \text{ S}$

RC-Glied: Für die Modellierung der Doppelschicht und des Membranwiderstands ist die Impedanz eines RC-Gliedes und eines in Serie geschalteten Widerstands R_M Gl.(2.57)

2. Grundlagen

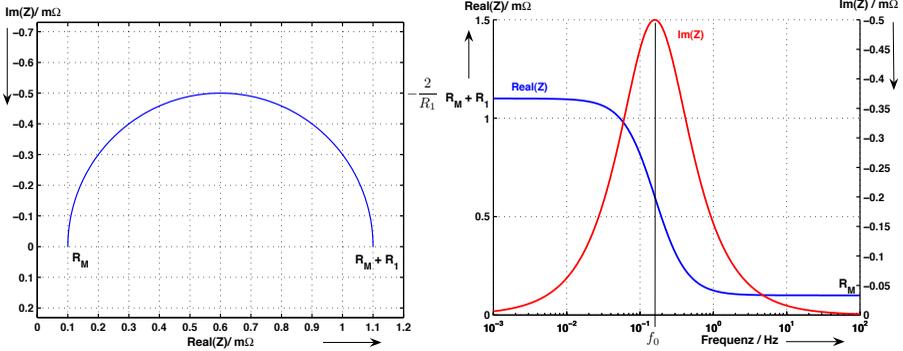


Abb. 2.25.: RC-Glied mit Serienwiderstand: Nyquist Diagramm(links) und Verlauf von Real- und Imaginärteil (rechts); Parameter: $R_M = 0, 1\Omega$, $R_1 = 1\Omega$, $C = 1\text{F}$

von Interesse (Abb. 2.13a).

$$\underline{Z}_{\text{RC}}(\omega) = R_M + \frac{R_1}{1 + j \cdot \omega R_1 C_1} \quad (2.57)$$

Abb. 2.25 zeigt den Verlauf der Impedanz $\underline{Z}_{\text{RC}}$ in Abhängigkeit von der Frequenz ω . Bei sehr kleinen Frequenzen spielt der Einfluss der Kapazität C_1 keine Rolle.

$$\underline{Z}_{\text{RC}}(\omega)|_{\omega \rightarrow 0} = R_M + R_1 \quad (2.58)$$

Mit größerer Frequenz nimmt der Einfluss von C_1 zu und der Imaginärteil der Impedanz $Z''(\omega)$ hat sein Maximum bei $\tau = R_1 C_1 = \omega_0^{-1}$.

$$\underline{Z}''(\omega)|_{\omega=\omega_0} = -\frac{R_1}{2} \quad (2.59)$$

Bei sehr großen Frequenzen kann die Kapazität als Kurzschluss betrachtet werden und die Impedanz berechnet sich zu

$$\underline{Z}_{\text{RC}}(\omega)|_{\omega \rightarrow \infty} = R_M. \quad (2.60)$$

Die Parameter R_M, R_1, C_1 können somit leicht aus dem Nyquist Diagramm (Abb. 2.25) ermittelt werden.

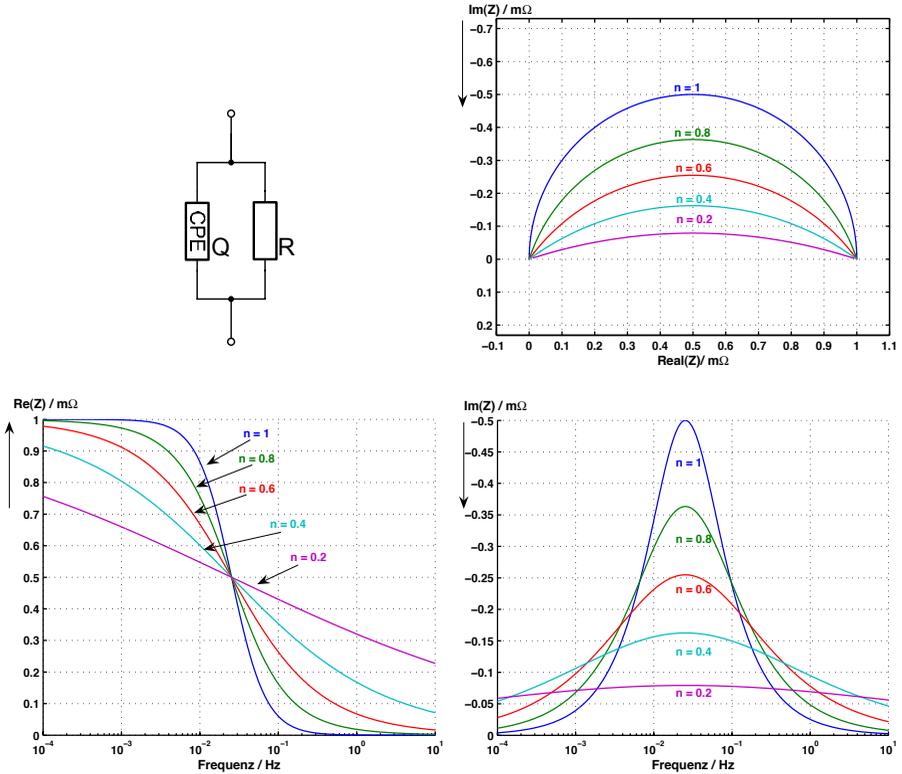


Abb. 2.26.: RQ-Glied, Nyquist Diagramm eines RQ-Glieds (oben); Verlauf des Real- und Imaginärteils eines RQ-Glieds (unten)

RQ-Glied: Das RQ-Glied Gl.(2.61) wird verwendet, um die spezifische Adsorption an Grenzschichten zu modellieren.

$$Z_{\text{RQ}}(j\omega) = \frac{1}{Y_0 \cdot (j\omega \cdot \text{sec})^n} \quad (2.61)$$

Die genauen Ursachen für das CPE Verhalten von Grenzschichten sind bis heute noch nicht genau verstanden [And02]. Das RQ-Glied bietet aber die Möglichkeit einer besseren Modellierung der experimentellen Ergebnisse. Das Nyquist Diagramm und der Verlauf der Impedanz eines RQ-Glieds ist in Abb. 2.26 dargestellt.

3. Stand der Technik

Die Entwicklung und Einführung einer neuen Technologie ist heutzutage stark von ökonomischen Gesichtspunkten geprägt. In den 60er Jahren wurde die Brennstoffzellenentwicklung von der Raumfahrt vorangetrieben. Heute sind es Faktoren wie die veränderte Rolle der CO_2 Emmission, die Möglichkeit, lokal emissionsfrei Energie zu erzeugen und die Einführung eines geschlossenen Wasserstoffkreislaufs. Die Brennstoffzelle ist heute außer in Nischenanwendungen, wie z. B. Raumfahrt und militärische Anwendungen noch nicht kommerziell verfügbar. Letztendlich entscheidend für die Einführung der Brennstoffzellentechnologie sind Herstellungskosten, Betriebskosten, Effizienz, Lebensdauer und Zuverlässigkeit. Einen nicht zu unterschätzenden Faktor stellt auch die Frage des verwendeten Energieträgers und dessen Verfügbarkeit dar.

Bei den Systemkosten für ein Brennstoffzellenaggregat entfallen meist nur etwas über ein Drittel auf die Brennstoffzelle an sich. Der größere Anteil betrifft die für den Betrieb benötigten Gas- und Prozessführungseinheiten, Managementsysteme und Stromkonditionierungseinheiten. Zur Vereinfachung des Systems ist es nötig, Einheiten zusammenzufassen und eine Gesamtoptimierung durchzuführen.

3.1. Brennstoffzellentypen und ihre Einsatzgebiete

Für die unterschiedlichen Einsatzbereiche stehen die in Abb. 3.1 dargestellten fünf Brennstoffzellentypen zur Verfügung. Die Namen der Brennstoffzellen sind geprägt durch die verwendeten Ionenleiter. Der prinzipielle Aufbau ist ähnlich, sie unterscheiden sich im eingesetzten Elektrolyten, der daraus resultierenden Betriebstemperatur, Katalysatormaterialien, Reinheit der Brenn- und Oxidationsgase, sowie den daraus resultierenden Teilreaktionen. Die Betriebstemperatur und die CO -Toleranz im Brenngas nimmt von links nach rechts zu, gleichzeitig nehmen die Kosten für das Katalysatormaterial und die Reinheit der benötigten Brenngase von links nach rechts ab (Abb. 3.1). Die fünf Entwicklungslinien haben einen unterschiedlichen Entwicklungsstand und technische Reife. Für den kommerziellen Einsatz ist im Niedertemperaturbereich die PEM-BZ, im Hochtemperaturbereich die MCFC und SOFC besonders interessant.

3. Stand der Technik

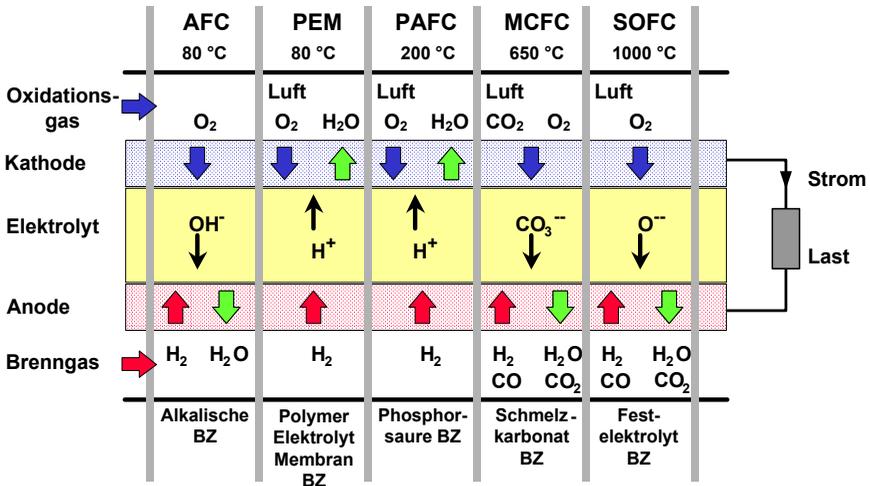


Abb. 3.1.: Aufbau der 5 technisch relevanten Brennstoffzellentypen (Quelle: [Web02])

Alkalische Brennstoffzelle (Alcaline Fuel Cell): Die *Alkalische Brennstoffzelle* besitzt einen alkalischen Elektrolyten. Die Elektroden sind aus teflongebundenem mit Edelmetallen belegtem Kohlenstoff ausgeführt. Der alkalische Elektrolyt macht sie empfindlich gegen CO₂. Wird CO₂-haltiges Gas, z.B. Reformat oder auch Luft eingesetzt, kommt es zur Bildung von Kaliumcarbonat, welches sich nur schlecht in Wasser löst und zur Deaktivierung der porösen Elektroden führt. Jedoch erzielt die AFC im Vergleich mit anderen Brennstoffzellentypen aufgrund des alkalischen Elektrolyten und der dadurch bedingten besseren Sauerstoffreduktionskinetik die höchsten Wirkungsgrade. Sie wurde in den 60er Jahren in Anbetracht ihres hohen Wirkungsgrades bis zu einer hohen technischen Reife entwickelt, hat aber aufgrund der für den Betrieb benötigten Reinstgase (H₂/O₂) und der geringen Leistungsdichte heute in Hinblick auf einen Massenmarkt keine größere Bedeutung. Ein prädestinierter Einsatzbereich ist die Raumfahrt, da die Reaktionsgase sowieso mitgeführt werden müssen.

Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEM Polymer Elektrolyte Fuel Cell): Diese Brennstoffzellen mit Protonenaustauschmembran werden auch Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell (PEFC) genannt. Sie gehören zur Gruppe der sauren Brennstoffzellen, bei denen das Wasser an der Sauerstoffelektrode entsteht. Der Aufbau ist in Kapitel 2.6.1 detailliert beschrieben. Für den Betrieb ist beim Einsatz von Pt (Platin)

als Katalysator reiner Wasserstoff mit einem CO Anteil von kleiner $10ppm$ notwendig. Wird als Katalysator $PtRu$ (Platin-Ruthenium) verwendet, sind CO Konzentrationen von bis zu $100ppm$ zulässig. Derzeitige Entwicklungstrends gehen zu wassergehaltsunabhängigen Membranen und höheren Betriebstemperaturen [NI05]. Wird die PEM-BZ mit reinem H_2/O_2 betrieben, ergeben sich besonders gute Leistungsdaten. Einsatzbereiche der mit reinem Sauerstoff betriebenen Zelle sind das am 20. März 2002 getaufte Militär-U-Boot „U31“ der Klasse 212 oder die Space Shuttle Missionen. Im zivilen Bereich liegen die Anwendungen im Verkehrssektor z.B. bei Brennstoffzellenhybridfahrzeugen oder auch Brennstoffzellen-Bussen und -Trams (Fraunhofer-Institut für Verkehrs- und Infrastruktursysteme IVI). Ein weiterer Einsatzbereich ist die mobile Stromversorgung, z.B. für tragbare Computer oder auch als APU (Auxiliary Power Unit) in Flug- und Fahrzeugen. Die PEM-BZ wird auch im Versuchsstadium zur Kraftwärmekopplung im Haushalt eingesetzt. Kommerzielle Kleinserien kosten ca. $2.000 - 5.000 \text{ € /kW}$. Der Entwicklungsstand ist hoch, jedoch muss speziell im mobilen Bereich noch an Themen wie der Membranlebensdauer und Frostempfindlichkeit gearbeitet werden.

Die **DMFC** (Direct Methanol Fuel Cell) hat einen ähnlichen Aufbau wie die PEM-BZ, wird jedoch mit flüssigem Methanol betrieben und ist daher trotz bisher noch geringem Wirkungsgrad und geringer Leistungsdichte besonders für kleine tragbare Anwendungen von Interesse. Das eingesetzte Methanol wird dabei direkt in der Zelle reformiert und ist gegenüber Wasserstoff einfacher zu handhaben. Prinzipiell können sowohl alkalische als auch saure Elektrolyten verwendet werden. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Reaktionswege wirken sich auch auf die theoretische Zellspannung aus. Forschungsschwerpunkte liegen in der Verbesserung der Membran und der Beständigkeit der eingesetzten Katalysatoren.

Phosphorsäure-Brennstoffzelle, (PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell): Die PAFC arbeitet bei einer Temperatur von ca. $200^\circ C$ und gehört damit schon zur Gruppe der Mitteltemperaturbrennstoffzellen. Der Elektrolyt, hochkonzentrierte Phosphorsäure H_3PO_4 , ist in eine poröse Trägermatrix eingebaut. Die Elektroden bestehen aus einem mit geringem Anteil von Edelmetallen belegten Graphitfilz. Es wurden schon Kleinkraftwerke und Blockheizkraftwerke bis zu einer Leistung von $11MW$ realisiert. PAFC-Anlagen werden zur Zeit in nennenswerter Stückzahl produziert und installiert. Entwicklungen laufen in Hinblick auf Verbesserung der Lebensdauer, Zuverlässigkeit und Systemkostenminimierung [HC05].

Schmelz-Karbonat-Brennstoffzellen, (MCFC Molten Carbonate Fuel Cell): Der Elektrolyt der Schmelz-Karbonat-Brennstoffzellen besteht aus schmelzflüssigem Lithium- und Kaliumcarbonat (Li_2CO_3) in einer Keramikmatrix. Während bei der PEM-FC H^+ -Ionen von Anode zur Kathode wandern und dort mit O_2 -Ionen zu Wasser reagieren, entsteht das Produktwasser bei der MCFC an der Brenngasseite (Anode). Die bei der MCFC zweimal negativ geladenen CO_3^{2-} -Ionen wandern von der Kathode zur Anode. Die mit Bio-, Klär-, Gruben- oder Erdgas betriebenen Schmelz-Karbonat-Brennstoffzellen eignen sich aufgrund ihrer hohen Betriebstemperatur von 650°C besonders für die Kraft-Wärmekopplung. In Testanlagen wurden bisher Leistungen von ca. 2 MW erreicht. Das „Hot-Module“ von MTU CFC Solutions mit einer elektrischen Nutzleistung von 245 kW, einem elektrischen Systemwirkungsgrad von ca. 47% und einem maximalen Gesamtwirkungsgrad von ca. 90% (bei $T_{\min} = 50^\circ\text{C}$), steht an der Schwelle zur Kommerzialisierung und Serienproduktion. Bei diesem System entfällt nur 1/3 der Gesamtkosten auf die Brennstoffzelle an sich, 2/3 werden durch konventionelle Subsysteme wie Gasaufbereitung, Leistungselektronik, Steuerung, Regelung und Wärmenutzung verursacht [Ber03].

Festelektrolyt-Brennstoffzelle, (SOFC Solid Oxid Fuel Cell): Bei oxidkeramischen Brennstoffzellen wird ein sauerstoffleitender keramischer Festelektrolyt, meist Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$), mit porösen Katalysatorschichten belegt. Die SOFC wird sowohl in planarer als auch in Röhrenform entwickelt. Für den großtechnischen Einsatz im Kraftwerk bietet die planare Technologie Vorteile. Mit einer Absenkung der Betriebstemperatur in Richtung 600°C kann ein Problem der planaren SOFC, die thermische Rezyklierbarkeit verursacht durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Materialien, beseitigt werden. Durch eine interne Reformierung ist auch ein Betrieb mit CO -haltigen Brenngasgemischen möglich. Einsatzbereiche sind Kraftwerke und dezentrale Kraftwärmekopplung. Im Fahrzeugbereich findet die SOFC auch Anwendung, jedoch nicht zum Fahrzeugantrieb sondern als APU an Stelle der Fahrzeugbatterie. Der Vorteil hierbei ist, dass auch über längere Zeit bei abgeschaltetem Motor elektrische Energie für Hilfsbetriebe zur Verfügung steht. Dies ist besonders für den Einsatz im LKW z. B. zur Kühlung von Interesse. Als Betriebsmittel dient Benzin oder Dieselmotorkraftstoff, der nach einem einfachen Reformierungsprozess der Brennstoffzelle zugeführt wird. SOFC-Anlagen haben ein Wirkungsgradpotential von bis zu 55%. Der Wirkungsgrad eines SOFC-Kraftwerks kann durch den Einsatz eines nachgeschalteten GuD-Prozesses noch weiter gesteigert werden.

3.2. Leistungselektronik

Für die Anbindung der Brennstoffzelle an einen Verbraucher besteht eine fast unbegrenzte Vielfalt an Schaltungsvarianten. Bedingt durch die weiche Kennlinie der BZ (Abb. 3.2) und die starke Änderung der Ausgangsspannung zwischen Leerlaufpunkt und dem Betrieb mit maximaler Ausgangsleistung, muss in den meisten Fällen ein leistungselektronisches Stellglied zur Anpassung der BZ-Spannung an den Verbraucher eingesetzt werden. Die Auslegung des leistungselektronischen Stellglieds wird durch den Verlauf der Generatorkennlinie und die Anforderungen der Last bestimmt.

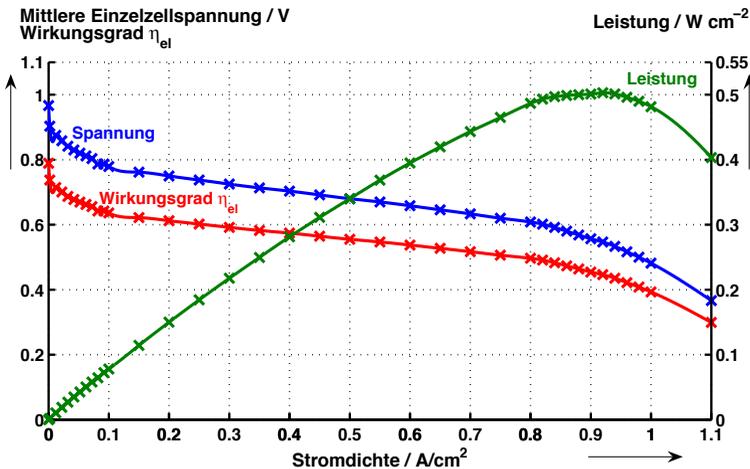


Abb. 3.2.: Mittlere Einzelzellspannung eines 6 Zellen PEM-Stacks, elektrochemischer Wirkungsgrad η_{el} Gl.(2.23) und auf die Membranfläche bezogene Ausgangsleistung; Parameter: $U_A = 0,75$ (unbefeuhtet); $U_K = 0,2$, $T_{Bef} = 40^\circ\text{C}$; $T_{KWein} = 55^\circ\text{C}$

Die prinzipiellen Varianten sind in Abb. 3.3 aufgezeigt und gliedern sich wie folgt:

- o Betrieb des Verbrauchers direkt mit der belastungsabhängigen Ausgangsspannung der BZ. (Abb. 3.3 DC-lastabhängig / links)

1a) Der Verbraucher kann, wenn dadurch keine Einschränkungen im Betrieb entstehen, auch direkt mit der BZ verbunden werden. Zum Schutz der Brenn-

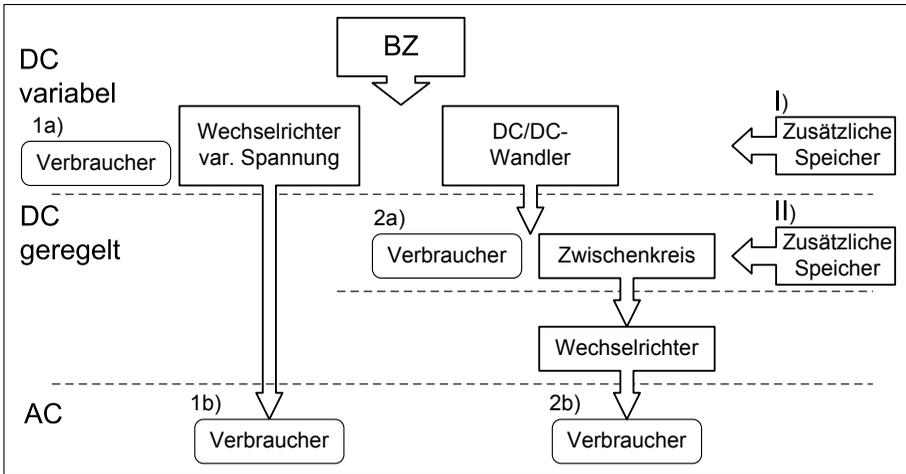


Abb. 3.3.: Prinzipielle Möglichkeiten zur Anbindung der Brennstoffzelle an den Verbraucher

stoffzelle (Unterspannung, Verpolung von Einzelzellen) ist es jedoch notwendig einen Schalter zur Trennung der BZ vom Verbraucher vorzusehen.

- 1b)** Mit einer selbstgeführten Brückenschaltung kann aus der belastungsabhängigen Gleichspannung der BZ eine Wechselfspannung einstellbarer Amplitude erzeugt werden. Die maximale Wechselfspannungsamplitude ist auf die dem Betriebspunkt zugehörige Brennstoffzellenspannung begrenzt. Dies ist besonders kritisch beim Automobylantrieb. Beim Betrieb mit Höchstgeschwindigkeit wird von der Brennstoffzelle die maximale Leistung gefordert. Diese steht jedoch bei ca. halber Leerlaufspannung zur Verfügung. Das heißt, die eingesetzte Leistungselektronik muss sowohl für die hohe Spannung im Leerlauf als auch für durch die kleinere Spannung bedingten hohen Ströme bei Nennlast ausgelegt werden. Besonders negativ wirkt sich dies beim Einsatz einer permanentmagneterregten Synchronmaschine aus.
- I)** Für dynamische Anwendungen kann direkt parallel zur Brennstoffzelle ein zusätzlicher Energiespeicher (Batterie / Doppelschichtkondensator) eingefügt werden. Dieser Speicher muss für den Betrieb mit der belastungsabhängigen Brennstoffzellenspannung ausgelegt sein. Kommt ein Doppelschichtkondensatorspeicher ohne zusätzliches Stellglied zum Einsatz, kann der Energieinhalt

des Speichers nur begrenzt genutzt werden. Des Weiteren ist darauf zu achten, dass in allen Betriebszuständen nur Strom von der BZ in den Speicher aber nicht umgekehrt fließt, da ein negativer Stromfluss durch die Brennstoffzelle zu irreversiblen Schädigungen der Zelle führt. Beim Einsatz einer Batterie ist aufgrund der unterschiedlichen Kennlinien von Batterie und BZ ein Stellglied zwischen Batterie und BZ erforderlich.

- Einsatz eines DC/DC- Wandlers zur Erzeugung des benötigten Spannungslevels. Dieser kann je nach verwendeter Schaltung über oder unter dem Spannungslevel der BZ-Stacks liegen.
- 2a)** Für portable Kleinanwendungen ist die Gleichspannung der BZ von Vorteil. Die Spannung kann mit Hilfe eines DC/DC-Wandlers auf das gewünschte Spannungsniveau gebracht und der Verbraucher direkt mit dem DC/DC-Wandler verbunden werden. Zum Schutz der Brennstoffzelle ist im DC/DC-Wandler die Möglichkeit eines Lastabwurfs vorzusehen.
 - 2b)** Für die Anbindung an das Versorgungsnetz oder den Betrieb eines Drehstrommotors wird die vom DC/DC-Wandler auf dem benötigten Spannungslevel gehaltene Gleichspannung mit einem Wechselrichter in eine Wechselspannung einstellbarer Amplitude und Frequenz umgewandelt. Zur Entkopplung von DC/DC-Wandler und Wechselrichter wird ein Zwischenkreisspeicher benötigt. Dieser kann sowohl als Gleichspannungs- als auch als Gleichstromzwischenkreis ausgeführt werden. Dieser zusätzliche Speicher und der damit verbundene zusätzliche Freiheitsgrad ermöglicht es Leistungspulsationen, wie sie zum Beispiel bei der Einspeisung ins einphasige Wechselstromnetz entstehen, zu glätten.
 - I)** Beim Einsatz eines DC/DC Wandlers können sowohl die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Varianten als auch ein bidirektionaler DC/DC-Wandler mit der Möglichkeit, mehrere Quellen mit unterschiedlichen Spannungsleveln anzuschließen, eingesetzt werden [SYJ04], [DKC05].
 - II)** Wird der zusätzliche Batteriespeicher so ausgelegt, dass die Mindestsystemspannung in keinem Betriebspunkt unterschritten wird, kann auf den DC/DC-Wandler zwischen Batterie und Zwischenkreis verzichtet werden. Die Aufteilung der Energieflüsse wird dann über die ausgangsseitige Spannung des Brennstoffzellen-DC/DC-Wandlers geregelt.

3.2.1. Mobile Kleinanwendungen

Für mobile Kleinanwendungen wird die Last meist über einen DC/DC-Wandler mit der BZ verbunden. Es können unterschiedliche Wandlertypen wie Sperr-, Durchfluss-, Invers-, Cuk-Wandler oder Hoch-, Tiefsetzsteller eingesetzt werden. Eine der einfachsten Varianten ist der in Abb. 3.4 abgebildete Hochsetzsteller. Der Eingangsstrom ist im nicht lückenden Betrieb ein Gleichstrom mit überlagertem Rippelanteil. An die durch das variable Tastverhältnis stellbare Ausgangsspannung kann ein zusätzlicher Energiespeicher wie z. B. eine Batterie angeschlossen werden. Die Aufteilung der Last zwischen Energiespeicher und BZ kann mit dem Tastverhältnis des Hochsetzstellers geregelt werden. Ein Rückstrom von der Batterie in die Brennstoffzelle wird beim Hochsetzsteller durch die sowieso für die Schaltung benötigte Abkoppeldiode verhindert.

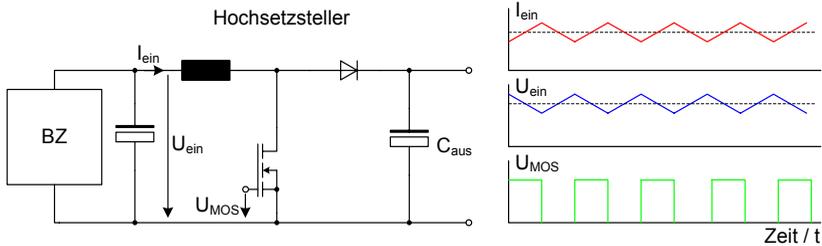


Abb. 3.4.: Hochsetzsteller und dazugehöriger prinzipiell dargestellter Verlauf von Eingangsstrom und Eingangsspannung im nicht lückenden Betrieb; Parameter: Einschaltdauer 50%

Zur Steigerung des Wirkungsgrades bei kleinen Eingangsspannungen kann die Diode durch zwei antiparallel geschaltete MOS-FET ersetzt werden. Dies erfordert jedoch einen erhöhten Schaltungsaufwand zur Ansteuerung der MOS-FET. Die unterschiedlichen Konzepte werden in [Mey00] diskutiert.

3.2.2. Stationäre Anwendungen

Die auf dem Markt erhältlichen „Brennstoffzellenumrichter“ für stationäre Anwendungen sind meist, aufgrund der noch geringen Stückzahlen, modifizierte Geräte aus dem Solarenergiesektor. Für den Vergleich der unterschiedlichen Konzepte ist folgende Grundüberlegung notwendig. Bei der Einspeisung mit einem Leistungsfaktor $\lambda = 1$ ins *einphasige*

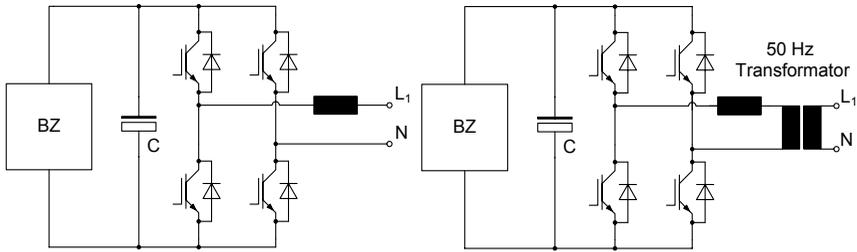


Abb. 3.5.: Trafolose Netzeinspeisung (links),
Einspeisung mit 50Hz Transformator (rechts)

50 Hz Netz berechnet sich die ins Netz eingespeiste Leistung mit

$$p = u \cdot i = \sqrt{2} U \cos(\omega t) \cdot \sqrt{2} I \cos(\omega t) = 2 U I \cos^2(\omega t). \quad (3.1)$$

Durch Umformen von Gl.(3.1) ergibt sich

$$p = U I (1 + \cos 2\omega t) \quad (3.2)$$

und damit bei einer Netzfrequenz von 50 Hz eine mit 100 Hz modulierte Leistungsabgabe, die zwischen 0 und dem zweifachen Mittelwert der ins Netz eingespeisten Leistung pendelt.

Ist die Stackspannung U_{St} in allen Betriebspunkten oberhalb 360 V, kann eine transformatorlose Einspeisung mit einem selbstgeführten Sinuswechselrichter eingesetzt werden [Bur94] (Abb. 3.5(links)). Diese trafolose Einspeisung ist in der Solartechnik weit verbreitet, da sich Solarmodule ohne größere Probleme zu Strängen mit hohen Ausgangsspannungen verschalten lassen. Dies ist bei der Brennstoffzelle, bedingt durch den baulichen Aufwand und die benötigte Einzel- oder Gruppenzellspannungserfassung, nur eingeschränkt möglich. Des Weiteren variiert die Brennstoffzellenspannung abhängig von Temperatur und Betriebsbedingungen stärker als die eines Solargenerators.

Ebenfalls aus der Solartechnik kommt die in Abb. 3.5 (rechts) abgebildete Schaltungsvariante. Bei dieser Schaltung, welche auch in USV-Anlagen mit Batterien eingesetzt wird, wird die Ausgangsspannung des Wechselrichters mit einem 50 Hz Transformator auf das Netzspannungsniveau angehoben. Beide Konzepte fallen unter die in Abb. 3.3 1b) eingezeichnete Möglichkeit und fordern vom Generator eine mit 100 Hz modulierte Leistung, welche nur mit einem größeren Kondensator C am Eingang geglättet

3. Stand der Technik

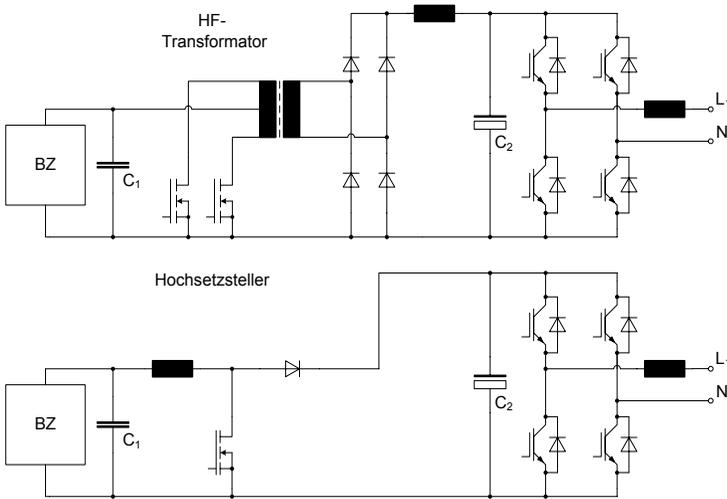


Abb. 3.6.: Netzanbindung der Brennstoffzelle mittels eines HF-Transformators (oben) oder eines Hochsetzstellers (unten) und einer selbstgeführten Brückenschaltung

werden kann. Des Weiteren ist kein konstantes oder geregeltes Gleichspannungspotential vorhanden, was eine direkte Anbindung eines Batteriespeichers ermöglichen würde. Die aufgeführten Nachteile können mit den in Abb. 3.6 dargestellten Schaltungen behoben werden. Diese Schaltungen gehören zu der in Abb. 3.3/2b) dargestellten Variante. Der zusätzliche Zwischenkreisspeicher (C_2) ermöglicht eine Entkopplung der durch die Brennstoffzelle erzeugten von der ins Netz eingespeisten Leistung. Hierfür wird die Brennstoffzellenleistung konstant auf die ins Netz eingespeiste Wirkleistung plus die in den Stellgliedern anfallenden Verluste geregelt und die 100 Hz Schwankungen mit der variablen Zwischenkreisspannung kompensiert. Dieses Schaltungskonzept hat den Vorteil, dass die Brennstoffzelle nur mit einem hochfrequenten Stromrippel, verursacht durch den DC/DC-Wandler, belastet wird. Diese hochfrequenten Anteile können mit einem Folienkondensator C_1 oder einem π -Filter geglättet werden. Der Einsatz eines HF-Transformators bietet im Gegensatz zum Hochsetzsteller eine galvanische Trennung der Brennstoffzelle von der angeschlossenen Last.

Für die genaue Bewertung der Konzepte und des schaltungstechnischen Aufwands und deren Verluste [Lef04] müssen die Rückwirkungen des durch den DC/DC-Wandler verursachten hochfrequenten Stromrippels (Schaltfrequenz) und der mit 100 Hz modu-

lierten Leistungsabgabe genauer untersucht werden.

Neben den beschriebenen Möglichkeiten werden auch Multilevel-Inverter-Konzepte diskutiert [Ozp04].

3.3. Prüfstandstechnik

Die in Forschungsinstituten und in der Industrie verwendeten Prüfstände zur Entwicklung von Brennstoffzellen sind meist PC-basierte Systeme oder mit einer SPS (Speicher Programmierbare Steuerung) ausgestattet. Diese Prüfstände eignen sich zur Entwicklung und Charakterisierung von Brennstoffzellen im stationären Betrieb. Für hochdynamische Versuche sind diese Systeme aufgrund der langsamen Messdatenerfassung nur bedingt geeignet. Für die Untersuchung der Auswirkungen schneller Belastungsschwankungen, wie sie in realen Systemen vorkommen, ist ein hart echtzeitfähiges System, das bei kritischen Betriebszuständen in einem festen Zeitfenster reagiert, erforderlich um Schädigungen der Brennstoffzelle zu vermeiden.

Geräte zur elektrochemischen Parameteridentifikation

Zur Charakterisierung von elektrochemischen Vorgängen ist die Impedanzspektroskopie ein anerkanntes Verfahren, welches Aufschluss über verschiedene Vorgänge in elektrochemischen Elementen ermöglicht und unterschiedliche Methoden vereint. Die auf dem Markt erhältlichen Geräte zur Impedanzspektroskopie arbeiten meist auf Basis von Korrelationsfunktionen und sind in der Lage, vollautomatisch ein Impedanzspektrum des Versuchsobjekts zu erstellen. Sie werden zur Untersuchung von elektrochemischen Gesamtprozessen und deren Verlusten verursacht durch Stofftransport, Absorbtionschritte oder Elektronendurchtritte eingesetzt und bieten umfangreiche Auswertemöglichkeiten.

Teilweise sind diese Geräte auch zur Untersuchung des hochfrequenten Verhaltens mit einer Current interrupt Funktion ausgestattet [JHJRF02]. Die Speichertiefe der meisten angebotenen Geräte ist jedoch nicht ausreichend, um das Relaxverhalten einer Zelle in einem Zeitfenster von 20s mit einer Abtastrate von 100 kHz aufzunehmen. Diese Geräte sind für die Untersuchung von Einzelzellen mit kleinen aktiven Flächen konzipiert und nur bedingt für den Einsatz mit Stacks und Strömen von über 100 A geeignet.

4. Prüfstand

Eine gezielte Entwicklung der Leistungselektronik für Brennstoffzellensysteme ist nur mit genauen Kenntnissen der Kennlinie und des Lastwechselverhaltens der BZ möglich. Da die auf dem Markt erhältlichen Systeme die geforderte Dynamik der Stellgrößen und Auflösung in der Messdatenerfassung nicht aufweisen, wurde für die Untersuchungen ein Spezialprüfstand entwickelt [SL03].

Anforderungen: Für die dynamische Untersuchung von PEM-Brennstoffzellen wurde ein Spezialprüfstand, der folgende Anforderungen erfüllt, aufgebaut:

- für 3 – 50 Zellen Stacks und Belastungsströme bis 200A
- schnelles hart echtzeitfähiges System [WB05] für die Steuerung und Regelung
- schnelle Datenerfassung zur dynamischen Charakterisierung der Brennstoffzelle (μs -Bereich)
- Langzeitdatenerfassung (Tage/Wochen)
- Möglichkeiten zur Impedanzspektroskopie mit variablen Wechselstromamplituden und beliebigen Testsignalverläufen
- exakte und schnelle Einstellung der Gasströme
- unbemannter Dauerbetrieb

Der für die Untersuchungen entwickelte und aufgebaute Prüfstand wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.1. Das Digitale-Signal-Prozessor-System (DSP-System)

Die zentrale Einheit des Prüfstands stellt der DSP (Abb. 4.1) dar. Hier laufen alle relevanten Signale zusammen. Der DSP befindet sich in einem 19"-Rack und ist einerseits über den USB (Universal Serial Bus) mit dem Steuerrechner, andererseits über einen 16 *Bit* breiten Daten- und 8 *Bit* breiten Adressbus mit den verschiedenen Einsteckkarten

4. Prüfstand

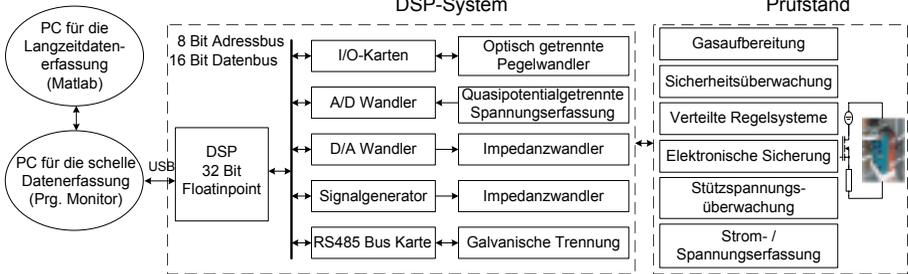


Abb. 4.1.: Aufbau des Prüfstands und der Datenerfassung

des 19"-Racks verbunden. Die Verbindung zwischen Prüfstand und DSP ist mit folgenden Einsteckkarten realisiert:

I/O Karten: Für die Ansteuerung der Magnetventile, Relais, Multiplexer, Schütze, Freigabesignale und Lüfter stehen zwei Karten mit je 16 Ein- und Ausgängen mit einem Pegel von 5 V zur Verfügung. Die Umsetzung der Pegel auf die im Prüfstand benötigten 24 V/1 A ist zur Potentialtrennung über Optokoppler geführt und mit einer Transistorschaltung auf einen Strom von 1 A begrenzt. Zehn der 16 Ausgänge sind zusätzlich mit einer Übertemperaturüberwachung zur Ansteuerung der Stellglieder für die im Prüfstand eingebauten Heizungen ausgestattet. Die Verbindung vom DSP-System zum Schaltschrank ist mit einem Patchfeld realisiert. Über dieses Patchfeld können die Ein- und Ausgänge flexibel mit Komponenten im Schaltschrank oder den XLR-Buchsen am Schaltschrank verbunden werden. Dieses variable Konzept ermöglicht schnelle Umbauten und fast beliebige Erweiterungen des Versuchsstands.

A/D Wandlerkarten: Die Erfassung der Zellspannungen, Ströme, Drücke, Massendurchflüsse ist je nach Anforderung mit vierfach 12- und 14 Bit A/D Wandlern realisiert. Die einzelnen Messwerte werden mit geschirmten Leitungen zur A/D Wandlerkarte geführt, dort aufbereitet und an den Spannungspegel des Wandlers angepasst. Um Erdschleifen zu vermeiden, sind Instrumentenverstärker (Abb. 4.2) eingesetzt. Die Impedanzwandler am Eingang eines Instrumentenverstärkers sorgen für einen Eingangswiderstand von $10^{10} \div 10^{12} \Omega$. Der nachgeschaltete Subtrahierverstärker ermöglicht eine belastungsfreie, quasipotentialgetrennte Erfassung der Einzelzellspannungen in einem Gleichtaktbereich von -15 bis $+15$ V bei einer Versorgungsspannung von $-18/ +18$ V. Durch die Wahl des Bezugspotentials U_{Ref} kann der Eingangsspannungsbereich und mit

R_1 die Verstärkung entsprechend den Anforderungen mit Gl.(4.1) festgelegt werden.

$$U_{aus} - U_{ref} = \left(1 + \frac{2R_2}{R_1}\right) \cdot (U_{ein}^+ - U_{ein}^-) \quad (4.1)$$

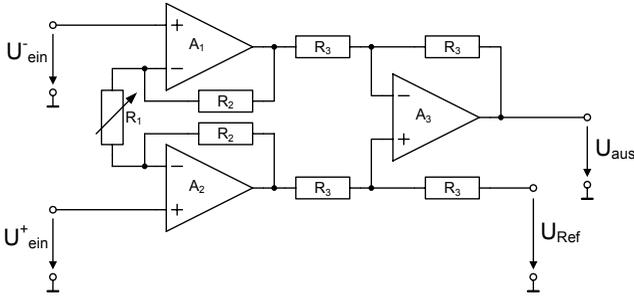


Abb. 4.2.: Aufbau eines Elektrometersubtrahierers (Instrumentenverstärker / Instrumentation Amplifier)

Bedingt durch die Buszugriffszeiten ist es innerhalb von $150\mu s$ nicht möglich, mehr als 10 digitalgewandelte Einzelzellspannungen in das DSP-System einzulesen. Abhilfe für den Betrieb von Stacks mit mehr als 10 Zellen wurde durch eine Reduktion der Abtastrate für die Einzelzellspannungen bei gleicher, konstanter Zykluszeit des DSP-Systems geschaffen, indem die einzelnen Wandler alle zum gleichen Zeitpunkt getriggert aber die Auslesevorgänge der AD-Wandlerkarten auf mehrere Zyklen verteilt werden. Um trotzdem zwei aufeinanderfolgende Werte mit einer Abtastzeit von $150\mu s$ zu erfassen, wird der zuerst gemessene Wert (T_1) im EPLD (Enhanced Programmable Logic Device) und der zweite Wert (T_2) im AD-Wandler zwischengespeichert (Abb. 4.3). Die begrenzte Anzahl der Logikzellen (124) des verwendeten EPLD ließ nur eine Speicherung von vier Werten zu. Dieser Engpass wird durch eine Zwischenspeicherung der gewandelten Daten im Speicher des AD-Wandlers überbrückt. In Abb. 4.3 ist der Aufbau und der Ablauf der AD-Wandlung dargestellt. Die Anpassung des Eingangspegels und ein eventuell benötigtes Anti-Aliasing Filter ist mit der Auswahl des Instrumentenverstärkers oder einem Tiefpassfilter realisiert. Der eingesetzte AD-Wandler besitzt vier Eingänge mit nachgeschalteten Abtasthaltegliedern. Die Logik des AD-Wandlers erlaubt ein selektives oder gemeinsames Triggern der einzelnen Abtasthalteglieder. Im normalen Triggernmodus werden alle Kanäle getriggert und im Abtasthalteglied zwischengespeichert (Abb. 4.3 T_{n-1}). Der Multiplexer verbindet die einzelnen Kanäle mit dem AD-Wandler,

4. Prüfstand

welcher die Digitalisierung innerhalb von $1,65 \mu\text{s}$ nach dem Verfahren der sukzessiven Approximation durchführt. Die ermittelten Werte werden daraufhin im internen Speicher des AD-Wandlers abgelegt und vom EPLD abgerufen. Liegen die Werte im EPLD vor, stehen sie zum Auslesen durch den DSP zur Verfügung. Werden zur Ermittlung von Kenngrößen zwei aufeinanderfolgende Abtastwerte benötigt, müssen zum Zeitpunkt T_1 die Daten wie beschrieben gewandelt und im FPGA abgelegt werden (Abb. 4.3 T_a, T_b). Erfolgt zum Zeitpunkt T_2 ein weiteres Triggerereignis, werden die Werte nicht mehr im EPLD, sondern im Speicher des DA-Wandlers abgelegt. Die Weiterleitung in das EPLD ($T_e - T_f$) ist erst möglich, wenn die zum Zeitpunkt T_1 gewandelten Werte vom DSP abgeholt sind (Ende von T_c).

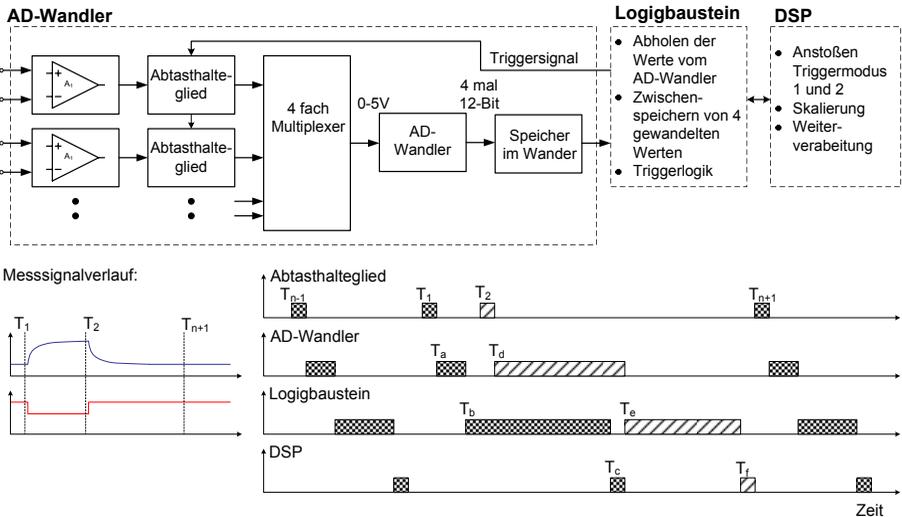


Abb. 4.3.: Aufbau der AD-Wandlerkarte: Blockschaltbild mit AD-Wandler, Logikbaustein (EPLD) und DSP (oben); Signalverlauf der Messgrößen (links) und zeitlicher Ablauf der weiteren Messdatenverarbeitung (rechts). T_{n-1} und T_{n+1} zeigen den kontinuierlichen Betrieb. Für die Triggerzeitpunkte T_1 (kariert) und T_2 (schraffiert) ist der Datenverlauf im Spezialmodus mit Zwischenspeicherung der Werte im AD-Wandler zur Ermittlung von Kenngrößen dargestellt.

D/A Wandlerkarten: Die analogen Sollwerte für die Massendurchflussregler und die Belastungseinheit werden mit 4-Kanal DA-Wandlerkarten (12-Bit) vorgegeben. Die eingesetzte überschwingungsfreie und rauscharme DA-Wandlerkarte wurde in [Gra02] ent-

wickelt. Durch den Einsatz eines speziellen Abtast-Halteglieds, konnten die Glitch-Fehler des DA-Wandlers auf unter ein LSB (Least Significant Bit) gesenkt werden.

RS485 Karte: Zur Kommunikation mit industriellen Sensoreinheiten (Taupunktmesssonde) wurde eine RS485 Schnittstellenkarte entwickelt [Dee03]. Diese Karte wird auch verwendet, um mit speziell für den Prüfstand entwickelten verteilten Reglermodulen zu kommunizieren. Diese verteilten Module werden z. B. zur Regelung von Lüfterdrehzahlen, Pumpen oder zur Durchflussmessung eingesetzt und tragen zur Entlastung des DSP bei.

Signalgeneratorkarte: Die sinusförmigen Sollwerte für die Impedanzspektroskopie werden mit einer für den Prüfstand entwickelten Signalgeneratorkarte [Sti01] [Bec01] erzeugt. Der Sinus wird mittels eines DDS (Direkte Digitale Synthese)-Chips generiert. Über den Bus kann die Frequenz des benötigten Sinussignals im Bereich von $0,02Hz \div 1MHz$ in $0,02Hz$ -Schritten eingestellt werden. Die Amplitude des DDS-Generators wird mit einem multiplizierenden 12-Bit DA-Wandler ebenfalls über den Bus zwischen 0 und $5V$ vorgegeben.

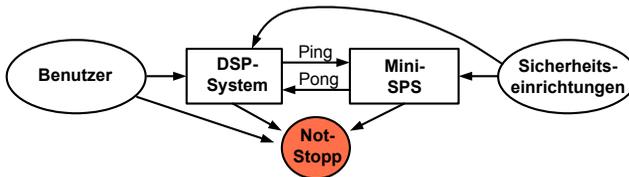


Abb. 4.4.: Sicherheitskonzept des Prüfstands

4.1.1. Sicherheitskonzept

Der unbemannte Betrieb des Prüfstands für Langzeitversuche erfordert eine sichere Überwachung durch eine feuersichere SPS oder zwei voneinander unabhängige Systeme. Aufgrund der Systemanforderungen war der Einsatz einer fehlersicheren SPS als einziges Rechnersystem nicht möglich. Der Prüfstand wird, wie in Abb. 4.4 dargestellt, von einer Mini-SPS und dem DSP-System überwacht. Die sicherheitsrelevanten Signale werden in beiden Systemen ausgewertet. Eine zusätzliche Watchdogfunktion, bei welcher sekundlich ein Token zwischen SPS und DSP ausgetauscht wird, überwacht die Funktion der zwei Rechnersysteme. Wird die Notstoppschleife geöffnet, fällt das Stromver-

4. Prüfstand

sorgungsschutz für alle sicherheitsrelevanten Baugruppen, wie Heizungen und Magnetventile, ab. Damit befindet sich der Prüfstand in einem sicheren Zustand. Im Fehlerfall kann die Notstoppschleife sowohl vom Benutzer über einen der Notstopp-Taster als auch von SPS oder DSP geöffnet werden. Das Schließen der Notstoppschleife und damit auch das Zuschalten der Gasversorgung und Heizungen ist nur möglich, wenn kein Fehler vorliegt und sich der Watchdog zwischen SPS und DSP synchronisiert hat. Unabhängig davon ist im Labor noch eine Gaswarnanlage installiert, die ab einem Schwellwert von 20% UEG (untere Explosionsgrenze; die untere Explosionsgrenze von H_2 in Luft ist bei 4 Volumenprozent H_2 erreicht) eine Warnung ausgibt, welche die Notstoppschleife des Prüfstands öffnet. Ab 40% UEG werden die Laborstromversorgungen abgeschaltet und die Magnetventile in der Gasversorgungsbox im Hof automatisch verschlossen.

4.2. Messdatenerfassung und Archivierung

Die automatische Messdatenerfassung und Archivierung des Prüfstands ist mit drei unterschiedlichen Zeitrastern möglich (Abb. 4.5).

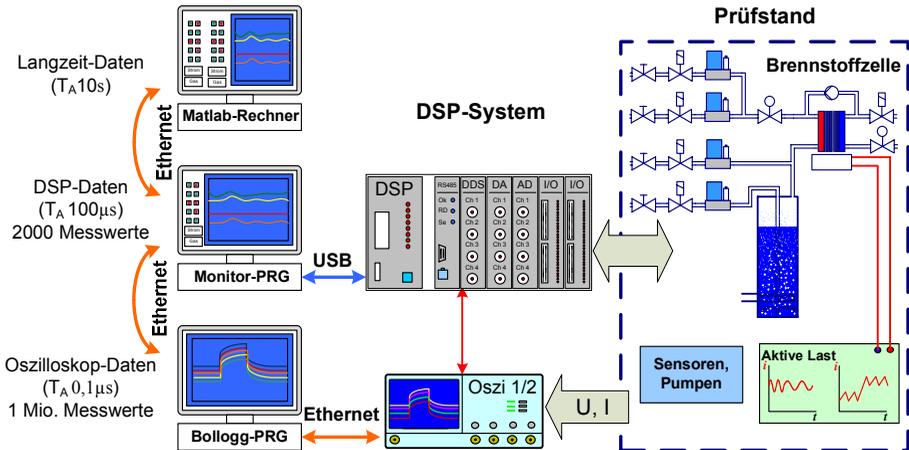


Abb. 4.5.: Möglichkeiten und Struktur der Messdatenerfassung

Langzeitmessdaten: Die ca. 350 Messwerte und Zustandsvariablen des Prüfstands werden über einen gemultiplexten Kanal vom DSP-System an den Monitor Rechner übertragen. Dieser Datenstrom wird alle 10s vom Langzeitdatenerfassungssystem analysiert,

abgespeichert und graphisch aufbereitet. Automatisch erzeugte Archivierungsformulare und die in Datenstrukturen abgespeicherten Messwerte erlauben eine komfortable Analyse der Langzeitversuche. In diesem Programm können auch Sollwertfelder erstellt und damit automatisch Versuchsprofile abgefahren werden. Dies ermöglicht eine präzise Ermittlung von Kennfeldern.

DSP-Daten: Mit dem DSP-System in Verbindung mit dem Programm „*Monitor*“ [Bec95] können bis zu 8 interne Variablen in Echtzeit beobachtet werden. Zur genaueren Analyse der gemessenen Daten kann der Messwertpuffer entweder fortlaufend oder in Messwertsätzen à 2000 Messwerten abgespeichert werden.

Oszilloskope: Die schnelle Datenerfassung ist mit zwei Speicher-Oszilloskopen mit je 4 Kanälen realisiert. Das Messrauschen wird in den verwendeten Geräten anhand einer Oversampling-Funktion minimiert. Dabei arbeiten die Oszilloskope mit der schnellstmöglichen Abtastrate ($1,25GS/s$), anschließend wird das Signal durch eine Mittelwertbildung auf die eingestellte Abtastrate reduziert. Die Oszilloskope können vom DSP-System getriggert und die Daten über Ethernet mit einem in [Bod04] entwickelten Programm („*Bollog*“) automatisch ausgelesen und archiviert werden. Dieses Programm nimmt auch eine automatische Skalierung der Messkanäle und die Einstellung des benötigten Gleichspannungsoffsets zur optimalen Ausnutzung der AD-Wandler des Messgerätes vor.

4.3. Realisierung der Impedanz- und Current-Interrupt-Messung

Um die Impedanzmessung am Prüfstand in der Praxis durchzuführen, ist es notwendig, die Brennstoffzelle mit dem Gleichstrom überlagerten Wechselströmen unterschiedlicher Frequenz und Amplitude zu belasten. Die Sollwerte werden hierfür, gesteuert über das DSP-System, mit der Signalgeneratorkarte generiert und mit einer dynamischen Belastungseinheit umgesetzt. Mit Hilfe zweier Oszilloskope ist es möglich, acht verschiedene Signale aufzuzeichnen. Zusätzlich zu sieben Spannungen, welche mit Instrumentenverstärkern (Abb. 4.2) aufbereitet werden, wird der Strom, gemessen über einen Kompensationsstromwandler, aufgenommen. Um bei den Current-Interrupt-Messungen Artefakte, verursacht durch die trotz eines bereitgestellten externen Takts nicht synchron laufenden Oszilloskope, zu vermeiden, wird für diese Messungen mit beiden Oszilloskopen das Strommesssignal separat aufgezeichnet (Abb. 4.6). Bei der Impedanzmessung werden Frequenzen von $0.02Hz$ bis $20kHz$ mit 15 Stützstellen pro Dekade angefahren. Der

4. Prüfstand

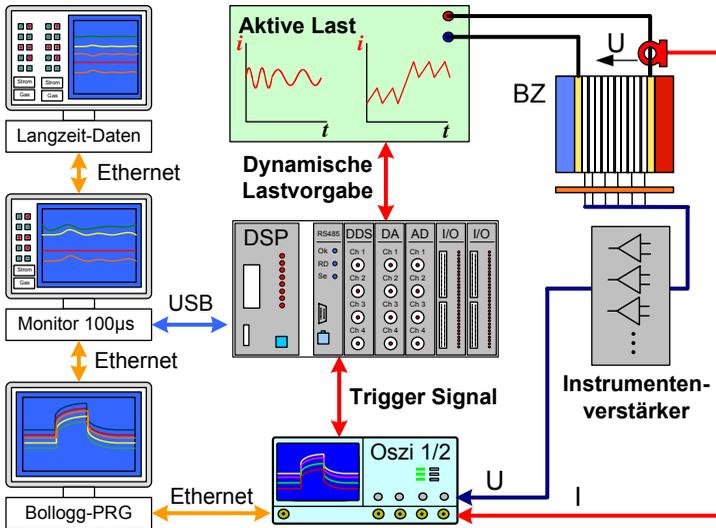


Abb. 4.6.: Struktur des Aufbaus zur Impedanz- und CI-Messung

dazugehörige Messvorgang dauert ca. $20 \div 30 \text{ min}$. Die Aufnahme eines Impedanzspektrums der Brennstoffzelle wird automatisch vom Datenerfassungsprogramm („Bollogg“) vorgenommen. Bei der Current-Interrupt-Messung wird die Aufzeichnung der beiden Oszilloskope durch ein Triggersignal, welches vom DSP-System des Brennstoffzellenprüfstandes zur Verfügung gestellt wird, angestoßen. Simultan dazu wird die Zelle mit einem neuen Stromsollwert belastet (Abb. 4.6). Diese Messung wird ebenfalls mit dem Datenerfassungsprogramm archiviert. Die Current-Interrupt-Messung wurde ebenfalls weitgehend automatisiert. Diese Automatisierung und die Einbindung in die Sollwertvorgabe ermöglichte es, z. B. bei der Aufnahme der Kennlinien kurz vor dem neuen Stromsollwert noch eine Current-Interrupt-Messung durchzuführen. Die Spannungsabgriffe sind mit vergoldeten Messspitzen realisiert und wie in Abb. 4.7 angeordnet. Die Spannung der Zelle auf niedrigstem Potential wird mit U_{Z1} bezeichnet. Die Gesamtzellspannung wird an den ebenfalls vergoldeten Stromsammelplatten abgegriffen.

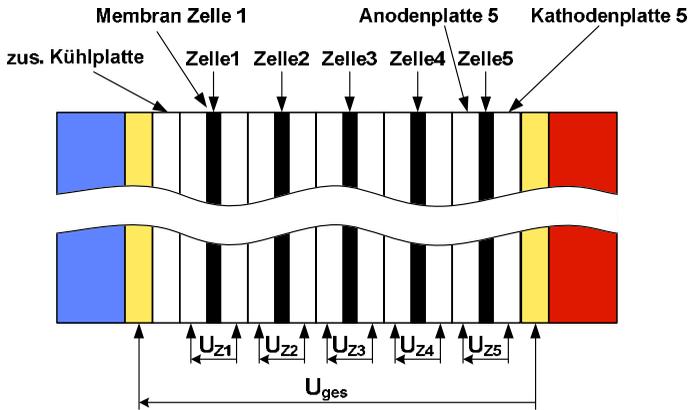


Abb. 4.7.: Spannungsabgriffe der Zellspannungserfassung

4.4. Belastungseinheit

Um verschiedene Verlust- und Degradationsprozesse von Brennstoffzellensystemen zu untersuchen, werden diese in Langzeitmessungen mit einem konstanten Gleichstrom belastet. Daraus resultieren Erkenntnisse, in welchem Umfang Verluste auftreten. Weitere Informationen zur gezielten Weiterentwicklung werden durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie gewonnen, bei der der komplexe Innenwiderstand der Zelle bestimmt wird.

Aufgrund des niedrigen Spannungsniveaus von Brennstoffzellenstacks und der charakteristisch stark abfallenden Kennlinie (Abb. 3.2) ist für die meisten Anwendungen ein leistungselektronisches Stellglied zur Anpassung der BZ an den Verbraucher notwendig, welches auf die Quelle, sprich die BZ, zurückwirkt. Um diese Auswirkungen zu untersuchen, genauer für die Nachbildung variabler elektrischer Lastverhältnisse, die dem Betrieb von Energieerzeugungsanlagen mit leistungselektronischen DC/DC-Stellern und Umrichtern entsprechen, wurden modulare elektrische Belastungseinheiten entwickelt. Die Entwicklung war notwendig, da die Anforderungen hinsichtlich der Dynamik und Stromtragfähigkeit von den auf dem Markt befindlichen Belastungseinheiten nicht erfüllt wurden. An die Belastungsmodulare wurden folgende Anforderungen gestellt:

- Dauerstrom von ca. 150A
- hohe Dynamik zur Nachbildung von Belastungssprüngen und des Stromrichterripples

4. Prüfstand

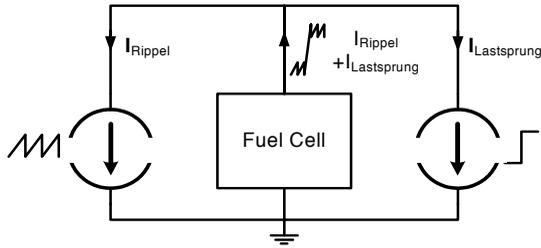


Abb. 4.8.: Funktionsprinzip der modularen Belastungseinheiten

- minimale Restwelligkeit im Gleichstrombetrieb
- Betrieb bei kleinen Eingangsspannungen für den Test von Einzelzellen

Da diese Anforderungen nicht in einer Belastungseinheit realisiert werden konnten wurden zwei modulare Einheiten entwickelt, welche fast beliebig parallel geschaltet werden können. Dieser modulare Aufbau ist in Abb. 4.8 dargestellt und besteht aus folgenden zwei Grundeinheiten:

- hochdynamisches Belastungsmodul ($I_{\text{max}} = 20A$) für die Simulation des Stromrippels mit einem Frequenzgang bis $250kHz$ (Abb. 4.8, links (Rippel))
- Grundlast Belastungsmodul ($I_{\text{max}} = 60A$) mit einem Frequenzgang bis $50kHz$ für die Grundlast und die Realisierung von Belastungssprüngen (Abb. 4.8, rechts (Lastsprung))

Mit dem hochdynamischen Lastmodul (20A Gleichstrom, + 12A überlagerter Wechselstromanteil 250kHz) kann Gleichstrom mit überlagertem rippel- oder auch sinusförmigem Stromverlauf eingepreßt werden. Die Grundlast wird vom Grundlastmodul übernommen, welches auch die Lastsprünge realisiert.

Zusätzlich zur Überwachung des Laststroms durch das DSP System wird der Strom in der Belastungseinheit nochmals durch eine redundante Strommessung überwacht, um im Fehlerfall eine schnelle Abschaltung des Laststroms mittels eines zusätzlichen MOSFET im Lastkreis zu gewährleisten. Der maximal zulässige Strom kann an der Belastungseinheit eingestellt werden. Beim Überschreiten der eingestellten Schwelle wird der Laststrom binnen $20\mu s$ abgeschaltet, um im Fehlerfall des Lastmoduls die Brennstoffzelle vor Beschädigung zu schützen. Die sichere galvanische Trennung der Belastungseinheit vom Prüfling ist mit einem Relais realisiert. Beide Module sind mit einer zuschaltbaren

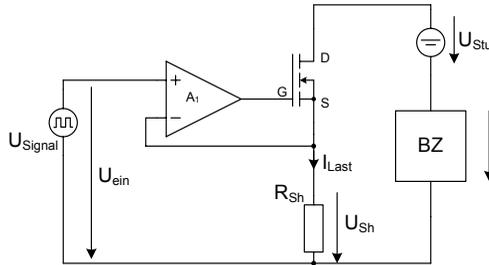


Abb. 4.9.: Prinzipieller Schaltungsaufbau der Belastungseinheit

Stützspannungsquelle U_{Stu} ausgestattet und können bis zu einer Prüflingsspannung von 0 V betrieben werden.

4.4.1. Leistungsteil der Belastungseinheit

Zum Einsatz der Belastungsmodule für unterschiedliche Brennstoffzellentypen und variabler Anzahl in Reihe geschalteter Zellen sind folgende Grundüberlegungen notwendig: Um eine ideale Spannungsquelle (U_Q) mit einem definierten Strom (I_{Last}) zu belasten, benötigt man im Stromkreis einen elektrischen Widerstand, dessen Wert gemäß

$$R = \frac{U_Q}{I_{Last}} \quad (4.2)$$

zu dimensionieren ist. Beim Test von Einzelzellen müssen aufgrund der niedrigen Spannung (unter 1 V) sowohl deren Innenwiderstand (R_{Bz}) als auch die Leitungswiderstände (R_L) berücksichtigt werden. Bei einer SOFC-Einzelzelle im Besonderen werden die Zuführungen innerhalb des Ofens aufgrund der hohen Betriebstemperatur mit Platindrähten ausgeführt, die einen beträchtlichen Widerstand aufweisen ($R_{Pt} \approx 750 \text{ m}\Omega$). Fügt man einen variablen Widerstand R_{Last} in den Stromkreis ein, so ist der Laststrom nur eingeschränkt steuerbar. Im Kurzschlussbetrieb ($R_{Last} = 0 \Omega$) ist der Strom, durch den Widerstand der Platinleitungen, bei 1 V Zellspannung auf $1,3 \text{ A}$ beschränkt. Um größere Ströme zu realisieren, wird eine zusätzliche Spannungsquelle (U_{St}) seriell in den Laststromkreis eingefügt (Abb. 4.9). Im Gegensatz zur SOFC können die Leitungswiderstände bei der PEM-Einzelzelle vernachlässigt werden. Der Einsatz einer Stützspannungsquelle ist jedoch bei kleinen Prüflingsspannungen aufgrund der Temperaturkoeffizienten eingesetzter Bauteile oft zweckmäßig.

Der einstellbare Lastwiderstand und somit einstellbare Strom ist mit einem steu-

4. Prüfstand

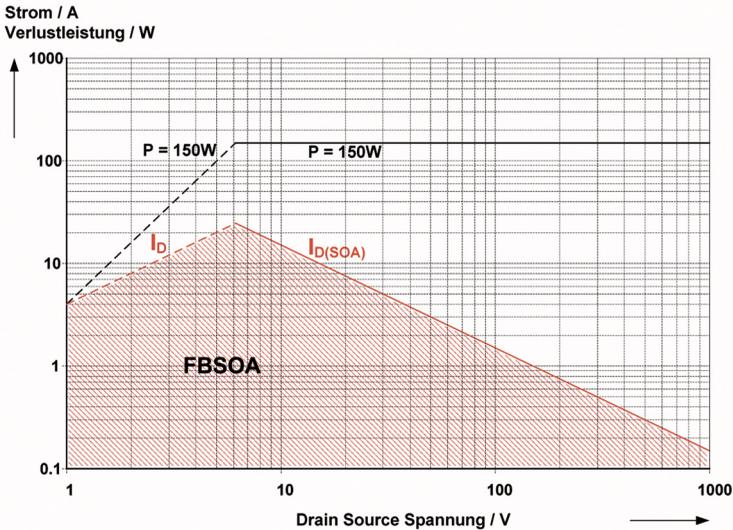


Abb. 4.10.: Sicherer Betriebsbereich eines MOS-FET (FBSOA: Forward Biased Safe Operating Area); Parameter: $R_{DSon} = 0,25\Omega$, $P_{Dmax} = 150W$

erbaren Halbleiterbauelement realisiert. Im Spannungsbereich bis 500V kommt hierfür ein Bipolartransistor oder ein MOS-Feldeffekttransistor in Frage. Realisiert wurde eine Schaltung mit einem MOS-FET-Bauelement, das im Hinblick auf erzielbare Frequenzen des Laststromwechselanteils Vorteile verspricht. Zur Gewährleistung stationärer Genauigkeit ist aufgrund fertigungs- und temperaturbedingter Schwankungen der Transistorparameter eine Stromregelung notwendig. Die Stromregelung ist mit einem Operationsverstärker realisiert. Der Operationsverstärker regelt die Gatespannung so ein, dass die Spannung U_{Sh} am Messwiderstand (*Shunt*) gleich der Eingangsspannung U_{ein} am positiven Eingang des Operationsverstärkers ist. Damit ergibt sich für den Laststrom I_{Last} beim Einsatz eines MOS-FET ein einfacher Zusammenhang zwischen Eingangsspannung U_{ein} und dem Laststrom I_{Last} .

$$I_{Last} = \frac{U_{ein}}{R_{Sh}} \quad (4.3)$$

Die Dimensionierung der Belastungseinheit wird im wesentlichen von der maximal abführbaren Leistung des eingesetzten Halbleiterbauelements bestimmt. Der Betriebsbereich eines Halbleiterbauelements wird durch den FBSOA (Forward Biased Safe Operating Area) eingeschränkt (Abb. 4.10). Der FBSOA eines n-Kanal MOS-FET ($V_{DSS} = 500V$,

$R_{DS(on)} = 0,25\Omega$, $P_{D25} = 330W$) ist in Abb. 4.10 dargestellt. Für eine maximale Sperrschichttemperatur von $150^\circ C$ und einer Kühlkörpertemperatur von $50^\circ C$ ergibt sich bei einem Wärmeübergangswiderstand von $R_{\Theta JC} + R_{\Theta CK} = 0,54K \cdot W^{-1}$ ($R_{\Theta JC}$ Wärmeübergangswiderstand Junction zu Case, $R_{\Theta CK}$ Wärmeübergangswiderstand Case zu Kühlkörper) eine maximal abführbare Verlustleistung von nur $185W$. Für den Dauerbetrieb wird noch ein Sicherheitszuschlag von 20% benötigt, welcher die abführbare Verlustleistung auf $150W$ reduziert. Für einen Drain Strom I_D von 0 bis $6A$ wird der FBSOA durch den Einschaltwiderstand R_{DSon} des Bauteils bestimmt (Abb. 4.10). Für $I_D > 6A$ muss der Drain Strom reduziert werden, um die maximale Verlustleistung des eingesetzten Bauteils nicht zu überschreiten. Bedingt durch den Einschaltwiderstand des MOS-FETs ist es mit einem einzelnen MOS-FET nicht möglich, eine Einzelzelle mit $60A @ 0,6V$ zu belasten. Abhilfe kann mit einem größeren MOS-FET oder mit der Parallelschaltung mehrerer Einzelbauelemente geschaffen werden. Hierfür müssen jedoch die Eigenschaften des MOS-FETs genauer betrachtet werden.

4.4.2. Eigenschaften des MOS-Feldeffekttransistors

Der *Metalloxid-Silicon-Field-Effect-Transistor* (MOS-FET) ist ein spannungsgesteuertes Halbleiterbauelement mit drei Anschlüssen (*Gate*, *Drain* und *Source*). Mit einer Spannung, die zwischen Gate und Source angelegt wird, kann man die Leitfähigkeit der Drain-Source-Strecke beeinflussen. Da das Gate durch eine Oxid-Schicht isoliert ist, geschieht diese Steuerung leistungslos. Durch das entstehende elektrische Feld wird die Ladungsträgerdichte der unter dem Gate liegenden Inversionsschicht beeinflusst, so dass ein leitfähiger Kanal zwischen Drain und Source entsteht, der einen Stromfluss ermöglicht.

Ein MOS-FET bietet gegenüber einem Bipolartransistor mehrere Vorteile:

- einfachere Ansteuerung, da spannungsgesteuertes Halbleiterbauelement
- geringe Steuerleistung, erst bei hohen Frequenzen Steuerstrom zum Umladen der parasitären Kapazitäten notwendig
- höhere (Schalt-)Frequenzen erreichbar (MOS bis $100kHz$, Bipolar bis $5kHz$)
- keine erhöhten Speicherzeiten nach Übersteuerung
- fehlender zweiter Durchbruch (bei großen Strömen)
- weitgehend linearer Zusammenhang zwischen Steuer- und Ausgangsspannung

4. Prüfstand

- ohmsche Ausgangscharakteristik im Anlaufbereich (vorteilhaft bei der Verarbeitung kleiner Signale)

Nachteile gegenüber der Bipolartechnologie sind:

- größere parasitäre Kapazitäten
- geringere Verstärkungsfaktoren
- geringere Steilheit

Aufgrund der Vorteile in Ansteuerung und Dynamik des MOS-FETs ist dieser für größere Leistungen im Allgemeinen für den Schaltbetrieb optimiert. Die Verluste setzen sich im Schaltbetrieb aus den Durchlass- und Schaltverlusten zusammen. Leistungs-MOS-FETs sind auf einen kleinen Durchlasswiderstand ($R_{DS,on}$) und möglichst großen Steilheitskoeffizient K optimiert, um die Schalt- und Durchlassverluste zu minimieren. Der Betriebsbereich eines MOS-FETs kann in drei Bereiche unterteilt werden:

$$\begin{aligned} \text{Sperrbereich:} & \quad U_{GS} < U_{th} & \quad I_D = 0 \\ \text{Ohmscher Bereich:} & \quad U_{DS} < U_{GS} - U_{th} \\ \text{Abschnürbereich:} & \quad U_{DS} > U_{GS} - U_{th} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Übersteigt die Steuerspannung U_{GS} die Schwellspannung U_{th} , so geht der Transistor vom sperrenden in den leitenden Zustand über. U_{th} beträgt je nach Bauteil zwischen 1, 2 V und 4 V. Im Schaltbetrieb wird der Halbleiter im Sperr- und Ohmschen Bereich betrieben. Bei linearen Anwendungen befindet sich jedoch im Abschnürbereich. In diesem Betriebsmodus ist ein zu großer Steilheitskoeffizient K eher von Nachteil.

In der Praxis werden die meisten n-Kanal -MOS-FETs mit $U_{GS} > U_{GS,TK}$ betrieben [TU02]. In diesem Bereich, das heißt oberhalb des Schnittpunktes der zwei Kennlinien (Abb. 4.11), nimmt der Drainstrom mit zunehmender Temperatur ab. Diese thermische Gegenkopplung erfordert keinen zusätzlichen schaltungstechnischen Aufwand für einen stabilen Betrieb. Im Schnittpunkt ist der Temperaturkoeffizient gerade Null. Dieser Punkt wird als Temperaturkompensationspunkt TK bezeichnet und ist in [TU02] hergeleitet. Unterhalb von $U_{GS,TK}$ ist der Temperaturkoeffizient positiv, das heißt der Strom nimmt mit steigender Temperatur zu. Dieser Mitkopplungseffekt führt speziell in großen Leistungshalbleitern, welche intern aus mehreren parallel geschalteten Silizium-Wafern aufgebaut sind, zu einem „thermischen Weglaufen“. Dieses Phänomen auch „hotspotting“ genannt, führt meist zu einer lokalen Überschreitung der maximalen Sperrschichttemperatur und damit zur Zerstörung des Halbleiters. Deshalb eignen sich Leistungs-MOS-FET-Module nur für den Schaltbetrieb, für den sie auch konstruiert sind. Für

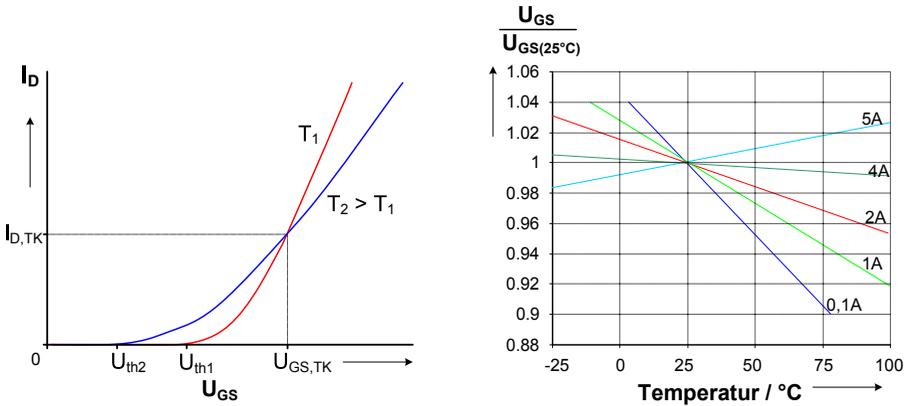


Abb. 4.11.: Auswirkungen der Temperatur auf die Übertragungskennlinie (links nach [TU02]); Temperaturabhängigkeit von U_{GS} normiert auf $U_{GS,25^\circ C}$ für $I_D = 0,1 \dots 5 A$ für eine APL 501 nach [FR00]

lineare Anwendungen, wie eine aktive elektrische Last, kommen nur kleinere Leistungs-MOS-FETs in Frage, deren Halbleiterstruktur für den Linearbetrieb ausgelegt ist.

Der Bipolar-Einzeltransistor hat in dieser Beziehung sogar noch größere Nachteile: Der Temperaturkoeffizient ist hier im gesamten Arbeitsbereich (also auch bei großen Strömen) negativ und führt bei hohen Kollektor-Emitterspannungen zu inhomogener Stromverteilung im Einzeltransistor (Stromeinschnürung) und damit zu lokaler Überhitzung und Zerstörung. Dieser Effekt wird als Durchbruch 2. Art bezeichnet und begrenzt den *FBSOA* zusätzlich [Sti01].

4.4.3. Parallelschaltung von MOS-Feldeffekttransistoren

Die einfachste Möglichkeit um bei Linearanwendungen eine asymmetrische Stromaufteilung auf parallelgeschaltete MOS-Transistoren zu vermeiden, ist Source-Widerstände (R_S) einzufügen, die naturgemäß einen positiven Temperaturkoeffizienten haben. Die an ihnen entstehenden Spannungen wirken gegenkoppelnd und gleichen so die unterschiedliche Belastung der MOS-FET aus. Diese Symmetrierungsvariante ist jedoch mit zusätzlichen Verlusten gekoppelt und die Spannung muss bei Einzelzellmessungen durch die zusätzliche Spannungsversorgung bereitgestellt werden.

4. Prüfstand

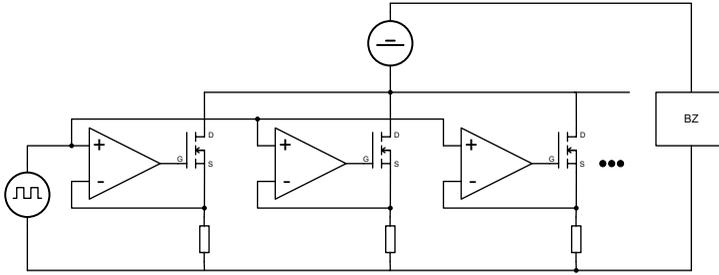


Abb. 4.12.: Aufbau der Belastungseinheit

Eine scheinbar aufwändigere Methode ist die separate Regelung jedes einzelnen MOS-FET mit einem eigenen Stromregler, wie es in Abbildung 4.12 dargestellt ist. Bei gleicher Sollwertvorgabe für die Regler passen diese die Steuerspannung U_{GS} für jeden Transistor so an, dass der Laststrom gleichmäßig auf die einzelnen MOS-FET aufgeteilt wird.

Wahl einer geeigneten Reglerstruktur

Bei der in den Abb. 4.12 und 4.13 verwendeten Reglerstruktur wird die Regelschleife mit der am Shunt gemessenen zum Laststrom proportionalen Spannung über den negativen Eingang des Operationsverstärkers geschlossen. Der Operationsverstärker steuert die Gate-Source Spannung so weit auf, dass die Differenzspannung zwischen positivem und negativem Eingang des OP gerade 0 wird. Damit ist der Laststrom proportional zur am positiven Eingang angelegten Steuerspannung. Des Weiteren werden auch die nichtlineare Kennlinie (Abb. 4.11 [links]), Parameter- und Temperaturschwankungen des MOS-FETs ausgeregelt.

In den ersten Versuchsaufbauten wurde die Stromregelung des MOS-FETs nach diesem Prinzip aufgebaut. Diese Schaltung erwies sich jedoch bei Vorgabe von hochfrequenten Sollwerten und Strömen größer 10A als äußerst schwingungsanfällig.

Bessere Ergebnisse wurden mit der in Abb. 4.13 dargestellten Schaltung erzielt. Der Operationsverstärker wird als PI-Regler eingesetzt und die Reglerparameter gezielt mit R_E , R_R , C_R und R_{Shunt} eingestellt.

Beim parallelen Betrieb mehrerer Reglereinheiten sind der endliche Eingangswiderstand für die Sollwertvorgabe und die dadurch bedingten gegenseitigen Einflüsse auf die benachbarten Einheiten zu berücksichtigen. Diese Einflüsse wurden durch den Einsatz eines Impedanzwandlers ausgeschaltet. Zusätzlich erwies sich eine direkte Gegenkopplung, ausgeführt mit R_{GD} , für den parallelen Betrieb der MOS-FET als vorteilhaft.

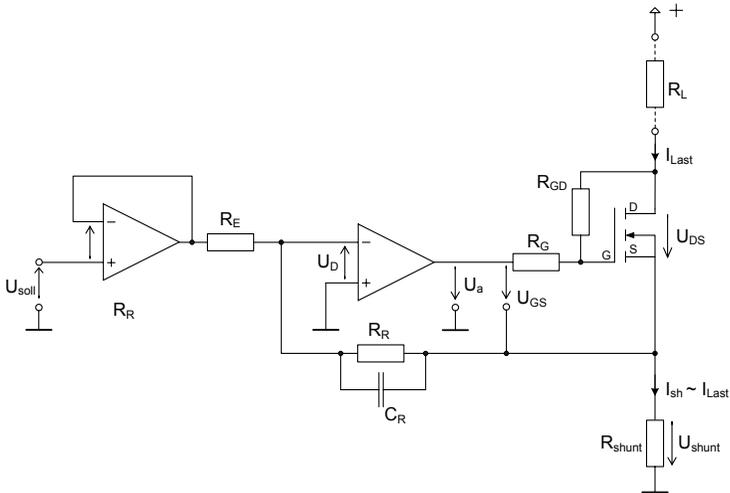


Abb. 4.13.: Schaltplan einer Regeleinheit der 6 parallel geschalteten MOS-FET des Grundlastmoduls

Bei der Auswahl und Auslegung des verwendeten Mess-Shunts muss besonderes Augenmerk auf die parasitären Eigenschaften gelegt werden. Für eine hohe Dynamik und ein temperaturunabhängiges Verhalten wäre ein Shunt ohne parasitäre Induktivität und kleine Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes wünschenswert. Die besten Ergebnisse wurden mit SMD-Shunts aus Manganin erzielt. Durch Parallelschalten von drei Shunts konnte die maximale Verlustleistung erhöht und die parasitäre Induktivität erniedrigt werden.

Zur vollständigen Entkopplung der Eingangssignale wurden beim Grundlastmodul Impedanzwandler vor die positiven Eingänge der Operationsverstärker geschaltet (Abb. 4.13).

Amplituden- und Phasengang der hochdynamischen Belastungseinheit sind in Abb. 4.14 dargestellt. Diese Last ist mit einem MOS-FET aufgebaut. Für das Grundlastmodul wurden 6 MOS-FET parallel geschaltet. Der gemessene Stromverlauf von 3 parallel geschalteten Grundlasteinheiten bei einem Sollwertsprung von $100A - 0A - 100A$ ist in Abb. 4.15 abgebildet.

4. Prüfstand

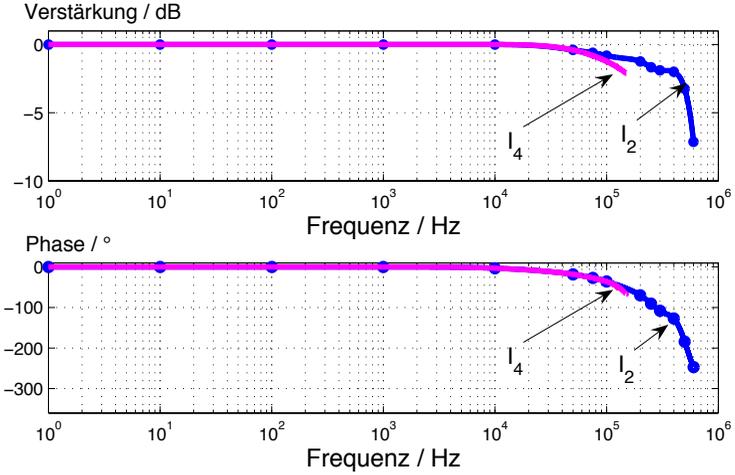


Abb. 4.14.: Amplituden- und Phasengang der hochdynamischen Belastungseinheit im Betrieb ohne Brennstoffzelle; Parameter: $\bar{i} = 6A$; $I_2: \hat{i}_{\sim 2} = 2A$; $I_4: \hat{i}_{\sim 4} = 4A$

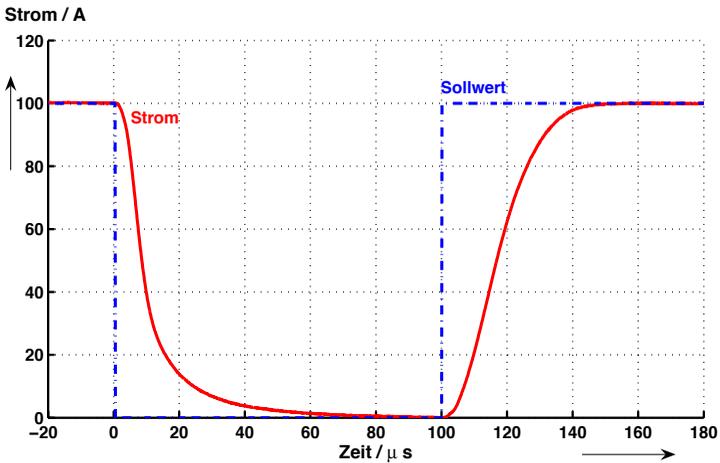


Abb. 4.15.: Stromverlauf von drei parallel geschalteten Grundlastmodulen bei einem Sprung von $100 - 0 - 100A$

4.5. Gasversorgung

Die Dynamik einer PEM-Brennstoffzelle wird maßgeblich durch die Gasversorgung bestimmt. Aus diesem Grund wurde beim Aufbau der Gasversorgung besonderer Wert auf deren Dynamik gelegt. In den folgenden Abschnitten wird die für die Versuche verwendete Gasversorgung (Abb. 4.16) beschrieben und ihre Grenzen aufgezeigt. Für den Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle werden Brenn- und Oxidationsgas benötigt. Das Brenngas Wasserstoff ($5.0/\text{Reinheit} > 99,999\text{Vol.}\%$) wird mit einem Massendurchflussregler (MFC, Mass Flow Controller) dosiert. Über einen Rezyklierpfad kann der Wasserstoff rezykliert und mit dem Dead-End Ventil der Ausgang verschlossen werden. Mit einem Druckminderer kann bei geschlossenem Dead-End Ventil ein Überdruck eingestellt werden. Für die Reformatchbildung steht ein zweiter Massendurchflussregler zur Verfügung, mit welchem dem Wasserstoff Stickstoff oder ein Spezialgas zugemischt werden kann. Sowohl die Gasflüsse als auch die Temperaturen und Drücke werden vom Prüfstand erfasst und aufgezeichnet.

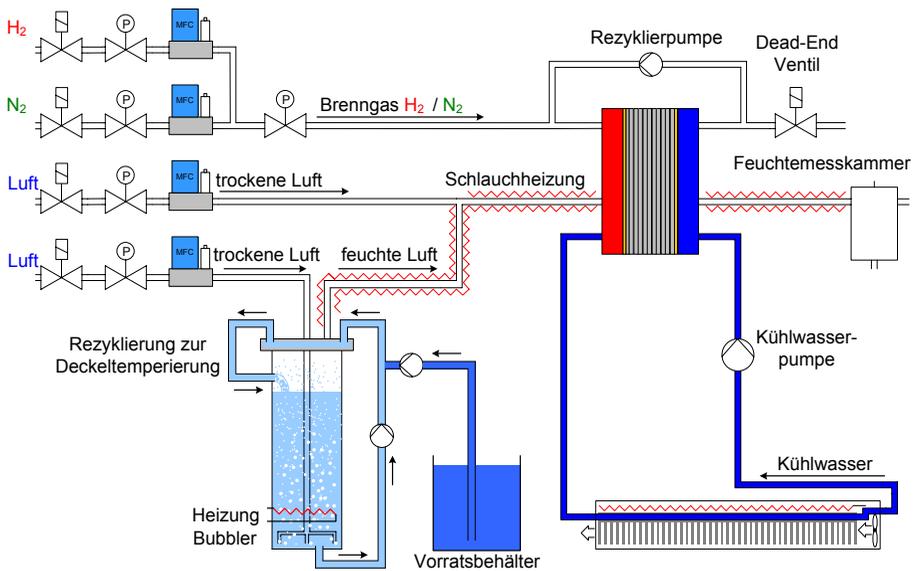


Abb. 4.16.: Gasversorgung

4.5.1. Druckluftversorgung und -aufbereitung

Im Prüfstand wird die Druckluft durch Massendurchflussregler dosiert, bevor sie in die Zelle gelangt. Aufgrund ihrer Funktionsweise sind Massendurchflussregler sehr anfällig gegen Kondensat, Partikel und Eingangsdruckschwankungen. Unreine Druckluft kann leicht zu Messfehlern, Fehlfunktionen oder zu einem langsamen Drift der Messgenauigkeit der verwendeten MFC führen. Um Brennstoffzelle und MFC zu schützen und reproduzierbare Messungen zu ermöglichen, wurde eine Kombination aus Filterelementen und Lufttrocknern aufgebaut, welche die erforderliche Aufbereitung der Luft gewährleistet. An die Druckluftversorgung werden folgende Anforderungen gestellt:

- öl- und partikelfrei
- minimale Druckschwankungen
- niedriger Taupunkt (unter -20°C)

Diese Anforderungen wurden mit folgenden Komponenten realisiert:

Kompressor: Die Luft wird durch einen drehzahlvariablen, ölfreien Schraubenkompressor zuerst auf 10 bar komprimiert. Durch die variable Drehzahl des Kompressors werden die Anlaufvorgänge und dadurch auch die anlaufbedingten Druckstöße minimiert. Ab einer Abnahmemenge von ca. $200\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ läuft der Kompressor kontinuierlich. Die noch verbleibenden Druckschwankungen werden durch zwei hintereinandergeschaltete 750 l -Druckluftspeicher und zwischen den Speichern angeordnete Druckminderer minimiert. Anschließend wird die komprimierte Luft in einem Kondensationstrockner entfeuchtet, um Auskondensieren von Wasser in der Zuleitung zum Labor zu vermeiden.

Filter: Die Druckluft strömt zunächst durch den Feinfilter, der Teilchen größer $1\text{ }\mu\text{m}$ zurückhält, danach durch den Feinstfilter, der alle Partikel größer $0,01\text{ }\mu\text{m}$ herausfiltert.

Membrantrockner: Nach dem Kondensationstrockner und dem Feinstfilter hat die Druckluft zwar einen hohen Reinheitsgrad aber noch einen Taupunkt zwischen 2°C und 10°C . Um jegliche Beeinflussung durch den variablen Taupunkt der Luft auszuschließen, wird ein Taupunkt von unter -20°C gefordert. Daher wurde zusätzlich noch ein Membrantrockner installiert. Das Herzstück eines Membrantrockners ist ein Bündel aus Hohlfasermembranen. Sie bestehen aus einem Trägermaterial und einer hauchdünnen, wasserdampfdurchlässigen Spezialbeschichtung, der eigentlichen Membran. Am Ausgang des Membrantrockners wird ein geringer Teilstrom der getrockneten Druckluft abgezweigt

und durch Expansion als Spülluft genutzt. Im Gegenstrom wird diese Spülluft über die Außenseite der Hohlfasern geführt. Treibende Kraft für den Trocknungsvorgang ist der Partialdruckunterschied zwischen der Innen- und Außenseite der Membran. Nach dem Prinzip des Konzentrationsausgleichs wandern dabei die Wasserdampfmoleküle aus der feuchten Druckluft durch die Membran in Richtung der trockenen Spülluft. Da es sich um eine hochselektive Membran handelt, wird nur der Wasserdampf entfernt. Der Sauerstoffanteil der Druckluft bleibt unverändert.

4.5.2. Luftbefeuchter

Für den optimalen Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle ist der *Wasserhaushalt* von zentraler Bedeutung, da sowohl die Leitfähigkeit der Membran als auch die kathodenseitige Reaktion von der relativen Feuchte in der Brennstoffzelle abhängig ist. Die Untersuchung des Betriebsverhaltens im Hinblick auf den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle erfordert eine schnelle und genaue Taupunkteinstellung des Kathodengasstroms. Gängige Verfahren für das Befeuchten von Gasen sind:

Membranbefeuchter: Membranbefeuchter bieten die Möglichkeit eines kompakten Aufbaus. Der Taupunkt am Ausgang ist aber abhängig von vielen Einflussgrößen, wie der Temperatur und dem Gasstrom. Dieses Verfahren ist für den Einsatz in Systemen interessant, bietet aber nicht die Möglichkeit, einen masseflussunabhängigen Taupunkt einzustellen.

Dampfinjektion: Durch Injektion von Flüssigkeit, welche verdampft wird, kann dem Massestrom eine gut dosierbare Menge an Wasser zugeführt werden. Ist der Taupunkt des einströmenden Gases bekannt, werden mit diesem Verfahren gute Ergebnisse erzielt. Dieses Verfahren findet seinen Einsatz in größeren PEM-Prüfständen ($> 5\text{kW}$).

Blubberbefeuchter: Der Blubberbefeuchter ist die einfachste Möglichkeit einen Gasstrom mit gut reproduzierbarem Taupunkt zu befeuchten [NPK02]. In der einfachsten Ausführung besteht er aus einer Waschflasche und einer Fritte. Nach dem Durchströmen des Wasser hat die Luft die Wassertemperatur und 100% relative Feuchte. Hat der Befeuchter nicht an jeder Stelle mindestens die Temperatur des Wassers, kommt es zum Auskondensieren z. B. am Befeuchterdeckel oder in der Rohrleitung vom Befeuchter zur Zelle.

4. Prüfstand

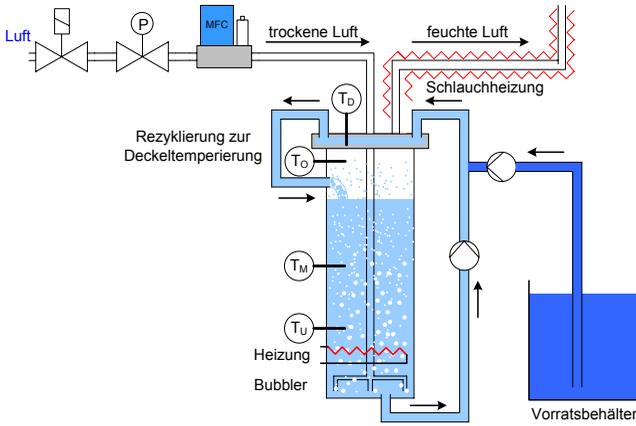


Abb. 4.17.: Aufbau des eingesetzten Befeuchtungssystems

4.5.3. Befeuchtung des Kathodengases

Der Aufbau des für die Versuche verwendeten Blubberbefeuchters ist in Abb. 4.17 dargestellt [Sch06]. Die feine Zerstäubung der Luft wird durch einen vierarmigen Gasverteiler gewährleistet. Jeder Arm des Gasverteilers besitzt 6 Ausströmlöcher und eine kreisförmige darüber angeordnete Scheibe, um eine gleichmäßige Verteilung der Luft im Befeuchter zu erzwingen. Der Einsatz eines Lochblechs oder eines feinen Netzes zur Verteilung der Luft mittels einer Luftblase unter dem Blech hat einen ungleichmäßigen Luftstrom zur Folge und bildet einen nicht genau modellierbaren Speicher in der Luftversorgung. Im Inneren des Befeuchters befinden sich Edelstahlfüllkörper. Diese sollen die Aufenthaltszeit der Luft im Befeuchter erhöhen, um eine maximale Befeuchtung zu erreichen; im oberen Teil verhindern sie, dass mitgerissene Wassertröpfchen zum Auslass gelangen. Der Wasserstand wird mit einem optischen Füllstandssensor überwacht und bei Bedarf mittels einer Pumpe aus einem Vorratsbehälter gespeist. Im Vorratsbehälter ist ebenfalls ein optischer Füllstandssensor vorhanden, um ein Trockenlaufen der Speisepumpe zu verhindern. Aufgrund des zur Befeuchtung verwendeten entionisierten Wassers, musste der Behälter aus Edelstahl gefertigt werden. Die Temperierung erfolgt mittels zweier Heizpatronen à 2 kW . Die Temperatur des Befeuchters wird anhand von 4 Temperaturfühlern erfasst und überwacht. Aus Sicherheitsgründen sind zusätzliche Übertemperaturfühler installiert. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Befeuchter zu erhalten, wurden die oberen zwei Drittel des Befeuchters isoliert. Das untere Drittel wurde absichtlich



Abb. 4.18.: Wasserkanäle im Befeuchterdeckel zum Heizen des Befeuchterdeckels

nicht isoliert, um ein schnelleres Abkühlen des Befeuchters zu erreichen. Die Rohrleitung vom Befeuchter zum Stack wird mit einem selbstbegrenzenden Heizband auf eine Temperatur von mindestens 5 K über der Befeuchtertemperatur überhitzt, um ein Auskondensieren von Wasser auf dem Weg zum Prüfling zu vermeiden.

Mit dem beschriebenen Aufbau wurden gute Ergebnisse erreicht. Die Funktion des Befeuchters wurde mit einer beheizten Taupunktmesssonde in einer ebenfalls beheizten Messkammer überprüft. Auffällig war, dass bei Befeuchtertemperaturen ab ca. 10 K über Raumtemperatur der Taupunkt am Ausgang abfiel und eine starke Abhängigkeit vom Gasdurchfluss aufwies. Weitere Messungen ergaben eine Abhängigkeit von der Temperatur im oberen, nicht mit Wasser gefüllten Teil des Befeuchters und der Befeuchterdeckeltemperatur, besonders bei Durchflüssen $< 10\text{ l min}^{-1}$. Die Abweichungen des Taupunkts betragen bis zu 4 K und verschwanden erst nach einem Betrieb mit mehr als 25 l min^{-1} Luft für über 20 min . Ein Versuch, den Deckel mit einer separaten Heizung zu temperieren, ergab nicht das erhoffte Ergebnis.

Abhilfe verschaffte eine mit dem Befeuchterwasser durchströmte Deckelheizung (Abb. 4.18). Hierfür wird das Befeuchterwasser am Boden des Befeuchters abgezogen und mit einer Pumpe durch die im Deckel eingebrachten Kanäle gepumpt, bevor es wieder kurz über der Wasseroberfläche in den Befeuchterbehälter zurückströmt. Die Umwälzung des Befeuchterwassers führt zu einer gleichmäßigen Wärmeverteilung im Befeuchter. Der Befeuchter kann somit auch ohne Gasdurchsatz temperiert werden. Die ständige Umwälzung ermöglicht eine Temperatureinstellung in einem Toleranzband von $|\pm 0.2\text{ K}|$. Mit dem modifizierten Befeuchter werden auch für kleine Durchflüsse akzeptable Werte erreicht. Die größte Abweichung des Taupunkts von der Befeuchtertemperatur von $+0.8\text{ K}$ wurde bei 35°C Befeuchtertemperatur und einem Durchfluss von 15 l min^{-1} ge-

4. Prüfstand

Durchfluss / $l \cdot min^{-1}$	5	10	15	20	25	30	35	40
Abweichung bei $35^{\circ}C$								
Befeuchtertemperatur / K	+0,7	+0,80	+0,8	+0,8	+0,7	+0,7	+0,6	+0,5
Abweichung bei $40^{\circ}C$								
Befeuchtertemperatur / K	+0,4	+0,5	+0,5	+0,6	+0,7	+0,5	+0,5	+0,4
Abweichung bei $45^{\circ}C$								
Befeuchtertemperatur / K	+0,3	+0,4	+0,4	+0,45	+0,45	+0,45	+0,3	+0,2
Abweichung bei $50^{\circ}C$								
Befeuchtertemperatur / K	+0,1	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,3	+0,2	+0,1
Abweichung bei $55^{\circ}C$								
Befeuchtertemperatur / K	-0,1	+0,0	+0,1	+0,2	+0,2	+0,1	+0,1	+0,0

Tab. 4.1.: Abweichung des gemessenen Taupunkts von der Befeuchtertemperatur; Parameter: Befeuchtertemperatur $35 \div 55^{\circ}C$, Luftdurchfluss $5 \div 40 l \cdot min^{-1}$

messen. Die Differenz zwischen gemessenem Taupunkt und Befeuchtertemperatur T_M ist aus Abb. 4.19 in Tab. 4.1 aufgelistet. Die gemessenen Abweichungen liegen alle innerhalb der angegebenen Messungenauigkeit der verwendeten Taupunktsonde von 1% vom Messwert.

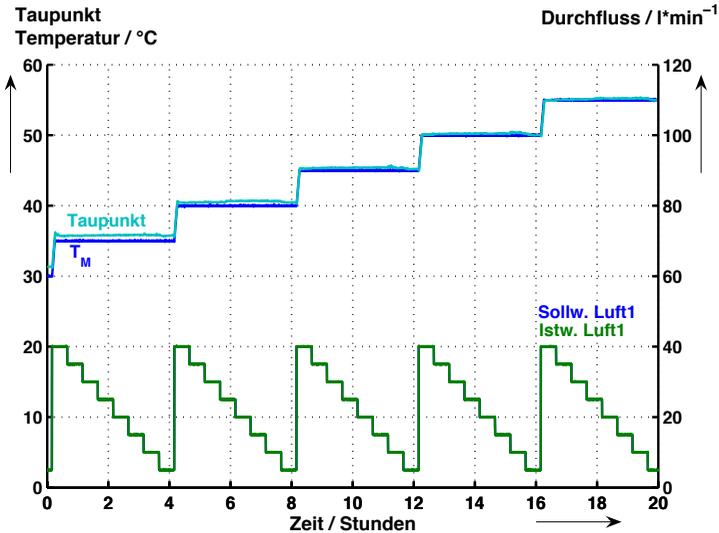


Abb. 4.19.: Verlauf des in der Feuchtemesskammer gemessenen Taupunkts. Verlauf des Luftstroms durch den Befeuchter; Parameter: Befeuchtertemperatur $35 \div 55^{\circ}C$, Luftdurchfluss $5 \div 40 l \cdot min^{-1}$

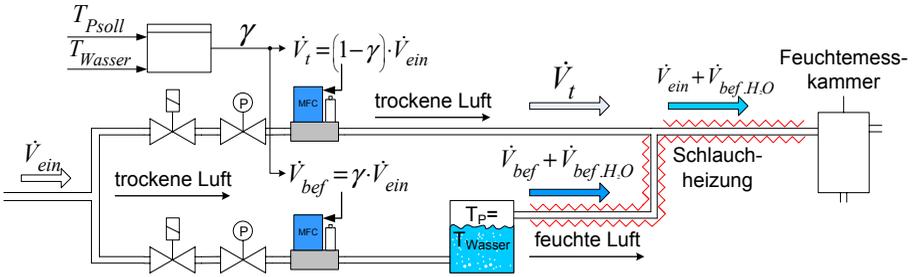


Abb. 4.20.: Befeuchtungskonzept zum Einstellen des gewünschten Taupunkts $T_{p_{soll}}$

Die schnelle Einstellung eines gewünschten Taupunkts ist am Prüfstand mit zwei Massendurchflussreglern realisiert (Abb. 4.20). Der untere Massenstrom wird über den Befeuchter geführt und mit dem oberen trockenen Luftstrom vermischter der Zelle zugeführt. Bei einem Eingangstaupunkt der Luft von -24°C ist in 100 l Luft 86 ml Wasserdampf, das heißt $0,86\text{ ‰}$ Wasserdampf enthalten. Dies liegt deutlich unter dem Fehler eines Massendurchflussreglers von $0,5\%$ des maximalen Durchflusswertes und kann deshalb vernachlässigt werden.

Der für die Brennstoffzelle benötigte Luftvolumenstrom sei \dot{V}_{ein} . Dieser Luftstrom wird mit dem Mischungsverhältnis γ auf die zwei Zweige aufgeteilt. Der Gesamtluftstrom teilt sich auf den Volumenstrom durch den Befeuchter

$$\dot{V}_{bef} = \gamma \cdot \dot{V}_{ein} \quad (4.5)$$

und auf den trockenen Volumenstrom

$$\dot{V}_t = (1 - \gamma) \cdot \dot{V}_{ein} \quad (4.6)$$

am Befeuchter vorbei auf. Der Luftstrom \dot{V}_{bef} nimmt im Befeuchter Wasser (\dot{V}_{H_2O}) auf und vergrößert sich um \dot{V}_{bef,H_2O} . Bei einer Befeuchtertemperatur ab 100°C verdampft das Wasser im Befeuchter und der Ausgangsvolumenstrom steigt dadurch enorm an. Der Luftstrom \dot{V}_{ges} am Eingang der Zelle setzt sich damit aus

$$\dot{V}_{ges} = \dot{V}_t + \dot{V}_{bef} + \dot{V}_{bef,H_2O} \quad (4.7)$$

zusammen. Zur Berechnung von γ wird wie folgt vorgegangen: Anhand der Magnusformel Gl.(2.36) kann der Wasserdampfpartialdruck bei der momentanen Befeuchtertemperatur

4. Prüfstand

T_M des befeuchteten Volumenstroms berechnet werden. Mit Gl.(2.39) berechnet sich darauf der H_2O Stoffmengenanteil des Gesamtvolumenstroms

$$\chi_{Be f} = \frac{p_{H_2O}^{T_M}}{p_{ges.}}. \quad (4.8)$$

Ebenso wird der dem einzustellenden Taupunkt T_{psoll} zugehörige Wasserdampfpartialdruck p_{soll} berechnet und mit

$$\chi_{soll} = \frac{p_{soll}}{p_{ges.}} \quad (4.9)$$

das gewünschte Stoffmengenverhältnis. Das einzustellende γ wird anhand der Stoffmengenverhältnisse mit

$$\gamma = \frac{\frac{1}{1-\chi_{Be f}} - 1}{\frac{1}{1-\chi_{soll}} - 1} \quad (4.10)$$

bestimmt.

4.5.4. Dynamisches Verhalten von Massendurchflussreglern

An die Massendurchflussregler werden zur Untersuchung der Dynamik und zur schnellen Variation des Eingangstaupunktes mittels zweier Massendurchflussregler besondere Anforderungen hinsichtlich des dynamischen Verhaltens gestellt. Ein Massendurchflussregler besteht aus einer Messeinheit und einem magnetischen Regelventil. Das Messen des Gasstroms \dot{V} erfolgt anhand dessen Wärmekapazität C_P und Dichte ρ mit dem in Abb. 4.21 dargestellten Messprinzip. Eine Teilmenge des Gases fließt durch den Beipass zum Sensor. Das Gas im Beipass wird durch die Heizung R_H erwärmt, was zu einer Drift der mit den Widerstandsthermometern R_{S1} und R_{S2} gemessenen Temperaturen führt. Anhand der proportionalen Beziehung Gl.(4.11) zwischen Volumenstrom und Temperaturpreizung ΔT , gemessen mit R_{S1} und R_{S2} , kann der Durchfluss bestimmt werden:

$$\dot{V} \sim \frac{\Delta T}{C_p \cdot \rho} \quad (4.11)$$

Als Stellglied für den Gasfluss wird meist ein elektromagnetisches Nadelventil verwendet. Bedingt durch das Messprinzip und die endliche Stellgeschwindigkeit des Ventils ist die Dynamik eines MFC eingeschränkt. Die schnellsten auf dem Markt erhältlichen Geräte mit einem Einstellbereich von $0 \div 50 \text{ l min}^{-1}$ haben eine Einregelzeit von 0.5 s . Für die dynamische Einstellung des eingangsseitigen Taupunkts wird ein Reglerverhalten ohne

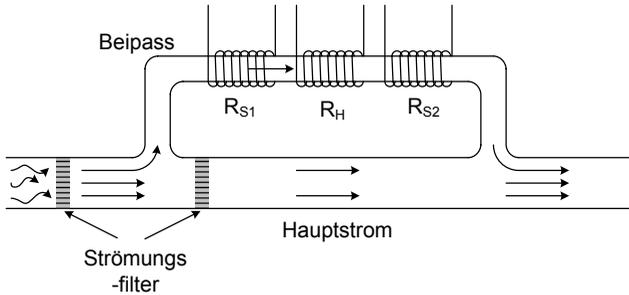


Abb. 4.21.: Messprinzip eines Massendurchflussmessers

Überschwinger benötigt. Um zu gewährleisten, dass bei einem veränderten Taupunkt die Gesamtdurchflussmenge nicht schwankt, mussten die Reglerparameter so eingestellt werden, dass die Durchflussmenge während der Änderung der Gaszusammensetzung sich möglichst nicht ändert. Ein γ -Sprung von 0.5 auf 0.3 ist in Abb. 4.22 dargestellt. Die Summe der Durchflüsse steigt kurzfristig von 40 l min^{-1} auf $40,6 \text{ l min}^{-1}$ an, was einem Fehler von 1,5 % entspricht. Dieser Fehler wurde mit

$$Fehler = \frac{(Luft_{1soll} + Luft_{2soll}) - (Luft_{1ist} + Luft_{2ist})}{Luft_{1soll} + Luft_{2soll}} \cdot 100\% \quad (4.12)$$

berechnet und ist ebenfalls in Abb. 4.22, 4.23 aufgetragen.

Das aufgebaute Befeuchtungskonzept erlaubt eine schnelle und ausreichend exakte Einstellung des kathodenseitigen Taupunkts am Eingang der Zelle.

4. Prüfstand

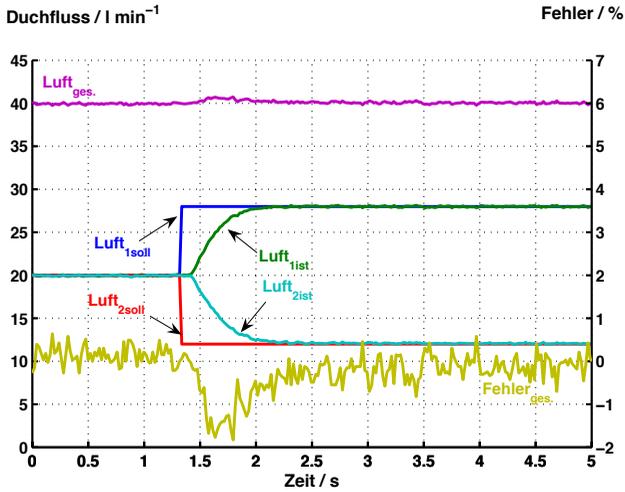


Abb. 4.22.: Dynamisches Verhalten einer 50 l min^{-1} Massendurchflussreglers bei großer Änderung der Gaszusammensetzung

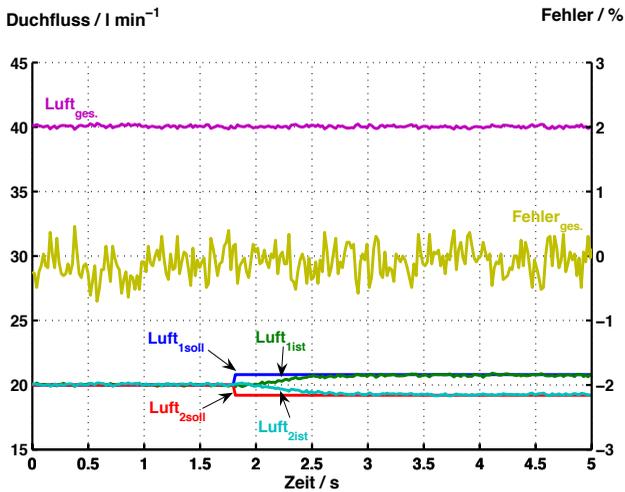


Abb. 4.23.: Dynamisches Verhalten einer 50 l min^{-1} Massendurchflussreglers bei kleiner Änderung der Gaszusammensetzung

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds auf das Betriebsverhalten der Brennstoffzelle

Die charakteristische Ausgangskennlinie der Brennstoffzelle (Abb. 3.2) macht in den meisten Fällen ein leistungselektronisches Stellglied zur Spannungsanpassung (Kapitel 3.2) erforderlich. Beim Betrieb der BZ mit maximaler Ausgangsleistung sind aufgrund des direkten Zusammenhangs von Wirkungsgrad und Zellspannung nach Gl.(2.23) deutliche Wirkungsgradeinbußen gegenüber dem Betrieb mit Teillast hinzunehmen. Ziel ist es, für den stationären und dynamischen Betrieb eine Optimierung der Brenngasausnutzung und der Betriebsbedingungen bezüglich maximaler Ausgangsspannung der BZ anzustreben. Für den möglichst effizienten Betrieb werden hohe Umsatzfaktoren gefordert. Dies gilt sowohl für das eingesetzte Brenngas als auch für die benötigte Luft, da für die Bereitstellung von befeuchteter Luft zusätzliche Energie für Hilfsaggregate erforderlich ist. Für die Auslegung der Leistungselektronik und eventuell benötigter Energiespeicher sind genaue Kenntnisse über Rückwirkungen des leistungselektronischen Stellglieds auf die BZ und deren dynamische Eigenschaften erforderlich.

Die Einflüsse des Stellglieds und der angeschlossenen Last werden im Folgenden in 4 Frequenzbereiche unterteilt:

- 100 kHz – 1kHz (hoch): Wird die Brennstoffzelle wie in Kap. 3.2 beschrieben über ein leistungselektronisches Stellglied angeschlossen, so kommt es zu einem hochfrequenten Rippel im Strom. Die Schaltfrequenz des Stellglieds bestimmt die Grundschwingungsfrequenz des Stromrippels. Dieser Rippel kann im Gegensatz zu den niederfrequenten Lastschwankungen mit einem Folienkondensator geglättet werden.
- 1kHz – 10 Hz (mittel): Lastschwankungen in diesem Frequenzbereich entstehen z.B. bei der einphasigen Einspeisung ins 50Hz Netz oder bei der Versorgung eines tragbaren Computers. Der Aufwand zur Glättung ist im Gegensatz zu den hochfrequenten Leistungsschwankungen bedingt durch die zu speichernde Energiemenge größer. Für die Glättung werden meist Elektrolytkondensatoren eingesetzt.

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

- 10Hz – 10mHz (niedrig): Leistungspulsationen z.B. durch einen immer wieder anlaufenden Motor oder bei Wechselspannungsverbrauchern durch die Leistungsverstellung mittels Paketsteuerung.
- $< 10mHz$ (langzeit): Diese Lastwechsel entstehen durch das Zu- und Abschalten von Verbrauchern, die auch wieder hochfrequenzere Anteile enthalten können.

Die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen zeigen aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten, bedingt durch die Betriebstemperatur, den eingesetzten Elektrolyten und die verwendeten Katalysatormaterialien, ein unterschiedliches dynamisches Verhalten. Die dynamischen Eigenschaften der PEM-BZ werden im Folgenden näher untersucht.

5.1. Methoden zur Untersuchung der dynamischen Leistungsabgabe

Für die Untersuchung der Auswirkungen von dynamischen Belastungsschwankungen auf das Betriebsverhalten und den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle ist die Impedanzspektroskopie ein geeignetes Werkzeug. Die Einflüsse werden bei unterschiedlichen Frequenzen und Anregungsamplituden untersucht. Zur Untersuchung wird ein stationärer Punkt auf der Kennlinie angefahren und der Strom sinusförmig um diesen Arbeitspunkt mit unterschiedlichen Frequenzen und Amplituden variiert (Abb. 5.1). Der Mittelwert des Belastungsstroms

$$\bar{i} = \frac{1}{T} \int_0^T i(t) dt \quad (5.1)$$

entspricht dem Elektronenstrom (Abb.2.22) und ist konstant. Das bedeutet, dass die Gasversorgung des Prüfstands auf den Mittelwert und nicht auf den Effektivwert des Belastungsstroms eingestellt werden muss.

Das zusätzliche Einprägen eines Wechselstroms mit konstanter Amplitude (galvanostatische Messung) in einem Arbeitspunkt (Gleichstromgrundlast) bedeutet, dass den Vorgängen an den Elektroden und im Gasraum der BZ eine additive Wechselkomponente aufmoduliert wird. Durch den stetigen Wechsel des aufmodulierten Stroms stellt sich ein quasistationärer Betrieb ein. „Durch einen ... aufgeprägten Wechselstrom entstehen an der Elektrode Konzentrationsschwingungen. Im Falle einer diffusionsbestimmten Reaktion pflanzen sich diese Schwingungen in Form einer gedämpften Welle $\Delta c(x, t)$ in das Elektrolyttinnere fort. Wegen der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit werden die Kon-

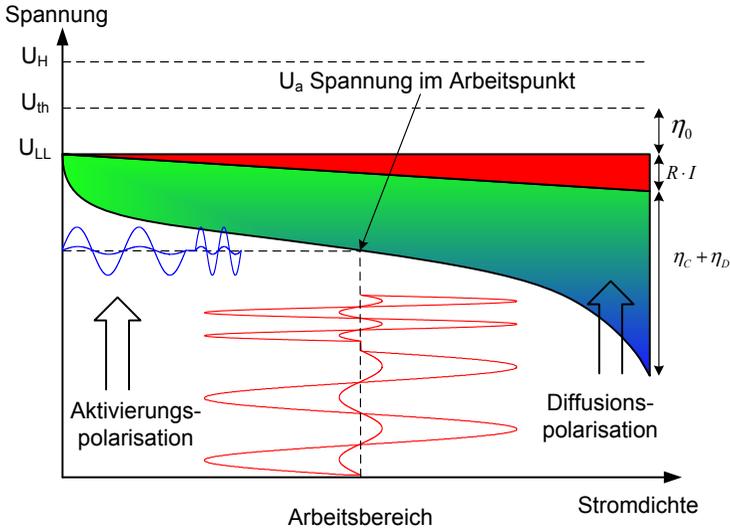


Abb. 5.1.: Prinzipielle Darstellung der Impedanzspektroskopie mit unterschiedlichen Anregungsamplituden und Frequenzen

zentrationen $\Delta c(x, t)$ dem über die Elektrode fließenden Wechselstrom zeitlich nacheilen, d. h. sie weisen eine Phasenverschiebung auf.“ [HC05]

Zur Analyse des Systemverhaltens der PEM-Brennstoffzelle ist der Frequenzbereich zwischen 10mHz und 20kHz besonders interessant. Für die Charakterisierung der ablaufenden Prozesse wird bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie normalerweise eine möglichst kleine Anregungsamplitude gewählt, um das Systemverhalten des eingestellten Arbeitspunkts U_a zu bestimmen. Wird eine zu große Anregungsamplitude verwendet, ist dies aufgrund der unterschiedlichen Steigungen der Kennlinie nicht mehr gewährleistet. Bei der PEM-BZ bilden sich im sog. Nyquist-Plot ($20\text{mHz} \div 20\text{kHz}$) drei Bögen aus (Abb. 5.2). Der hochfrequente Bogen kann der Membran, der zweite den Elektroden und der dritte der Dreiphasengrenze zugeordnet werden [Kur03].

- Bei Frequenzen oberhalb 10kHz weist die Zelle induktives Verhalten auf. Dieses induktive Verhalten ist bei Stacks stärker ausgeprägt als bei Einzelzellen (siehe Abb. 5.4 Stack und Abb. 5.2 (Einzelzelle des Stacks aus Abb. 5.4)).
- **Membranwiderstand:** Die Impedanz an der Stelle $\text{Im}(\underline{Z}) = 0|_{\text{hochfrequent}}$ setzt sich aus dem Membranwiderstand und den ohmschen Widerständen z.B. der Bipo-

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

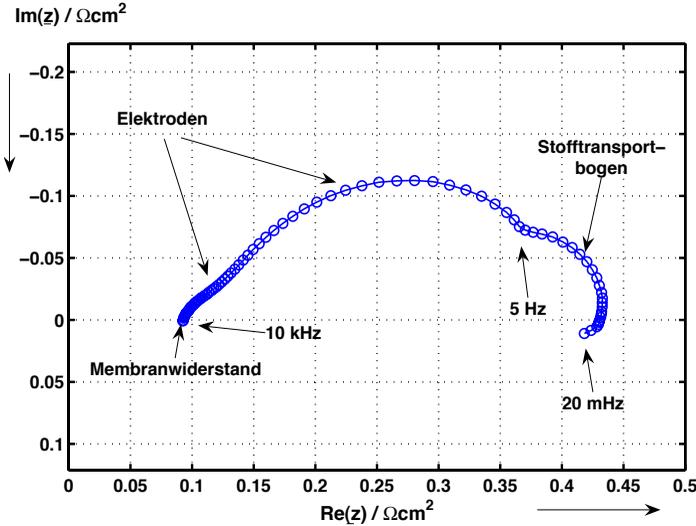


Abb. 5.2.: Nyquist-Plot der mittleren Zelle eines 5-Zellers (U_{Z3}); Parameter: $U_A = 0,7$ (unbefuchtet); $U_K = 0,25$, $T_{Bef} = 45^\circ\text{C}$; $T_{KW\text{ein}} = 55^\circ\text{C}$; Stromdichte $\bar{j} = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\hat{j}_\sim = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$

larplatten zusammen. Der Widerstand der Membran ist abhängig von der relativen Feuchte in der BZ.

- Elektrodenbögen:** Bei der PEM-BZ bilden sich zwei den Elektroden zuzuordnende Bögen aus. Der kleine hochfrequente Bogen wird durch die poröse Struktur der Anode verursacht [Wag06]. Bei trockenem Betrieb kommt es zum Verschmelzen der Bögen (Abb. 6.3). Einzelne Bögen verschmelzen, wenn die Zeitkonstanten der beteiligten Prozesse weniger als eine Zehnerpotenz auseinander liegen. Eine separate Auswertung ist dann nur noch bedingt möglich. Der mittlere Bogen beschreibt bei der PEM-BZ die Durchtrittsreaktionen von Elektrode zum Elektrolyt. Dieser Bogen wird bei der PEM-BZ zum größten Teil von der Sauerstoffelektrode (Kathode) bestimmt. Der Anteil der Wasserstoffelektrode (Anode) ist aufgrund der um einen Faktor von mindestens 1000 [Wag02] unterschiedlichen Austauschstromdichten der Redoxreaktionen von Anoden- und Kathodenseite (Abb. 2.15) bei der PEM-BZ schwierig zu analysieren. Eine genaue Analyse der Anode ist nur durch den Einsatz von Referenzelektroden [And02] oder mit Untersuchungen an symme-

trischen Zellen (H_2/H_2) [Wag02] exakt möglich. Der Durchtrittswiderstand und die Doppelschichtkapazität bieten Aufschluss über die aktive Oberfläche und den Zustand des Katalysators. Dieser Bereich kann anhand der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden. Bei steigender Stromdichte sinkt der Durchtrittspolarisationswiderstand R_{Dpol} (Abb. 2.15) ab, damit verkleinert sich auch der mittlere Bogen (Abb. 5.3).

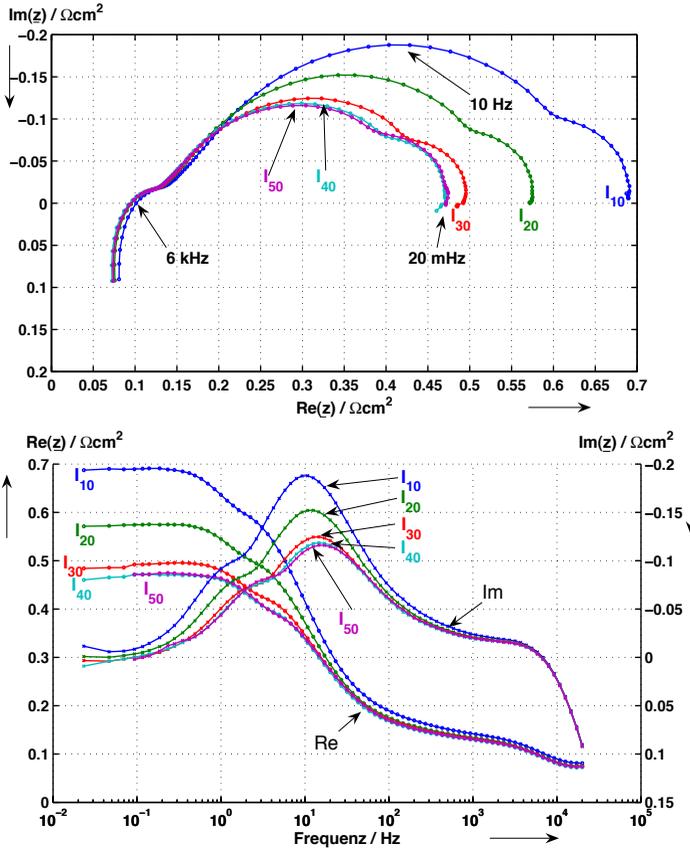


Abb. 5.3.: Verlauf der Zellimpedanz für verschiedene Stromdichten (galvanostatisch $\hat{j}_{\sim} = 0.01\text{A cm}^{-2}$); Nyquist-Plot (oben), Verlauf des Real- und Imaginärteils (unten); Parameter: I_{10} : $j = 0,1\text{A cm}^{-2}$; I_{20} : $j = 0,2\text{A cm}^{-2}$; I_{30} : $j = 0,3\text{A cm}^{-2}$; I_{40} : $j = 0,4\text{A cm}^{-2}$; I_{50} : $j = 0,5\text{A cm}^{-2}$

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

- **Stofftransportbogen:** Dieser Bogen beschreibt die Transporteigenschaften der Gasdiffusionslage und die Konzentrationen der benötigten Spezies an der Dreiphasengrenze. Im reinen H_2/O_2 Betrieb kann dieser Bogen auch verschwinden. Gasmangel an den Elektroden führt zur Vergrößerung dieses Bogens. Dies kann z. B. durch Flutung der Brennstoffzelle mit Wasser, Unterversorgung von Anode / Kathode oder beim Betrieb mit Reformat hervorgerufen werden. Zur Untersuchung der Transporteigenschaften wird oft ein Betrieb mit durch Stickstoff verdünntem Wasserstoff verwendet.

5.1.1. Impedanzspektroskopie mit verschiedenen Stromamplituden

Zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens wurden galvanostatische Impedanzmessungen mit verschiedenen Wechselstromamplituden durchgeführt [SL05a]. Für diese Versuche wurde ein 5 Zellen PEM-BZ-Stack mit interner Gasführung und 100 cm^2 aktiver Fläche verwendet. Der Stack wurde im Durchflussbetrieb mit anodenseitigem Umsatzfaktor $U_A = 0,75$ und kathodenseitigem Umsatzfaktor $U_K = 0,25$ betrieben. Der Durchflussbetrieb wurde gewählt, um Einflüsse durch die Ansammlung von Inertgasen, wie sie beim Dead-End-Betrieb vorkommen, zu vermeiden. Die auf die aktive Fläche bezogene Wechselstromdichteamplitude \hat{j}_{\sim} für die Impedanzmessung wurde von $0,01\text{ A cm}^{-2}$ über $0,05\text{ A cm}^{-2}$ und $0,1\text{ A cm}^{-2}$ auf $0,15\text{ A cm}^{-2}$ erhöht. Wird der Strom bei einer Frequenz von 10 mHz als quasistationär betrachtet, so ergibt sich am Scheitelpunkt der Wechselstromamplitude eine Stromdichte von $0,55\text{ A cm}^{-2}$ und damit für Anode und Kathode für kurze Zeit Umsatzfaktoren von $U_A = 1,1$ und $U_K = 0,344$. Am tiefsten Punkt der Wechselstromamplitude ($0,25\text{ A cm}^{-2}$) besteht ein Gasüberschuss. Es ergeben sich Umsatzfaktoren von $U_A = 0,5$ und $U_K = 0,16$. Diese Schwankungen müssen vom Gaspuffer der Gasdiffusionslage und des Flowfields ausgeglichen werden, um eine temporäre Unterversorgung zu vermeiden. Die in Abb. 5.4 aufgetragenen Kurven für die unterschiedlichen Anregungsamplituden weisen keine größeren Abweichungen auf.

Der Gaspuffer der Gasdiffusionslage und des Flowfields von $0,086\text{ ml cm}^{-2}$ ist, bei den gewählten Betriebsbedingungen, also in der Lage die kurzzeitige Unterversorgung so auszugleichen, dass es nur zu geringfügigen Konzentrationsschwankungen an den Dreiphasenpunkten kommt. Im Frequenzbereich von 20 kHz bis 10 Hz besteht eine sehr gute Übereinstimmung der Messungen mit unterschiedlichen Parametern der Anregungsamplituden (Abb. 5.4). Am niederfrequenten Ende des Nyquist Plots kommt es zu geringfügigen Abweichungen. Bei 20 mHz liegt der Polarisationswiderstand gemessen mit $0,01\text{ A cm}^{-2}$ Anregungsamplitude um etwa 4% über dem Wert des mit einer Anregungs-

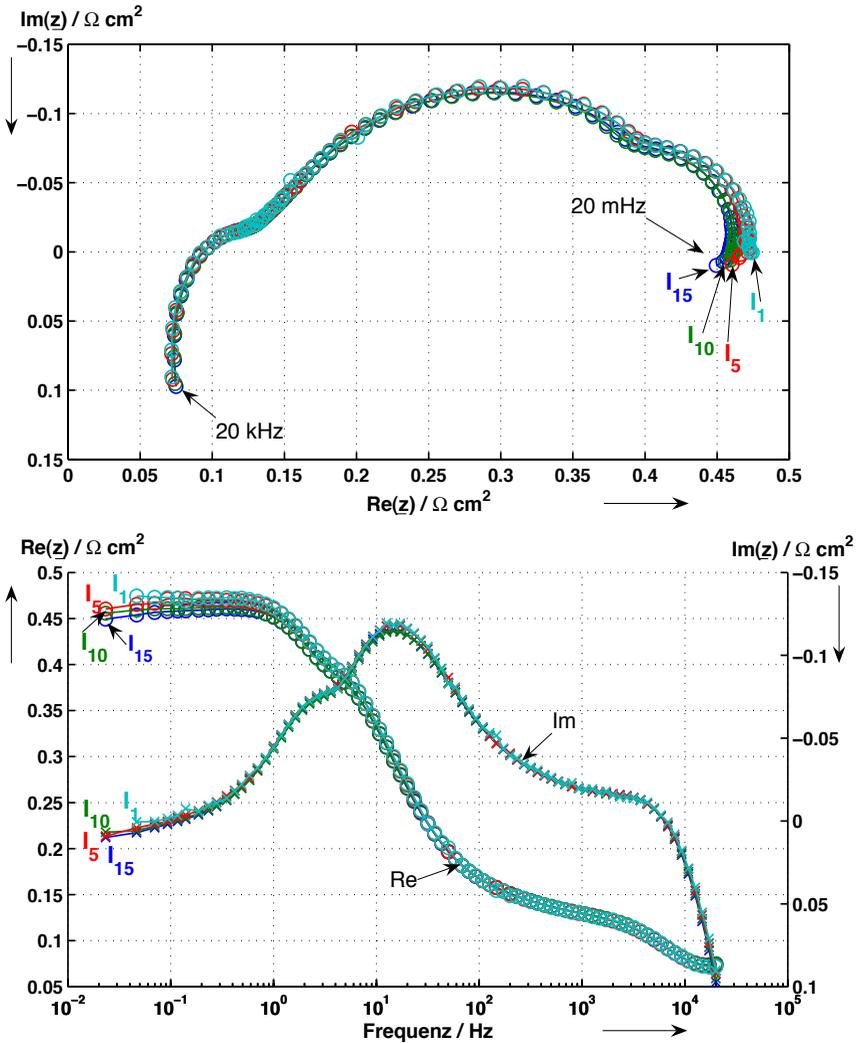


Abb. 5.4.: Nyquist-Plot eines 5-Zellen PEM-BZ Stack (oben), Real- und Imaginärteil (unten), aufgenommen mit unterschiedlichen Wechselstromamplituden (galvanostatisch); Parameter: $U_A = 0,7$ (unbefeuert), $U_K = 0,25$, $T_{Bef} = 45^\circ\text{C}$, $T_{KW\text{ein}} = 55^\circ\text{C}$; Stromdichte: $\hat{j} = 0,4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $I_1: \hat{j}_{\sim} = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$, $I_5: \hat{j}_{\sim} = 0,05 \text{ A cm}^{-2}$, $I_{10}: \hat{j}_{\sim} = 0,10 \text{ A cm}^{-2}$, $I_{15}: \hat{j}_{\sim} = 0,15 \text{ A cm}^{-2}$

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

amplitude von $0,15 \text{ A cm}^{-2}$ gemessenen Wertes. Eine mögliche Erklärung ist, dass der pulsierende Gasstrom zu einer besseren Feuchteverteilung im Stack führt.

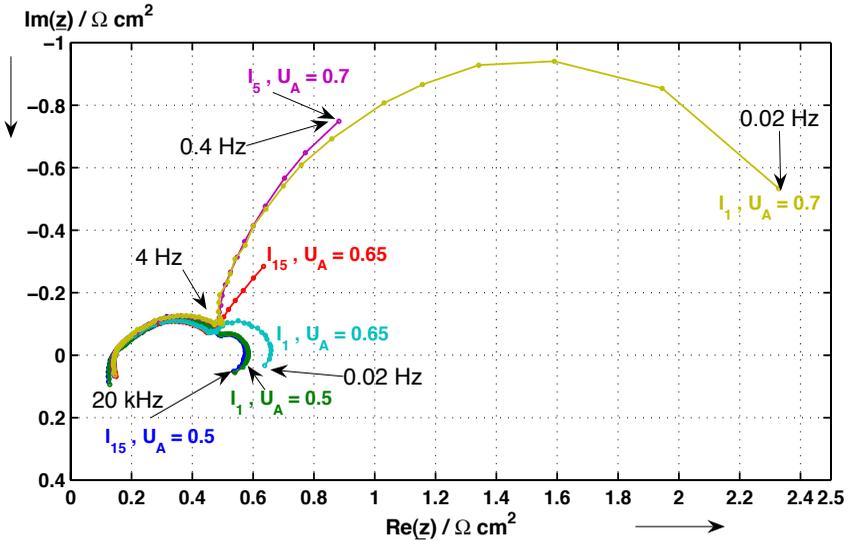


Abb. 5.5.: Nyquist-Plot eines 5-Zellen PEM-BZ Stack, aufgenommen mit unterschiedlichen Wechselstromamplituden (galvanostatisch); Parameter: $U_A = 0,5; 0,65; 0,7$ (unbefeuert, $50\% \text{H}_2, 50\% \text{N}_2$), $U_K = 0,25$; $T_{\text{Bef}} = 45^\circ \text{C}$, $T_{\text{KWein}} = 55^\circ \text{C}$; Stromdichte: $\hat{j} = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$; galvanostatische Messung mit: $I_1: \hat{j}_{\sim} = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$, $I_5: \hat{j}_{\sim} = 0,05 \text{ A cm}^{-2}$, $I_{15}: \hat{j}_{\sim} = 0,15 \text{ A cm}^{-2}$

Wird die Brennstoffzelle mit geschlossenem Anodenausgang (Dead-End) betrieben, kommt es zur einer langsamen Verdünnung des Wasserstoffs durch Inertgase. Dies führt zu einer Veränderung der Wasserstoffkonzentration an der Dreiphasengrenze und damit zum Absinken der Zellspannung. Im Nyquist-Plot äußert sich dies durch einen größeren Polarisationswiderstand und damit verbunden einem größeren Stofftransportbogen. Dieser Zustand kann, im Gegensatz zum Reformatbetrieb, durch einen Spülvorgang behoben werden. Beim Betrieb der BZ mit Reformat ist die Vergrößerung des Stofftransportbogens nicht vermeidbar. Um den Einfluss des Stofftransports auf die dynamischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden Impedanzmessungen mit unterschiedlichen Wechselstromamplituden durchgeführt. Die Versuche wurden am selben Stack mit den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Anstatt des Betriebs mit reinem Wasserstoff

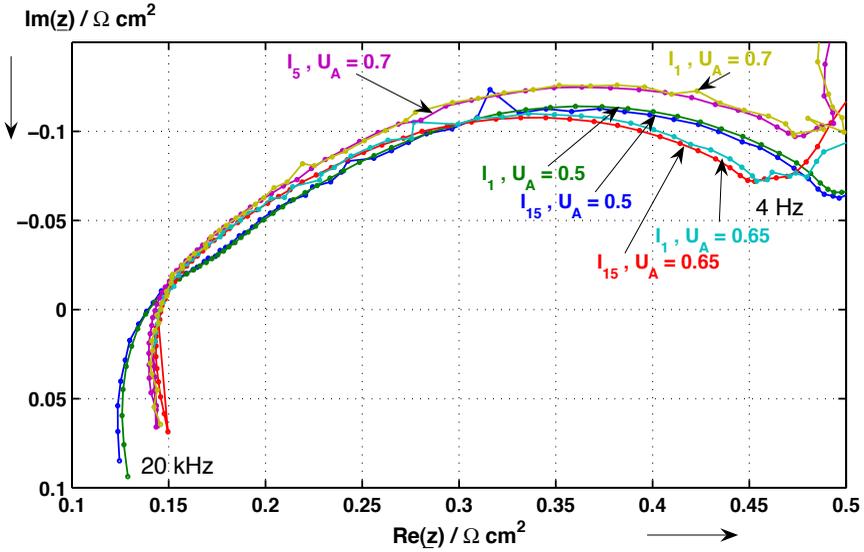


Abb. 5.6.: Hochfrequenter Ausschnitt aus Abb. 5.5

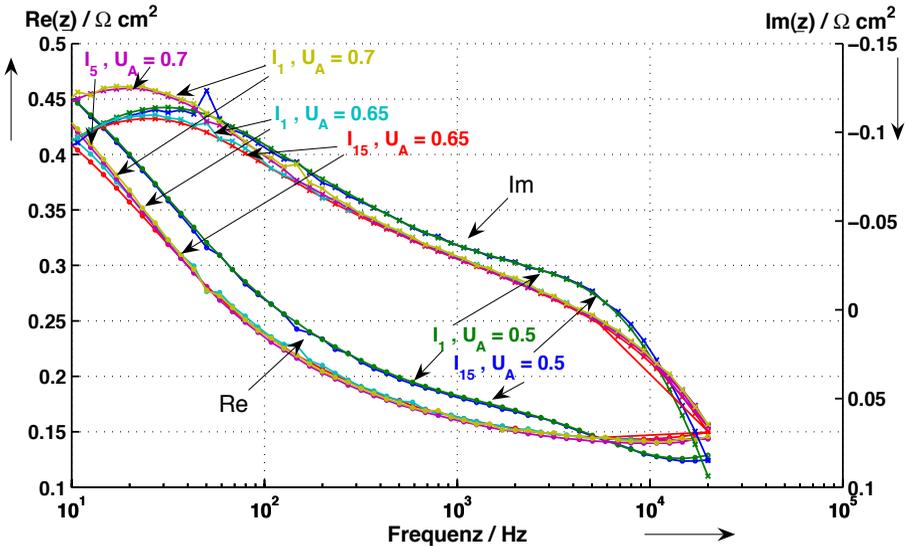


Abb. 5.7.: Verlauf von Real-(Kreise) und Imaginärteil (Kreuze) zu Abb. 5.6

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

wurde der Wasserstoff mit Stickstoff verdünnt (50% H_2 , 50% N_2) und der Umsatzfaktor schrittweise erhöht. Der Nyquist-Plot dieses Versuchs ist in Abb. 5.5 dargestellt. Auffällig ist der große Stofftransportbogen bei einem Umsatzfaktor von $U_A = 0,7$.

Bei einem Umsatzfaktor $U_A = 0,5$ ist jedoch kein großer Unterschied zwischen der galvanostatischen Impedanzmessung mit $\hat{j}_{\sim} = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$ und $\hat{j}_{\sim} = 0,15 \text{ A cm}^{-2}$ zu sehen. Bei einem Umsatzfaktor von $U_K = 0,65$ ist der Stofftransportbogen gemessen mit einer Anregungsamplitude von $\hat{j}_{\sim} = 0,01 \text{ A cm}^{-2}$ schon deutlich aufgeweitet. Die Messung mit $\hat{j}_{\sim} = 0,15 \text{ A cm}^{-2}$ konnte schon nicht mehr durchgeführt werden, weil es zur Unterschreitung der Mindestzellspannung kam. Deshalb wurde bei einem Umsatzfaktor von $U_K = 0,7$ nur eine Amplitude von $\hat{j}_{\sim} = 0,05 \text{ A cm}^{-2}$ verwendet. Dies führte jedoch bei kleineren Frequenzen ebenfalls zum Abbruch, ausgelöst durch Unterschreiten der Mindestzellspannung von $0,3 \text{ V}$.

Zur genaueren Analyse des hochfrequenten Verhaltens ist in Abb. 5.6 der hochfrequente Teil des Nyquist-Plots und in Abb. 5.7 der Real- und Imaginärteil bis zu einer Frequenz von 10 Hz abgebildet. Hier ist sowohl im Nyquist-Plot als auch im Verlauf des Real- und Imaginärteils kein Unterschied zwischen den unterschiedlichen Anregungsamplituden zu erkennen. Diese Messungen zeigen, dass die Brennstoffzelle im Frequenzbereich von $10 \text{ Hz} \div 10 \text{ kHz}$ in Bezug auf die Wechselstromamplituden \hat{i}_{\sim} lineares Verhalten aufweist. In diesem Frequenzbereich wird das dynamische Verhalten durch die Doppelschichtkapazitäten der Elektroden bestimmt. Bis heute konnte bei den durchgeführten Messungen keine Anzeichen gefunden werden, dass eine Leistungsmodulation im mit Frequenzen größer 10 Hz zu einer erhöhten Degradation der Zelle führen. Für Leistungsmodulationen kleiner 10 Hz weist die BZ nichtlineares Verhalten auf, welches mit den Gastransportvorgängen erklärt werden kann. Wird die Brennstoffzelle z. B. mit Lastwechselvorgänge in einem Frequenzbereich kleiner 10 Hz beaufschlagt können auch kurzzeitig Unterversorgung der Zelle zu einer irreversiblen Schädigung führen.

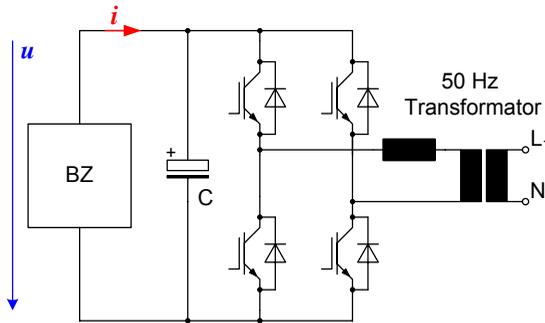


Abb. 5.8.: Prinzipschaltbild für die einphasige Einspeisung ins öffentliche Netz

5.2. Auswirkungen mittel- und hochfrequenter Lastschwankungen auf das Betriebsverhalten

Durch die Anbindung der BZ an einen Verbraucher mittels eines leistungselektronischen Stellglieds wird dem Gleichstrom je nach Schaltungsvariante ein hoch- und mittelfrequenter Wechselstromanteil aufmoduliert. Im vorhergehenden Abschnitt konnte anhand von Impedanzmessungen mit unterschiedlichen Wechselstromamplituden gezeigt werden, dass die BZ im Frequenzbereich von $10\text{Hz} \div 10\text{kHz}$ in Bezug auf die Wechselstromamplituden \hat{i}_{\sim} lineares Verhalten aufweist. Dies stellt die Grundlage zur Berechnung der durch einen aufmodulierten Wechselstrom verursachten Verluste in der BZ dar.

Für den Einsatz in der Energieversorgung wird die Brennstoffzelle über ein Stellglied mit dem Netz verbunden. Die Einspeisung ins einphasige Netz kann mit einer selbstgeführten Brückenschaltung bewerkstelligt werden. Ist die Ausgangsspannung der Brennstoffzelle nicht ausreichend groß, muss die erreichbare Wechselspannung noch mit einem Transformator auf die Netzspannung angehoben werden (Abb. 5.8). Wird nur die elektrochemische Doppelschicht der BZ und kein zusätzlicher Kondensator ($C = 0$, Abb. 5.8) verwendet, ist die Ausgangsleistung der BZ mit der doppelten Netzfrequenz moduliert. Für ein 50Hz Netz ergibt sich eine Leistungspendelung mit einer Frequenz von 100Hz (Gl.(3.2)). Im Folgenden werden nur die Einflüsse der 100Hz Welligkeit untersucht. Der durch die Schaltfrequenz des Stellglieds verursachte Stromrippel sei nicht vorhanden. Die Welligkeit des Ausgangsstroms r_i [Spä00] hat somit nur eine 100Hz -Komponente

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

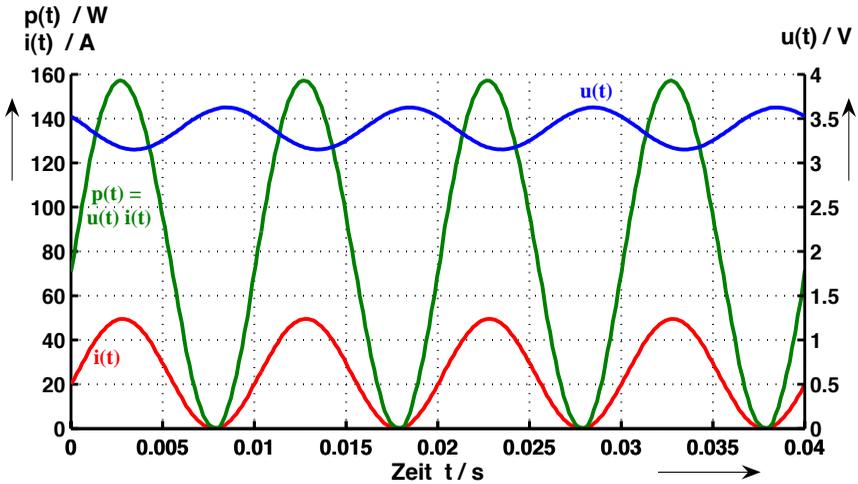


Abb. 5.9.: Gemessener Verlauf von Strom i , Spannung u und Augenblickleistung $p(t)$ der BZ bei der Einspeisung ins 50 Hz Netz ohne den Einsatz zusätzlicher Energiespeicher ($\hat{i}_{\sim} = 25$ A)

und berechnet sich aus Gleichstromanteil $I_{=}$ und Effektivwert I_{\sim} des 100 Hz-Anteils:

$$r_i = \frac{I_{\sim}}{|I_{=} |} \quad (5.2)$$

Der Effektivwert des Ausgangsstroms I setzt sich aus einem Gleichanteil $I_{=}$ und Wechselanteil I_{\sim} zusammen und wird mit

$$I = \sqrt{I_{=}^2 + I_{\sim}^2} \quad (5.3)$$

berechnet. Die Amplitude \hat{i}_{\sim} des 100 Hz-Wechselanteils steht mit dem Effektivwert in folgendem Zusammenhang:

$$I_{\sim} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\hat{i}_{\sim}| \quad (5.4)$$

Um die Einflüsse der mit 100 Hz modulierten Leistung auf die Brennstoffzelle zu untersuchen, wurde ein 5 Zellen-Stack mit 100 cm² aktiver Fläche zuerst mit einem Gleichstrom von 25 A belastet, auf den ein Wechselstrom mit der Amplitude \hat{i}_{\sim} von 0 A

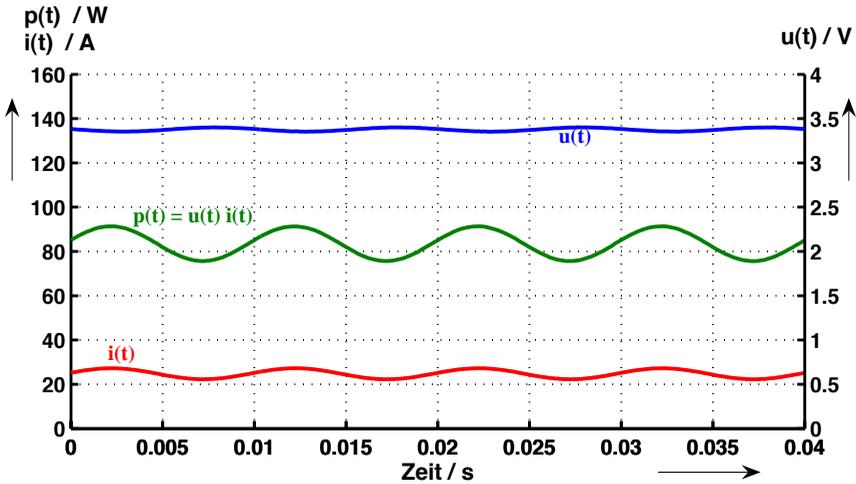


Abb. 5.10.: Gemessener Verlauf von Strom i , Spannung u und Augenblickleistung $p(t)$ der BZ bei der Einspeisung ins 50Hz Netz mit zusätzlichem Energiespeicher ($\hat{i}_{\sim} = 2.5\text{ A}$)

bis 25 A - in Schritten von $2,5\text{ A}$ - aufmoduliert wurde. Dies entspricht einer mittleren Stromdichte von $\bar{j} = 0,25\text{ A cm}^{-2}$, einer maximalen aufmodulierten Stromdichteamplitude von $\hat{j}_{\sim} = 0,25\text{ A cm}^{-2}$ mit einem Spitzenwert der Stromdichte von $j = 0,5\text{ A cm}^{-2}$.

Abb. 5.9 zeigt die an der Zelle gemessenen Kurvenverläufe von Strom, Spannung und Momentanleistung wenn kein zusätzlicher Kondensator (Abb. 5.8, $C = 0$) vorhanden ist und nur der in der Brennstoffzelle intern vorhandene Doppelschichtkondensator genutzt wird. Wird der BZ ein Kondensator parallel geschaltet ($C > 0$), verringert sich die Wechselstromamplitude des Brennstoffzellenstroms nach Abb. 5.10 auf $\hat{i}_{\sim} = 2.5\text{ A}$.

$$\frac{I_{\text{St}}}{I_{\text{Last}}} = \left| \frac{1/\underline{Z}_{\text{St}}}{1/\underline{Z}_{\text{St}} + j\omega C} \right| \quad (5.5)$$

Der sinusförmig modulierte Ausgangsstrom verursacht am Innenwiderstand der BZ zusätzliche Verluste. Die von der Brennstoffzelle abgegebene Wirkleistung P und der Effektivwert des Ausgangstroms I wurden für die unterschiedlichen aufmodulierten Wechselstromamplituden \hat{i}_{\sim} von $0 \div 25\text{ A}$ mit einem Präzisions-Leistungsmessgerät aufgenommen (Tab. 5.1).

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

\hat{i}_{\sim}/A	0,00	2,50	5,00	7,50	10,00	12,50	15,00	17,50	20,00	22,50	25,00
r_i	0	0,071	0,141	0,212	0,283	0,354	0,424	0,495	0,566	0,636	0,707
P/W	87,70	87,63	87,53	87,37	87,13	86,93	86,62	86,28	85,90	85,46	84,96
I/A	25,00	25,06	25,25	25,55	25,98	26,51	27,15	27,88	28,71	29,62	30,60

Tab. 5.1.: Gemessener Einfluss der Welligkeit r_i des Ausgangsstroms auf die BZ-Ausgangsleistung

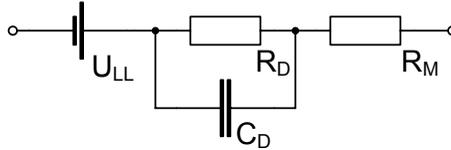


Abb. 5.11.: Vereinfachtes Ersatzschaltbild der Zelle für hoch- und mittelfrequenz modulierte Belastungen

5.2.1. Modellbildung

Mit der Erkenntnis, dass sich die BZ im Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 kHz linear verhält, kann ein einfaches Wechselgrößenersatzschaltbild erstellt werden (Abb. 5.11). Grundlage hierfür ist die hohe Übereinstimmung der Messwerte aus Abb. 5.4 und Abb. 5.7. Die zusätzlichen, am Innenwiderstand der BZ entstehenden Verluste P_{zus} können mit dem Realteil der Wechselstromimpedanz $Re(\underline{Z})$ bei einer Frequenz von 100 Hz , im Folgenden als $R_{100\text{ Hz}}$ bezeichnet, und dem Effektivwert des BZ-Ausgangsstroms I mit

$$P_{zus} = R_{100\text{ Hz}} \cdot (I^2 - I_{\underline{}}^2) \quad (5.6)$$

für den jeweiligen Arbeitspunkt berechnet werden. In Abb. 5.12 sind die gemessenen und simulierten zusätzlichen Verluste der Brennstoffzelle in Abhängigkeit des aufmodulierten Wechselstroms aufgetragen. Es besteht eine gute Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Werten. Die Abweichungen der gemessenen zu den berechneten Verlusten im unteren Bereich von $0,1\%$ von 87 W sind auf die Messungenauigkeit des verwendeten Leistungsmessgerätes zurückzuführen. Dessen angegebene Messungenauigkeit $0,05\%$ vom Maximalwert des gewählten Messbereichs beträgt.

Mit der Messung der 100 Hz -Impedanz des Stacks als Grundlage können die zusätzlichen Verluste berechnet und damit eine Kosten-Effizienz-Rechnung für den Zwischenkreiskondensator durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind übertragbar auf hochfrequente Rippelströme des Stellglieds. Die Amplitude der hochfrequenten Rippelströme

5.2. Auswirkungen mittel- und hochfrequenter Lastschwankungen

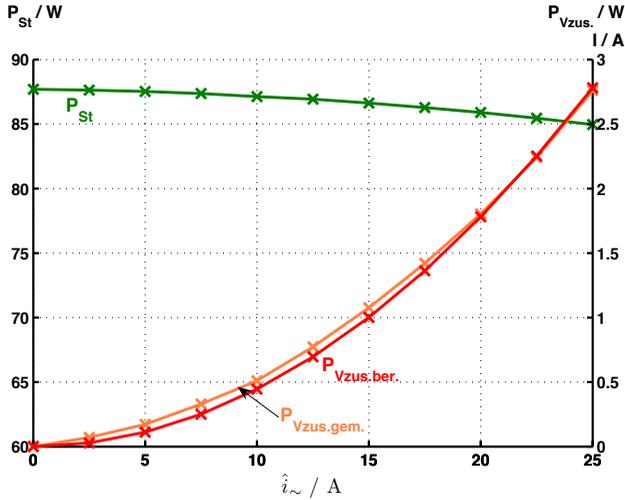


Abb. 5.12.: Gemessene zusätzliche Verluste $P_{Vzus.gem.}$ in der BZ, verursacht durch eine mit 100Hz modulierte Leistungsabgabe; berechnete zusätzliche Verluste $P_{Vzus.ber.}$ mit $R_{100\text{Hz}} = 8,9\text{m}\Omega$ (aus EIS-Messung / $r_{100\text{Hz}} = 0,178\text{m}\Omega\text{cm}^2$)

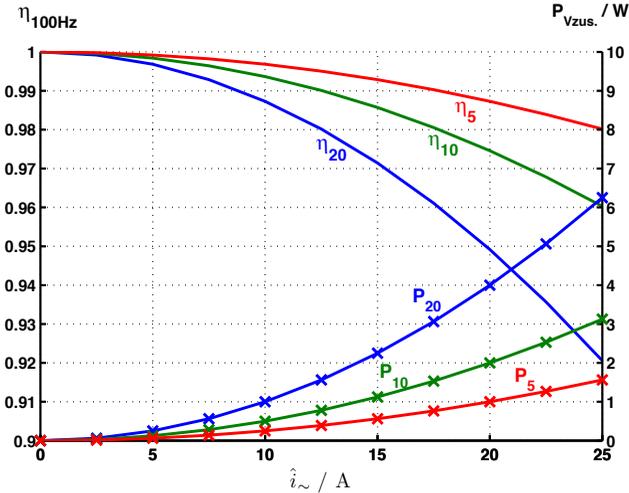


Abb. 5.13.: Einfluss des $R_{100\text{Hz}}$ auf die durch eine mit 100Hz modulierte Leistungsabgabe auf den Wirkungsgrad (—) und die zusätzlichen Verluste (x); Parameter: $\hat{i}_{\sim} = 0 \div 25\text{A}$ für $R_{100\text{Hz}}$ variiert von 5, 10, 20 m Ω (Der Nullpunkt der linken Achse ist unterdrückt.)

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

ist jedoch meist wesentlich kleiner und kann mit vertretbarem Aufwand geglättet werden. Die 100 Hz-Impedanz der BZ ist abhängig vom Betriebspunkt der Brennstoffzelle. Den größten Einfluss auf die 100 Hz-Impedanz hat der Membranwiderstand der Zelle. Das heißt, die auftretenden Verluste sind vom Wasserhaushalt der Zelle abhängig. Bei ungünstigen Betriebsbedingungen kann der 100 Hz-Widerstand auch Werte von $0,4 \Omega \text{ cm}^2$ oder größer annehmen. Die Abhängigkeit der Verluste von Parametern ist für die Werte $R_{100 \text{ Hz}}$ gleich $5 \text{ m}\Omega$, $10 \text{ m}\Omega$ und $20 \text{ m}\Omega$ ($r_{100 \text{ Hz}}$: $0, 1 \Omega \text{ cm}^2$; $0, 2 \Omega \text{ cm}^2$; $0, 4 \Omega \text{ cm}^2$) in Abb. 5.13 abgebildet. Hier wurde mit den Ergebnissen von Abb. 5.12 der Membranwiderstand variiert und die entstehenden Verluste berechnet. Für die Darstellungen und Bewertung der durch die 100 Hz-Modulation der abgegebenen Leistung entstehenden Verluste wurde der folgende Wirkungsgrad $\eta_{100 \text{ Hz}}$ definiert:

$$\eta_{100 \text{ Hz}} = \frac{P_{i_{\sim}=0} - P_{V_{\text{Zus}}, \hat{i}_{\sim} \neq 0}}{P_{i_{\sim}=0}} \quad (5.7)$$

Bei ungünstigen Betriebsbedingungen kann es ohne eine Glättung des BZ-Ausgangsstroms zu Leistungseinbußen von 8 % oder mehr kommen. Der Einfluss des Wasserhaushalts auf die Impedanz der BZ wird im nächsten Kapitel noch näher erläutert.

5.3. Einfluss der Gasversorgung auf die Dynamik

Der Einfluss der Gasversorgung auf die Dynamik der Brennstoffzelle bestimmt die Auslegung eines Brennstoffzellensystems. Erst mit der genauen Kenntnis der Systemdynamik können Aussagen über den Bedarf und die Dimensionierung zusätzlicher elektrischer Energiespeicher getroffen werden. Für diese Untersuchungen wurde ein Stack mit 5 Zellen und einer aktiven Fläche von 100 cm^2 mit interner Gasführung verwendet. Um einheitliche Testbedingungen herzustellen, wurde der Stack vor den Versuchen unter konstanten Bedingungen betrieben und vor jedem Testsignal für 3 min abgeschaltet, um Einflüsse wie z.B. unterschiedliche Membranwiderstände auszuschließen. Als Testsignal wurde ein Stromsprung von 0 auf $0 - 40 \text{ A}$ ($0,4 \text{ A cm}^{-2}$ / Anstiegszeit ca. $30 \mu\text{s}$) verwendet. Es wurden die folgenden Konfigurationen näher untersucht:

1. Die Gasversorgung der Anode (H_2) und der Kathode (Luft) werden mit Massendurchflussreglern eingestellt und die Sollwerte für die Massendurchflussregler simultan mit dem Stromvorgabewert abgesetzt (Abb. 5.14).
2. Um den Einfluss der kathodenseitigen Gasversorgung genauer zu untersuchen, wird die Anode mittels Dead-End-Betrieb ausreichend mit Gas versorgt.

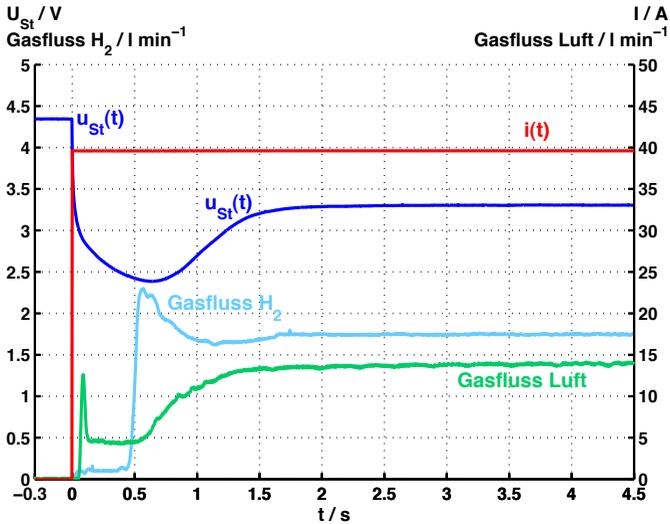


Abb. 5.14.: Verlauf der BZ-Spannung bei einem Stromsprung von 0 auf 40 A und der Gasdurchflüsse von H₂ und Luft ($U_K = 0, 2$; $U_K = 0, 8$)

3. Zur Untersuchung der Dynamik ohne Einfluss der Gasversorgung wurde die Gasversorgung vorgesteuert und der Stromsprung erst abgesetzt, als die Massendurchflussregler ihren Sollwert erreicht hatten.

Für den ersten Versuch wurde sowohl der Luft- als auch der Wasserstoffstrom mit Massendurchflussreglern eingestellt (Abb. 5.14). Die Sollwerte für die Massendurchflussregler wurden simultan zum Sollwert für die elektrische Belastungseinheit ($t = 0$ s) abgesetzt und sind zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Die Massendurchflussregler erreichen ihre eingestellten stationären Sollwerte am Ende des Messplots. Es ist ein deutlicher Einfluss der Gasversorgung auf die Ausgangsspannung der Brennstoffzelle zu erkennen.

Um die Einflüsse genauer zuzuordnen, wurde der gleiche Versuch nochmals im Dead-End-Modus ($p_{\text{H}_2} = 100$ mbar) durchgeführt (Abb. 5.15).

Der Spannungseinbruch ist etwas geringer als beim ersten Versuch (Abb. 5.14). Auffällig ist das verzögerte Messsignal des als Massendurchflussmesser geschalteten H₂-Massendurchflussreglers. Diese Verzögerung liegt am Messprinzip des Massendurchflussreglers und beschränkt damit dessen Dynamik (Kap. 4.5.4). Erwartet wurde eine dem

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

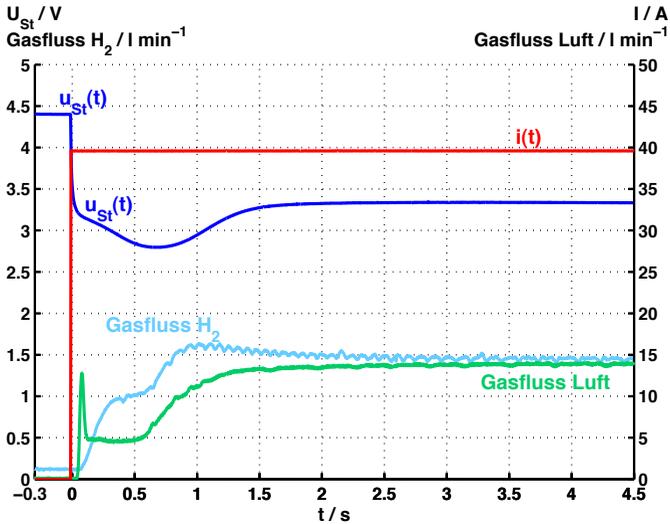


Abb. 5.15.: Verlauf der BZ-Spannung bei einem Stromsprung von 0 auf 40 A und der Gasdurchflüsse von H_2 und Luft; H_2 : Dead-End-Betrieb mit $p=100$ mbar; Luft: Eingestellt mit einem Massendurchflussregler $U_K = 0,2$

Strom proportionale H_2 -Durchflusskurve. Bedingt durch das Messprinzip der Massendurchflussregler und deren Einstellzeit von bis zu 3 s ist eine genaue Untersuchung der Dynamik des Gasflusses und deren Einfluss auf das Verhalten der BZ von Seiten der Gasversorgung nur bedingt möglich, da - wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt - Stofftransportvorgänge ab 10 Hz eine Rolle spielen und die verwendeten Massendurchflussregler die erforderliche Dynamik nicht aufweisen.

Die Dynamik der Brennstoffzelle, ohne Einfluss der Gasversorgung, ist in Abb. 5.16 dargestellt. Sowohl das Brenn- als auch das Oxidationsgas wurden auf einen Strom von 40 A ($U_K = 0,7$, $U_A = 0,25$) voreingestellt. Die Brennstoffzellenspannung fällt aufgrund der internen Doppelschichtkapazität mit dem Verlauf eines PT-1-Gliedes auf die neue stationäre Spannung ab.

Diese Versuchsreihe zeigt, dass die Dynamik der Brennstoffzelle maßgeblich durch die Gasversorgung beeinflusst wird. Ist sowohl die Anodenseite als auch die Kathodenseite ausreichend mit Gas versorgt, besitzt die Brennstoffzelle bei ausreichend befeuchteter Membran keine dynamischen Einschränkungen. Für den dynamischen Betrieb eignet sich

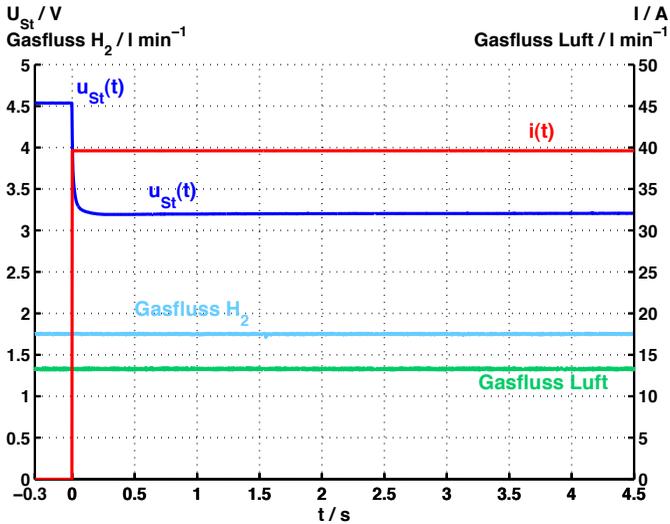


Abb. 5.16.: Verläufe der Stack-Spannung $u_{St}(t)$ bei einem Stromsprung $i(t)$ von 0 auf 40 A ($0,4 \text{ A cm}^{-2}$) und der Gasdurchflüsse von H_2 und Luft; Gasversorgung voreingestellt für einen Strom von 40 A; $U_A = 0,8$; $U_K = 0,2$

damit z. B. eine Brennstoffzelle mit kathodenseitigem Umluftsystem und anodenseitigem Dead-End-Betrieb [KA04]. Die Anode ist durch den Dead-End-Modus ausreichend versorgt. Das stetig umgewälzte Luftvolumen der Umluftbox stellt einen vergrößerten Gaspuffer für die Kathode dar und wirkt dadurch ausgleichend bei Belastungsschwankungen.

Über den Bedarf zusätzlicher elektrischer Energiespeicher ist keine pauschale Aussage möglich, da die Dynamik im Sekundenbereich von der Gasversorgung bzw. deren Dynamik bestimmt wird. Zusätzliche elektrische Energiespeicher müssen an das Gesamtsystem angepasst werden. Interessant für den Sekundenbereich ist ein Doppelschichtkondensator, welcher als sogenannter „Leistungsspeicher“ zwischen Elektrolytkondensator und Batterie anzuordnen ist. Die Einordnung des Doppelschichtkondensators als Kurzzeitspeicher und ein Vergleich der zur Verfügung stehenden Speicher kann dem Ragone-Diagramm Abb. 5.17 entnommen werden.

Speziell zum Anfahren eines kalten oder sogar gefrorenen Brennstoffzellensystems werden zusätzliche elektrische Energiespeicher benötigt. Diese übernehmen den Start-

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

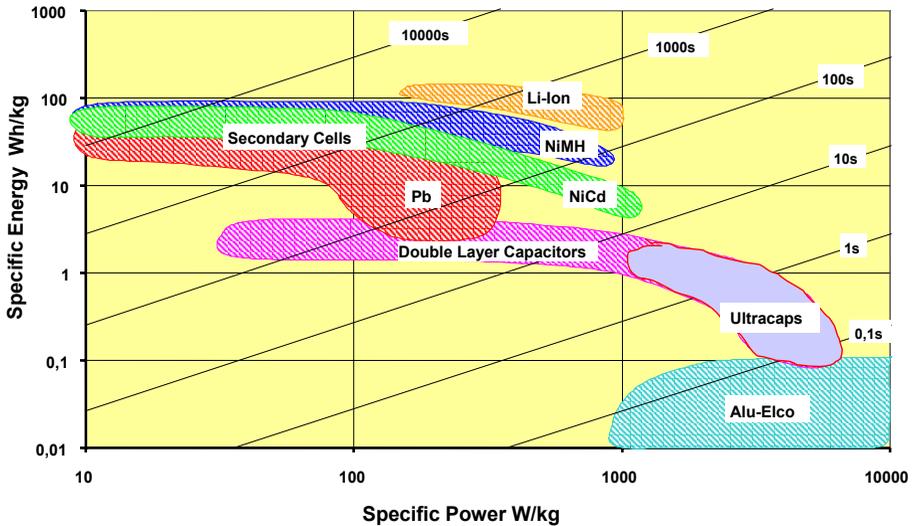


Abb. 5.17.: Ragone-Plot zur Darstellung der spezifischen Energie als Funktion der spezifischen Leistung zum Vergleich von Aluminium-Elko, Doppelschichtspeicher und Batterie [Bec02] (Bildquelle: EPCOS)

vorgang des Systems bis die Brennstoffzelle ihre Betriebstemperatur erreicht hat und die Membran ausreichend befeuchtet ist. Das dynamische Verhalten des Membranwiderstands wird in Kapitel 6.2.2 abgehandelt.

5.4. Dauerversuch mit einem 5-Zeller

Zur Untersuchung der Degradationsmechanismen und der Veränderung der elektrischen Ersatzparameter wurde ein 5-Zellen-Stack mit dem in Abb. 5.18 dargestellten Lastprofil belastet (1 s 0A, 1 s 30A). Dabei wurde die Gasversorgung auf konstante Werte von $U_A = 0,8$ (H_2 , trocken), $U_K = 0,2$ (Luft / Taupunkt variabel), für einen Strom von 30 A und die Kühlwassereintrittstemperatur auf $T_{KW\text{ein}} = 45^\circ\text{C}$ eingestellt. Bei dem eingestellten Lastspiel (Abb. 5.18) ergeben sich ein Strommittelwert \bar{i}_{BZ} von 15 A und mittlere Umsatzfaktoren von $\bar{U}_A = 0,4$, $\bar{U}_K = 0,1$. Um möglichst konstante Betriebsparameter zu erhalten, wurde der Taupunkt der Luft so gewählt, dass der hochfrequente Widerstand des Stacks $7,5\text{ m}\Omega$ betrug. Das Verfahren zur Nachführung des eingangsseitigen Taupunkts wird in Kapitel 6.2 näher erläutert. Während des Langzeitversuchs kam

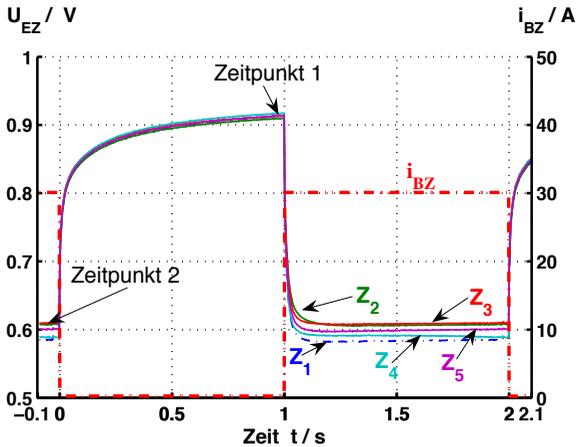


Abb. 5.18.: Periodisches Lastspiel des Strom- und Spannungsverlaufs $T = 2s$ (erste Periode)

es zu einem Ausfall der Wasserstoffversorgung. Diese durch Zufall aufgetretene Störung ergab Betriebsbedingungen, welche sich nach der Auswertung der Messdaten und der Posttestanalyse als besonders interessant herausstellten.

Kurz nach dem Einschalten wurde der in Abb. 5.18 gezeigte Verlauf der 5 Zellspannungen gemessen. Nach einer Stunde zeigten sich bereits leichte Veränderungen in den Kurvenverläufen der Einzelzellspannungen, die auf den veränderten Wasserhaushalt der Zelle zurückzuführen sind (Abb. 5.19 a)). Der Zustand nach 100 beziehungsweise 110 Stunden (Abb. 5.19 b), c)) ist fast identisch und bestätigt die Stabilität der eingestellten Betriebsparameter. In den folgenden Abb. 5.19 d) nach 300 und e) nach 400 Stunden ist ein leichtes Absinken der Zellspannungen zu erkennen. In Abb. 5.19 f) nach 570 Stunden ist auffällig, dass Zelle 3 und 4 deutlich niedrigere Spannungen besitzen, die Zellen 1 und 5 jedoch fast unverändertes Verhalten aufweisen. Diese starken Veränderungen innerhalb von Tagen wurden durch eine anodenseitige Unterversorgung verursacht. Zu diesen starken Veränderungen kam es, da beim Wechsel der Gasflaschen (H_2) ein Ventil nicht sachgemäß geöffnet wurde, wodurch es zu einer Unterversorgung der Anode kam. Dies führte innerhalb von 20 Minuten zu einem stetigen Absinken des H_2 -Gasflusses (Abb. 5.20), bis es zum Unterschreiten der Mindestzellspannung von 0,3 V bei Zelle 3 und damit zum Abschalten des Belastungsprofils kam.

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

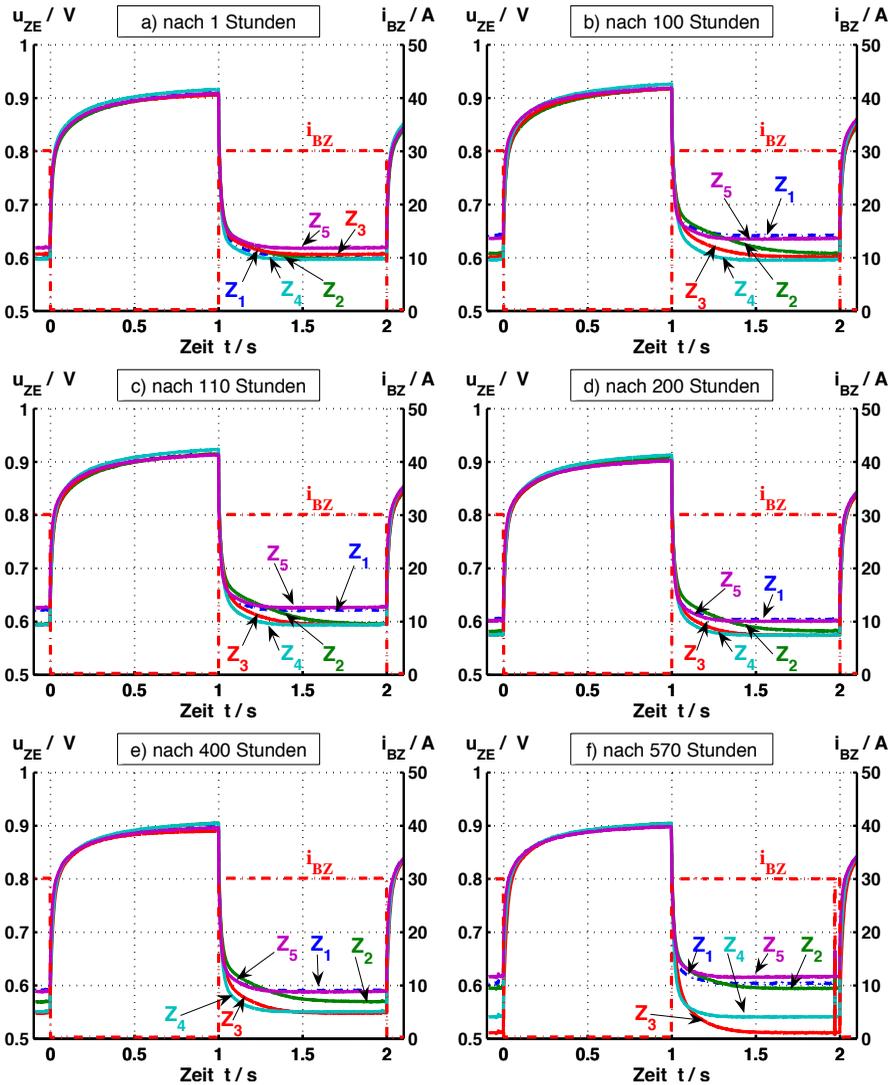


Abb. 5.19.: Ausgewählte Spannungsverläufe des Langzeitversuchs

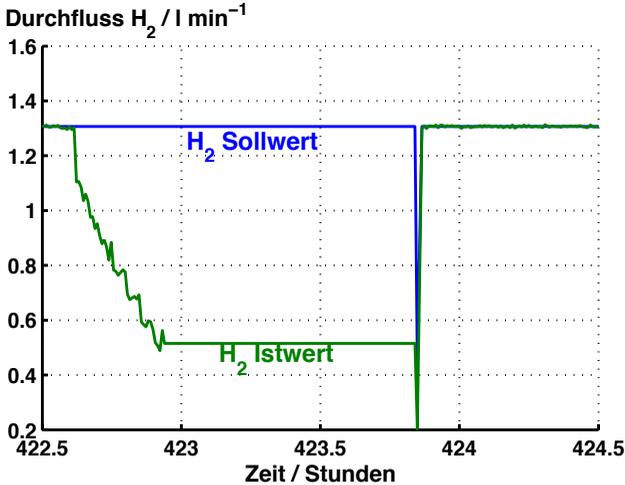


Abb. 5.20.: Verlauf des Wasserstoffgasflusses während des Fehlers der Gasversorgung nach 422,5 Stunden. Für eine Dauer von einer Stunde (422,8-423,8) liegen keine Messwerte vor.

In der Zeit kurz nach dem Abschalten (60 min) wurden vom Messsystem keine Werte aufgezeichnet, da das Triggern für die Messwernerfassung und damit die Übermittlung der Messdaten mit der Flanke des Laststroms verknüpft war. Der Fehler in der Gasversorgung trat nach ca. 422 Stunden auf. Während des kompletten Versuchs wurden die Zellspannungen an Zeitpunkten 1 und 2 (siehe Abb. 5.18) gemessen. Die unbelasteten Einzelzellspannungen sind während des Versuchs nahezu konstant. Sie fallen lediglich um durchschnittlich 20 mV ab (Abb. 5.21) und zeigen auch während des Gasversorgungsfehlers keine größeren Änderungen. Die Zellspannungen unter Last hingegen weisen innerhalb der ersten 420 Stunden einen Abfall von durchschnittlich 50 mV auf und fallen dann, verursacht durch die Unterversorgung der Anode, stark ab (Abb. 5.22). Am stärksten von dem Fehler in der Gasversorgung betroffen ist Zelle 3. Sie erholt sich auch in der anschließenden Testphase nicht und bleibt auf einem Niveau von knapp über 0,5 V. Zelle 4 zeigt ein ähnliches Verhalten, jedoch nicht so ausgeprägt wie Zelle 3.

Die Veränderungen der von der wasserstoffseitigen Unterversorgung betroffenen Elektroden, verbunden mit einer Potentialverschiebung und einer Beeinträchtigung des Katalysatormaterials, konnten sowohl mit einer Impedanzmessung als auch in der Post-Test-Analyse (Kapitel: 5.4.2) [SJ05] bestätigt werden.

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

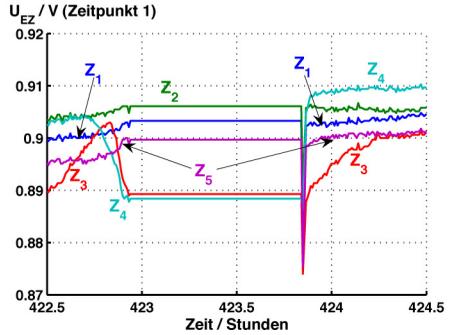
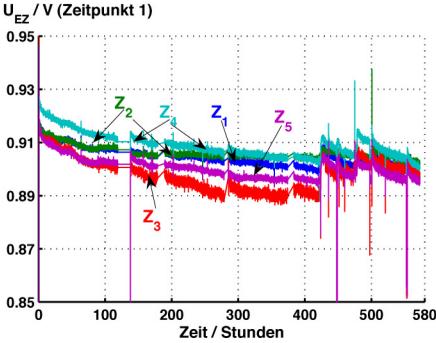


Abb. 5.21.: Verlauf der Einzelzellspannungen gemessen am Zeitpunkt 1

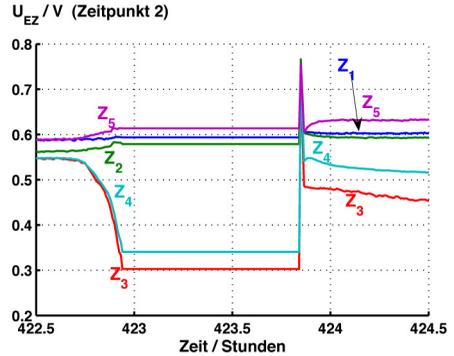
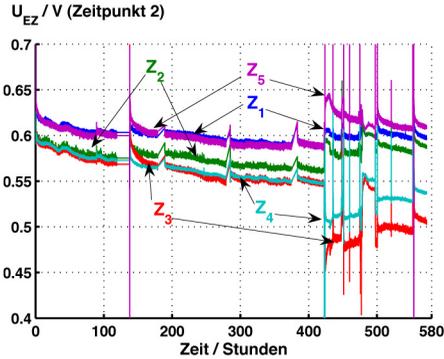


Abb. 5.22.: Verlauf der Einzelzellspannungen gemessen am Zeitpunkt 2

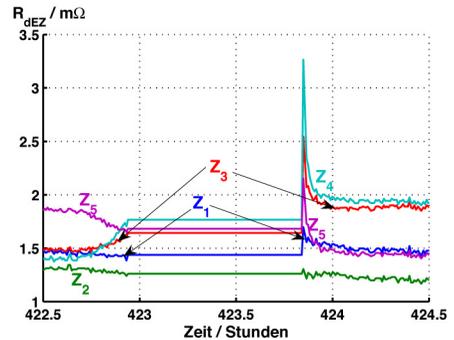
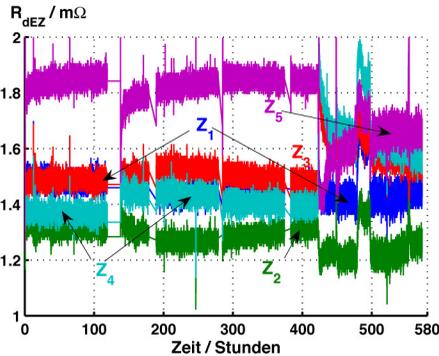


Abb. 5.23.: Verlauf des hochfrequenten Zellwiderstands (R_d) gemessen kurz vor Zeitpunkt 2

Beim Verlauf der hochfrequenten Zellwiderstände (R_d) kommt es während der anodenseitigen Unterversorgung bei den Zellen 3 und 4 zu einem Anstieg und bei Zelle 1 zu einem Abfall des hochfrequenten Zellwiderstands (R_d), wobei die Werte der Zellen 1 und 2 fast konstant bleiben (Abb. 5.23). Ein Anstieg des hochfrequenten Zellwiderstands kann durch eine Flutung der Elektroden mit Wasser und einer dadurch bedingten teilweisen Deaktivierung der Elektrode verursacht werden. Diese teilweise Deaktivierung führt zu einer Verkleinerung der aktiven Membranfläche und damit zu einer Erhöhung des hochfrequenten Zellwiderstands (R_d).

Der Taupunktsollwert des eingangsseitigen Kathodengases musste während des Versuchs leicht angehoben werden, damit der hochfrequente Zellwiderstand $7.5\text{ m}\Omega$ betrug. Dieser Anstieg ist auch im gemessenen Taupunkt am Ausgang der Zelle ersichtlich (Abb. 5.24). Die Abweichungen des gemessenen Taupunkts am Ausgang der Zelle vom berechneten Taupunkt von bis zu 2 K lassen sich auf den mittleren Umsatzfaktor von $\bar{U}_A = 0,4$ und das über die Anode ausgetragene Wasser zurückführen.

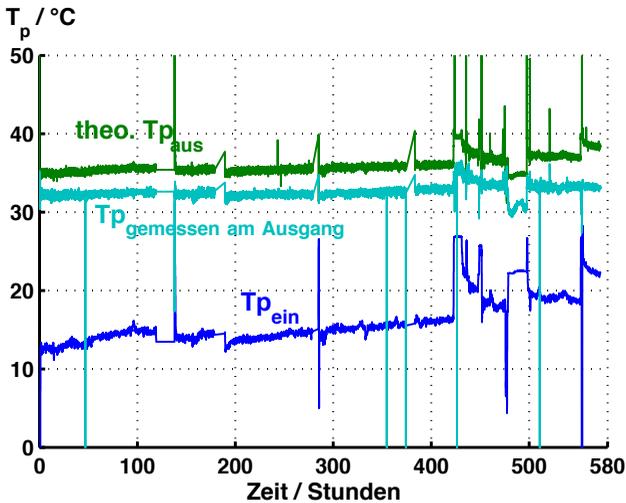


Abb. 5.24.: Verlauf des Taupunkts der kathodenseitigen Luft

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

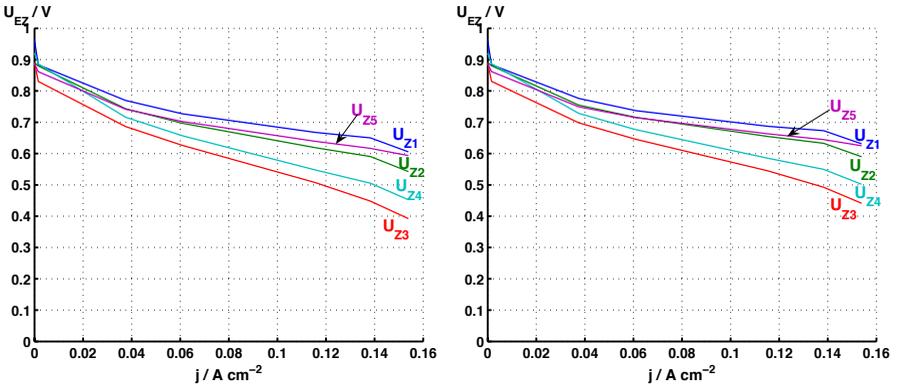


Abb. 5.25.: Strom-Spannungskennlinien des 5-zelligen Stacks bei Versuchsende (links); IR-korrigierte Strom-Spannungskennlinien des 5-zelligen Stacks bei Versuchsende (rechts); Parameter: $T_{Zelle} = 55^{\circ}C$; Anode: H_2 (trocken); Kathode: Luft $T_{pein} = 35^{\circ}C$

5.4.1. Degradation von Stacks im Dauerbetrieb

Der untersuchte 5-zellige Stack (ZSW Nr.231) wurde über mehr als 2.250 h betrieben, hierbei ca. 700 Stunden mit dem in Abb. 5.18 dargestellten Belastungszyklus. Die Zellen 3 und 4 zeigten am Ende eine stark herabgesetzte Zellspannung, während die Zellen 1, 2 und 5 keine wesentlichen Veränderungen zeigten. Aus den Verlaufdiagrammen des Langzeitversuchs Abb. 5.21 und Abb. 5.22 ist zu entnehmen, dass die Schädigung der Zellen weitgehend durch den kurzzeitigen Betrieb bei mangelnder Wasserstoffversorgung verursacht wurde und nicht in erster Linie auf den Dauerbetrieb selbst zurückgeht. Damit kann die zu erwartende Standzeit des Stacks höher als die beobachtete Betriebsdauer angesetzt werden. Der Dauerversuch wurde mit einem Standardstack (drei 1er Meander Anode, 3er Meander Kathode und einer Standardmembran) durchgeführt. Die Abschlusskennlinien des Dauerversuchs sind in Abb. 5.25 (links) wiedergegeben. Auffällig ist die Verminderung der entnehmbaren Leistung bei Zelle 3 und 4. Durch das Herausrechnen der durch ohmsche Widerstände bedingten Spannungsabfälle ergeben sich die in Abb. 5.25 (rechts) wiedergegebenen Kennlinien, welche Rückschlüsse auf die katalytische Aktivität der Elektroden zulassen. Die sich bei einer Zellspannung von 700 mV ergebende Stromdichte beschreibt in guter Näherung die katalytische Aktivität der Zelle. Die entsprechenden Werte sind mit den post-situ-Ergebnissen in Tab. 5.4 zusammengefasst.

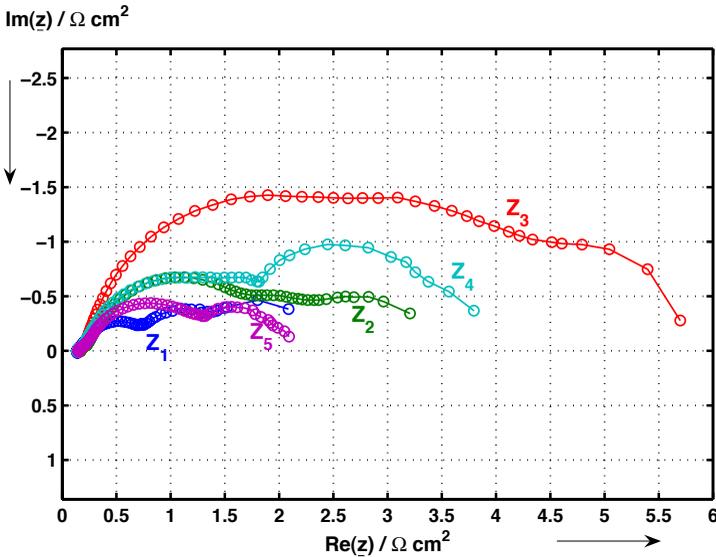


Abb. 5.26.: Impedanzspektrum des Stacks Nr. 231 nach dem Dauerversuch; Parameter:
 $\bar{i} = 15 \text{ A}$; $\hat{i}_{\sim} = 3 \text{ A}$; $T_{\text{Zelle}} = 55^{\circ}\text{C}$; Anode: H_2 (trocken); Kathode: Luft
 $T_{\text{pein}} = 35^{\circ}\text{C}$

Das vor der Demontage aufgenommene Einzelzellimpedanzspektrum des Stacks ist in Abb.5.26 dargestellt. Zelle 3 weist mit Abstand den größten Elektrodenbogen auf. Die Zellen 2 und 4 haben bis 10 Hz ähnliches Verhalten, jedoch ist bei Zelle 4 der Stofftransportbogen stärker ausgeprägt. Dies deutet auf eine Flutung der Gasdiffusionslage hin und die damit bedingte Verminderung der Transporteigenschaften. Die Werte des Impedanzspektrums von Zelle 3 sind ungefähr 10 mal so groß wie die eines intakten Stacks mit gleicher Membran-Elektrolyt-Einheit (vergleiche Abb. 5.3).

5.4.2. Post-situ-Testergebnisse [SJ05]

Nach Abschluss des Dauerversuchs waren die Eigenschaften der Zellen 3 und 4 erheblich verschlechtert, während die Zellen 1 und 5 die höchsten Spannungen der 5 Zellen aufwiesen. Wegen des hohen analytischen Aufwands wurde die Schadensuntersuchung auf die Zellen 3, 4 und 5 konzentriert. Neben dem phänomenologischen Befund wurden rastermikroskopische Untersuchungen durchgeführt, sowie an ausgewählten Stellen

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

die Elementverteilung (Map) und die gemittelte Elementverteilung bestimmt. Weiterhin wurden die Kontaktwinkel und das Benetzungsverhalten der eingesetzten Gasdiffusionslagen untersucht. Neben der Pt-Konzentration wurde die Partikelgröße der Katalysatoren mittels Röntgenbeugung untersucht und der Einfluss der Probenlage (H₂/Luftein-, -austritt sowie Mittenbereich der aktiven Fläche) auf die Pt-Größenänderung bestimmt. Die gesamte Post-Situ Analyse wurde vom Projektpartner (ZSW Ulm) unter der Leitung von Dr. J. Scholta durchgeführt.

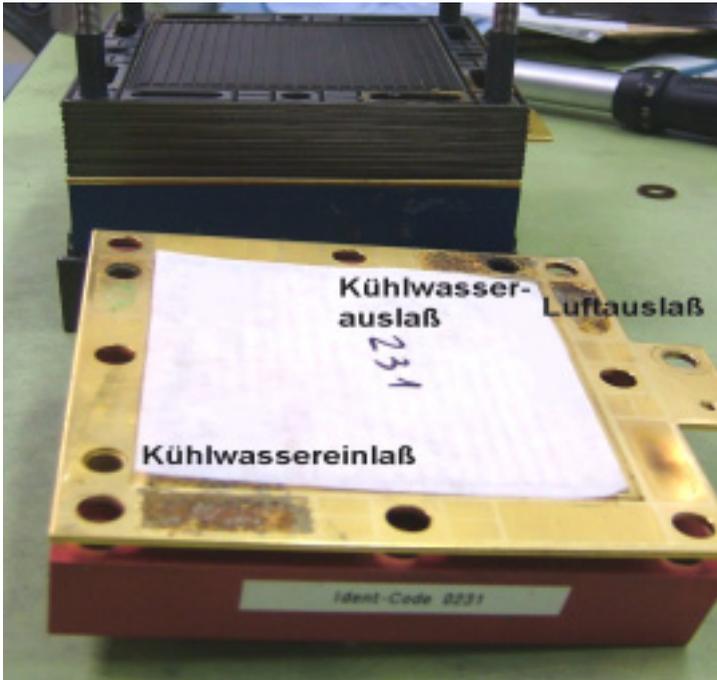


Abb. 5.27.: Kathodenseitige Stromabnehmerplatte nach Demontage

Der 5-zellige Stack wurde demontiert und zunächst visuell untersucht. Die Elektroden-Membraneinheiten zeigten ebenso wie die Dichtungen und Bipolarplatten keine mit bloßem Auge erkennbaren Auffälligkeiten. Die Gasdiffusionslagen zeigten z.T. eine signifikante Wasseraufnahme, waren jedoch nicht vollständig benetzt. Lediglich im Kühlmittelbereich zeigte sich auf der +-Seite eine anodische Auflösung der Gold-Beschichtung des Stromabnehmers sowie eine teilweise Korrosion der eingesetzten Edelstahl-dichtung.

Die Ergebnisse weisen auf die Bedeutung der DI-Wasserreinheit (entionisiertes Wasser) für den Kühlkreislauf bei dem verwendeten Standard-Stack-Konzept hin. Die durchgeführten Untersuchungen führten zu einer Umkonstruktion, welche eine Freiheit von metallischen Kontakten im Ein- und Auslassbereich erlaubt und somit auch bei größeren Stacks keine Korrosion im Bereich der Stromabnehmer und Endplatten erwarten lässt.

Kontaktwinkelbestimmung

Der Kontaktwinkel stellt ein Maß für die Hydrophobizität der Gasdiffusionslage (GDL) dar. Diese beeinflusst die Benetzbarkeit der GDL und damit auch die teilweise Füllung der Poren mit Wasser unter kondensierenden Betriebsbedingungen. Bei hohem Flutungsgrad ergibt sich eine Verminderung der offenen Poren und damit eine Verschlechterung des Stofftransports. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.2 wiedergegeben und zeigen eine Abnahme des Benetzungswinkels von Zelle 1 zu Zelle 5. Diese korreliert nicht mit dem beobachteten Verlauf der Einzelzellspannungen. Allerdings können trotz der großen gemessenen Benetzungswinkel unter erschwerten Bedingungen erhebliche Wasseraufnahmen in den Gasdiffusionslagen erfolgen. Dieser Punkt wird im übernächsten Abschnitt behandelt.

Kontaktwinkel [°]	GDL aus Stack 0231 / Seite ohne Mikrolayer										Anoden-Mittelwerte	Kathoden-Mittelwerte
	1A	1K	2A	2K	3A	3K	4A	4K	5A	5K		
o	162	159	162	158	162	158	156	155	154	156	159	157
m	162	164	157	159	162	162	162	158	154	155	159	160
u	164	165	159	161	160	159	156	147	162	153	160	157
Durchschnitt	163	163	159	159	161	160	158	153	157	155	160	158

Tab. 5.2.: Kontaktwinkel der eingesetzten Gasdiffusionslagen

Porosimetrie

Die Porengrößenverteilung hat einen wesentlichen Einfluss auf den Stofftransport in der Gas- und Flüssigphase. In Abb. 5.28 und Abb. 5.29 sind entsprechende Ergebnisse für Proben der Zelle 5 sowie für eine unbenutzte Gasdiffusionslage dargestellt. Die offene Porosität der betriebenen GDL wurde im Mittel zu 59 % bestimmt, während die unbenutzte Gasdiffusionslage eine offene Porosität von 56 % aufweist. Im Porengrößenbereich um 10 nm ist auf der unbenutzten sowie auf den anodenseitigen Proben ein geringfügig höherer Anteil erkennbar, welcher auf die einseitige Beschichtung (Mikrolayer) zurückzuführen sein dürfte. Weiterhin ist bei der unbenutzten im Vergleich zu den betriebenen GDL eine geringfügige Verschiebung des maximalen relativen Porenvolumens von 20 – 25 μm zu höheren Werten erkennbar. Insgesamt zeigt sich, dass die gemessenen Porenverteilungen

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

eng beieinander liegen, so dass sich keine signifikante Abhängigkeit der Zellspannung von der Porengrößenverteilung entnehmen lässt.

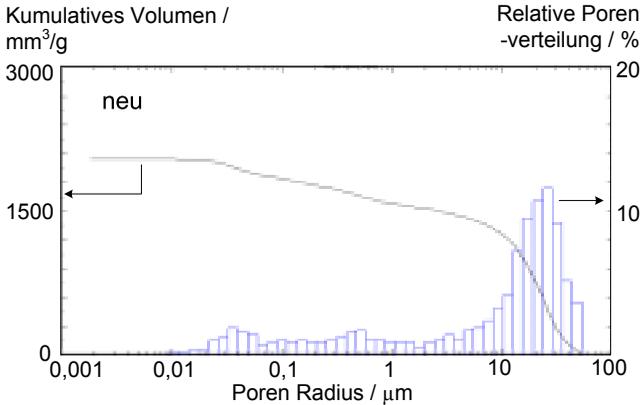


Abb. 5.28.: Häufigkeitsverteilung des Porenradius der neuen GDL (Hg- Porosimetrie) .

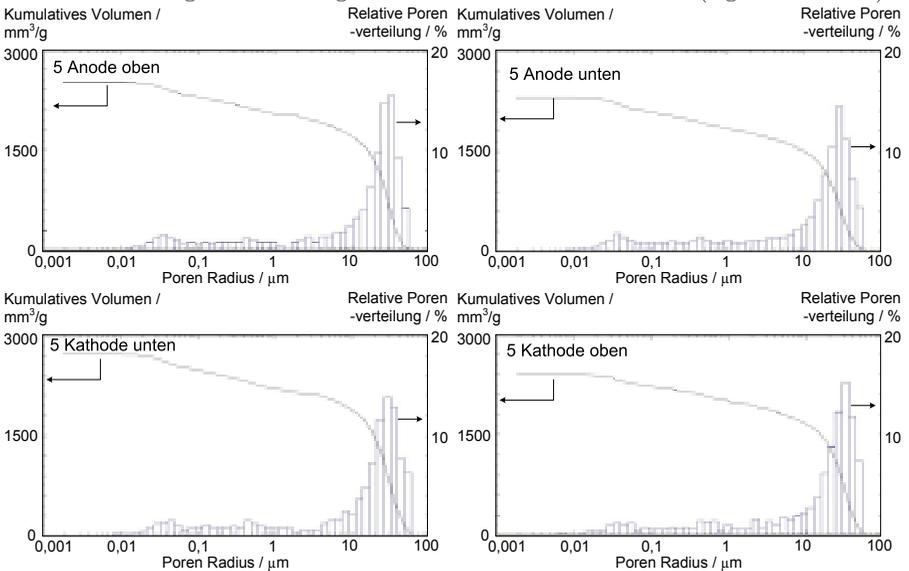


Abb. 5.29.: Häufigkeitsverteilung des Porenradius der GDL aus Zelle 5

Benetzungsversuch

Die Porengrößenverteilung hat einen wesentlichen Einfluss auf den Stofftransport in der Gas- und Flüssigphase. Neben der in Abschnitt „Porosimetrie“ behandelten Porengrößenverteilungen trockener Proben, ist der Benetzungs- und damit Füllungsgrad der GDL von erheblicher Auswirkung auf die für die Gasphase verfügbare Porengrößenverteilung. Als „worst case“-Abschätzung wurde ein Benetzungsversuch durch 80-minütiges Tempern der Proben in kochendem Wasser durchgeführt und die Gewichtsänderung nach dem Temperversuch bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Proben im trockenen Zustand gewogen, getempert, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend nach dem Entfernen des Oberflächenwasser erneut gewogen. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Tab. 5.3 wiedergegeben.

	Mittelwerte		Zelle 1		Zelle 2		Referenz neu
	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	
Gewicht tr. / g			0,4354	0,366	0,3919	0,3833	0,3292
Gewicht feucht / g			1,0742	1,1522	1,1094	1,126	0,724
Volumen / cm^3			1,80	1,51	1,62	1,58	1,36
Füllungsgrad feucht / -	0,86	1,03	0,76	1,11	0,95	1,00	0,62
Porosität / -	0,467						
	Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Referenz neu
	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	
Gewicht tr. / g	0,4223	0,3843	0,3846	0,3472	0,4414	0,3415	0,3292
Gewicht feucht / g	1,1454	1,1256	1,0238	1,006	1,1423	1,0321	0,724
Volumen / cm^3	1,74	1,59	1,59	1,43	1,82	1,41	1,36
Füllungsgrad feucht / -	0,89	1,00	0,86	0,98	0,82	1,05	0,62
Porosität / -							

Tab. 5.3.: Ergebnisse des Benetzungsversuchs für die GDL aus dem 5-zelligen Stack nach dem Dauerversuch

Es zeigt sich, dass im Rahmen dieses Versuchs eine erhebliche Wasseraufnahme stattfindet. Neben der Bestimmung der offenen Porosität aus der angenommenen Dichte von Fasern und Mikrolayer zu 46,7 % wurde der Füllungsgrad der offenen Poren rechnerisch ermittelt. Hierbei zeigt sich, dass die kathodenseitigen Gasdiffusionslagen während der Temperung praktisch vollständig geflutet werden und somit von einer erheblichen Verminderung der Gastransportfähigkeit auszugehen ist. Signifikant ist ein verminderter Flutungsgrad auf der Anodenseite von 0,86 gegenüber 1,03 auf der Kathodenseite. Die teilweise über 1 liegenden Werte für die kathodenseitigen GDL sind als innerhalb der Fehlerbreite der Methode liegend anzusehen.

Untersuchungen der Elektrodeneinheiten

Die Elektroden der Zellen 3, 4 und 5 wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Während visuell keine signifikanten Unterschiede erkennbar waren, zeigte die Untersuchung des Pt-Gehalts mittels energieaufgelöster Röntgenmikroanalyse (EDX) deutliche Abweichungen. Weiterhin wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) aus dem Intensitätsspektrum von Pt die mittlere Kristallitgröße an verschiedenen Stellen für die Zellen 3, 4 und 5 ermittelt. Die Berechnung erfolgte anhand der Scherrer-Gleichung. Aus dem Vergleich mit dem Pt-Gehalt einer neuen Elektrode wurden die flächenspezifischen Pt-Gehalte bestimmt. Mittels der so gefundenen mittleren Beladung und des mittleren Kristallitdurchmessers, wurde der Oberflächenfaktor (Pt-Fläche pro Quadratzentimeter aktiver Fläche) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Mittelwerte wurden aus den Daten der Zellen 3, 4 und 5 gebildet.

	Mittelwerte (Z 3-5)		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5	
	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode
Massen % Pt	31,2	25,2	30,4	21,7	32,1	25,5	32,0	28,5
Pt-Beladung / $mg\ cm^{-2}$	0,39	0,47	0,38	0,41	0,40	0,48	0,39	0,54
Partikeldurchmesser / nm	3,87	4,66	4,5	6,7	4,0	5,1	3,7	4,2
Oberflächenfaktor / $cm^2\ Pt / cm^2$	146	158	121	87	142	134	150	181
nutzbare Pt-Oberfläche / post test / pre test / -	0,56	0,61	0,47	0,34	0,55	0,52	0,58	0,70
Mittelwert Pt-Oberfläche / post test / pre test / -	0,59		0,4		0,53		0,64	
$i @ 700mV / A\ cm^{-2}$	0,062		0,0375		0,074		0,075	

Tab. 5.4.: Zusammengefasste Ergebnisse der Untersuchungen an den Elektrolyt-Membran-Elektrolyt-Einheiten (EME) der Zellen 3, 4 und 5

Über die Versuchszeit zeigte sich eine deutliche Vergrößerung der Pt-Kristallite, die auf der Kathodenseite deutlich stärker ausgeprägt ist als auf der Anodenseite. Weiterhin ist erkennbar, dass der Kristallitdurchmesser bei der leistungsmäßig abgefallenen Zelle 3 deutlich erhöht ist, gegenüber den Zellen 4 und 5. Betrachtet man die Stromdichte bei konstanter Zellspannung, folgt aus der Butler-Vollmer-Gleichung ein linearer Zusammenhang zwischen Stromdichte und verfügbarer Pt-Oberfläche.

Aus dem zeitlichen Verlauf des Dauertests ist ein weitgehender Zusammenhang zwischen der beobachteten Kristallitvergrößerung und dem absinkenden Masseanteil mit der zeitweisen Wasserstoffunterversorgung und der daraus folgenden Potentialverschiebung zu vermuten. Eine Aufklärung des Mechanismus der Kristallitvergrößerung und des absinkenden Masseanteils wird eine Entwicklung langzeitstabiler Elektrodeneinheiten für PEM-FC ermöglichen.

5.5. Diskussion und Zusammenfassung

Anhand von Impedanzmessungen konnte gezeigt werden, dass die Brennstoffzelle bei Anregung mit verschiedenen Wechselstromamplituden und damit auch bei Lastschwankungen im Frequenzbereich von 20 Hz bis 20 kHz lineares Verhalten aufweist. Mit dem resultierenden Modell der Brennstoffzelle für Frequenzen von 10 Hz bis 20 kHz können die durch die zusätzliche Wechselstromamplitude entstehenden Verluste berechnet werden. Mittels der Messung der 100-Hz-Impedanz des Stacks können auf dieser Grundlage die zusätzlichen Verluste bei der Einspeisung ins einphasige Netz berechnet und damit eine Kosten-Effizienz-Rechnung für den Zwischenkreiskondensator durchgeführt werden. Einflüsse der modulierten Leistungsabgabe in einem Frequenzbereich von 10 Hz bis 20 kHz auf die Lebensdauer der BZ konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Für Lastschwankungen kleiner 20 Hz ist das Verhalten der Brennstoffzelle von der Gasversorgung abhängig. Eine pauschale Aussage für die Dimensionierung zusätzlicher elektrischer Energiespeicher ist nicht möglich, da das Lastwechselverhalten der Brennstoffzelle von der Dynamik der verwendeten Gasversorgung bestimmt wird.

Der Einfluss einer mit 0,5 Hz modulierten Leistungsabgabe auf das Betriebsverhalten wurde in einem Langzeitversuch untersucht. Während des Betriebs mit ausreichendem Gasüberschuss an Anode und Kathode konnten keine besonderen Leistungsabfälle festgestellt werden. Nach einer anodenseitigen Unterversorgung kam es jedoch zu erheblichen Leistungseinbußen bei der mittleren Zelle des verwendeten Stacks.

Die post-Situ-Analyse der EME-Einheiten zeigte eine auf Wasserstoffunterversorgung rückführbare deutliche Partikelvergrößerung sowie eine geringe Abnahme des Pt-Gehalts der Elektroden im Dauerbetrieb. Die sich daraus ergebende Verminderung der resultierenden Pt-Oberfläche korreliert mit der beobachteten Verminderung der Stromdichte. Auch die unterschiedlich starke Kristallitvergrößerung kann auf im Zellspannungsverlauf erkennbare Unterschiede im Grad der Wasserstoffunterversorgung zurückgeführt werden. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um den bei längeren Versuchszeiten durch den Dauerbetrieb selbst hervorgerufenen Anteil der Pt-Oberflächenverminderung zu bestimmen. Aus den Benetzungsversuchen lässt sich eine Abweichung im anodenseitigen Füllungsgrad der offenen Poren erkennen: Die GDL der Zellen 3 und 4, welche die niedrigste Zellspannung aufweisen, zeigen einen gemittelten Füllungsgrad von 0,92 gegenüber 0,81 für die Zellen 1, 2 und 5, welche eine höhere Zellspannung aufweisen. Damit wird als zweite Ursache für die Zellspannungsabnahme im Dauerversuch von der fortschreitenden Füllung der Gasdiffusionslagen mit Wasser und einem daraus resultierenden verminderten Gastransport ausgegangen. Derartige Unterschiede können sich aus einer abweichenden Anströmungsgeschwindigkeit und/oder einer abweichenden

5. Auswirkungen des leistungselektronischen Stellglieds

Zelltemperatur, welche einen Unterschied im Feuchtegrad während des Betriebs bewirkt haben, entwickeln. Weiterhin ist auch hier ein kurzzeitig abweichender Betriebszustand als Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Zellen 3 und 4 auf der einen, sowie der Zelle 1, 2 und 5 auf der anderen Seite denkbar. Die erhebliche Benetzung im Betrieb lässt sich auch mit dem bei der Stackdemontage beobachteten Feuchtegrad der Gasdiffusionslagen und den ausgeprägten Sofftransportbögen des Impedanzspektrums bestätigen. Damit lässt sich die Forderung nach einer möglichst hydrophobizitätsstabilen Gasdiffusionslage für eine langzeitstabile PEM-BZ ableiten. Weiterhin sollte beim Betrieb der Zelle jede Art von hydrophobizitätsverschlechternden Zuständen, wie Verunreinigungen in den Betriebsgasen (z.B. Stäube und Fette), vermieden werden [SJ05]. Die Ergebnisse des Langzeitversuchs und die anschließende Post-Situ Analyse weisen darauf hin, dass eine Schädigung der Brennstoffzelle beim dynamischen Betrieb mit Lastschwankungen unter 20 Hz nicht ausgeschlossen werden kann. Beim Versuch kam es trotz der Unterspannungsüberwachung, welche beim Unterschreiten einer Einzelzellspannung von $0,3\text{ V}$ für länger als $300\ \mu\text{s}$ den Strom binnen $20\ \mu\text{s}$ abschaltet, zu einer nicht reversiblen Schädigung der Zellen.

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

Für den effizienten Betrieb und die Lebensdauer der PEM-Brennstoffzelle spielen die Betriebsparameter eine wichtige Rolle. Hohe Überspannungen, verursacht durch eine nicht optimale Betriebsführung, führen zum ineffizienten Betrieb und zur schnellen Alterung der Brennstoffzelle. Mit zunehmender Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnologie rücken Faktoren wie Flexibilität, unerlässlich für Prüfstände, Testsysteme und Prototypen, in den Hintergrund. Zuverlässige und leistungsfähige Systeme mit möglichst geringem Aufwand an Sensorik werden benötigt, um die Systemkosten zu minimieren und die Verfügbarkeit der Systeme zu steigern [KA03].

Aufgaben wie

- Messdatenerfassung
- Gasführung und Überwachung
- Leistungskonditionierung
- Diagnose

werden in größeren Systemen von unterschiedlichen Rechereinheiten mit nur hinreichender Vernetzung vorgenommen.

Beschädigungen der BZ werden meist durch ein zu spätes Abschalten der Last oder durch langsame Messwertdrift verursacht. Im Einsatz der BZ außerhalb des Labors ist es mit vertretbarem Aufwand mit den auf dem Markt befindlichen Geräten nicht möglich, die Vorgänge in der Brennstoffzelle zu analysieren. Meist stehen nur Belastungsstrom und Zellspannung zur Verfügung. Bei größeren PEM-BZ-Systemen werden auch Parameter wie Feuchte der Brenn- und Oxidationsgase erfasst. Diese Feuchtesensoren sind außerhalb der BZ in den Gaszuführungen angebracht und liefern speziell beim Start eines BZ-Systems nur unzuverlässige Messwerte. Des Weiteren sind die auf dem Markt verfügbaren Feuchtesensoren anfällig gegen Betauung und Korrosion und haben meist, bedingt durch die aggressive Arbeitsumgebung, nur eine kurze Lebensdauer. Nicht zu unterschätzen ist auch der Aufwand und die Zuverlässigkeit der Einzelzell- oder Gruppenzellspannungserfassung.

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

Der Einsatz eines zentralen Microrechners ermöglicht es, alle Systemgrößen in den benötigten Zeitrastern zu erfassen und schnell auf Veränderungen der Last oder umgebungsbedingte Änderungen zu reagieren. Leistungsfähige Mikrorechnersysteme sind auf dem Markt verfügbar und benötigen im Vergleich zu den in Prüfständen und Prototypsystemen eingesetzten System-Programmierbaren-Steuerungen oder PC nur einen Bruchteil an Energie.

Der Ansatz ist, die Steuerung der Leistungselektronik und die des BZ-Managementsystems in einem Prozessor zu verschmelzen.

Dies bietet folgende Vorteile:

- direkte Verknüpfung der Gasführung und Überwachung mit den Anforderungen der Last
- schneller Abwurf der Last zum Schutz der Brennstoffzelle im Falle eines Fehlers im Thermischen- oder Gasaufbereitungsmanagement
- an den Zustand der Zelle und deren Gasversorgung angepasste Steuerung zusätzlich benötigter Energiespeicher
- Möglichkeit, das leistungselektronische Stellglied zur Diagnose einzusetzen

6.1. Möglichkeiten eines stellerintegrierten Diagnosesystems

Die sogenannte elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und die Current-Interrupt-Methode (CI) sind bekannte Verfahren aus der Elektrochemie zum Bestimmen der elektrochemischen Impedanz und damit zur Charakterisierung und Analyse der Vorgänge in galvanischen Zellen. Bei der galvanostatischen EIS wird dem Belastungsstrom ein sinusförmiger Strom aufmoduliert (Abb. 6.1 galvanische Messung). Anhand der gemessenen Verläufe von Strom und Spannung kann die komplexe Impedanz \underline{Z} im zugehörigen Arbeitspunkt bei der eingestellten Frequenz bestimmt werden (siehe Kapitel 2.8.1). Die Auflösung ist abhängig von der Anzahl der Frequenzstützstellen, die auch die benötigte Zeit zum Erstellen eines Impedanzspektrums bestimmt. Mit dem realisierten Aufbau dauert eine Messung mit 80 Stützstellen ca. 25 Minuten. Werden die Verläufe von Strom und Spannung zuerst abgespeichert und daraufhin offline die Impedanz berechnet, zieht dies ein hohes Datenaufkommen mit sich. Dies ermöglicht jedoch auch noch weitere Auswertungsmöglichkeiten wie z.B. das Auswerten des Oberschwingungsgehalts der Spannung.

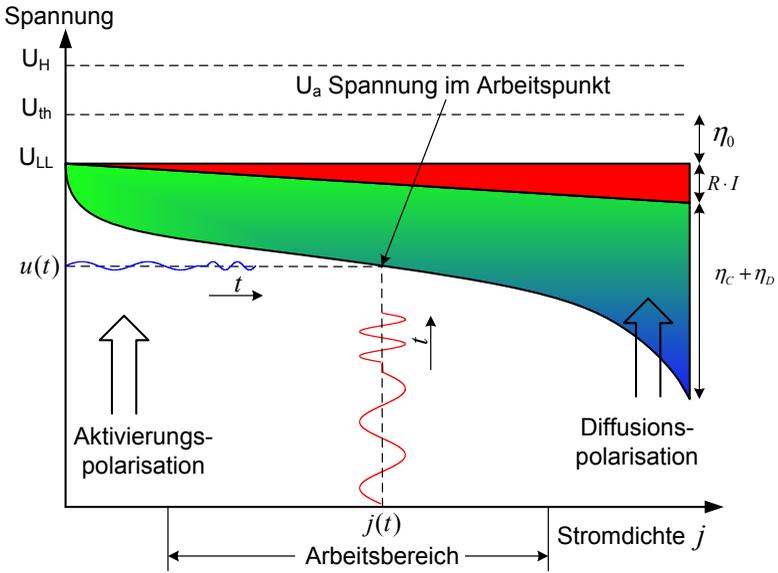


Abb. 6.1.: Prinzipielle Darstellung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung der BZ

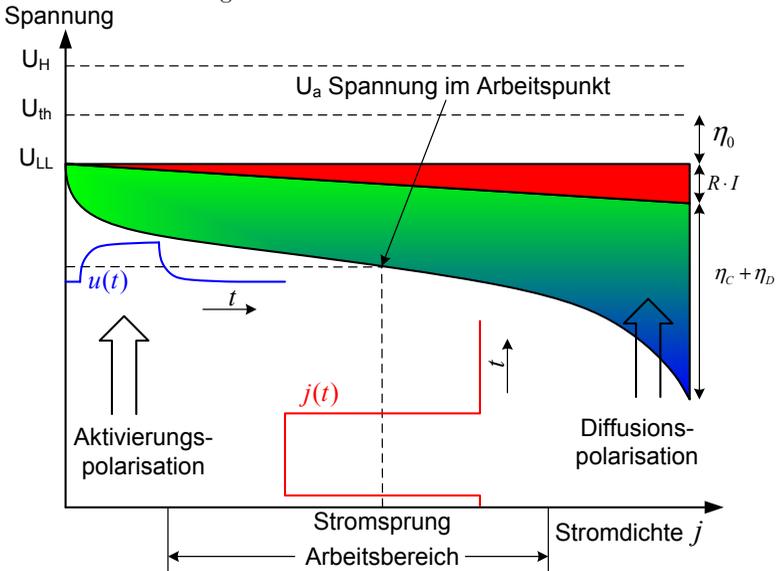


Abb. 6.2.: Prinzipielle Darstellung der Stromsprungmethode (CI) zur Charakterisierung der BZ

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

Bei der Current-Interrupt-Methode (CI) wird anstatt der sinusförmigen Anregung ein rechteckförmiges Testsignal, in der Elektrochemie meist ein Abschalten des Stroms, verwendet [TMM⁺02] [JHJRF02] [Lar94], daher der Name Current-Interrupt-Methode. Ein vollständiges Abschalten ist mit dem Verlassen des linearen Bereichs der BZ-Kennlinie verbunden und nicht zwingend notwendig. Als Messsignal kann auch eine sprungartige Änderung des Belastungsstroms $i(t)$ verwendet werden (Abb.6.2). Dabei wird die höchste erfassbare Frequenz durch die Flankensteilheit der Testfunktion und die niedrigste von der Länge des Testsignals $i(t)$ bestimmt. Die aufgezeichneten Verläufe von Strom $i(t)$ und Spannung $u(t)$ können entweder im Zeitbereich oder transformiert im Frequenzbereich ausgewertet werden.

Mit der CI lässt sich der komplexe Impedanzverlauf wesentlich schneller ermitteln als mit der EIS, da nur ein einziger Messvorgang für die Bestimmung des Impedanzverlaufs nötig ist. Durch die kürzere Messdauer der CI-Messung wird der Betrieb der Brennstoffzelle wesentlich kürzer beeinträchtigt als bei der EIS. Für die Realisierung der CI in einem System muss das verwendete Stellglied ausreichende Flankensteilheit und die Messwerterfassung eine ausreichende Genauigkeit gewährleisten.

Mit der Integration dieser Verfahren in das leistungselektronische Stellglied könnten die Erfahrungen und Analysemethoden aus der Elektrochemie in ein BZ-System integriert werden. Die Eignung dieser Verfahren für die vollständige oder teilweise Integration in die Leistungselektronik ist unterschiedlich:

- Impedanzspektroskopie (EIS) (Abb. 6.1)
 - ⊕ Mit der Einschränkung der EIS auf eine oder einige wenige Frequenzen besteht die Möglichkeit, den vom Stellglied verursachten Stromrippel oder Lastschwankungen (100 Hz modulierte Leistung bei der einphasigen Einspeisung) zum Messen der komplexen Impedanz bei fixen Frequenzen zu verwenden.
 - ⊖ Mit vertretbarem Aufwand ist es nicht möglich, eine komplette EIS der Zelle mittels des leistungselektronischen Stellglieds zu erstellen.
 - ⊖ Ein weiterer Nachteil ist der hohe Zeitaufwand zum Erstellen eines detaillierten Impedanzspektrums.
- Current-Interrupt (CI) (Abb. 6.2)
 - ⊕ Generell besteht die Möglichkeit der Integration, indem das Stellglied zur Erzeugung eines Sprungsignals verwendet wird.
 - ⊖ Beim Sprung auf 0 A entsteht ein Leistungsausfall
 - ⊙ Die Messung tiefer Frequenzen erfordert ein langes Messintervall

- ⊙ Der hochfrequente Anteil ist sowohl durch die Abtastrate und die Auflösung des verwendeten Messsystems als auch durch die Dynamik des eingesetzten Stellglieds begrenzt.

Prinzipiell können die Möglichkeiten der stellerintegrierten Diagnose auf der Grundlage von EIS und CI-Methode für die Integration in ein BZ-Management in zwei Gruppen unterteilt werden:

- Betrachtung der Impedanz bei einer festen Frequenz (EIS, CI)
- Betrachtung des vollständigen Impedanzspektrums (CI)

In den nächsten Abschnitten wird zuerst eine Festfrequenzmethode zur optimalen Regelung des Feuchtehaushalts, darauf eine CI-Methode zur Bestimmung des Impedanzspektrums zwischen 0,1 Hz ÷ 10 kHz zur Diagnose der Brennstoffzelle beschrieben und die Möglichkeiten zur optimierten Betriebsführung und Diagnose mittels eines Stellers als „Testsignalgenerator“ dargelegt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den Auswirkungen von Betriebsparametern auf die an den Klemmen der Brennstoffzelle messbaren Größen Strom und Spannung.

6.2. Stellerintegriertes Feuchtemanagement

Den größten Einfluss auf die Ausgangsspannung der Brennstoffzelle haben die Gaskinetik an den Elektroden, die ohmschen Verluste, die Gastransportvorgänge und Beschränkungen an den Elektroden. Der größte Anteil der ohmschen Verluste wird durch den Widerstand der Protonen-Austausch-Membran verursacht. Der *Wasserhaushalt* der Zelle beeinflusst:

- die Leitfähigkeit der Membran,
- die verfügbare Membran- und Elektrodenfläche,
- die Transporteigenschaften der Gasdiffusionslage,
- die Reaktionskinetik der Sauerstoffreduktion.

Die Membran ist das empfindlichste Element der PEM-Brennstoffzelle. Ihre Leitfähigkeit wird maßgeblich durch Membrandicke und Wassergehalt bestimmt. Die Sulfonsäurefunktionen und H⁺-Gegenionen der Membran dissoziieren bei Wasseraufnahme und umgeben sich mit einer Hydrathülle, welche die Ionenleitfähigkeit ermöglicht [LD03].

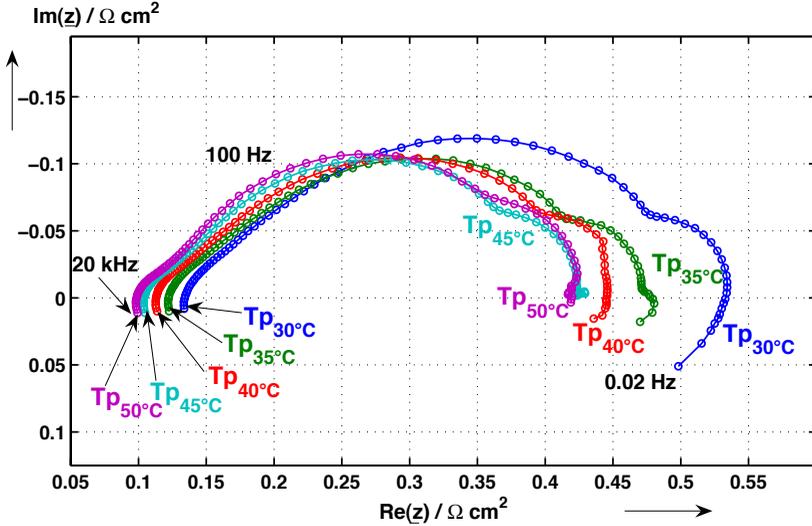


Abb. 6.3.: Verlauf der komplexen Impedanz \underline{z} bei Variation des kathodenseitigen Tau-punkts (Zelle 4 eines 5-Zellers); Parameter: $U_A = 0,7$ (unbefuchtet); $U_K = 0,25$, $T_{p_{ein}} = 30^\circ\text{C} \div 50^\circ\text{C}$; $T_{KW_{ein}} = 55^\circ\text{C}$; Stromdichte: $\bar{j} = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$; Galvanostatische Messung mit: $\hat{j}_{\sim} = 0,05 \text{ A cm}^{-2}$

Bei nicht ausreichend befeuchteter Membran nimmt die Leitfähigkeit ab, was zum Anstieg der ohmschen Verluste in der Zelle und damit zu einer Abnahme der Ausgangsleistung führt. Bei lokaler Austrocknung der Membran kann es an diesen Stellen zu Überhitzungen (hot-spotting) und zu dauerhaften Beschädigungen oder zum Reißen der Membran führen. Zusätzlich wird durch ausreichend befeuchtete Elektroden die Reaktionskinetik der Zelle verbessert, was die Überspannungen speziell bei der kathodenseitigen Sauerstoffreduktion reduziert. Wird die Zelle zu feucht betrieben, kommt es zum Auskondensieren von überschüssigem Wasser und damit zur Flutung der Gasdiffusionslagen und Elektroden. Dies hemmt die Transporteigenschaften der Gasdiffusionslagen und führt zum Absinken des Partialdrucks der für die Reaktion benötigten Spezies an der Dreiphasengrenze. Die Flutung der Elektroden führt zur Reduktion der aktiven Oberfläche und damit zu einem Absinken der Zellspannung. Kommt es zum Auskondensieren von Wassertröpfchen, kann dies auch zu einer Deaktivierung von Teilflächen des Gasverteilers und der Gasdiffusionslage führen.

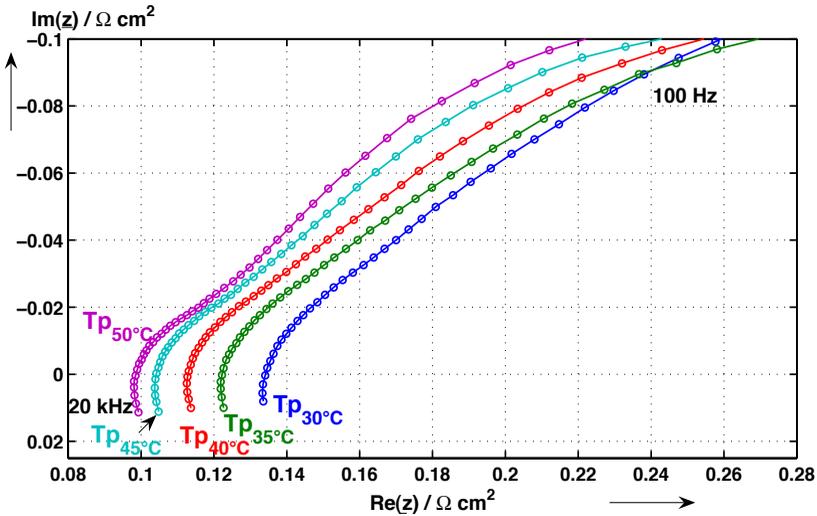


Abb. 6.4.: Detaildarstellung des Bereichs von 20 kHz bis ca. 100 Hz der Abb. 6.3

Die Verkleinerung der aktiven Oberfläche führt zu einem Absinken der Zellspannung, sowie zu einer Überlastung der noch aktiven Bereiche. Dies wiederum führt zu erhöhten Überspannungen und damit zur schnelleren Degradation der überlasteten Bereiche. Für den effizienten Betrieb der BZ ist eine Minimierung der in der Zelle entstehenden Verluste anzustreben. Dies bedeutet bei konstanten Umsatzfaktoren ($U_A, U_K = \text{const.}$) je nach Betriebsführungsvariante der BZ:

- Maximierung der Ausgangsspannung bei konstantem Strom
- Minimierung des Ausgangsstroms bei konstanter Leistungsabgabe

Der Einfluss des kathodenseitigen Taupunkts auf die Betriebsparameter bei konstanter Temperatur, Stromdichte und Umsatzfaktoren ist im Nyquist-Plot (Abb. 6.3) dargestellt. Der Realteil des hochfrequenten Zellwiderstands \underline{Z} , welcher hauptsächlich durch die Membran verursacht wird, verschiebt sich mit steigendem Kathodengas-Taupunkt zu kleineren Werten (Abb 6.4). Auffällig ist bei kleineren Taupunkttemperaturen das Verschwinden des ersten Bogens, welcher der porösen Struktur der Anode zugeordnet werden kann und die Aufweitung des Elektrodenbogens, welcher die Verluste der Sauerstoffreduktion widerspiegelt. Der Impedanzverlauf bei einer Befeuchtertemperatur von

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

45°C liegt fast vollständig unter der Messkurve bei 50°C. Dies deutet auf eine partielle Flutung der Gasdiffusionslage und der Elektroden bei einem kathodenseitigen Taupunkt von 50°C hin.

Bei einer Verringerung des Eingangstaupunkts kommt es nicht nur zu einer Verschiebung der Messkurve nach rechts um den erhöhten hochfrequenten Realteil ($Im(\underline{Z}) = 0|_{\text{hochfrequent}}$), sondern ebenfalls zu einer deutlichen Zunahme der Polarisationswiderstände R_P ($Im(\underline{Z}) = 0|_{\text{niederfrequent}}$). Es besteht kein linearer Zusammenhang zwischen dem hochfrequenten Widerstand und dem kathodenseitigen Eingangstaupunkt (Abb. 6.5). Wird nur der Realteil betrachtet, steigt der Widerstand im Frequenzbereich von 2 kHz bis 10 kHz leicht an.

Bei einer neuen BZ befindet sich der optimale Betriebsbereich zwischen ca. 90% und 97% relativer Luftfeuchte im Stack. Der benötigte Eingangstaupunkt der an der Kathode eingesetzten Luft für eine relative Feuchte φ von 95% am Stackausgang ist in Abb. 2.23 in Abhängigkeit vom Umsatzfaktor U_K und der Brennstoffzellentemperatur dargestellt.

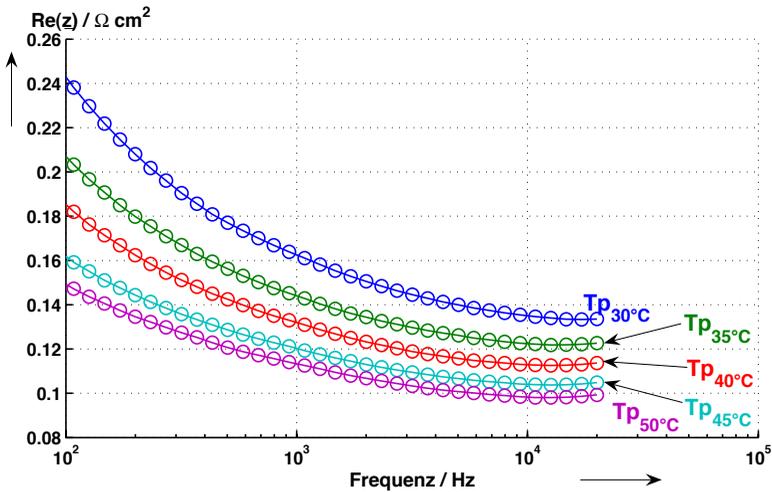


Abb. 6.5.: Verlauf des Realteils von 20 kHz bis ca. 100 Hz der Messung aus Abb. 6.3

Anmerkung: Bei den dargestellten Impedanzmesskurven sind die Messpunkte mit Kreisen gekennzeichnet und mit Geradenabschnitten verbunden. Die Messwerte wurden nicht gefiltert oder mit einem Fittingprogramm nachbearbeitet.

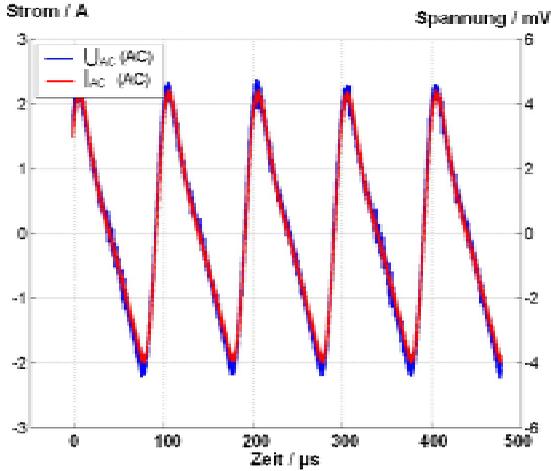


Abb. 6.6.: Messung zur Bestimmung des ohmschen Widerstands mit Hilfe des vom Stromrichter verursachten Stromrippels ($\bar{i} = 40 \text{ A}$) bei einem 5 Zeller

6.2.1. Bestimmung des hochfrequenten Zellwiderstands

Für die Bestimmung des hochfrequenten Zellwiderstands mittels eines leistungselektronischen Stellglieds wurden zwei Methoden näher betrachtet [SL05b]:

- Auswertung des Stromrippels (EIS)
- Auswertung von Strompeaks oder kurzen Stromunterbrechungen (CI)

Wie aus Abb. 6.5 hervorgeht, eignet sich der Bereich zwischen 2 – 20 kHz zur Bestimmung des hochfrequenten Realteils von \underline{Z} und damit zur Bestimmung des Membranwiderstandsverhaltens. Bei höheren Frequenzen wird die Messung durch das induktive Verhalten und bei niedrigen durch das kapazitive Verhalten verfälscht. Das induktive Verhalten ist beim BZ-Stack stärker ausgeprägt als bei den Messungen der Einzelzellen (siehe: Abb. 5.4 5-Zeller und Abb. 6.3 Einzelzelle). Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, kommt es beim Einsatz eines leistungselektronischen Stellglieds zu einem hochfrequenten Rippel im Ausgangsstrom der Brennstoffzelle. Liegt die Schaltfrequenz des Stellglieds im Frequenzbereich von 2 – 20 kHz und wird kein zusätzlicher Kondensator zur Glättung des hochfrequenten Rippelstroms eingesetzt, kann der durch das Stellglied verursachte Rippel zur Identifikation des Membranwiderstandsverhaltens eingesetzt werden. Bei einer Schaltfrequenz von 10 kHz liegen Strom und Spannung in Phase (Abb. 6.6). Wird

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

der Effektivwert des Ripples von Strom I_{\sim} und Spannung U_{\sim} gemessen, berechnet sich der hochfrequente Widerstand bei 10 kHz mit

$$R_{10\text{kHz}} = \left. \frac{U_{\sim}}{I_{\sim}} \right|_{10\text{kHz}}. \quad (6.1)$$

Die Schaltfrequenz des Stellglieds wurde aufgrund der Erkenntnisse aus den Impedanzmessungen, auf 10 kHz gelegt. Wie man in den Messkurven in Abbildung 6.6 sieht, sind bei einer Frequenz von 10 kHz Strom und Spannung in Phase. Die verwendete Brennstoffzelle weist bei dieser Frequenz ohmsches Verhalten auf. Wird eine höhere Frequenz gewählt, kommt es zu einer Verfälschung der Messung durch den induktiven, bei niedrigeren Frequenzen durch den kapazitiven Einfluss der Brennstoffzelle.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des hochfrequenten Zellwiderstands ist eine kurze CI-Messung durch Ausschalten des Laststroms oder einen kurzen Stromsprung. Besonders einfach ist das kurze Abschalten des Stroms, da hierfür nur ein einfacher Schalter benötigt wird (Abb. 6.7). Dies ist besonders interessant für kleine Systeme, in denen zum Lastabwurf der Brennstoffzelle ein Schalter bereits vorhanden ist. Wird hinter dem Schalter ein Kondensator eingesetzt und eine Messdauer von 50 – 100 μs verwendet, kann der Einfluss des kurzen Messimpuls auf den angeschlossenen Verbraucher vernachlässigt werden.

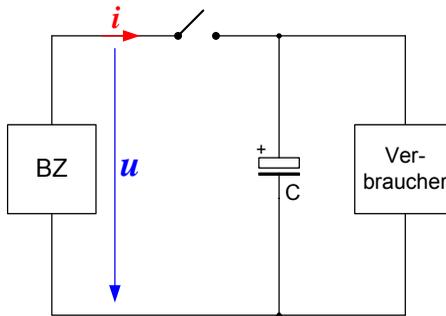


Abb. 6.7.: Einfache Schaltung zur Bestimmung des differentiell gemessenen Widerstands (R_d)

Für die Bestimmung des Widerstands müssen der Laststrom und die Brennstoffzellenspannung kurz vor dem Öffnen des Schalters (Trigger-Punkt 1) und kurz vor dem Schließen (Trigger-Punkt 2) gemessen werden (Abb. 6.8). Mit den zwei Messwertpaaren berechnet sich der differentiell gemessene Widerstand mit

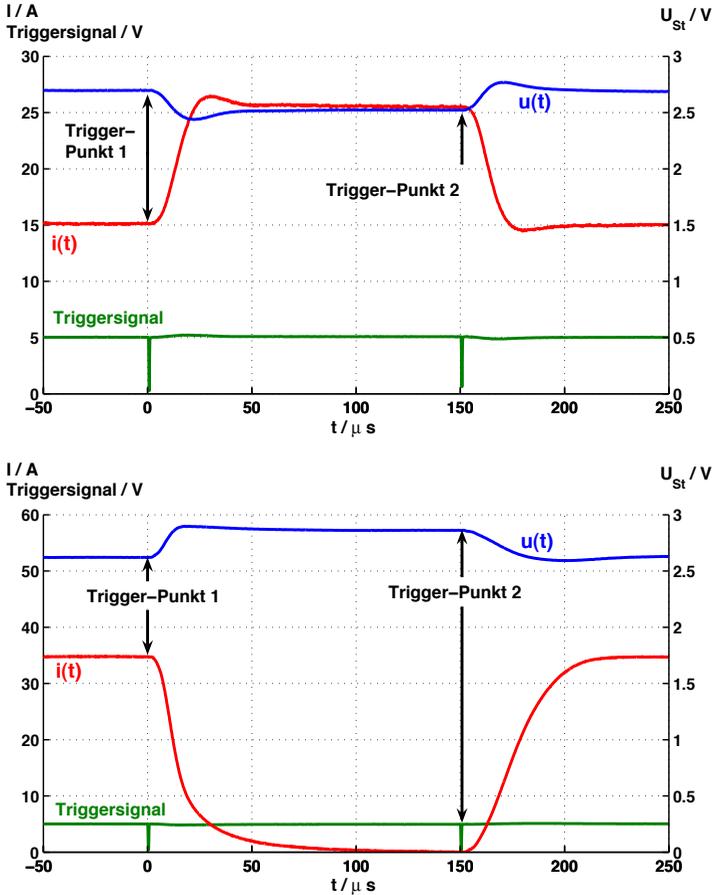


Abb. 6.8.: Möglichkeiten zur Bestimmung des differentiell gemessenen Widerstands
Messung: Stromsprung (oben), Ausschaltmessung (unten)

$$R_d = \frac{|U_{TP1} - U_{TP2}|}{|I_{TP1} - I_{TP2}|}. \quad (6.2)$$

Die Messgenauigkeit hängt sowohl von der Güte der Analogelektronik als auch von der simultanen Erfassung von Strom und Spannung ab. Im Prüfstand werden die AD-Wandler für Strom und Spannung vom selben Triggersignal ausgelöst und im nächsten

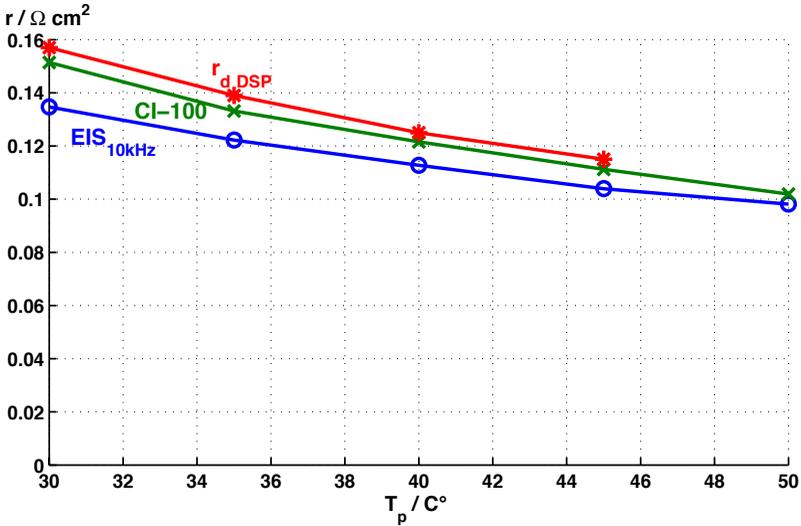


Abb. 6.9.: Vergleich der Messergebnisse zur Bestimmung des hochfrequenten Widerstands aus der Impedanzspektroskopie ($EIS_{10\text{kHz}}$) bei 10 kHz, einer Messung mit dem Oszilloskop CI-100 und dem DSP-System $r_{d,DSP}$

Programmzyklus verarbeitet. Für die gleichzeitige Erfassung der differentiell gemessenen hochfrequenten Einzelzellwiderstände des 24-Zellen-Stacks wurde die in Kapitel 4.1 Abb. 4.3 beschriebene Technik verwendet.

Ein Vergleich der Messwerte mit den unterschiedlichen Messmethoden ist in Abb. 6.9 dargestellt. Der Realteil von Z bei einer Frequenz von 10 kHz ($EIS_{10\text{kHz}}$) aus der EIS Messung liefert die kleinsten Werte. Für die CI-Messung sind zwei unterschiedliche Werte aufgetragen. Zur Ermittlung der CI-100 Werte wurden Strom und Spannung mit dem Oszilloskop aufgezeichnet. Mit den Messwertpaaren von Strom und Spannung bei $t = 0\mu\text{s}$ und $t = 100\mu\text{s}$ (Abb. 6.8) und Gl.(6.2) wurde der differentielle Widerstand bestimmt. Für die Messung mit dem DSP-System wurden die Messwertpaare der in Abb. 6.8 eingezeichneten Triggerpunkte verwendet. Alle drei Messmethoden sind für die Analyse des Membranwiderstandsverhaltens anwendbar. Mit der CI Methode werden prinzipbedingt etwas größere Messwerte erzielt.

Aus den in Kapitel 5.1.1 aufgeführten Messungen geht hervor, dass durch den Einsatz der Rippelmethode oder des kurzen Abschaltens des Laststroms keine Schädigungen der

Zelle zu erwarten sind.

Die Abhängigkeit des Membranwiderstands von der relativen Feuchte ermöglicht es, den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle mit Hilfe des hochfrequenten Widerstands der BZ zu steuern. Für den Aufbau einer Regelung des Wasserhaushalts anhand des hochfrequenten Zellwiderstands müssen zuerst die unterschiedlichen Einflussfaktoren auf das Membranwiderstandsverhalten untersucht werden. Bei dieser Betrachtung sollen die Auswirkungen der Betriebsparameter ausschließlich mit den Größen Strom und Spannung und der daraus folgenden Größe des elektrischen Widerstands betrachtet werden. Ansatz ist die Minimierung der in der Brennstoffzelle entstehenden Verluste durch die Variation von Betriebsparametern auf der Grundlage der Messgrößen von Strom und Spannung. Dies geschieht vor dem Hintergrund, dass die Degradationsmechanismen bei kleineren Überspannungen in der BZ langsamer ablaufen und damit eine längere Lebensdauer und einen effizienteren Betrieb der Brennstoffzelle ermöglichen.

6.2.2. Einflüsse auf den Membranwiderstand

Die folgenden Untersuchungen wurden mit dem DSP-System anhand der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen CI-Messung (kurzes Abschalten) ermittelt. Für die genaue Untersuchung der Einflüsse des Wasserhaushalts auf das Betriebsverhalten der Brennstoffzelle ist es zwingend notwendig, den Taupunkt des Kathodengases unabhängig von der Durchflussrate, das bedeutet bei konstantem Kathodenumsatz, reproduzierbar einstellen zu können (siehe Kapitel 4.5.3). Folgende Betriebsparameter und deren Einfluss auf den hochfrequenten Widerstand und die Ausgangsspannung der Brennstoffzelle wurden näher untersucht:

- Temperatur bzw. relative Feuchte in der Zelle
- Umsatzfaktoren von Anode und Kathode
- Stromdichte
- Einfahren einer neuen Zelle
- Design und Einbaulage

Einfluss der Stacktemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Stacktemperatur auf den Membranwiderstand und die Ausgangsspannung wurden alle Parameter konstant gehalten und die Kühlwassertemperatur in Schritten von 1 K pro Stunde von 40°C auf 65°C erhöht. Als Stack

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

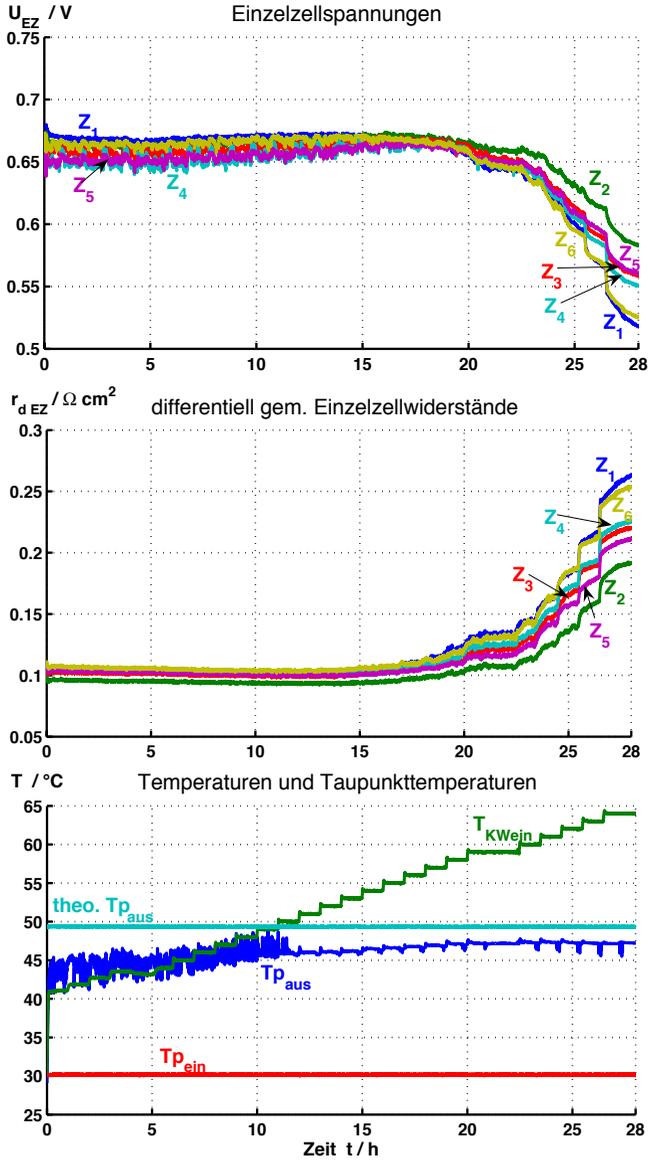


Abb. 6.10.: Einfluss der Stacktemperatur auf die Ausgangsspannung und den Membranwiderstand. Einzelzellspannungen, differenziell gemessene Einzelzellwiderstände, Verlauf der Temperaturen und Taupunkte; Parameter: $U_A = 0,7$ (unbefeuert); $U_K = 0,20$, $T_{Bef} = 30^\circ C$; $T_{KWein} = 40^\circ C \div 65^\circ C$; $I_- = 70\ A$, $\bar{j} = 0,7\ A\ cm^{-2}$ (Nullpunkte unterdrückt)

(ZSW Nr.423 neu) kam ein 6-Zeller mit beidseitigem 3-er Meander, Querstegen zwischen den Meandergruppen, Gasdiffusionslage vom Typ SGL10BB und einer $35\mu\text{m}$ dicken Membran-Elektrolyt-Einheit zum Einsatz. Der Stack hatte zu Beginn des Versuchs 380 Betriebsstunden unter Last. Zu Beginn der Messung (Abb. 6.10) ist der Verlauf der Einzelzellspannungen nicht glatt. Die höchste Spannung hat Zelle 1, die größten Schwankungen von $\Delta U = 25\text{mV}$ Zelle 4. Die differentiellen Einzelzellwiderstände liegen in einem Band von $\Delta R_d = 110\mu\Omega$. Den niedrigsten Widerstand hat Zelle 2 mit $R_d = 0,965\text{m}\Omega$ ($r_d = 0,0965\Omega\text{cm}^2$), darauf folgt Zelle 3 mit $1,05\text{m}\Omega$ ($r_d = 0,105\Omega\text{cm}^2$), die Zellen 3/4 liegen etwas darüber. Die höchsten Zellwiderstände weisen die zwei Randzellen mit $R_d = 1,075\text{m}\Omega$ ($r_d = 0,1075\Omega\text{cm}^2$) auf. Die Unterschiede der Widerstände liegen an der Anordnung und Temperaturverteilung im Stack. Randzelle 1 und 6 haben die größten Widerstände, darauf folgen die Zellen 2-5. Der Kühlwassereintritt war bei Zelle 6, der Austritt bei Zelle 1. Das bedeutet, dass ein Temperaturanstieg ($T_{\text{KWein}} = 40^\circ\text{C}$, $KW_{\text{aus}} = 41,5^\circ\text{C}$) von Zelle 5 zu Zelle 2 vorhanden war. Zelle 2 war somit am wärmsten. Die Randzellen sind aufgrund ihrer Lage meist die kältesten.

Nach 13,5 Stunden bei einer Kühlwassereintrittstemperatur von 52°C erreichen die differentiell gemessenen Einzelzellwiderstände ihren tiefsten Wert von $0,936\text{m}\Omega$ (Z_2) $0,995 - 1,04\text{m}\Omega$ ($Z_3 - Z_5, Z_6$). Das Spannungsrauschen ist noch deutlich sichtbar und beträgt bei Zelle 2 noch 12mV .

Nach 15,5 Stunden wird das Maximum der Ausgangsspannung von $3,98\text{V}$ und einer Ausgangsleistung von 278W ($0,464\text{W cm}^{-2}$) bei einer Kühlwassereintrittstemperatur von $T_{\text{KWein}} = 55^\circ\text{C}$ erreicht. Die differentiell gemessenen Widerstände haben zu diesem Zeitpunkt ihr Minimum durchschritten und steigen schon wieder leicht an.

Nach 19 Stunden ist das Band der Einzelzellspannungen am kleinsten und das Spannungsrauschen erreicht ein Minimum. Hier sind die differentiell gemessenen Einzelzellwiderstände schon wieder leicht angestiegen.

Ab einer Kühlwassereintrittstemperatur von 60°C steigen die differentiell gemessenen Zellwiderstände deutlich an und die Einzelzellspannung sinken ab.

Die Messung zeigt den Einfluss des Wasserhaushalts auf das Betriebsverhalten der BZ. Bei zu feuchtem Betrieb kommt es zu einem deutlichen Rauschen der Einzelzellspannungen und zu Spannungsabweichungen zwischen den Zellen. Dies sind Anzeichen für eine partielle Flutung der Elektroden und Gasdiffusionslagen durch überschüssiges Wasser in der Zelle. Die maximale Ausgangsleistung wird bei unter 100% Luftfeuchte am Kathodenausgang erreicht. Der differentiell gemessene Widerstand ist in diesem Betriebspunkt (nach 15,5 Stunden) schon leicht angestiegen. Ein glatter Verlauf der Einzelzellspannungen ist ein Anzeichen für einen optimalen Wasserhaushalt der BZ. Der Punkt mit maximaler Ausgangsleistung und der mit minimalem Zellspannungsrauschen und

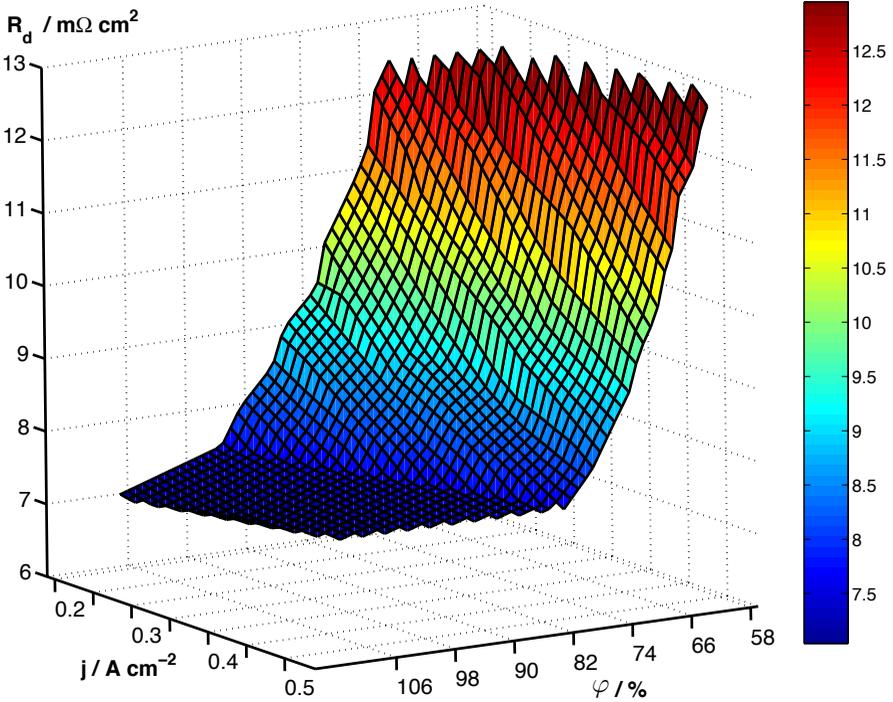


Abb. 6.11.: Messtechnisch ermittelter Zusammenhang zwischen Stromdichte relativer Feuchte am Stackausgang und differentiell bestimmten Zellwiderstand einer Einzelzelle

den kleinsten Differenzen zwischen den Einzelzellspannungen liegen nahe beisammen ($\Delta T_{KWein} = 3 \text{ K}$). Das Betriebsfenster für einen optimalen Wasserhaushalt ist relativ schmal. Zwischen dem Betriebspunkt mit maximaler Ausgangsleistung und deutlichem Anstieg der differentiell gemessenen Einzelzellwiderstände, verbunden mit einem deutlichen Abfall der Zellspannungen, liegt nur ein ΔT_{KWein} von 4 K. Der Taupunkt konnte trotz beheizter Leitungen und einer beheizten Messkammer bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Kühlwassertemperatur den berechneten Taupunkt am Ausgang der Zelle überschreitet, nicht zufriedenstellend bestimmt werden (nach 12 Stunden). Beim zu feuchten Betrieb kam es immer wieder zu Wassertropfen am Ausgang der Zelle, welche dann in der beheizten Leitung verdampften und zu einem Anstieg des Taupunktmesswerts führten.

Mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen dem theoretischen Taupunkt am Ausgang der Zelle und der Kühlwassereintrittstemperatur kann die relative Luftfeuchte φ im Stack berechnet werden (siehe Kapitel 2.7.1). Bei dieser Berechnung wird der Wasseraustrag über die Anode nicht berücksichtigt. Der Zusammenhang zwischen der so berechneten relativen Feuchte im Stack, dem differentiell gemessenen Widerstand und der Stromdichte wurde mit einer Kennfeldmessung über 3 Tage bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.11 aufgetragen.

Mit steigender relativer Luftfeuchte im Stack nimmt der differentiell gemessene Widerstand ab und erreicht dann einen fast konstanten Wert. Der erreichte Wert ist abhängig von der Stromdichte. Bei größeren Stromdichten wird ein kleinerer Wert des r_d erreicht. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt „Abhängigkeit von der Stromdichte“ noch näher behandelt.

Einfluss der Umsatzfaktoren und Zeitverhalten

Eine Änderung der Umsatzfaktoren kann auf zwei Arten durchgeführt werden:

1. Änderung der Umsatzfaktoren auf Anoden - und Kathodenseite durch Variation der Stromdichte bei konstanten Gasflüssen
2. Änderung der Umsatzfaktoren durch Eingriffe in die Gasversorgung

Die Einstellung der Gasversorgung ist nicht mit der gleichen Präzision möglich wie das Einstellen eines Belastungsstroms. Deshalb wurde für diese Untersuchung die Variation der Stromdichte bei konstanter Gasversorgung gewählt.

Die Änderung der Umsatzfaktoren geschieht durch eine Variation der Stromdichte. Die Brennstoffzelle wird mit konstanten Gasflüssen auf Anoden - und Kathodenseite versorgt. Bei Änderung der Stromdichte, aber konstant gehaltenen Gasflüssen, ergibt sich automatisch eine Änderung der Umsatzfaktoren. In dieser Messung ist die Stromdichte entweder $0,25 \text{ A cm}^{-2}$ oder $0,5 \text{ A cm}^{-2}$. Bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ sind die Umsatzfaktoren $U_K = 0,25$ und $U_A = 0,8$. An der Kathode herrscht vierfacher Luftüberschuss ($\lambda = 4$). Der Luftüberschuss bestimmt sich aus dem Kehrwert des Umsatzfaktors U_K . Wird die Stromdichte auf die Hälfte reduziert, so halbieren sich die Umsatzfaktoren U_K und U_A . Somit steigen die Gasüberschüsse an Kathode und Anode auf das Doppelte an. Die Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ bleibt 40 min bestehen, danach wechselt die Belastung auf $0,25 \text{ A cm}^{-2}$, die 80 min gehalten wird. In Abb. 6.12 ist der Verlauf der wichtigsten Größen r_{dEZ} , U_{EZ} , U_{St} , Temperaturen, Taupunkt, während zweier Zyklen dargestellt.

Bei kleinerer Stromdichte $0,25 \text{ A cm}^{-2}$ und den daraus folgenden kleineren Umsatz-

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

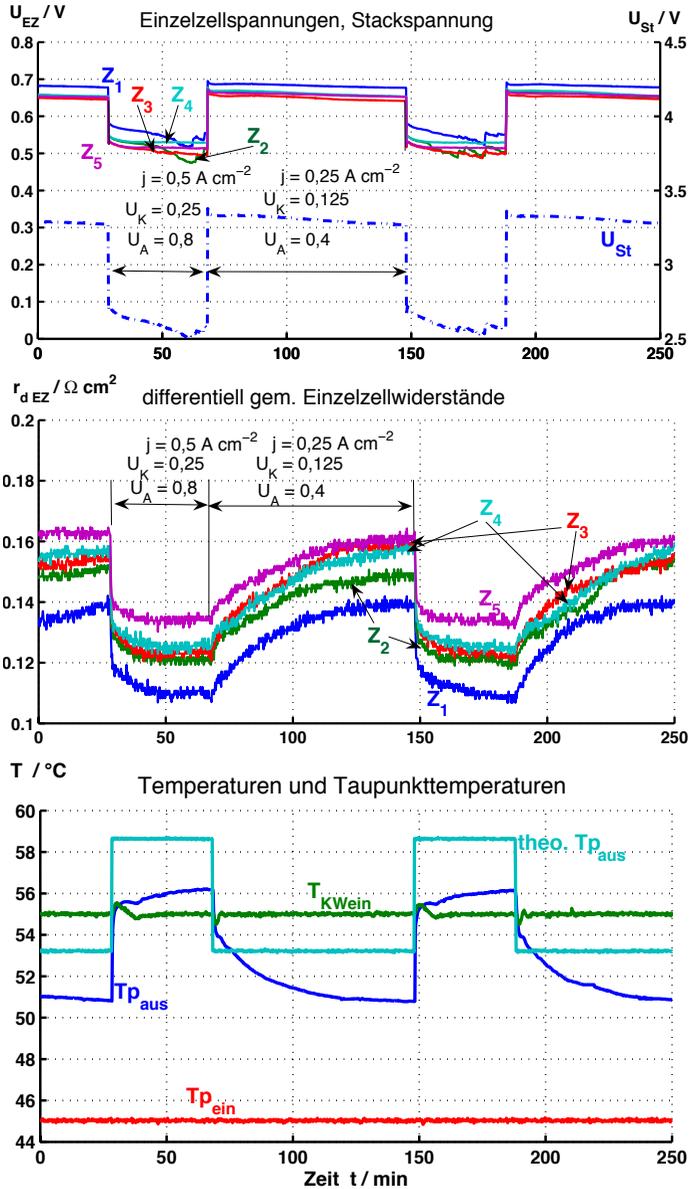


Abb. 6.12.: Verlauf des differenziell gemessenen Widerstands r_d , der Einzelzell-, der Stackspannung und der Temperaturen während eines Zykluses

faktoren herrscht ein berechneter Taupunkt am kathodenseitigen Ausgang *theo.* $T_{p_{\text{aus}}}$ der Zelle von $53,2^{\circ}\text{C}$. Bei einer Kühlwassereintrittstemperatur $T_{K_{\text{Wein}}}$ von 55°C ergibt sich rechnerisch eine relative Feuchte $\varphi = 90\%$. Für die Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ ist $\varphi = 110\%$. Bei der Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ ist ein erhöhtes Spannungsrauschen der Zellen 1-3 zu erkennen. Die Einzelzellspannungsverläufe der Zellen 4 und 5 sind annähernd glatt.

Die Zeitkonstante für die Befeuchtung der Zelle ($j=0,5 \text{ A cm}^{-2}$ Abfall des r_{dEZ}) ist wesentlich kleiner als die für das Austrocknen ($j=0,25 \text{ A cm}^{-2}$). Das Produktwasser entsteht an den Dreiphasenpunkten der Kathode und trägt direkt zur Befeuchtung der Membran bei. Bei der Halbierung der Stromdichte entsteht nur halb so viel Produktwasser, es kommt zu einem langsamen Austrocknen der Zelle über die Gasdiffusionslage und den Gasverteiler. Die Befeuchtung der Membran kann am schnellsten mit einem Belastungsstrom und der damit verbundenen Produktion von Wasser geschehen.

Das Verhalten des r_{dEZ} kann mit einem PT-1 Glied mit „Zeitkonstantenumschaltung“ modelliert werden (Abb. 6.13).

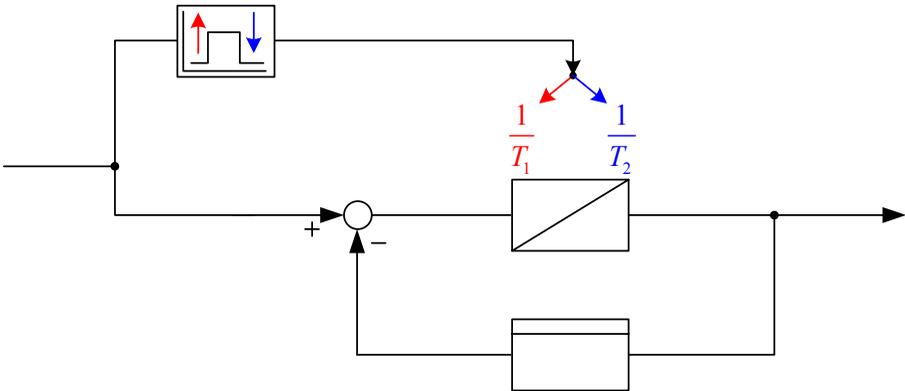


Abb. 6.13.: Modell zur Simulation des PT1-Verhaltens

Die Zeitkonstanten wurden aus den Verläufen des spezifischen Widerstands r_d (Abb. 6.12) anhand der Methode der Zeitprozentkennwerte nach G. Schwarzer [Föl94] bestimmt. Dies ergab:

- Für das Ansteigen des differentiellen Widerstands: $T_1 = 1419,4 \text{ s}$
- Für das Abfallen des differentiellen Widerstands: $T_2 = 210,2 \text{ s}$

Mit diesen Erkenntnissen wird eine Simulation durchgeführt, mit der die Güte der Annäherung des PT1 - Glieds an den tatsächlichen Kurvenverlauf getestet werden soll. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.14 zu sehen. Die Abweichungen der Simulation von den Messwerten beim Anstieg ist mit der $T_{KW\text{ein}}$ korreliert. Beim Anstieg der Stromdichte kam es auch zu einer Erhöhung der $T_{KW\text{ein}}$ um $0,5^\circ\text{C}$ und einem damit verbundenen schnelleren Anstieg des r_d .

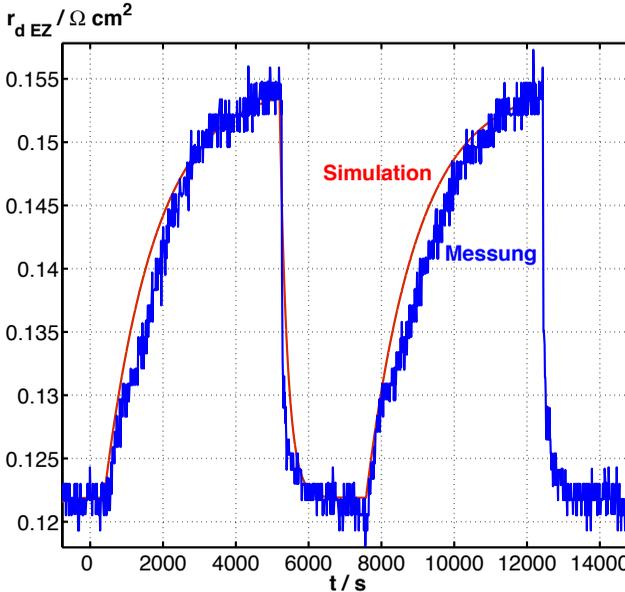


Abb. 6.14.: Zeitlicher Verlauf des differentiellen Widerstands

Abhängigkeit von der Stromdichte

Der Einfluss der Stromdichte auf den differentiell gemessenen Widerstand R_d wurde anhand einer Kennlinienmessung (Abb. 3.2) mit konstant gehaltenen Umsatzfaktoren ($U_A = 0,75$ (trocken); $U_K = 0,2$ (Luft), $T_{p\text{ein}} = 45^\circ\text{C}$) durchgeführt. Für die Messung wurde der Stack „ZSW Nr. 423 neu“, beschrieben im Abschnitt „Einfluss der Stacktemperatur“ (S. 129), verwendet. Der Stack hatte zu Versuchsbeginn schon 485 Betriebsstunden unter Last. Wie schon in Abb. 6.11 gezeigt, fällt der differentiell gemessene Widerstand mit steigender Stromdichte j leicht ab (Abb. 6.15).

Die Veränderung des über den Stack gemittelten spezifischen Widerstands $r_{d\text{mEZ}}$

beträgt zwischen $j = 0,1 \text{ A cm}^{-2}$ und $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ $9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Im Bereich von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ bis $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ fällt er nur noch um $2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ab (Abb. 6.16).

Die Verteilung der auf die Fläche bezogenen differentiell gemessenen Einzelzellwiderstände r_{dEZ} ist während der ganzen Messung ähnlich wie in der Messung „Einfluss der Stacktemperatur“ (Abb.6.10). Das Band der einzelnen r_{dEZ} ist jedoch mit $\Delta 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ etwas größer. Den kleinsten Widerstand weist Zelle 2 und darauf folgend die Zellen 3-5 auf. Die Randzellen besitzen mit $r_{\text{dEZ}} = 0,102 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bzw. $0,108 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ die größten Widerstände mit der kleinsten Abhängigkeit von der Stromdichte j .

Der gemessene Anstieg des r_{dMSt} von $\Delta 11 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ist auf die unterschiedliche Feuchteverteilung im Stack zurückzuführen. Bei einer Stromdichte von $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ wurde in den Spannungen im Vergleich zu $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ ein deutlich erhöhtes Rauschen gemessen, welches auch in den differenziell gemessenen Zellwiderständen sichtbar ist. Dies lässt Rückschlüsse auf die Feuchteverteilung im Stack zu. Bei kleineren Stromdichten und konstanten Umsatzfaktoren sind die Gasströme und damit die Strömungsgeschwindigkeiten im Gasverteiler kleiner. Dadurch kommt es zu einer nicht optimalen Verteilung des Wassers im Stack, was zum Auskondensieren von Wasser führt.

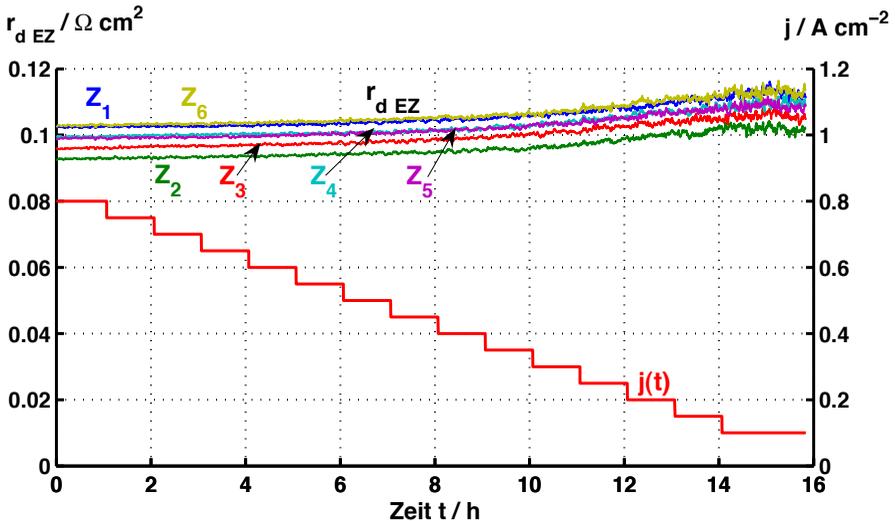


Abb. 6.15.: Verlauf des differentiell gemessenen Widerstands r_{dEZ} für Stromdichten von $0,1 \div 0,8 \text{ A/cm}^{-2}$; Parameter: $U_{\text{A}} = 0,75$; H_2 (trocken); $U_{\text{K}} = 0,2$, $T_{\text{p ein}} = 40^\circ\text{C}$; $T_{\text{K Wein}} = 55^\circ\text{C}$

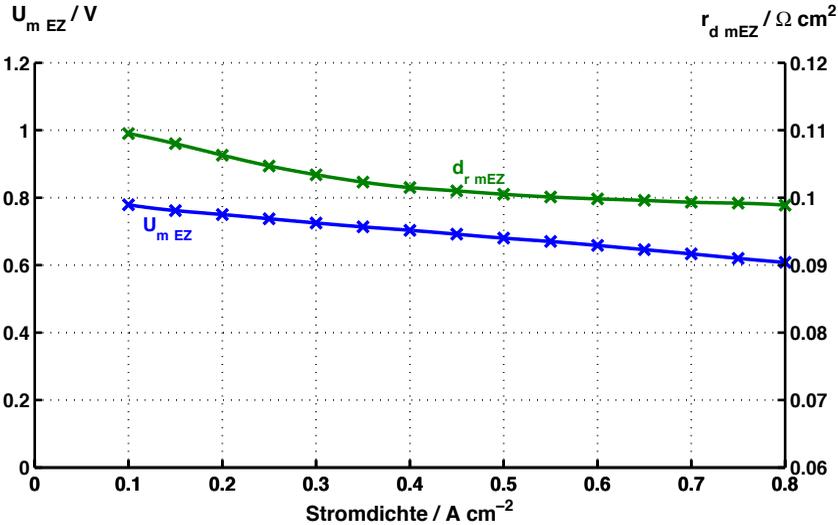


Abb. 6.16.: Verlauf des differentiell gemessenen, gemittelten Einzelzellwiderstands r_{dmEZ} und der gemittelten Einzelzellspannung U_{mEZ} für Stromdichten von $0,1 \div 0,8 \text{ A/cm}^{-2}$;
 Parameter: $T_{KWein} = 55^\circ\text{C}$; $T_{p_{ein}} = 40^\circ\text{C}$, $U_K = 0,2$; $U_A = 0,75$

Einfahren eines neuen Stacks

Für die Untersuchung des Verhaltens eines neuen Stacks bezüglich des hochfrequenten Widerstands und der Ausgangsspannung bei konstanten Betriebsbedingungen, wurde ein mit neuen Membran-Elektrolyt-Einheiten und neuen Gasdiffusionslagen bestückter Stack „ZSW Nr.423 neu“ zuerst befeuchtet und darauf die Stromdichte von $j = 0,1 \text{ Acm}^{-2}$ auf $j = 0,4 \text{ Acm}^{-2}$ so erhöht, dass die Einzelzellspannungen nie unter $0,5 \text{ V}$ abfielen. Der Taupunkt am Eingang der Brennstoffzelle wurde so gewählt, dass ohne Berücksichtigung des Wasseraustrags über die Anode am Kathodenausgang eine relative Luftfeuchte von 100% vorlag (berechneter Taupunkt am Ausgang der Zelle ist gleich der Kühlwassertemperatur am Eingang). Die Stacktemperatur betrug 55°C und die Gasversorgung wurde auf $U_A = 0,7$ (H_2) (unbefeuhtet), $U_K = 0,2$ (Luft), $T_{p_{ein}} = 40,5^\circ\text{C}$ eingestellt (Abb. 6.17). Innerhalb der ersten zwei Stunden ist ein deutliches Absinken des Membranwiderstands zu sehen. Dieses Absinken ist auf die Wasseraufnahme der Membran und die damit verbundene Erhöhung der Leitfähigkeit zurückzuführen. In

den ersten Betriebsstunden findet auch eine Veränderung der Benetzungsfähigkeit der Anoden- und Kathoden-Gasdiffusionslagen statt. Der starke Anstieg der Stackspannung ist zurückzuführen auf die Abnahme des Membranwiderstands, das Auswaschen von Fremdstoffen des Fertigungsprozesses, Montage und der damit verbundenen Vergrößerung der aktiven Oberfläche.

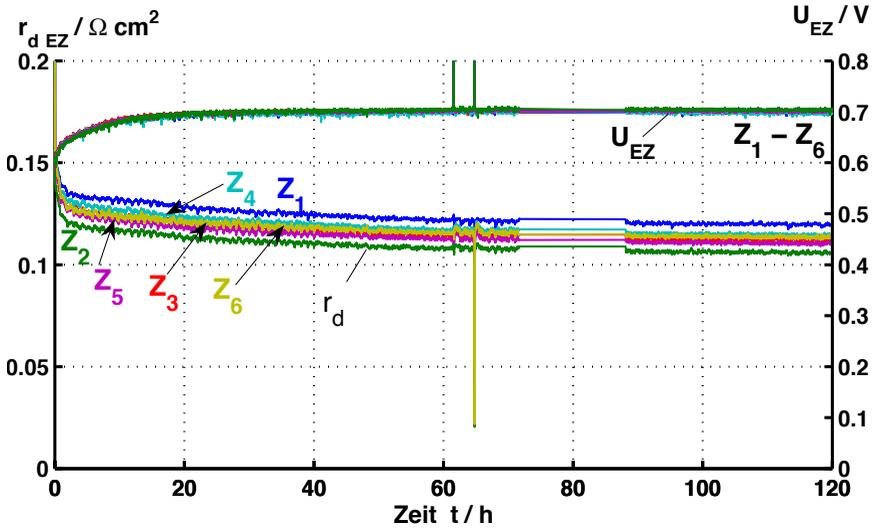


Abb. 6.17.: Verhalten der differentiell gemessenen Einzelzellwiderstände $r_{d,EZ}$ und der Einzelzellspannungen U_{EZ} beim Einfahren eines neuen Brennstoffzellenstacks (ZSW 423 neu); Parameter: $\bar{j} = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$; $U_A = 0,75 \text{ (H}_2\text{)}$ unbefeuchtet; $U_K = 0,2 \text{ (Luft)}$, $T_{p_{\text{ein}}} = 40, 5^\circ\text{C}$, *theo.* $T_{p_{\text{aus}}} = 55^\circ\text{C}$; $T_{K_{\text{Wein}}} = 55^\circ\text{C}$

Der über den Stack gemittelte $r_{dm,EZ}$ sinkt innerhalb der ersten zwei Stunden um $80 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ab, verbunden mit einem Anstieg der Stackspannung von $3,32 \text{ V}$ auf $3,85 \text{ V}$. Innerhalb der nächsten 58 Stunden sinkt $r_{dm,EZ}$ um weitere $22,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, worauf er in den weiteren 60 Stunden nur noch um $2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ absinkt.

Die Stackspannung U_{St} erreicht nach ca. 60 Stunden ihren höchsten Wert mit $U_{St} = 4,185 \text{ V}$, bleibt darauf konstant und fällt in den darauffolgenden 60 Stunden minimal um 15 mV auf $4,17 \text{ V}$ ab. Das Einzelzellspannungsrauschen bleibt im gesamten Messzeitraum mehr oder weniger konstant. Die größten Schwankungen von $\Delta U = 20 \text{ mV}$ hat Randzelle 6.

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

Diese Messung zeigt, dass nach 24 Stunden die Brennstoffzelle annähernd stationäre Betriebsbedingungen erreicht, der differentiell gemessene Widerstand jedoch noch leicht abfällt. Im Zeitraum 72 bis 85 Stunden wurden keine Daten aufgezeichnet.

Einbaulage und Stackdesign

Die Einbaulage und damit verbunden die Lage der Zu- und Abführungen des Kühlwassers und der Reaktionsgase haben einen Einfluss auf die Gas-, Temperatur-, und Feuchteverteilung im Stack. Für den folgenden Versuch wurde der Stack (ZSW Nr 391) um 180° gedreht. Der Stackaufbau gleicht dem Stack 423. Die Verteilung der Reaktionsgase ist damit umgekehrt und erfolgte für den Wasserstoff von unten nach oben und für die Luft von oben nach unten.

Der kathodenseitige Taupunkt $T_{p_{\text{ein}}}$ wurde so gewählt, dass der hochfrequente Zellwiderstand 6, 7 und $8 \text{ m}\Omega$ betrug. Die Umsatzfaktoren betragen $U_A = 0,85$ (unbefeuert), $U_K = 0,25$ (variabler Taupunkt am Eingang), die Stromdichte wurde in Schritten von $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ auf $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ vermindert.

Bei $t = 12 \text{ h}$ wird die Stromdichte um $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ erniedrigt und der $T_{p_{\text{ein}}}$ so gewählt, dass sich ein $R_{\text{dSt}} = 6 \text{ m}\Omega$ einstellt. Dabei wird der $T_{p_{\text{ein}}}$ sprunghaft von 51°C auf -24°C geändert. Dies führt zu einem schnellen Anstieg des r_{dZ1} von 0,11 auf $3,25 \Omega \text{ cm}^2$, gekoppelt mit einem Abfall der Zellspannung U_{Z1} . Der Anstieg des r_{dZ1} ist bei $t = 1 \text{ h}$ am kleinsten jedoch mit dem stärksten Spannungsabfall gekoppelt. Im Gegensatz zu Zelle 1 ist das Verhalten von Zelle 3 unauffällig.

Dieser Versuch zeigt, dass Einflüsse wie Einbaulage und Stack-Design sich maßgeblich auf das Betriebsverhalten der Zelle auswirken. Ein unausgeglichener Feuchtehaushalt innerhalb der Zelle kann zum Austrocknen von Einzelzellen führen, verbunden mit einer höheren Belastung der Membran und möglicher Bildung von Hot-Spots.

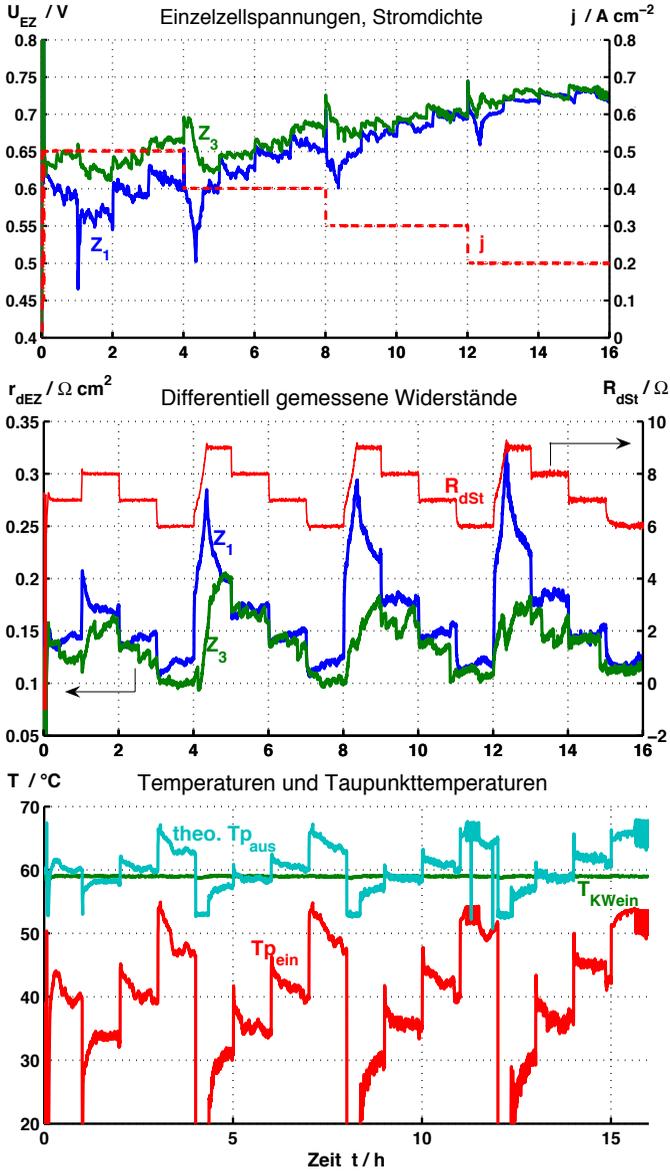


Abb. 6.18.: Einfluss von schnellen Änderungen des $T_{p_{ein}}$ der Luft auf $r_{dm\ EZ}$ und U_{EZ}
 Parameter: $T_{KWein} = 59^\circ C$; $U_A = 0,85 H_2$ (unbefeuhtet); $U_K = 0,25$ (Luft),
 $T_{p_{ein}} : variabel - 24^\circ C - 55^\circ C$; $\bar{j} = 0,3 \div 0,3 A cm^{-2}$

Zustand der Zellen

Die Zustände der Gasdiffusionslage und der Membran-Elektrolyt-Einheit haben Einfluss auf das Verhalten und den Wasserhaushalt der Zelle. Um den Einfluss des Zellzustands auf den differentiell gemessenen Widerstand und die Zellspannung in Abhängigkeit vom Wasserhaushalt der Zelle näher zu betrachten, wurde ein 6-Zeller (ZSW Nr.423) mit beidseitigem 3-er Meander, Querstegen zwischen den Meandergruppen, Gasdiffusionslage vom Typ SGL10BB und einer $35\mu\text{m}$ dicken Membran-Elektrolyt-Einheit für diesen Zweck wie folgt präpariert:

- Der Stack wurde in Betrieb genommen und 48 Stunden betrieben.
- 40 Stunden nach dem Betrieb wurde er für 24 Stunden bei -30°C , ohne ein vorheriges Austrocknen, eingefroren.
- Danach wurde er nochmals 40 Stunden betrieben.
- Darauf wurde aus zwei neuen Zellen (Zellen 1/2) und 4 „alten“ Zellen (Zellen 3/6) ein „neuer“ Stack aufgebaut.

Zu Beginn des Versuchs hatte der „neu“ aufgebaute Stack bereits weitere 450 Betriebsstunden. Die „tiefgefrorenen“ Zellen 3-6 hatten damit 530 Betriebsstunden. Der Versuch wurde unter den in Abb. 6.19 angegebenen Messbedingungen (die Versuchsdurchführung ist vergleichbar mit Abb. 6.10) durchgeführt.

Im Bereich zwischen 47°C und 52°C Kühlwassereintrittstemperatur T_{KWein} steigen die differentiell gemessenen Einzelzellwiderstände leicht an. Ab 53°C ist ein starker Anstieg der $r_{\text{dm EZ}}$ über T_{KWein} erkennbar und damit verbunden ein Abfallen der Einzelzellspannungen. Die maximale Ausgangsspannung wird von Zelle 2 bei ca. 52°C erreicht. Bei Zelle 4 ist der Einfluss der T_{KWein} und damit der Einfluss des Wasserhaushalts am deutlichsten. Sie erreicht erst bei 57°C ihr Spannungsmaximum, welches wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei den anderen Zellen des Stacks.

Der Zusammenhang zwischen den spezifischen Einzelzellwiderständen r_{dEZ} und den Einzelzellspannungen ist in Abb. 6.19 aufgetragen. Zelle 4 erreicht bei $r_{\text{dZ4}} = 1,71 \Omega\text{cm}^2$ die maximale Spannung. Bei der nicht tiefgefrorenen Zelle 2 ist das Maximum nicht so stark ausgeprägt und befindet sich bei einem um $0,04 \Omega\text{cm}^2$ kleineren Wert.

Mit zunehmender Betriebsdauer verschiebt sich der Punkt der maximalen Ausgangsspannung hin zu einem trockeneren Betriebszustand der Zelle. Der berechnete Taupunkt $theo.Tp_{\text{aus}}$ am Kathodenauslass der Zelle betrug 47°C der gemessene 46°C . Das bedeutet, dass Zelle 4 ihr Maximum bei einer relativen Luftfeuchte $\varphi = 58\%$ und Zelle 2 bei $\varphi = 74\%$ erreicht hat.

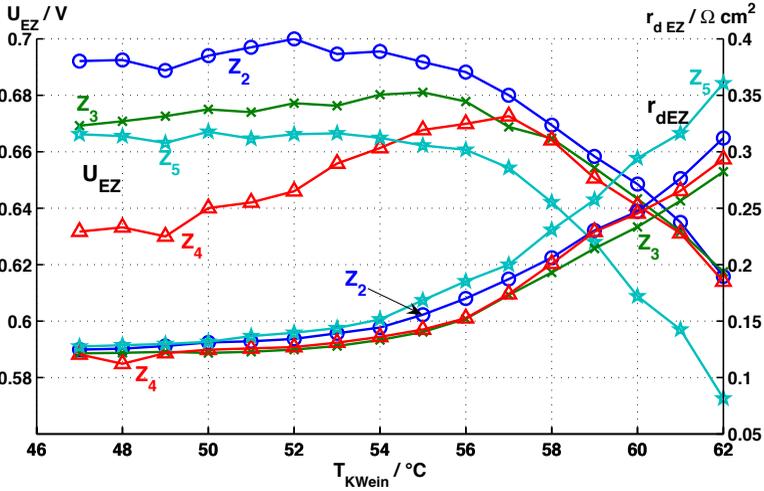


Abb. 6.19.: Einfluss der Stacktemperatur auf r_{dEZ} und U_{EZ}
 Parameter: $T_{KWein} = 46 \div 62^\circ\text{C}$; $U_A = 0,7 \text{ H}_2$ (unbefeuert); $U_K = 0,20$ (Luft), $T_{p_{ein}} = 22^\circ\text{C}$, $theo.T_{p_{aus}} = 47^\circ\text{C}$, $T_{p_{ausgem.}} = 46^\circ\text{C}$; $\bar{j} = 0,3 \text{ A cm}^{-2}$

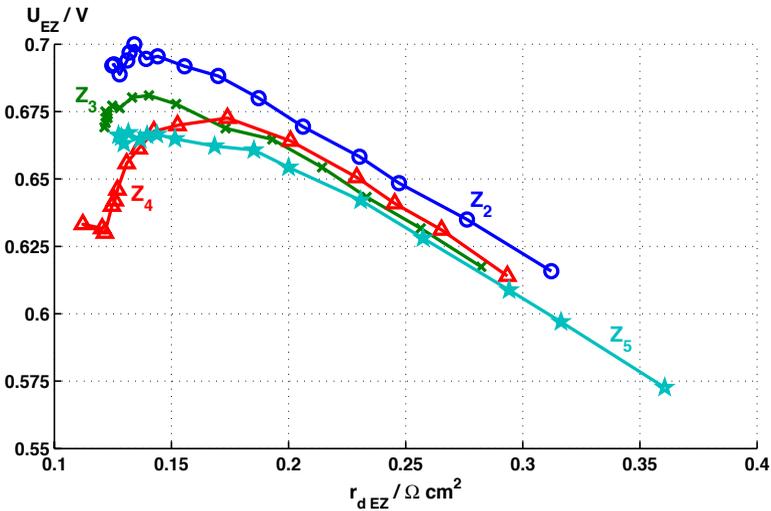


Abb. 6.20.: Zusammenhang zwischen U_{EZ} und r_{dEZ} (Messwerte aus Abb. 6.19)

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

Diese Verschiebung zu trockenen Betriebszuständen wurde besonders ausgeprägt an einem Stack mit offener Kathodengasführung beobachtet. Eine der beiden Randzellen hatte am Anfang des Testbetriebs immer den kleinsten r_{dEZ} , was bei geringer Betriebsstundenzahl zur höchsten Stackspannung führte. Mit zunehmender Betriebsdauer nahm die Spannung der Randzelle zunehmend ab. Bei der Demontage des Stacks ergab sich, dass die Bipolarplatte zwischen Zelle und Stromsammelplatte keine Kühlwasserkanäle aufwies, was eine inhomogene Wärmeverteilung zur Folge hat. Diese Platte wurde darauf gegen eine Platte mit Kühlwasserkanälen ausgetauscht und der Stack wieder in Betrieb genommen. Die darauffolgenden Messungen ergaben geringe Abweichungen der r_{dEZ} , die Zelle neigte jedoch bei feuchtem Betrieb zu Flutungerscheinungen und damit verbundenem Absinken der Zellspannung.

Zur Klärung der Einflüsse des zu feuchten Betriebs auf die Degradationsmechanismen sind weitere Langzeitversuche notwendig. Nach den im Projekt gesammelten Erfahrungen führt ein zu feuchter Betrieb oder die Frostung eines „feuchten“ Stacks zur Veränderung der Benetzungseigenschaften der GDL und damit zu erhöhten Stofftransportverlusten verbunden mit auskondensierendem Wasser (Siehe auch Kapitel 6.9.7).

6.3. Stellerintegriertes Feuchtemanagement der Brennstoffzelle

Die in Kapitel 6.2.1 entwickelten Online-Verfahren zur Bestimmung des hochfrequenten Zellwiderstands mittels eines leistungselektronischen Stellglieds eröffnen die Möglichkeit, die Veränderungen des Membranwiderstands während des Betriebs zu beobachten.

Die im vorhergehenden Abschnitt erarbeiteten Zusammenhänge zwischen differentiell gemessenem Widerstand und Zellspannung in Abhängigkeit vom Wasserhaushalt der Zelle können zur Regelung des Wasserhaushalts der Brennstoffzelle herangezogen werden. Die Online-Messung des hochfrequenten Zellwiderstands und die in Kapitel 4.5.3 beschriebene Kathodengasaufbereitung ermöglichen es, ohne eine Veränderung des U_K , den kathodengasseitigen Taupunkt Tp_{ein} schnell zu beeinflussen und einzustellen [SL05b].

Die Führungsgröße der im folgenden als „*dR-Regelung*“ bezeichneten Regelung ist der gewünschte differentiell gemessene hochfrequente Widerstand $R_{d\text{soll}}$ der BZ. Die Einstellung des $R_{d\text{soll}}$ übernimmt ein PI-Regler, dessen Stellgröße der Tp_{ein} des Kathodengases ist (Abb. 6.21).

Um die Leistungsfähigkeit der vorgeschlagenen Regelungsmethode zu untersuchen, wurden Messungen mit folgenden Betriebsbedingungen durchgeführt:

- 5 Zellen Stack (wassergekühlt) (ZSW Nr. 298) mit internem Kathodengasflowfield,

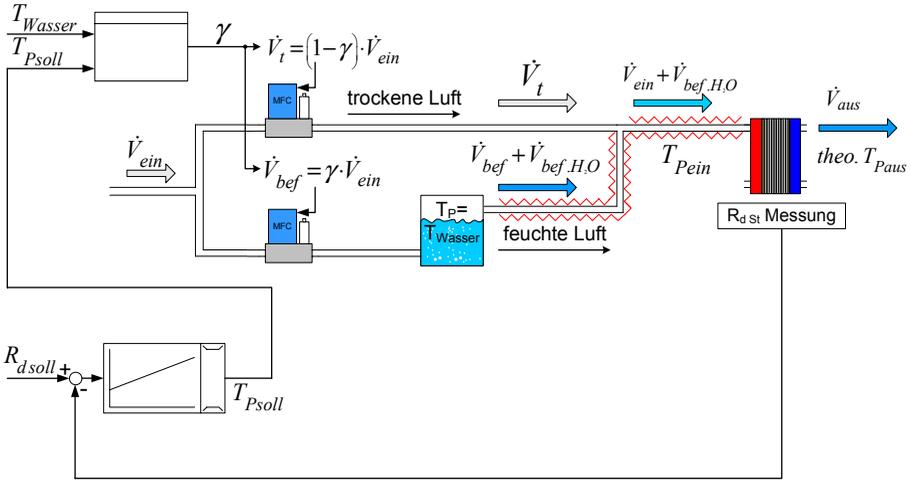


Abb. 6.21.: Aufbau der dR-Regelung

Kathode: 3-er Meander, Anode: 3 einer Meander, aktive Fläche von 100 cm^2 , betrieben bei konstanter Belastung von 40 A ($j = 0,4 \text{ A cm}^2$), Kühlwassertemperatur am Stack Eintritt $T_{\text{KW ein}} 55^\circ\text{C}$.

- Anode: $U_{\text{A}} = 0,9$, H_2 (trocken), Umgebungsdruck am Stack-Ausgang
- Kathode: $U_{\text{A}} = 0,25$, Luft, (einstellbarer $T_{p\text{ein}} -24^\circ\text{C}$ bis 45°C), Stackeintrittstemperatur 50°C , Umgebungsdruck am Stackausgang

Abb. 6.22 a-f zeigt alle Messwerte des Brennstoffzellensystems für unterschiedliche Sollwerte des Membranwiderstands. Bei diesem Versuch wurde der Sollwert für den Membranwiderstand alle 10 Minuten mit einer Schrittweite von $0,5 \text{ m}\Omega$ von anfangs $10 \text{ m}\Omega$ auf $7 \text{ m}\Omega$ erniedrigt. Dies entspricht einem spezifischen Anfangswiderstand von $0,2 \Omega\text{cm}^2$ und einem Endwert von $0,14 \Omega\text{cm}^2$. Der Taupunkt wurde mit zwei Massendurchflussreglern und einem Befeuchter (siehe Kapitel 4.5.3) eingestellt. Die Funktionsweise dieser Regelung kann anhand 6.22 e) nachvollzogen werden. Die Messung beginnt mit einem Sollwert von $10 \text{ m}\Omega$. Für diesen Betriebspunkt stellt sich am Ausgang der Brennstoffzelle ein gemessener Taupunkt von $48,5^\circ\text{C}$ ein. Am Anfang ist der trockene Luftstrom größer als der feuchte. Nach 90 min wird die Luft vollständig über den Befeuchter geführt. Der eingangsseitige Taupunkt entspricht in diesem Fall der Befeuchtertemperatur von 45°C .

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

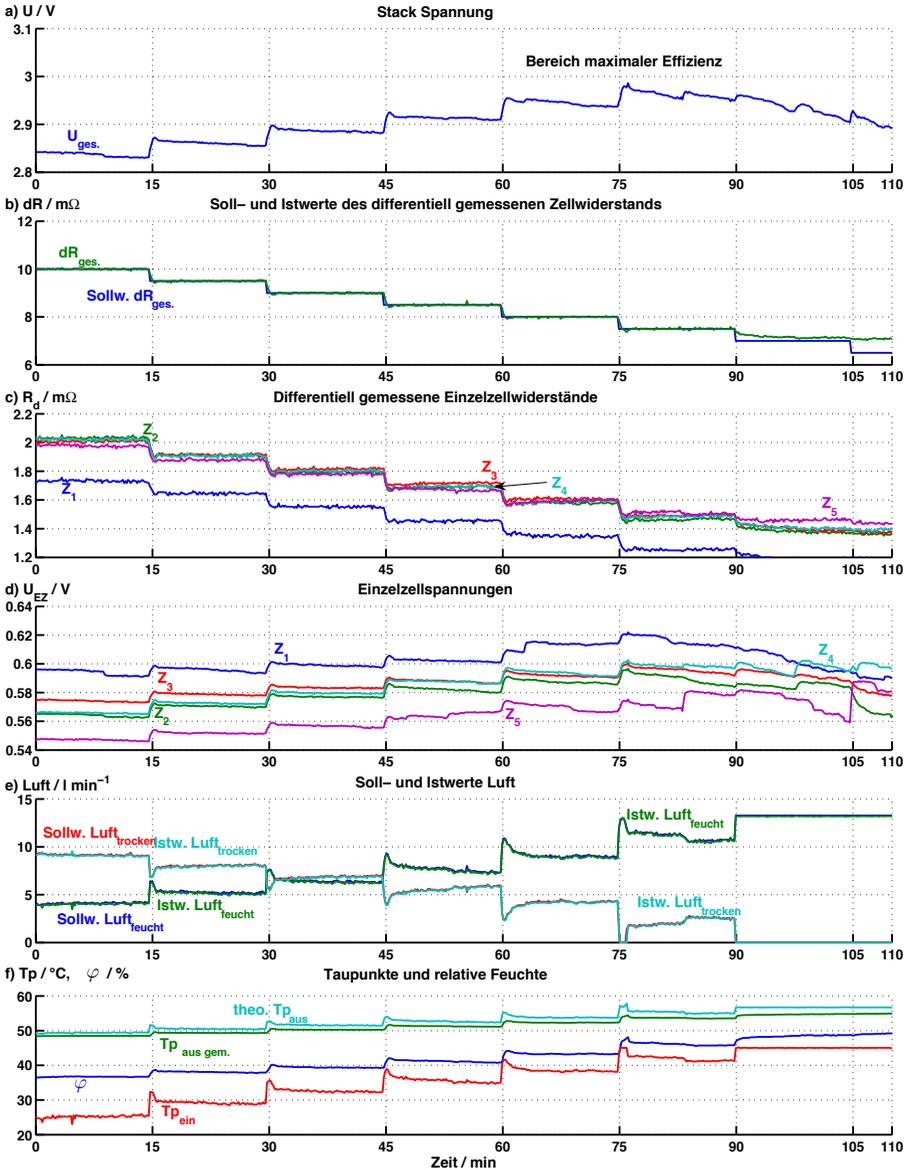


Abb. 6.22.: Zusammenhang zwischen, U_{St} , gemessenen R_{dSt} und R_{dEZ} , dem Taupunkt Tp_{aus} und der relativen Feuchte φ gemessen am Ausgang des Stacks für unterschiedliche Sollwerte der dR -Regelung. Der Sollwert für die dR -Regelung wurde alle 20 Minuten um $0,5m\Omega$ von $10m\Omega$ auf $6,5m\Omega$ erniedrigt. (Der Nullpunkt ist teilweise unterdrückt)

Der gemessene Taupunkt am Ausgang der Brennstoffzelle beträgt für diesen Betriebspunkt ca. 54°C , bei einer Stacktemperatur von 55°C (Kühlwassereintrittstemperatur), entspricht das 95% relativer Feuchte im Stack. Das Experiment zeigt, dass das Absenken des R_{dSt} um $0,5\text{ m}\Omega$ einer Taupunkterhöhung von ca. 1°C entspricht. Diese Messergebnisse demonstrieren die Leistungsfähigkeit der entwickelten dR-Regelung. Der gemessene R_{dSt} -Wert folgt schnell und präzise dem Sollwert und es stellt sich ein konstanter Taupunkt am Ausgang des Stacks ein. Diese Messung bestätigt, dass der Wasserhaushalt der Brennstoffzelle ohne einen Feuchtesensor geregelt werden kann. Die Einzelzellspannungen und die Einzelzellwiderstände stellen sich während der ersten 4 Schritte ebenfalls auf konstante Werte ein. Nur die erste Einzelzelle hat einen ungefähr um $0,2\text{ m}\Omega$ kleineren R_{d} und daraus folgend eine um 30 mV höhere Einzelzellspannung. Speziell diese Zelle verzeichnet allerdings den größten Spannungseinbruch am Ende des Experiments. Die erste Zelle erreicht ihre maximale Spannung ungefähr nach 77 min bei einem eingestellten R_{dSt} von $7,5\text{ m}\Omega$ ($0,15\text{ m}\Omega\text{cm}^2$). Für kleinere R_{dSt} fällt die Spannung ab. Ab etwa 80 min stellen sich keine stationären Zustände mehr ein. Dies deutet auf eine Flutung der Kathodenseite hin. Die Gesamtzellspannung weist ähnliches Verhalten auf. Ist die Taupunkttemperatur in der Zelle größer als die Zelltemperatur, kommt es zum Auskondensieren von Wasser in der Zelle. Dieses Wasser blockiert aktive Teile der Zellfläche, was wiederum zu einem höheren R_{dSt} und einer kleineren Zellspannung führt. Dieses Phänomen wird bei U_{EZ5} bei 80 min sichtbar. Der sich sprunghaft ändernde Membranwiderstand des Stacks wird von der Gesamt-dR-Regelung sofort ausgeglichen. Dies wird an der Aufteilung der Luftströme (Abb. 6.22 e)) sichtbar. Die maximale Ausgangsspannung wird nach ca. 75 min erreicht.

6.3.1. Bereich Maximaler Effizienz

Die maximale Ausgangsspannung der BZ in Abb. 6.22 stellt sich um 75 Minuten bei einem R_{dsoll} von $7,5\text{ m}\Omega$ ein. Um diesen Betriebspunkt befindet sich der Bereich maximaler Effizienz (BME) für die während des Versuchs herrschenden konstanten Bedingungen für Strom, Umsatzfaktoren und BZ-Temperatur. Bei einem noch kleineren Sollwert für den differentiellen Widerstand R_{d} sinkt zwar der Membranwiderstand weiter ab und damit auch die in der Membran entstehenden Verluste, es kommt jedoch nicht zum erwarteten Anstieg der Zellspannung. Wie mit den Messungen der letzten Abschnitte gezeigt werden konnte, existiert für jede Einzelzelle ein Wert des differentiellen Widerstands (konstante Betriebsbedingungen) bei dem die Zellspannung maximal und damit der Wasserhaushalt der Zelle optimal eingestellt ist. Dieser Widerstandswert ist abhängig von den herrschenden Betriebsbedingungen und vom Zustand (Degradation/Einfahren)

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

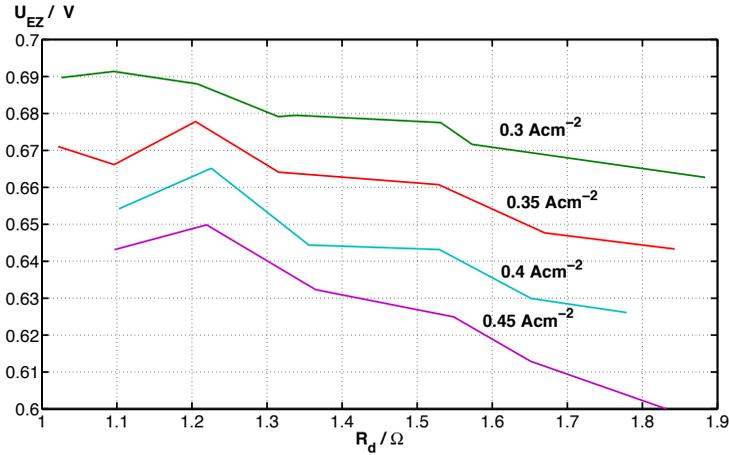


Abb. 6.23.: Einzelzellspannung in Abhängigkeit vom eingestellten differentiell gemessenen Widerstand. Parameter: $j = 0, 3 \div 0, 45 \text{ Acm}^{-2}$

der Zelle. Wird die Zelle zu feucht betrieben kommt es zum Auskondensieren von Wasser. Dies kann zu einer teilweisen Blockade von Zellteilen und besonders auf der Anodenseite zu Potentialverschiebungen verbunden mit erhöhter Degradation führen.

Durch Variation der einzelnen Betriebsparameter können Kennfelder für den optimalen Wert von R_d erstellt werden. Abb. 6.23 zeigt für eine Einzelzelle einen Ausschnitt aus einem Kennfeld, bei dem die Stromdichte und der Sollwert der dR-Regelung variiert wurden. Bei steigenden Stromdichten j stellt sich die maximale Ausgangsspannung bei unterschiedlichen Werten für den differentiell gemessenen Widerstand ein.

Das heißt, dass für größere Stromdichten der Sollwert für die dR-Regelung zu höheren Werten hin korrigiert werden muss, um die BZ im BME zu betreiben. Um die BZ im BME zu betreiben, müssen die Zusammenhänge zwischen den Betriebsparametern und dem BME untersucht werden. Hierfür wurden einzelne Betriebsparameter variiert und die Auswirkungen auf die Ausgangsspannung beobachtet.

Zur besseren Darstellung kann ein dreidimensionales Schaubild aus Messdaten angefertigt werden. Die Auswirkungen der Variation von Stromdichte j und Sollwert für die dR-Regelung (Variation des Feuchtehaushalts) auf die Stackspannung ist in Abb. 6.24 in einem Schaubild dargestellt. Durch die sehr unterschiedlichen Degradationszustände der Einzelzellen des Stacks ZSW 423 (siehe Abschnitt „Zustand der Zellen“) ist der BME des Stacks etwas verwischt. Es ist jedoch ein deutliches Maximum der Stackspannung er-

kennbar, welches sich für steigende Werte der Stromdichten j hin zu größeren R_d -Werten verschiebt.

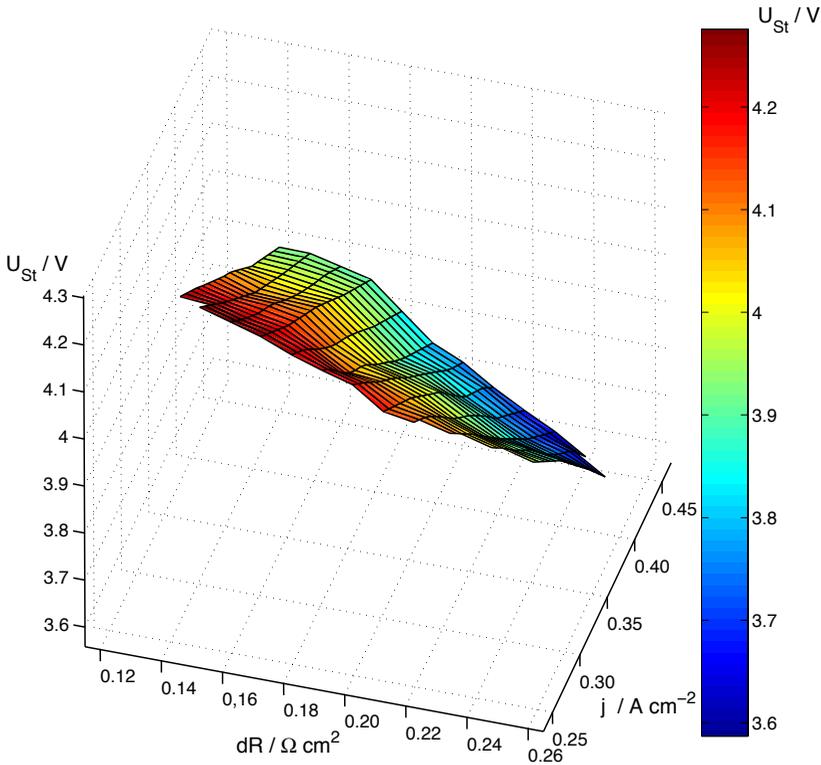


Abb. 6.24.: Abhängigkeit der Ausgangsspannung von Stromdichte j und differentiell gemessenem Widerstand r_d

6.4. Maximum-Efficiency-Tracker

Die im letzten Abschnitt dargelegten Zusammenhänge zwischen Ausgangsspannung, differentiell gemessenem Widerstand und der Stromdichte können für einen Maximum-Efficiency (ME)-Tracker benutzt werden. Hierfür kann das in Abb. 6.25 prinzipiell dargestellte Ablaufdiagramm verwendet werden. Der Anfangspunkt ist identisch mit dem Fall, dass sich der Laststrom oder eine andere Zustandsgröße des Stacks markant geändert hat.

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

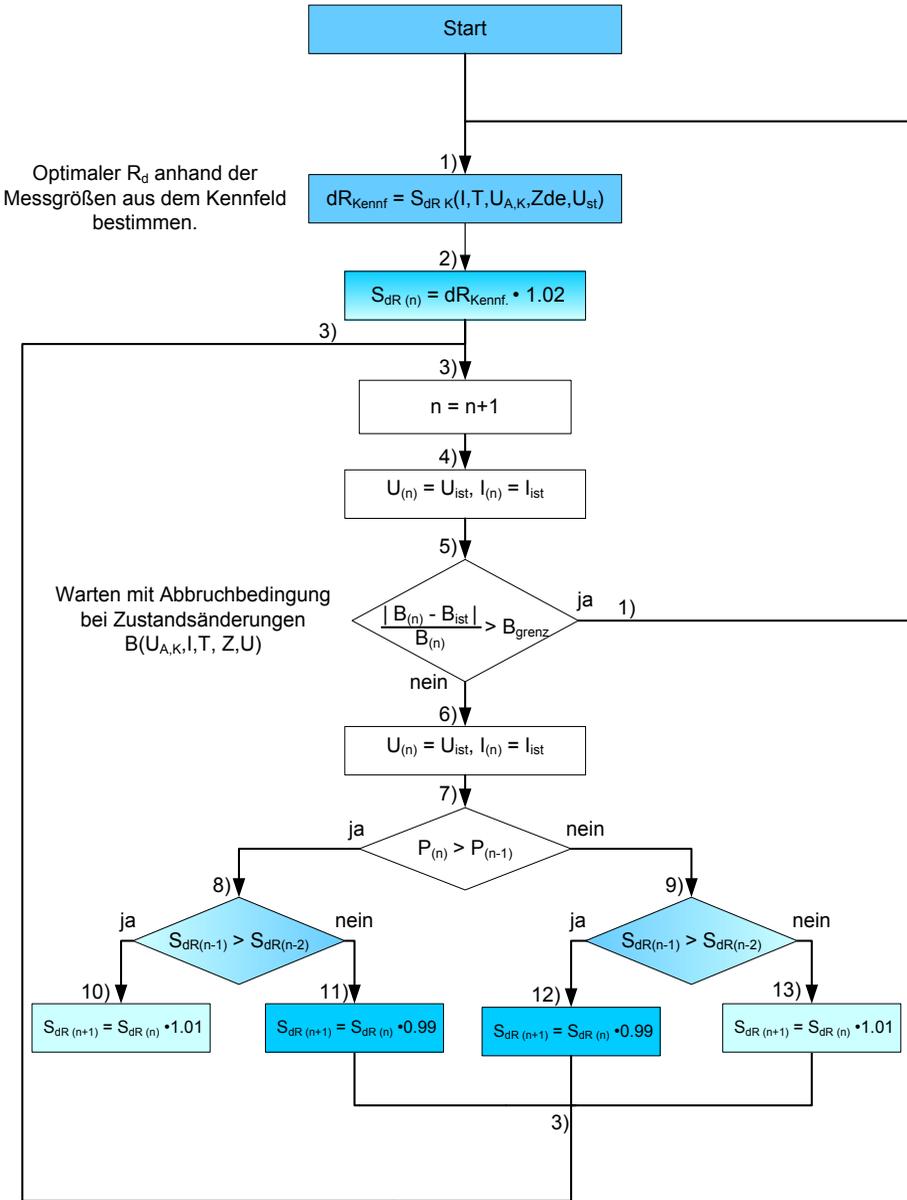


Abb. 6.25.: Ablaufdiagramm zum Finden des BME

Im ersten Schritt wird der Sollwert des optimalen differentiellen Widerstands für die im System herrschenden Betriebsbedingungen ausgelesen. Als Anfangssollwert für die dR-Regelung wird ein etwas größerer Wert eingestellt. Dies bezweckt, dass der darauffolgende Trackingalgorithmus sich von zu trockenen (großer r_d) in Richtung zu zu feuchten (kleinerer r_d) Betriebsbedingungen bewegt. Darauf wird der interne Zähler um 1 erhöht und Strom und Spannung gemessen. Nach einer auf das System angepassten Wartezeit, welche je nach Richtung des einzuregelnden r_d angepasst werden kann, werden erneut die Systemgrößen gemessen. Findet während dieser Wartezeit eine Veränderung der Betriebsbedingungen B statt, erfolgt ein Rücksprung zum Start $5) \Rightarrow 1)$. Darauf findet ein Vergleich der momentanen Stackspannung U_n mit der des letzten Durchlaufs U_{n-1} statt. In 8) und 9) wird der Regelsinn des letzten Zyklus bestimmt und in 10)-13) werden die neuen Sollwerte vorgegeben. Findet der Algorithmus keinen optimalen Betriebspunkt, kann noch zusätzlich das Spannungsrauschen der Einzelzellspannungen oder der Stackspannung verwendet werden. Sind alle Einzelzellspannungen glatt, ist das ein Anzeichen für einen zu trockenen, sind alle verrauscht für einen zu feuchten Betrieb. Mit zunehmender Betriebsstundenanzahl verschiebt sich der BME hin zu trockeneren Betriebspunkten. Deshalb muss das Kennfeld, wenn der optimale Bereich vom abgelegten Bereich abweicht, im Betrieb korrigiert werden.

Für kleine Systeme kann auch ein einfacheres Verfahren verwendet werden. Der Sollwert $R_{d, \text{soll}}$ der dR-Regelung wird so weit abgesenkt (d.h. das System wird befeuchtet), bis der Istwert nicht mehr weiter sinkt und eine Zunahme des Spannungsrauschens stattfindet. Dies geschieht in Abb. 6.22 nach 75 min. Gute Ergebnisse wurden erzielt, indem der gemessene Wert des R_d um 10 % erhöht wurde. Mit dieser Betriebsweise ist es jedoch nicht möglich die Veränderungen der Zelle mittels der Änderungen des Kennfeldes zu beobachten.

6.4.1. Diagnosemöglichkeiten anhand des hochfrequenten Zellwiderstands

Die Messung des hochfrequenten Widerstands kann auch zur Stackdiagnose verwendet werden. Eine nicht vorhandene oder verstopfte Kühlplatte führt z.B. zu einer ungleichen Wärmeverteilung im Stack. Diese Temperaturunterschiede wirken sich auf den Feuchtehaushalt der Zelle und damit auf den Membranwiderstand aus. Diese Veränderungen können mittels des hochfrequenten Zellwiderstands bestimmt und analysiert werden.

Für Hersteller von Brennstoffzellen bietet die Messung des r_d die Möglichkeit eventuelle Fehler im Kühlsystem des Stacks frühzeitig zu erkennen und Maßnahmen zu ergreifen.

Durch die Beobachtung des hochfrequenten Zellwiderstands können auch Fehler in

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

der Gasversorgung detektiert werden. Wird die BZ im Dead-End-Betrieb verwendet, so kann der Fehlerfall, dass das Dead-End-Spülventil nicht schließt an einem schnellen Anstieg des Membranwiderstands detektiert werden. Dieser Anstieg des hochfrequenten Zellwiderstands findet innerhalb von 1-2 Minuten statt und ist abhängig von der durchströmenden Gasmenge, welche die Austrocknung der Membran von der Anodenseite verursacht.

Wird ein ME-Tracker in Kombination mit einem sich anpassenden Kennfeld verwendet, kann aus den Veränderungen des Kennfelds auf den Zellzustand geschlossen werden. Eine abrupte Verschiebung des BME hin zu größeren Werten des hochfrequenten Zellwiderstands kann z. B. durch einen „Frostschaden“ verursacht werden. Ein derartiger Effekt kann jedoch auch einen nicht korrekt funktionierenden Temperatursensor als Ursache haben.

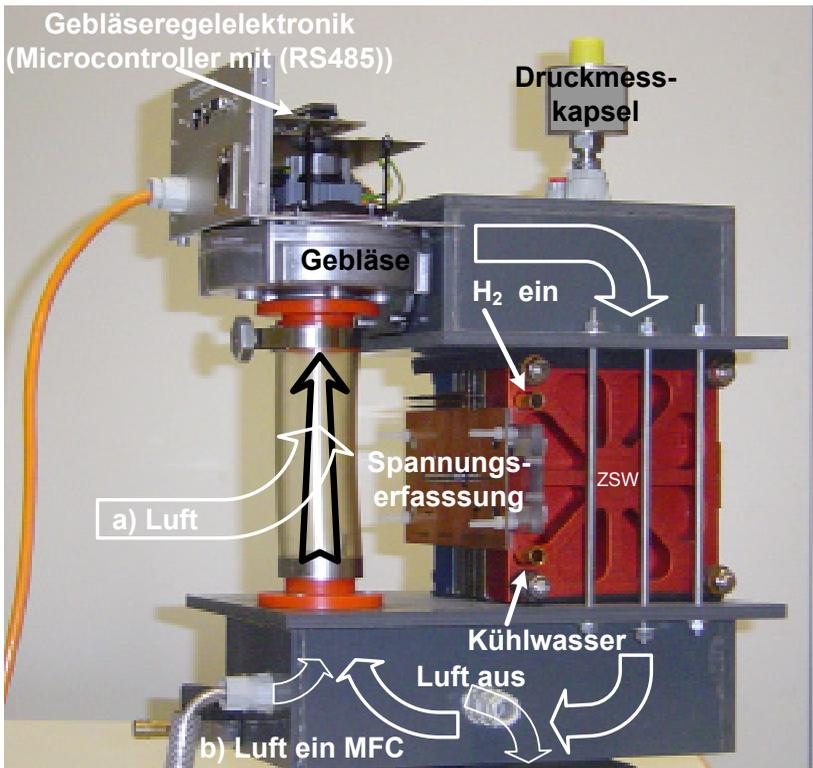


Abb. 6.26.: Brennstoffzelle mit externer Kathodengasführung



Abb. 6.27.: Spannungserfassung des 24 Zellers

6.4.2. Anwendung der dR-Regelung auf ein System mit offenem Kathodenflowfield

Bei kleinen Brennstoffzellensystemen wird oft ein offenes Kathodenflowfield in Verbindung mit einem Umluftsystem eingesetzt. Aufgrund der meist niedrigen Betriebstemperatur spielt für diese Systeme der Wasserhaushalt eine wichtige Rolle. Anhand von Versuchen konnte gezeigt werden, dass der Wasserhaushalt in einem sich selbst befeuchtenden Umluftsystem (Abb. 6.26) mittels dR-Messung und der angesaugten Luftmenge als Stellgröße geregelt werden kann. Hierfür wird die Luftmenge nicht mit einem Massendurchflussregler dosiert (Abb. 6.26 b)), sondern mittels der Gebläsedrehzahl eingestellt (Abb. 6.26 a)). Einen weiteren Freiheitsgrad bietet der Einsatz einer Klappe, mit der das Verhältnis der rezyklierten (feucht) zur frisch angesaugten (trocken) Luftmenge eingestellt werden kann. Wird die Luft durch das Gebläse angesaugt, entfällt durch die Verknüpfung von angesaugter und rezyklierter Luftmenge die Möglichkeit, den Taupunkt in der BZ unabhängig vom Umsatzfaktor einzustellen.

6.4.3. Messungen am 24 Zeller

Nach den erfolgreichen Tests mit den Kurz-Stacks (5 bis 6 Einzelzellen) wurde der Prüfstand für den Betrieb eines 24-zelligen Stacks umgebaut. Die Einzelzellspannungserfassung wurde aufbauend auf den Erfahrungen mit den Kurz-Stacks erweitert (Abb.

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

6.27). Abb. 6.28 zeigt die Funktion der differentiellen Einzelzellwiderstandsmessung bei einem Laststrom von 30 A. Der Prüfstand wurde nach diesen ersten Messungen abgeschaltet. Nach der Wiederinbetriebsetzung konnten die vorhergehenden Messungen nicht wiederholt werden, da ein durch eine fehlerhafte Messwerterfassung verursachter Rückstrom ($I < 1\text{mA}$) zu einer Schädigung der mittleren Zellen des Stacks geführt hat. Versuchen mit unterschiedlichen Umsatzfaktoren wiesen auf eine geschädigte Anode hin. Die komplexen Impedanzverlauf des geschädigten Stacks sind im Anhang Abb. A.1, A.2 abgebildet.

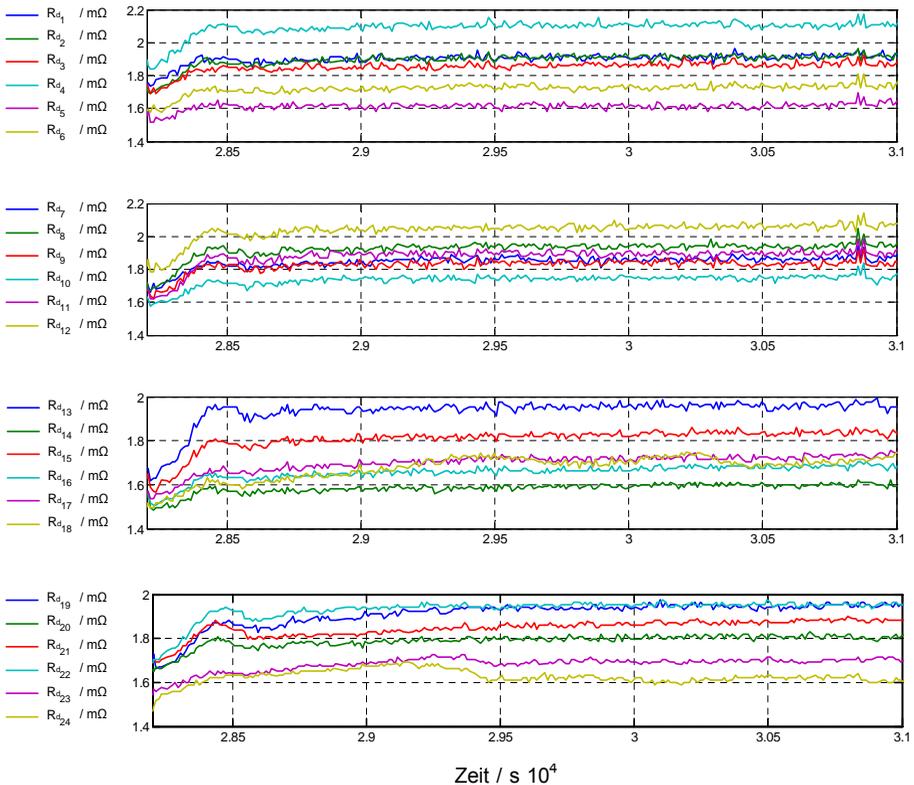


Abb. 6.28.: Verlauf der differentiellen Einzelzellwiderstände des 24-Zellers

6.5. Vorteile der Membranwiderstandsregelung

Die entwickelte dR-Regelung ermöglicht es, den Wasserhaushalt des Stacks nur durch die Messung von Strom und Spannung ohne den Einsatz eines Feuchtesensors zu kontrollieren.

Die Messung des hochfrequenten Widerstands kann auch zum Anfahren der Brennstoffzelle verwendet werden. Speziell beim Anfahren eines Brennstoffzellensystems besteht keine Möglichkeit, die interne Feuchte der Brennstoffzelle zu bestimmen. Ist die BZ ausgetrocknet, besitzt sie einen großen Membranwiderstand. Es reicht also ein kleiner Belastungsstrom um, den hochfrequenten Widerstand der Zelle zu bestimmen. Die Online-dR-Messung bietet damit Vorteile beim Starten eines gefrorenen oder heißen, ausgetrockneten Brennstoffzellensystems. Um eine Beschädigung der Membran zu verhindern, muss die Brennstoffzelle bei Frostgefahr trocken geblasen werden. Mittels der dR-Messung kann der Membranwiderstand beim Anfahren des Systems überwacht werden und damit die Schädigung durch lokale Überhitzung vermieden werden. Die Kenntnis über den Befeuchtungszustand der Membran und damit über die maximal entnehmbare Ausgangsleistung ermöglicht es, die Betriebsführung zusätzlicher Energiespeicher optimal auf den Zustand der Brennstoffzelle abzustimmen. Durch die Integration der Messtechnik in das Stellglied werden die Informationswege minimiert und Fehlerquellen wie defekte Sensorleitungen oder Kommunikationsprobleme zwischen dem Stellglied und der Sensorik ausgeschaltet.

Wird ein ME-Tracker in Kombination mit einem Kennfeld verwendet, kann anhand der Veränderungen des Kennfelds eine Aussage über die Alterung und die voraussichtliche Lebensdauer der BZ gemacht werden. Die Veränderungen des Kennfelds ermöglichen es, Schädigungen, wie sie zum Beispiel durch ein feuchtes Einfrieren des Systems verursacht werden können, zu detektieren. Dies ist besonders interessant für Anwendungen, bei denen eine hohe Verfügbarkeit gefordert wird.

6.6. Wechselstromersatzschaltbild der Brennstoffzelle

In den letzten Abschnitten wurden stellerintegrierbare Festfrequenzmethoden zur Bestimmung und Steuerung des hochfrequenten Zellwiderstands der BZ, der hauptsächlich durch den Membranwiderstand repräsentiert wird, entwickelt. Anhand von Messungen konnte gezeigt werden, dass mittels des differentiell bestimmten Zellwiderstands die Gasversorgung so gesteuert werden kann, dass sich in Bezug auf die Feuchte ein optimaler Betriebszustand der BZ einstellt.

Charakterisierungsmethoden wie die EIS oder die CI erlauben es, die komplexe Impedanz \underline{Z} in einem weiten Frequenzbereich zu bestimmen. Dies ermöglicht auch, die Vorgänge an den Elektroden und in den Gasdiffusionslagen zu untersuchen. Für den Einsatz dieser Methoden zur Diagnose wird ein Ersatzschaltbild der BZ benötigt, um die elektrischen Ersatzparameter aus dem Verlauf der komplexen Impedanz zu bestimmen. Anhand der bestimmten Ersatzparameter können dann die Veränderungen beobachtet und den Verlustmechanismen der BZ zugeordnet werden.

Für den H_2/O_2 Betrieb und kleine Stromdichten kann die BZ mit dem in Abb. 6.29a) dargestellten Ersatzschaltbild beschrieben werden.

Die RC-Glieder beschreiben die Vorgänge in den Doppelschichtkapazitäten, welche sich durch die Anordnung von Anode/Elektrolyt und Kathode/Elektrolyt ergeben. Der Membranwiderstand soll die Verluste im Elektrolyten (Membran) simulieren. Dieser Widerstand wird maßgeblich durch den Feuchtehaushalt der Membran bestimmt. Für dieses Ersatzschaltbild kann eine einfache Übertragungsfunktion in Gl.(6.3) erstellt werden. Es besitzt auch eine noch überschaubare Anzahl an Parametern: R_M, R_1, C_1, R_2, C_2 .

$$U_A(j\omega) = U_0 - \left(\frac{R_1}{1 + j\omega C_1 R_1} + R_M + \frac{R_2}{1 + j\omega C_2 R_2} \right) I_{Last}(j\omega) \quad (6.3)$$

Wird die BZ kathodenseitig mit Luft betrieben, erweitert sich das Ersatzschaltbild um ein weiteres RC-Glied, welches die Diffusionsprozesse der in den Gasdiffusionslagen der BZ nachbildet (Nernst-Impedanz 6.29 b)) [Bar05].

Werden die drei RC-Glieder (Abb. 6.29 b)) durch ein Konstant-Phasen-Element-CPE ersetzt (Abb. 6.29 b)), kann der Verlauf der komplexen Impedanz \underline{Z} am genauesten beschrieben werden. Ein CPE eignet sich besser für die Nachbildung der Diffusionsprozesse in den Gasdiffusionslagen und den Strukturen von Anoden und Kathode [Bar05](Kapitel 2.8).

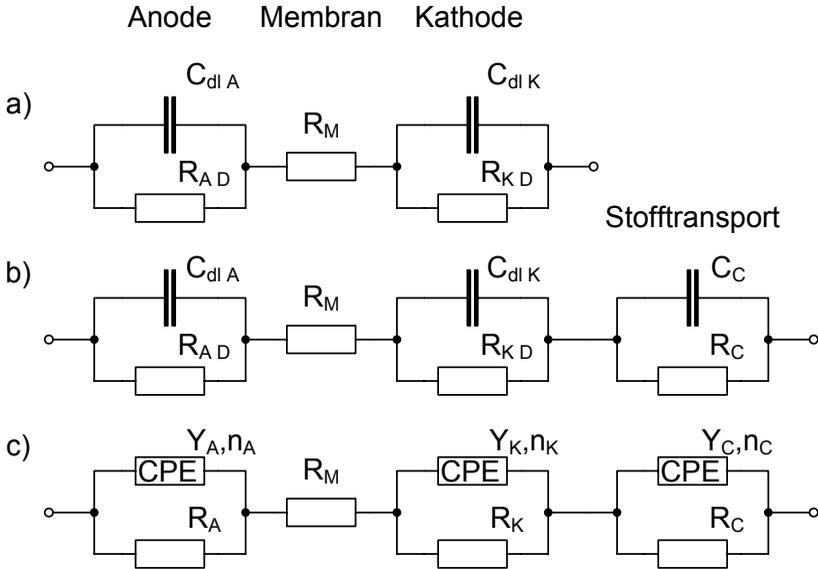


Abb. 6.29.: Ersatzschaltbilder der Brennstoffzelle

Zur Bestimmung der elektrischen Ersatzparameter der in Abb. 6.29 abgebildeten Ersatzschaltbilder, werden sog. Fitting-Methoden verwendet. Versuche, die Parameter des in Abb. 6.29 a) dargestellten Ersatzschaltbilds mittels eines auf die Messdaten angepassten und leicht modifizierten Peak-Fit Verfahrens zu bestimmen, welches am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik entwickelt wurde [Sch03], waren aufgrund des durch die poröse Struktur der Anode sich ausbildenden dritten abgeflachten Bogens im hochfrequenten Bereich des Impedanzplots nicht erfolgreich. Für diesen Bogen standen im verwendeten Modell keine Parameter zur Verfügung, was zu Fehlern beim Schätzen des Membranwiderstands führte.

Komplexe nichtlineare Regression - CNLS

Bei der sog. komplexen nichtlinearen Regression - CNLS (complex not linear least square) [Bar05] wird im Gegensatz zum Peak-Fit-Verfahren sowohl der Real- als auch der Imaginärteil der komplexen Impedanz berücksichtigt.

Grundlage dieses Verfahrens ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. In die Zielfunktion S fließt nun die Summe aus einem Fehlerquadrat des Realteils und einem Fehlerquadrat des Imaginärteils ein. Es wird nach einem Minimum der Zielfunktion S

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

in Abhängigkeit der Modellparameter \vec{p} gesucht.

$$S(\vec{p}) \rightarrow \min_{\vec{p} \in \mathbb{R}^n} \quad (6.4)$$

$$S(\vec{p}) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{w_i}{\bar{w}_{geom}} \cdot \left(\left(\frac{\operatorname{Re} \{Z_i - \hat{Z}_i(\vec{p})\}}{\operatorname{Re} \{Z_i\}} \right)^2 + \left(\frac{\operatorname{Im} \{Z_i - \hat{Z}_i(\vec{p})\}}{\operatorname{Im} \{Z_i\}} \right)^2 \right) \right] \quad (6.5)$$

Der Faktor $\frac{w_i}{\bar{w}_{geom}}$ stellt einen normierten Gewichtungsfaktor dar, der auf die Eigenschaften der gemessenen Impedanz angepasst ist. Der Gewichtungsfaktor w_i enthält zwei Teile.

$$w_i = \frac{\operatorname{Im} \{Z_i\}}{Z_i} \cdot \operatorname{abs}(Z_i - Z_{i-1}) \quad (6.6)$$

Im ersten Teil $\frac{\operatorname{Im} \{Z_i\}}{Z_i}$ wird das Vorhandensein eines Imaginärteils verarbeitet. Im zweiten Teil $\operatorname{abs}(Z_i - Z_{i-1})$ wird verarbeitet, wie dicht die Stützstellen der komplexen Impedanz zusammen liegen. Eine hohe Stützstellendichte wird schwach, eine niedrige stärker gewichtet. Die Normierung wird mit dem geometrischen Mittel von w_i

$$\bar{w}_{geom} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n w_i} \quad (6.7)$$

durchgeführt.

Zur Lösung dieses komplexen, unrestringierten Optimierungsproblems wurde eine Funktion in Matlab verwendet. Dieses Tool basiert auf einem Quasi-Newton-Verfahren, bei dem die Hesse-Matrix des klassischen Newton-Verfahrens durch eine geeignete Approximation ersetzt und nicht exakt berechnet wird.

R_m/Ω	R_C/Ω	Y_C/S	n_C	R_K/Ω	Y_K/S	n_K	R_A/Ω	Y_A/S	n_A	R_{pol}/Ω
0,874m	0,510	45,45	1,13	1,58	5,20	0,888	0,649	5,292	0,696	3,582

Tab. 6.1.: Parameter aus CNLS-Fit dem Ersatzschaltbild 6.29 c)

Das Ergebnis eines Fits ist in Abb. 6.30 dargestellt. Die berechneten Ersatzparameter des zugrundegelegten Wechselstromersatzschaltbilds sind in Tab. 6.1 aufgelistet. Der Verlauf der geschätzten Kurve besitzt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Im hochfrequenten Bereich bildet sich ein kleiner abgeflachter ($n_A = 0,7$) Halbkreis aus. Der größte Bogen, welcher der kathodenseitigen Redoxreaktion zugeordnet werden

kann, besitzt ein $n_A = 0,89$. Diese zwei Parameter stimmen mit den Angaben in der Literatur überein [Bar05]. Der letzte Bogen, welcher dem Stofftransport zugeschrieben wird, weicht von den in der Literatur angegebenen Werten ab ($n_A = 1,13$ statt $n_A = 0,95$).

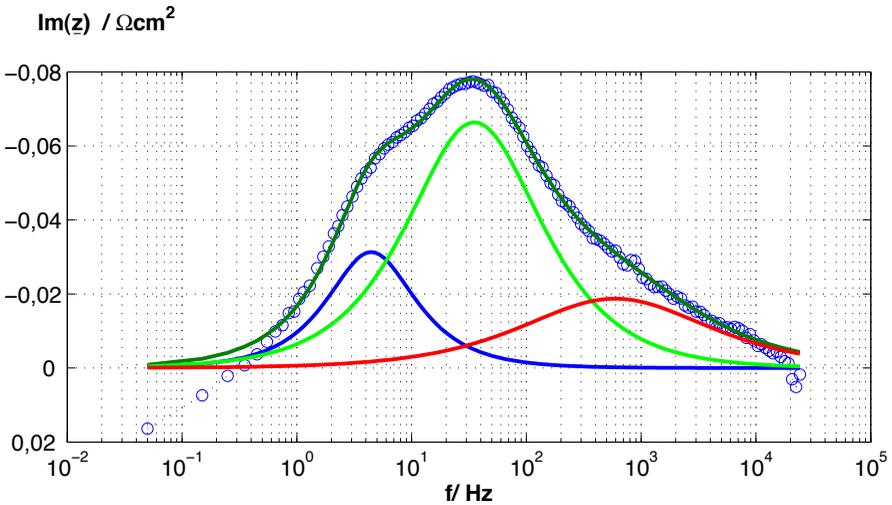
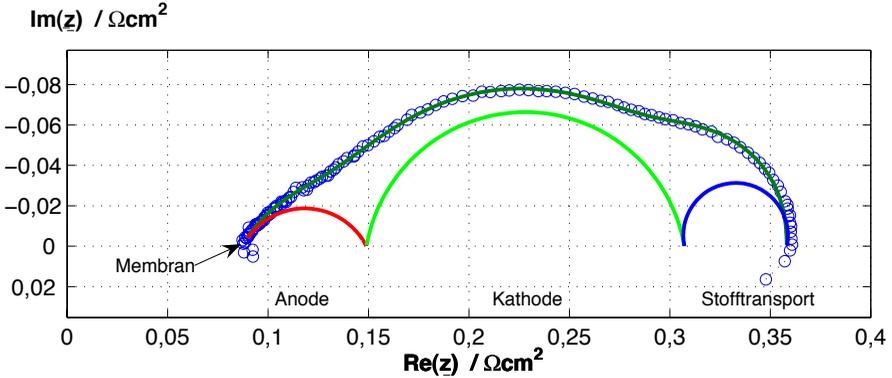


Abb. 6.30.: CNLS-Fit (-), mit dem Ersatzschaltbild Abb. 6.29 c) eines gemessenen Impedanzverlaufs (o)

6.7. Parameteridentifikation mit Lastsprüngen (CI)

Bei der Current-Interrupt-Methode (CI) wird zur Systemanalyse ein Abschalten oder eine sprungförmige Änderung des Laststroms verwendet. Mit dieser Methode lässt sich die Impedanz viel schneller bestimmen als mit der EIS, da nur ein einziger Messvorgang für die Bestimmung des Impedanzverlaufs benötigt wird.

Die CI lässt sich im Gegensatz zur EIS in ein leistungselektronisches Stellglied integrieren, indem das Stellglied zur Erzeugung einer Sprungfunktion verwendet wird. Der erfassbare Frequenzbereich wird nach oben durch die Steilheit des durch die Leistungselektronik erzeugten Lastsprungs und nach unten von der verwendeten Messdauer begrenzt.

6.7.1. Zeitverlauf der Belastungssprünge

Der Stromsprung zur Identifikation des Systems mittels der CI kann zu höheren oder niedrigeren Stromdichten geschehen. Sind die Elektroden ausreichend mit Reaktionsgas versorgt, wie es z. B. bei einem BZ-Umluftsystem mit anodenseitigem Dead-End-Betrieb der Fall ist, kann ein Sprung sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Stromdichten verwendet werden. Gestützt auf die Messungen in Kapitel 5.4.1 sind Stromsprünge, die eine Unterversorgung der Brennstoffzelle verursachen, nicht zulässig. Zur genaueren Beschreibung der verwendeten Stromsprünge wird die folgende Nomenklatur verwendet (Abb. 6.31):

- Die Messdauer T_{CI} ist die doppelte Zeit des Stromsprungs
- Der Hinsprung wird mit A-Sprung, der Rücksprung mit B-Sprung bezeichnet.
- Die Sprunghöhe ist Δi , Δj . Ein A-Sprung zu größeren Stromdichten wird mit $+\Delta i$ einer zu kleineren mit $-\Delta i$ gekennzeichnet.
- Die Anzahl der Stützstellen ist n .

Ein Sprung der Stromdichte stellt – stationär betrachtet – einen Sprung zwischen zwei Punkten auf der Kennlinie dar. Dies zieht eine Veränderung der durchtrittskontrollierten Verluste mit sich. Betrachtet man nur die durch die Durchtrittspolarisation verursachten Verluste, welche anhand der Butler-Vollmer-Gleichung beschrieben werden können, hat dies einen Sprung auf einen anderen Wert des Polarisationswiderstands zur Folge (siehe Abb. 2.15). Damit verändert sich das Zeitverhalten von Hin- und Rücksprung. Daraus folgt, dass das gemessene Spannungssignal $u(t)$ im Gegensatz zum eingepprägten Strom $i(t)$ keine Symmetrie aufweist.

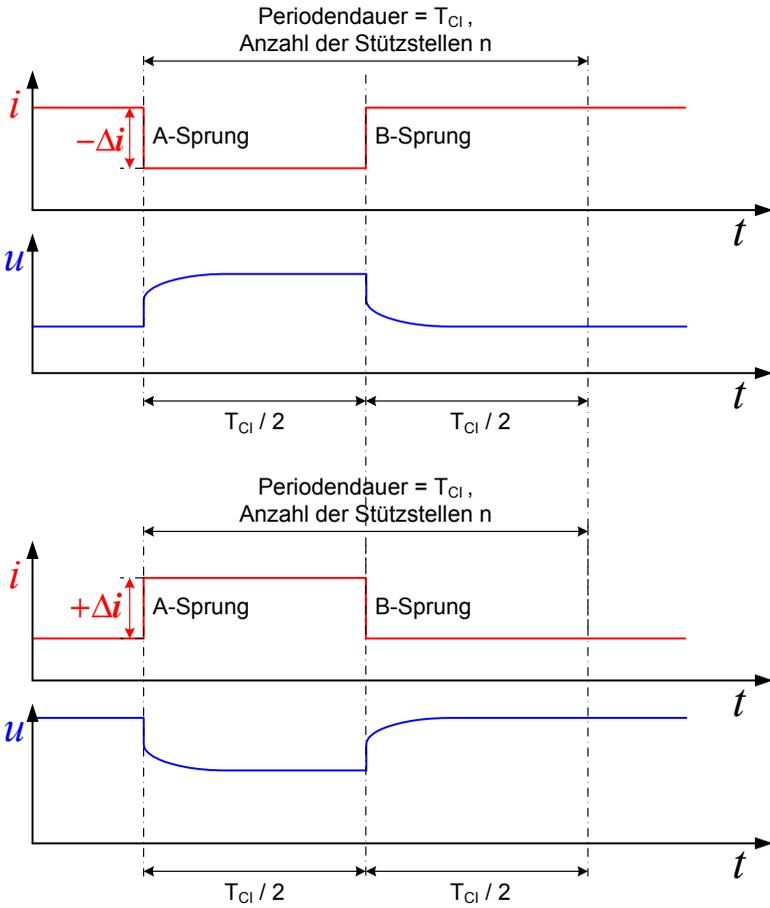


Abb. 6.31.: Verlauf der Testfunktionen und Nomenklatur für die CI-Messung

6.7.2. Auswertung der CI-Messdaten

Die Vorgehensweise bei der Auswertung der Messdaten kann in 6 Abschnitte gegliedert werden (Abb. 6.32), welche im Folgenden näher erläutert werden:

1. **Messen:**

Die Verläufe des Stroms und der Einzelzellspannungen, sowie der Stackspannung (maximal 6 Kanäle) werden während eines durch die Belastungseinheit erzeugten Stromsprungs der Länge $T_{CI}/2$ mit zwei Oszilloskopen aufgezeichnet. Um eine optimale Ausnutzung des Oszilloskopspeichers zu erreichen wird die Zeitablenkung so eingestellt, dass genau eine Periode aufgezeichnet werden kann.

2. **Ausschnitt wählen und ausschneiden:**

Aufgrund der im letzten Abschnitt beschriebenen unterschiedlichen Relaxationszeitkonstanten des A- und B-Sprungs müssen die Sprünge separat ausgewertet werden. Damit die Datensätze des A- und des B-Sprungs miteinander verglichen werden können, ist es notwendig, die Sprünge auf dieselbe Anzahl von Stützstellen zu begrenzen. Hierfür werden die Zeitpunkte der zwei Stromsprünge bestimmt. Der A-Sprung ergibt sich aus dem Zeitfenster des ersten Stromsprungs bis zum zweiten, der B-Sprung aus dem Rest. Um die Anzahl der Stützstellen anzugleichen, wird nun der Sprung mit mehr Stützstellen auf die Länge des anderen Sprungs verkürzt. Dies ist notwendig, da für die zuverlässige Triggerung des Oszilloskops ein Zeitfenster von 1-2% des Messzeitraums benötigt wird.

3. **Spiegeln:**

Der ausgeschnittene Datensatz (Abb. 6.33 a)) wird an der Abszisse gespiegelt und darauf so verschoben, dass der Anfangspunkt des gespiegelten an das Ursignal angehängt wird. Damit ergibt sich ein periodischer Verlauf. Hin- und Rücksprung weisen jetzt dasselbe Zeitverhalten auf und Anfangs- und Endwert stimmen überein. Dies ist wichtig, da bei nicht periodisch fortsetzbaren Signalen bei der Diskreten-Fourier-Transformation (DFT) Leck-Effekte auftreten.

4. **Bilden der Diskreten Fourier Transformation:**

Die so gewonnenen periodischen Datensätze werden nun in Matlab mit einer rechenzeitoptimierten DFT in den Frequenzbereich transformiert. Für die Anwendung der Fast-Fourier-Transformation (FFT) müssten die Datensätze erst auf $N = 2^n$ Stützstellen reduziert werden, um ein Zeropadding zu vermeiden. Zeropadding beschreibt das Auffüllen des Messwertsatzes mit Nullen zum Erreichen der Anzahl von $N = 2^n$ Stützstellen.

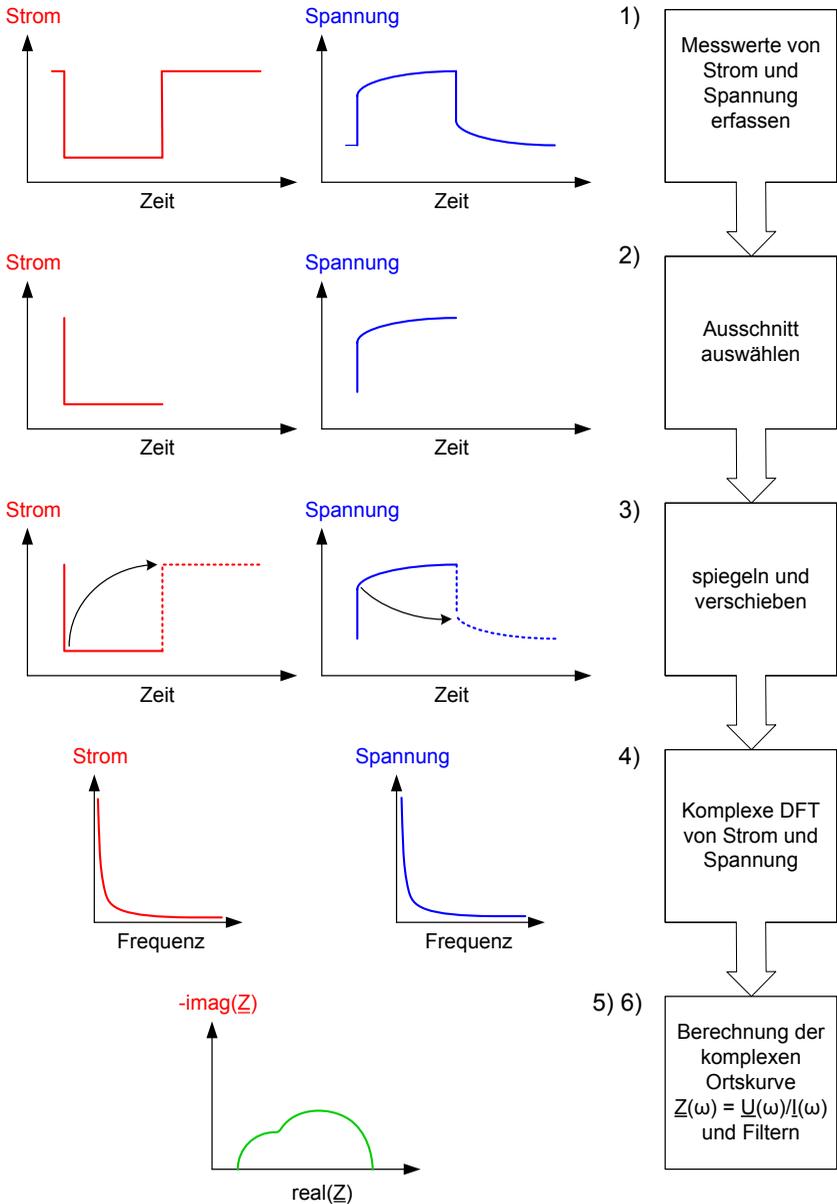
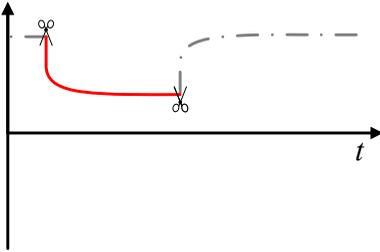


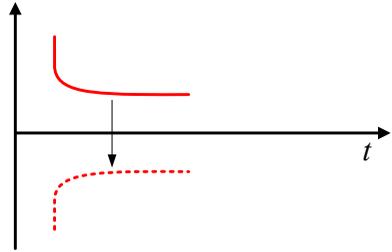
Abb. 6.32.: Teilschritte zur Auswertung der CI-Messdaten

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

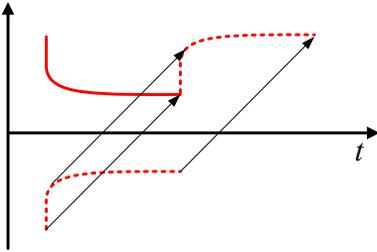
a) Ausschneiden eines Sprungs aus den Messdaten.



b) Spiegeln des ausgeschnittenen Datensatzes.



c) Verschieben des gespiegelten Datensatzes, so dass dessen Anfangspunkt auf den Endpunkt des ausgeschnittenen Datensatzes fällt.



d) Der resultierende Datensatz besteht nun aus Hin- und Rücksprung mit demselben Zeitverhalten.

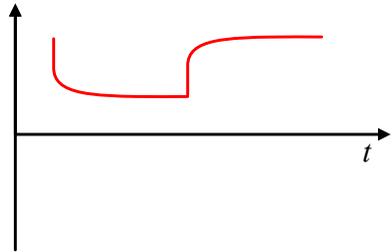


Abb. 6.33.: Erzeugen des periodischen Signals aus den CI-Daten

Dies ist mit dem Verlust der symmetrischen Eigenschaften des Signals verbunden und daher zu vermeiden.

$$\underline{U}(f) = DFT \{u_t\} \tag{6.8}$$

$$\underline{I}(f) = DFT \{i_t\} \tag{6.9}$$

5. Impedanz berechnen:

Die komplexe Zellimpedanz berechnet sich mit

$$\underline{Z}(f) = \frac{\underline{U}(f)}{\underline{I}(f)} \tag{6.10}$$

aus den Fouriertransformierten von Strom und Spannung unter Vernachlässigung des Gleichanteils.

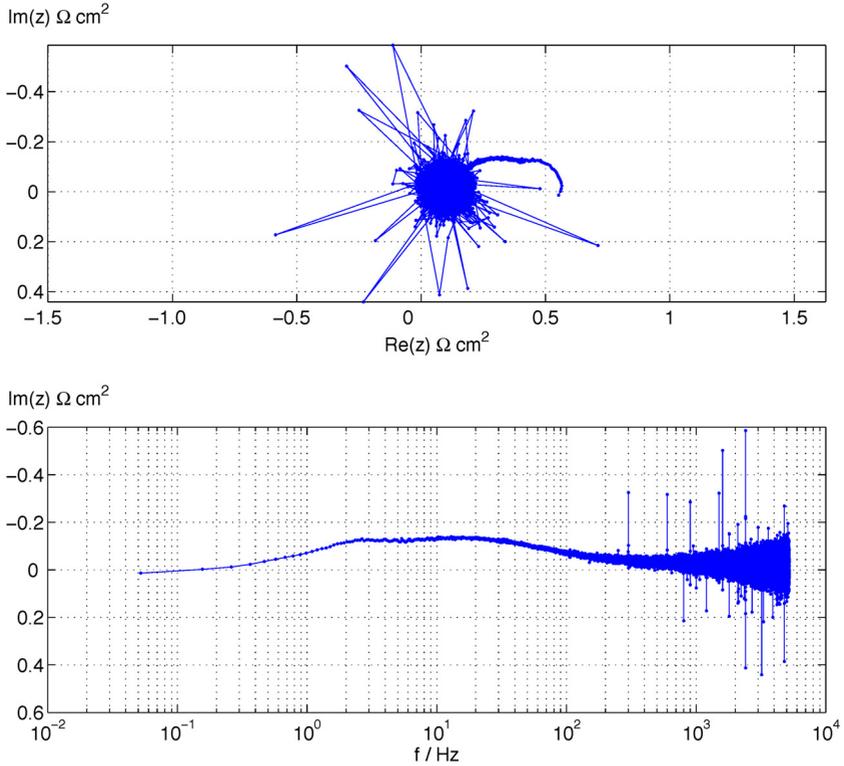


Abb. 6.34.: Verlauf der Komplexen Impedanz einer CI-Messung ohne Filterung der Messdaten

6. Im höheren Frequenzbereich filtern:

In Abbildung 6.34 sieht man nun das Ergebnis aus einer gemessenen Impedanz. Im niederfrequenten Bereich ist eine unverrauschte Kurve zu sehen. Im höherfrequenten Bereich ist das Signal stark verrauscht, so dass dieses Ergebnis noch nicht verwendet werden kann.

Für die Lösung dieses Problems kommt nun eine Eigenschaft der diskreten Fouriertransformation zum Tragen. Die Frequenzstützstellen einer diskreten Fouriertransformierten sind vielfach die der tiefsten Frequenz. Die Anzahl der Stützstellen nimmt somit mit steigender Frequenz zu. Es wird nun ein Mittelwertfilter verwendet, der im unteren Bereich die Daten unverändert lässt, im oberen aber mit einer

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

variablen Filterlänge dafür sorgt, dass die Frequenzstützstellen nun bei logarithmischer Darstellung äquidistant aufgetragen sind. Die Filterung ist so realisiert, dass 30 Frequenzstützstellen pro Dekade erzeugt werden.

Die Funktionsweise des Filters ist in Abbildung 6.35 dargestellt. Mit ihr wird erreicht, dass eine stärkere Filterung in dem Bereich durchgeführt wird, in dem das Ergebnis das starke Rauschen aufweist.

Das Ergebnis eines A-Sprungs ist in Abb. 6.36 dargestellt. Für die Auswertung des B-Sprungs wird identisch zu der für den A-Sprung beschriebenen Methode verfahren.

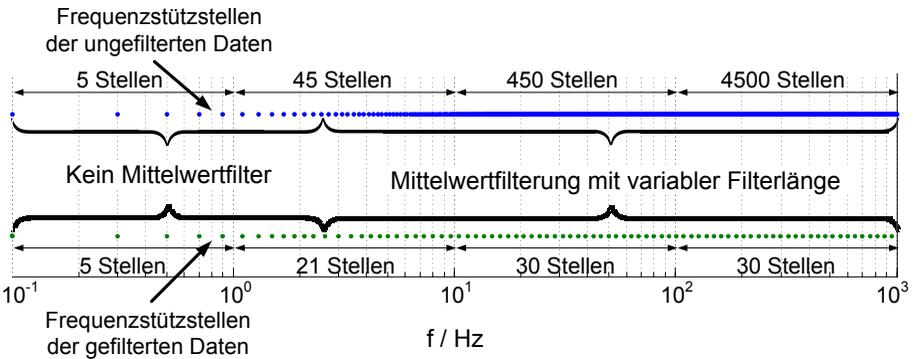


Abb. 6.35.: Ergebnis der Mittelwertfilterung bei der Auswertung der CI-Methode (oben ungefiltert, unten gefiltert)

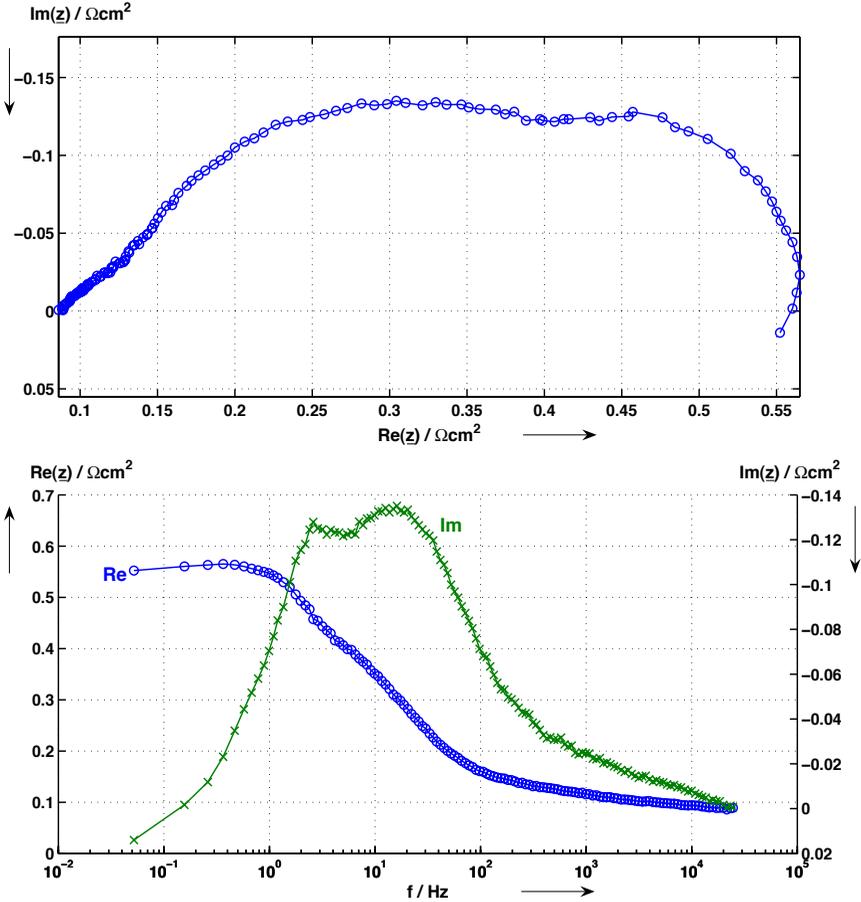


Abb. 6.36.: Mit CI-Methode ermittelter Impedanzverlauf mit Mittelwertfilterung;
 Parameter: $\vec{j} = 0,50 \text{ A cm}^{-2}$, A-Sprung, $\Delta i = -10 \text{ A}$, $T_{CI} = 20 \text{ s}$; $U_A = 0,85$
 H_2 (unbefeuhtet); $U_K = 0,25$ (Luft), $T_{p\text{ein}} : 30^\circ\text{C}$; $T_{K\text{Wein}} = 55^\circ\text{C}$

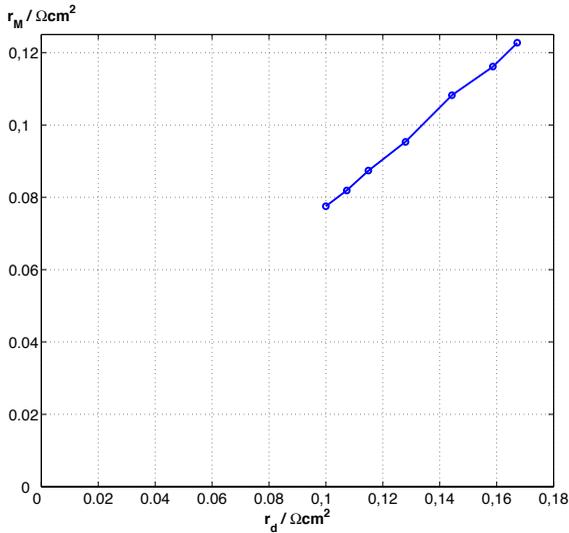


Abb. 6.37.: Vergleich der Werte des mit dem DSP-System ermittelten differentiell gemessenen Widerstands r_d und des mittels der CI-Messung geschätzten Parameters R_M

6.8. Vergleich der CI- und EIS-Messung

Um die Ergebnisse der CI-Messung einordnen zu können, ist in Abb. 6.37 ein Vergleich der Ergebnisse für den hochfrequenten Widerstand dargestellt. Auf der Abszisse ist der mit dem DSP-System bestimmte spezifische Widerstand r_d aufgetragen. Die Werte für r_M , aufgetragen auf der Ordinate, stellen die mit dem CNLS-Verfahren und dem in Abb. 6.29 unten dargestellten Ersatzschaltbild geschätzten Widerstandswerte aus der CI-Messung dar. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden durch unterschiedliche Auswertemethoden gewonnenen hochfrequenten Zellwiderständen. Das Ergebnis gleicht dem in Abb. 6.37 und bestätigt damit sowohl die R_d Messung als auch die CI-Messung und das Schätzen des Parameters R_M .

In Abb. 6.38 ist ein Vergleich eines entlastenden $-\Delta i$, eines belastenden $+\Delta i$ A-Sprungs und einer EIS-Messung dargestellt. Diese Messung wurde an einer stark geschädigten Zelle des 24-Zellers mit einer Stromdichte von $j = 0,125 \text{ A}$ durchgeführt. Bei dieser Zelle wird der Stofftransportbogen und der hochfrequente Elektrodenbogen vollständig vom mittleren Elektrodenbogen überdeckt. Im Verlauf der Imaginärteile bis zu einer

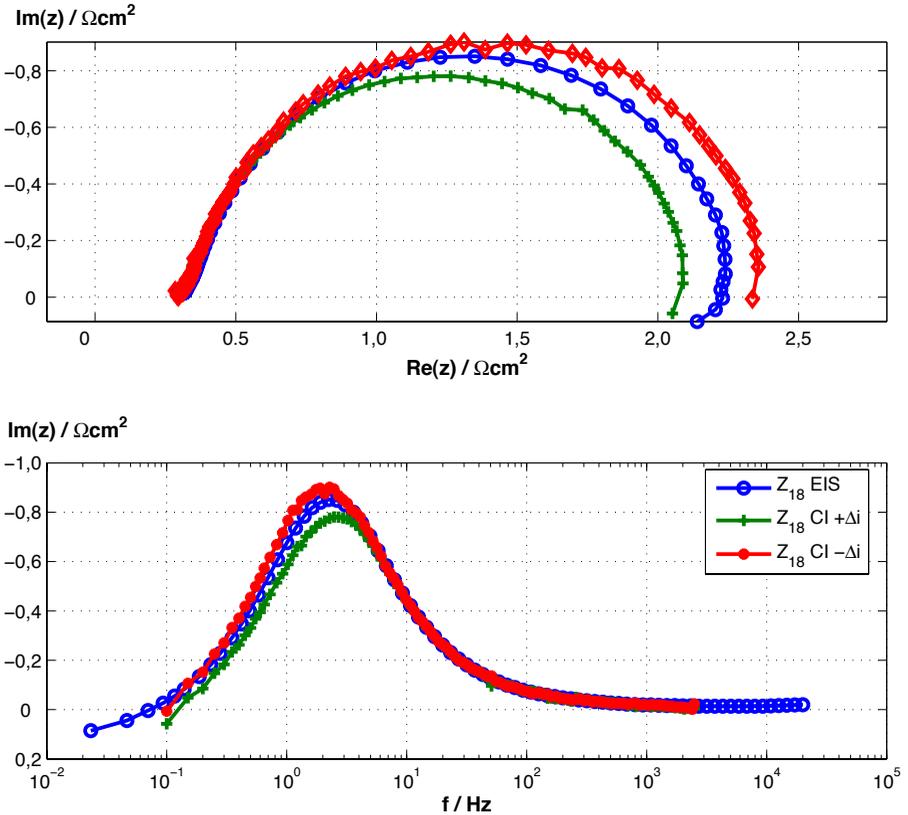


Abb. 6.38.: Vergleich EIS und CI entlastend ($-\Delta i$), belastend ($+\Delta i$). Parameter: EIS $\bar{j} = 0,125 \text{ A cm}^{-2}$, $\hat{j}_{\sim} = 0,025 \text{ A cm}^{-2}$; CI: A-Sprung, $\Delta i = 0,025 \text{ A cm}^{-2}$; A-Sprung, $-\Delta i = 0,025 \text{ A cm}^{-2}$, $T_{CI} = 10 \text{ s}$; $U_A = 0,7 \text{ H}_2$ (unbefeuert); $U_K = 0,1$ (Luft), $T_{p\text{ein}} = 40^\circ \text{ C}$; $T_{K\text{Wein}} = 55^\circ \text{ C}$

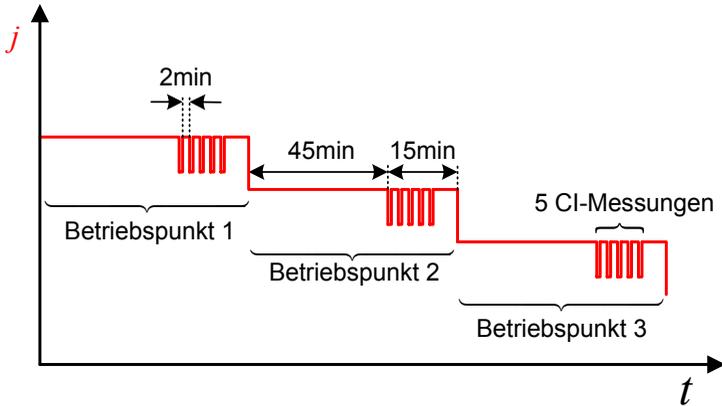


Abb. 6.39.: Ablauf einer Kennfeldmessung mit CI-Messintervall

Frequenz von ca. 10Hz besteht eine sehr gute Übereinstimmung der drei Messkurven. Für niedrigere Frequenzen liegt das Ergebnis aus der entlastenden CI-Messung oberhalb der EIS und das der belastenden unterhalb. Im Nyquist-Diagramm liegt der Verlauf der EIS innerhalb der beiden CI-Messungen. Der spezifische Polarisationswiderstand r_P ($Im(\underline{Z}) = 0|_{\text{niederfrequent}}$) ist beim entlastenden A-Sprung am größten und beim belastenden am kleinsten. Der mittlere Bogen des Impedanzverlaufes beschreibt die Verluste der Sauerstoffreduktion und kann anhand der Butler-Vollmer-Gleichung beschrieben werden. Der Verlauf des spezifischen Durchtrittspolarisationswiderstands r_{Dpol} über der Stromdichte j ist in Abb. 2.15 dargestellt. Durch die sinusförmige Anregung um den Arbeitspunkt stellt die EIS den komplexen Impedanzverlauf bei der momentanen Stromdichte am besten dar. Wird die CI-Messung eingesetzt, kommt es für die Messzeit zu einem Sprung auf einen neuen Wert von j . Somit ergeben sich bei Sprüngen von größeren Stromdichten j zu kleineren größere Werte des Durchtrittspolarisationswiderstands r_{Dpol} und bei Sprüngen von kleineren zu größeren j kleinere Werte. Dieser Einfluss sinkt bei größeren Stromdichten ab. Zur Verdeutlichung des Einflusses wurde diese Messung an einer stark geschädigten Zelle aufgenommen, eine intakte Zelle weist dieses Verhalten nicht so ausgeprägt auf.

Zum Vergleich von verschiedenen CI-Messdaten ist deshalb nicht nur die Sprunghöhe, sondern auch die Sprungrichtung anzugeben. CI-Messdaten, die mit unterschiedlichen Sprunghöhen gemessen wurden, können deshalb nur bedingt miteinander verglichen werden.

6.9. Current-Interrupt-Messungen

6.9.1. Aufnahme von Kennfeldern mittels der Current-Interrupt-Methode

Für den Einsatz der CI zur optimalen Betriebsführung und Diagnose der BZ müssen die Auswirkungen der unterschiedlichen Einflüsse, wie z.B. Temperatur, Wasserhaushalt, Brenngasausnutzung und Degradationszustand auf den Verlauf der komplexen Impedanz \underline{Z} untersucht werden. Diese Untersuchungen wurden mit einem standardisierten Versuchsablauf durchgeführt. Ein derartiges Sollwertfeld ist in Abb.6.39 prinzipiell dargestellt. Nach der Inbetriebnahme und dem Erreichen eines stationären Betriebszustands wird im Stundenrhythmus ein neuer Sollwert vorgegeben. Im Beispiel (Abb: 6.39) wird die Stromdichte j geändert. Die Sollwertänderung wird so gewählt, dass sich nach 45 Minuten ein quasistationärer Zustand einstellt. Ist dieser Zustand erreicht, werden 5 CI-Messungen im Abstand von 2 Minuten durchgeführt. Die 5 Messungen werden benötigt, da die erste Messung für die Einstellung des Gleichspannungsoffsets der einzelnen Oszilloskop-Kanäle benötigt wird. Mit dieser automatisierten Einstellung wird gewährleistet, dass das Nutzsignal mit bestmöglicher Auflösung aufgezeichnet werden kann. Die weiteren Signale werden benutzt, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu überprüfen. Als problematisch hat sich ein starkes Rauschen der Einzelzellspannungen, wie es beim zu feuchten Betrieb der Brennstoffzelle auftritt, herausgestellt. Findet während der Messung eine zusätzliche sprungartige Veränderung einer Einzelzellspannung statt, führt dies zum Verlassen des eingestellten Messbereichs. Derartig verfälschte Messungen werden automatisch erkannt, aussortiert und nicht weiter verarbeitet.

Für Untersuchungen der BZ im H_2 /Luft Betrieb hat sich eine Messdauer von $T_{CI} = 20s$ als ausreichend erwiesen. Der Belastungssprung dauert damit 10s. Die Abtastfrequenz der Oszilloskope wurde auf 50kHz eingestellt, die maximal erfassbare Frequenz ergibt sich bei 25kHz mit 1.000.000 Stützstellen, die kleinste auflösbare Frequenz bei 50mHz. Mit jedem der beiden Oszilloskope wurden 3 Spannungs- und ein Stromverlauf aufgezeichnet. Die doppelte Strommessung ist notwendig, da die Oszilloskope nicht synchron zueinander laufen und es, verursacht durch den Zeitversatz der Oszilloskope zueinander, beim Einsatz nur einer Strommessung zu Fehlern kommt. Bei der Auswertung von Impedanzdatensätzen, bei denen Strom und Spannung nicht synchron zueinander abgetastet werden, treten Artefakte auf. Der beschriebene Ablauf ist vollständig automatisiert.

6.9.2. Einfahrverhalten der Brennstoffzelle

Bei der Erstinbetriebnahme einer Brennstoffzelle muss ein vom Hersteller der Membran-Elektrolyt-Einheit vorgegebener Anfahrprozess durchgeführt werden. Dabei wird der Brennstoffzellenstack bei mittlerer Stromdichte, Temperatur und mit ausreichender Befeuchtung (relative Feuchte $\varphi = 100\%$ am Stackausgang, $T_{KWein} = theo.Tp_{aus}$) für mindestens 24 Stunden betrieben.

Wie schon in Abschnitt „Einfahren eines neuen Stacks“ (S.138) gezeigt, kommt es während der ersten 24 Betriebsstunden zu einem deutlichen Anstieg der BZ-Spannung und zu einem Absinken des hochfrequenten Zellwiderstands, welches durch die Veränderungen der Membran verursacht wird. Die maximale Ausgangsspannung der BZ wird nach ca. 60 Stunden erreicht.

Während dieses Anfahrprozesses wurde jede Stunde eine CI-Messung durchgeführt (Abb. 6.40). Es ist eine deutliche Abnahme des spezifischen Polarisationswiderstands r_P zu erkennen. Die größte Veränderung von $\Delta 0,025\Omega\text{cm}^2$ fand zwischen der Messung bei 20min ($T_{0,3}$) und 60min (T_1) statt. Die Veränderung der Impedanzverläufe wird mit zunehmender Betriebsdauer kleiner. Im Verlauf des Realteils zwischen 19 Stunden und 60 Stunden ist nur noch ein leichter Abfall des Polarisationswiderstands zu erkennen.

Das Maximum des Imaginärteils sinkt ab und weist eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen hin auf. Dies ist ein Hinweis, dass sich nicht nur die Widerstände verringert haben, sondern sich auch die Doppelschichtkapazität erhöht hat (siehe Gl.(2.59)).

6.9.3. Variation der Kühlwassertemperatur

Zur Untersuchung der Einflüsse des Wasserhaushalts auf den Verlauf der komplexen Impedanz \underline{Z} wurde der durch teilweise Frostung präparierte Stack ZSW Nr.423 (siehe Abschnitt „Zustand der Zellen“S. 6.2.2) verwendet. Die Gasversorgung und der Belastungsstrom wurden konstant eingestellt und die Kühlwassertemperatur von 47°C in 1K-Schritten auf 62°C erhöht. In Abb. 6.41 ist der Verlauf der Einzelzellspannungen von Zelle 5 und 6 dargestellt. Zelle 5 weist im Gegensatz zu Zelle 6 kein ausgeprägtes MEA-Verhalten auf. Sie hat zwischen 2 und 9 Stunden eine fast konstante Ausgangsspannung und fällt ab einer Kühlwassereintrittstemperatur von 57°C ab.

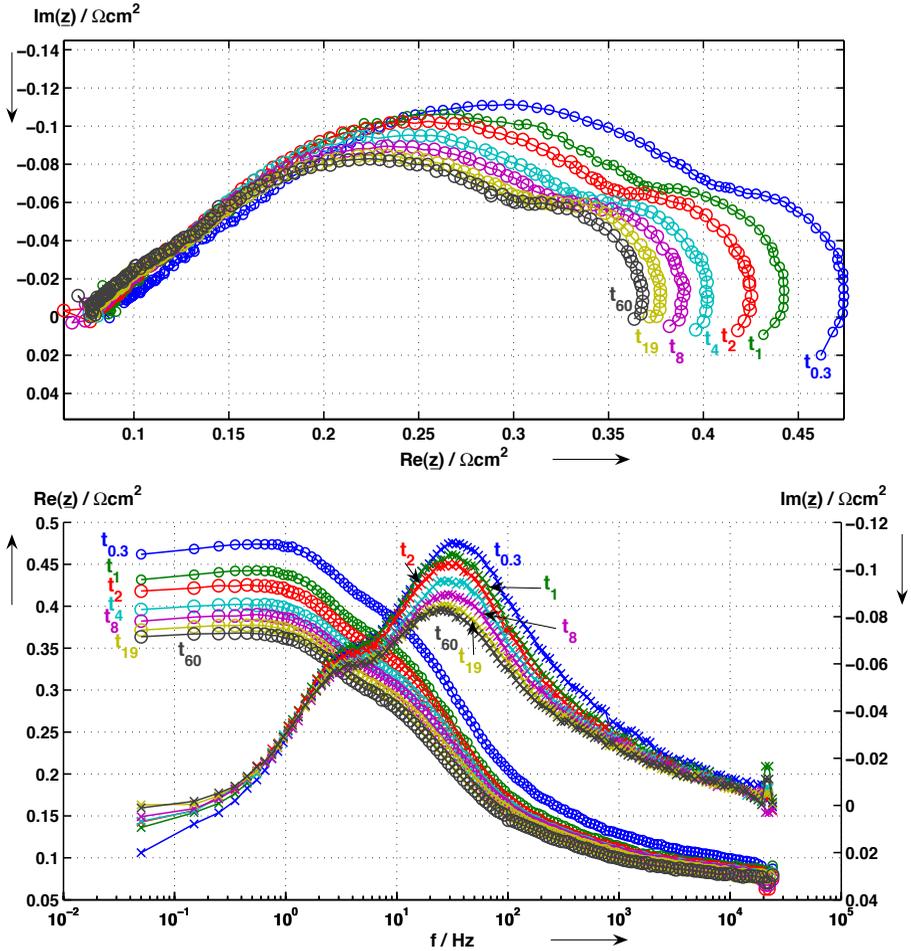


Abb. 6.40.: CI-Messungen während des Einfahrens einer neuen Brennstoffzelle (ZSW 423 neu / Einzelzelle 5);

Parameter: $\bar{j} = 0,4 \text{ Acm}^{-2}$, A-Sprung, $-\Delta i = 0,1 \text{ Acm}^{-2}$, $T_{CI} = 20\text{s}$; $U_A = 0,7 \text{ H}_2$ (unbefeuhtet); $U_K = 0,2$ (Luft), $T_{p\text{ein}} : 40^\circ\text{C}$, $theo.T_{p\text{aus}} = 54^\circ\text{C}$, $T_{K\text{Wein}} = 55^\circ\text{C}$. Gemessen nach: $t_{0,3} = 20\text{min}$, $t_1 = 1\text{h}$, $t_2 = 2\text{h}$, $t_4 = 4\text{h}$, $t_8 = 8\text{h}$, $t_{19} = 19\text{h}$, $t_{60} = 60\text{h}$

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

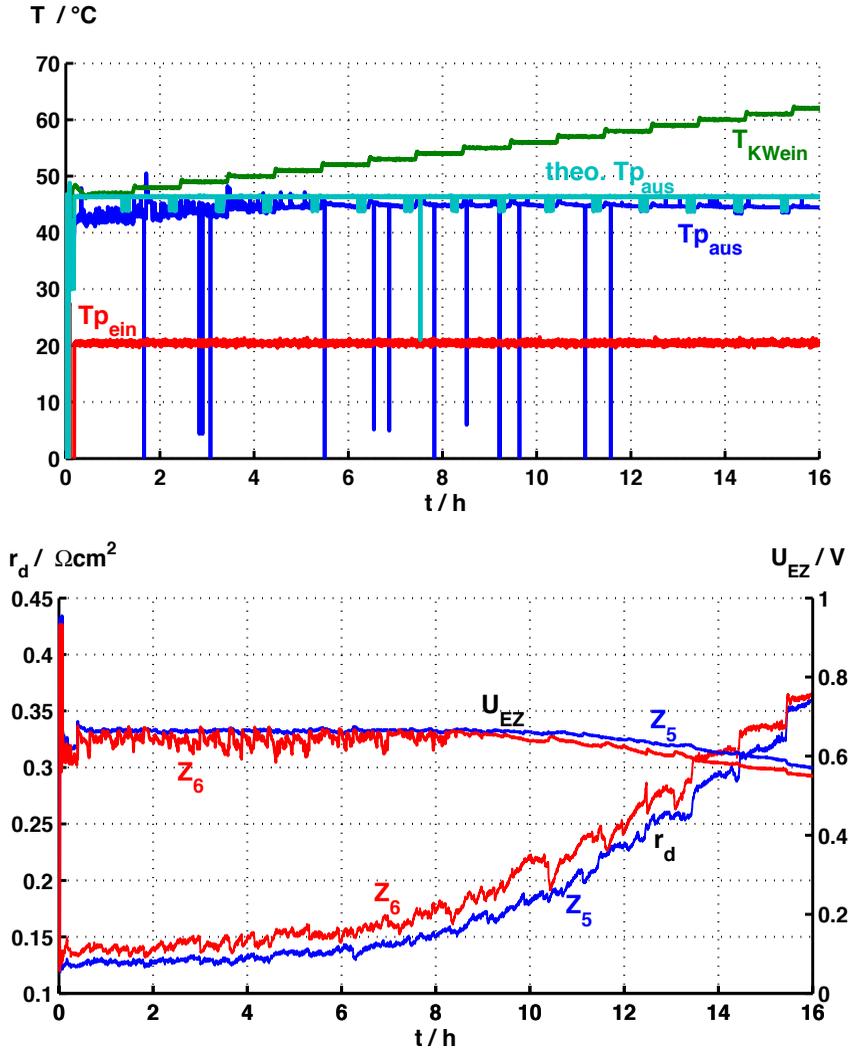


Abb. 6.41.: Verlauf der Einzelzellspannungen 5 und 6 bei konstanter Einstellung der Gasversorgung und Variation der Kühlwassereintrittstemperatur
 Parameter: $\bar{j} = 0,3 \text{ Acm}^{-2}$; $U_A = 0,7 \text{ H}_2$ (unbefeuert); $U_K = 0,2$ (Luft),
 $Tp_{ein} : 22^\circ C$, $theo.Tp_{aus} = 47^\circ C$; $T_{KWein} = 47 \div 62^\circ C$

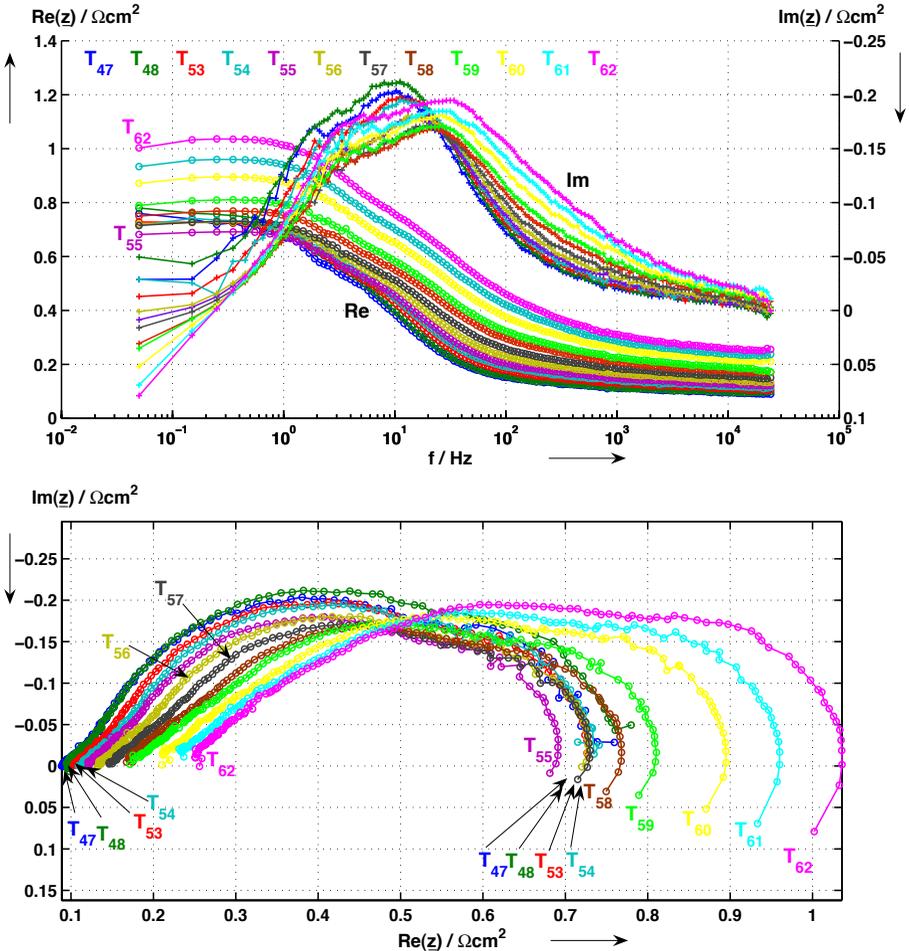


Abb. 6.42.: CI-Messungen zur Untersuchung der Einflüsse des Wasserhaushalts auf den Verlauf der komplexen Impedanz. (ZSW Nr.423 Zelle 5)

Parameter: $\bar{j} = 0,3 \text{ Acm}^{-2}$, A-Sprung, $-\Delta i = 0,1 \text{ Acm}^{-2}$, $T_{CI} = 20\text{s}$; $U_A = 0,7 \text{ H}_2$ (unbefeuhtet); $U_K = 0,2$ (Luft), $T_{p\text{ein}} : 22^\circ\text{C}$, *theo.* $T_{p\text{aus}} = 47^\circ\text{C}$.
 $T_{K\text{Wein}} = 47 \div 62^\circ\text{C}$: $T_{47} = 47^\circ\text{C}$, $T_{48} = 48^\circ\text{C}$, $T_{53} = 53^\circ\text{C}$, $T_{54} = 54^\circ\text{C}$,
 $T_{55} = 55^\circ\text{C}$, $T_{56} = 56^\circ\text{C}$, $T_{57} = 57^\circ\text{C}$, $T_{58} = 58^\circ\text{C}$, $T_{59} = 59^\circ\text{C}$, $T_{60} = 60^\circ\text{C}$,
 $T_{61} = 61^\circ\text{C}$, $T_{62} = 62^\circ\text{C}$

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

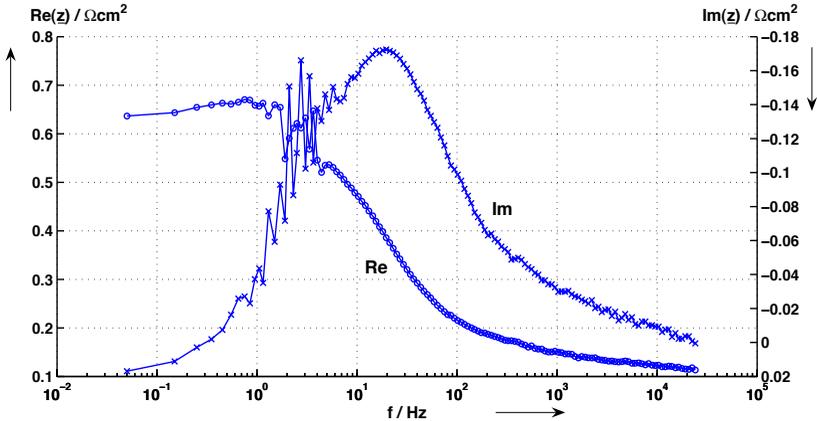


Abb. 6.43.: Verlauf des Imaginär- und Realteils über der Frequenz von Zelle 6 nach ca. 4 Stunden und einer Kühlwassereintrittstemperatur von 52°C
Parameter: siehe Abb. 6.42 und 6.41

Die begleitend zur Messung durchgeführten CI-Messungen sind in Abb. 6.42 dargestellt. Der kleinste Polarisationswiderstand R_P ergibt sich bei einer Kühlwassereintrittstemperatur von 55°C (nach 9 Stunden). Bei kleineren und größeren Eintrittstemperaturen des Kühlwassers kommt es zu einer Erhöhung des Polarisationswiderstands R_P . Im Nyquist-Plot ist bei kleineren Kühlwassereintrittstemperaturen, das heißt bei zu feuchtem Betrieb der BZ, ein deutliches Aufweiten des Elektrodenbogens zu sehen.

Dies kann mit einer teilweisen Flutung der Elektrode durch auskondensierendes Wasser und damit verbundener Oberflächenverminderung der aktiven Fläche erklärt werden. Wird die Zelle zu trocken betrieben, steigt der Membranwiderstand deutlich an und der Elektrodenbogen verliert seine runde Form.

Das in Abb. 6.41 zu erkennende Spannungsrauschen der Zelle 6 ist auch in der CI-Messung in Abb. 6.43 zu erkennen und führt zu einem starken Rauschen im Frequenzbereich von 0,8-10Hz. Dies ist gerade der Frequenzbereich, in dem bei unverrauschten Messergebnissen sich im Imaginärteil der Peak des dem Stofftransport zugeordneten RQ-Glieds ausbildet. Ein derartig ausgebildetes Rauschen in den Impedanzverläufen kann ebenfalls zur Detektion einer gefluteten Zelle herangezogen werden. Ein weiteres Indiz für eine geflutete Zelle ist ein nochmaliges Ansteigen des Impedanzverlaufs im niederfrequenten Bereich. Dies ist in Abb. 6.42 bei einer Kühlwassereintrittstemperatur von 47 (dunkelgrün) und 48°C (dunkelblau) zu sehen.

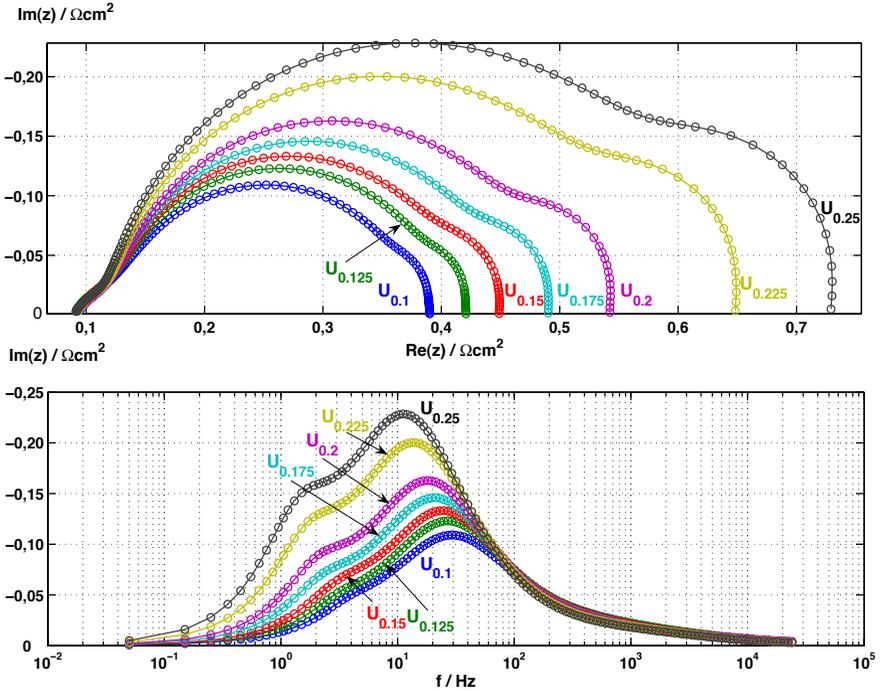


Abb. 6.44.: Aus den Ersatzparametern des CNLS-Schätzers berechneter Verlauf der komplexen Impedanz für die Variation des kathodenseitigen Umsatzfaktors

6.9.4. Betrachtung der kathodenseitigen Umsatzvariation mit CNLS

Anhand der CI-Messungen in den letzten zwei Abschnitten konnte gezeigt werden, dass die Veränderungen von Betriebsparametern und des Zustandes der Zelle mit der entwickelten Methode untersucht werden können. Für die Integration der entwickelten Messmethode in ein Brennstoffzellenmanagementsystem mit integrierter Diagnose ist es notwendig, die mit der CI-Messung aufgenommenen komplexen Impedanzverläufe zu bewerten. Ein einfaches Bewertungskriterium ist die Auswertung des hochfrequenten Zellwiderstands $Im(\underline{Z}) = 0|_{\text{hochfrequent}}$ und des Polarisationswiderstands R_P an der Stelle $Im(\underline{Z}) = 0|_{\text{niederfrequent}}$. Bei einer Flutung der Gasdiffusionslagen durch auskondensierendes Wasser wird es schwierig, den Polarisationswiderstand zu bestimmen, da in den gemessenen Impedanzdaten kein $Im(\underline{Z}) = 0|_{\text{niederfrequent}}$ vorhanden ist.

Die Bewertung der CI-Messdaten ist wesentlich einfacher in einen Mikrorechner zu

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Messung 5	Messung 6	Messung 7
U_K	0,100	0,125	0,15	0,175	0,200	0,225	0,250
R_M	0,9160m Ω	0,8963m Ω	0,8908m Ω	0,9123m Ω	0,8997m Ω	0,9109m Ω	0,9052m Ω
R_C	0,1304m Ω	0,2052m Ω	0,4363m Ω	0,4635m Ω	0,6019m Ω	0,8633m Ω	1,006m Ω
Y_C	116,9S	109,4S	72,45S	91,94S	70,13S	60,65S	56,95S
n_C	1,347	1,285	1,161	1,195	1,244	1,252	1,296
R_K	2,416m Ω	2,693m Ω	2,622m Ω	3,169m Ω	3,506m Ω	4,373m Ω	5,016m Ω
Y_K	3,773S	3,342S	3,017S	3,475S	3,466S	3,682S	3,801S
n_K	0,9051	0,9191	0,9584	0,9213	0,9261	0,9180	0,9202
R_A	0,4495m Ω	0,4217m Ω	0,5564m Ω	0,3763m Ω	0,4196m Ω	0,3135m Ω	0,2852m Ω
Y_A	8,664S	6,038S	14,45S	8,438S	12,72S	4,271S	3,808S
n_A	0,6606	0,6953	0,6073	0,6739	0,6114	0,7459	0,7717
R_P	2,996m Ω	3,320m Ω	3,615m Ω	4,009m Ω	4,527m Ω	5,550m Ω	6,307m Ω

Tab. 6.2.: Parameter aus CNLS-Fit mit dem in Abb. 6.29c) dargestellten Ersatzschaltbild bei Variation des Kathodenumsatzes

implementieren wenn den Verlustmechanismen zugeordnete Ersatzparameter vorhanden sind. Diese Ersatzparameter können mit Hilfe eines Schätzalgorithmus und einem Ersatzschaltbild der Brennstoffzelle bestimmt werden. Liegen Ersatzparameter vor, kann der Zustand der Zelle anhand dieser bewertet werden.

Die Veränderungen dieser Ersatzparameter soll am Beispiel einer kathodenseitigen Umsatzvariation bei mit der dR-Regelung konstant gehaltenem R_d gezeigt werden.

Die anhand einer Kennfeldmessung gewonnenen CI-Messdatensätze wurden ausgewertet, mit dem CNLS-Verfahren und dem in Abb. 6.29 (unten) dargestellten Ersatzschaltbild die Ersatzparameter bestimmt und anschließend zur Visualisierung die in Abb. 6.45 dargestellten „Ersatz-Impedanzverläufe“ berechnet. Für die unterschiedlichen Umsatzfaktoren zeigen diese einen konstanten hochfrequenten Widerstandswert. Hin zu steigenden Umsatzfaktoren kommt es dann zur Aufweitung des Elektroden- und Stofftransportbogens.

Die geschätzten Werte (siehe Tab. 6.9.4) für den Parameter R_M liegen so gut wie konstant bei ca. 0.9m Ω und bestätigen die Funktion der dR-Regelung, welche für die Regelung des R_d den kathodenseitigen Eingangstaupunkt und damit den Wasserhaushalt der BZ so nachstellt, dass sich der gewünschte differentiell gemessene Zellwiderstand ergibt.

Für die Bewertung des Betriebszustands und der in der Zelle entstehenden Verluste können die Ersatzparameter für die Widerstände R_K und R_C herangezogen werden. Die Abhängigkeit dieser zwei Parameter ist in Abb. 6.45 über dem kathodenseitigen Umsatzfaktor aufgetragen. Verursacht durch den mit steigendem Umsatzfaktor geringeren

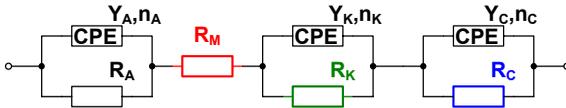
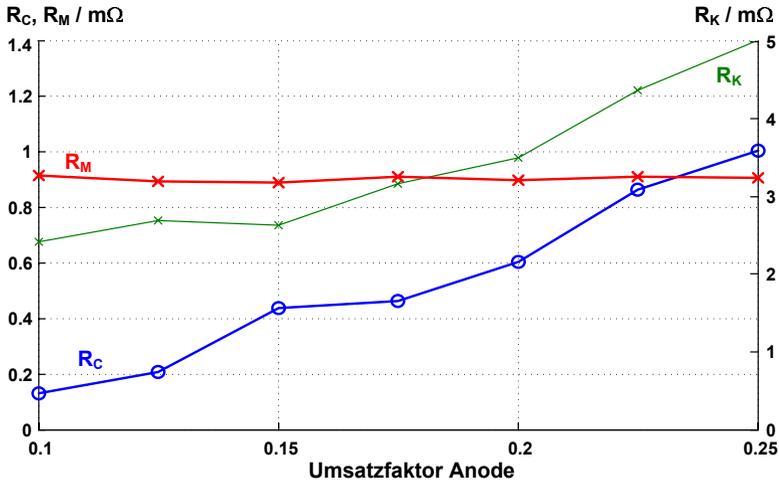


Abb. 6.45.: Veränderung des aus der CI-Messung mittels des CNLS Schätzverfahrens ermittelten Diffusions- und kathodenseitigen Polarisationswiderstände bei der Änderung des kathodenseitigen Umsatzfaktors U_A von $0,1 \div 0,25$.

Überschuss an O_2 steigen sowohl die Gasdiffusionsverluste (R_C) als auch aufgrund des absinkenden O_2 Partialdrucks die Durchtrittsverluste (R_K) an.

6.9.5. Diagnose anodenseitiger Flutung

Durch die CI-Messung mit einem Sprung zu kleineren Stromdichten kommt es zu einer Änderung der Umsatzfaktoren an Anoden- und Kathodenseite. Dies führt automatisch zu einem höheren Gasstrom, der sich besonders an der Anode in einem Druckanstieg bemerkbar macht. Dieser Druckanstieg wurde während eines Versuchs mit konstanten Gasversorgungseinstellungen und variiertem Kühlwassereintrittstemperatur untersucht (Abb. 6.47).

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

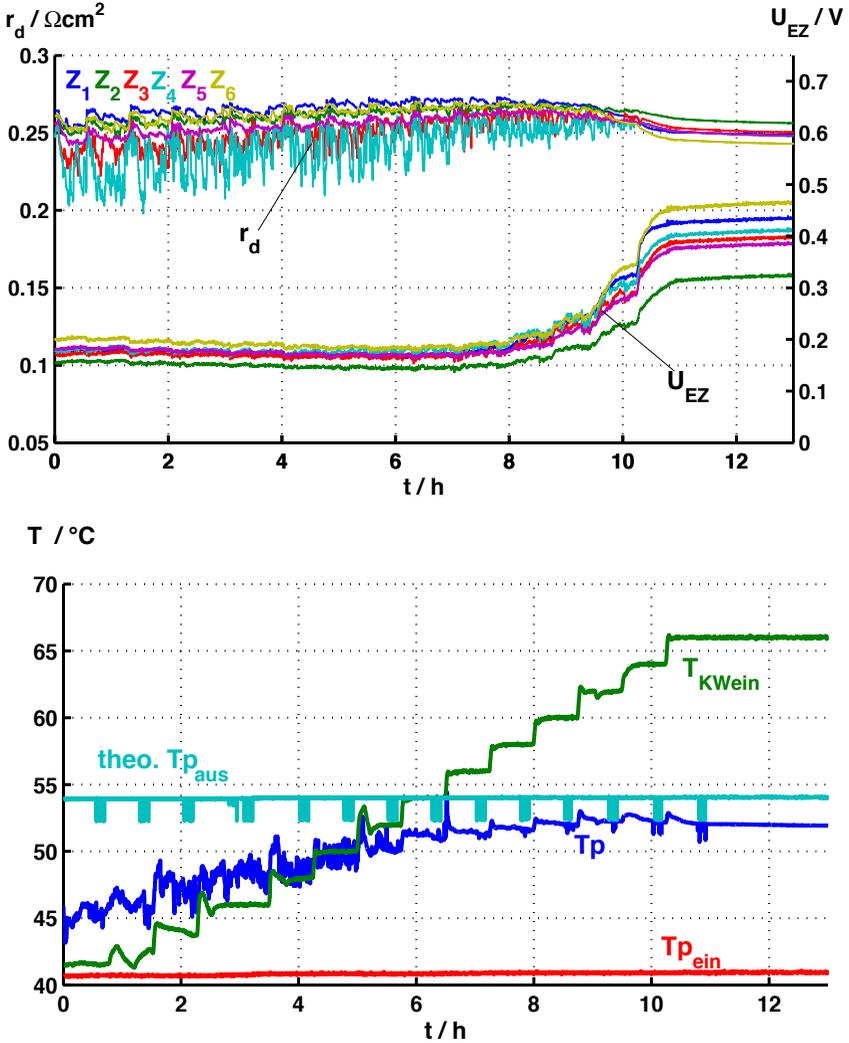


Abb. 6.46.: Verlauf der differentiell gemessenen Widerstände und der Einzelzellspannungen (oben), Verlauf der Kühlwassertemperatur und der Taupunkte (unten); Parameter: $\bar{j} = 0,6 \text{ Acm}^{-2}$, A-Sprung, $-\Delta i = 0,1 \text{ Acm}^{-2}$; $U_A = 0,8 \text{ H}_2$ (unbefeuhtet); $U_K = 0,25$ (Luft), $T_{p,ein} : 41^\circ\text{C}, T_{KWein} = 42 \div 66^\circ\text{C}$

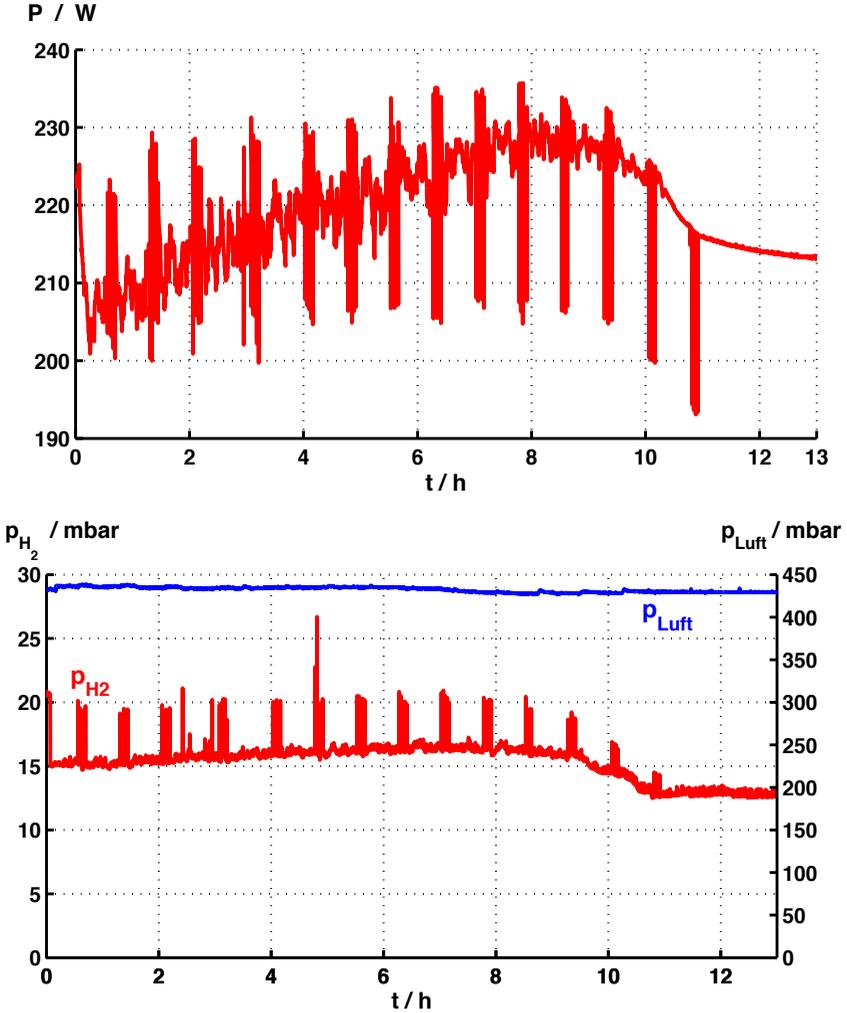


Abb. 6.47.: Verlauf der Stackausgangsleistung P (oben) und der eingangsseitigen Drücke des Wasserstoffs p_{H_2} , der Luft p_{Luft} (unten) während der Variation der Kühlwassereingangstemperatur (Abb. 6.46); während der Messung wurde jede Stunde eine CI-Messung durchgeführt (A -Sprung, $-\Delta i = 0,1 \text{ Acm}^{-2}$, $T_{CI} = 20 \text{ s}$)

6. Stellerintegriertes Diagnosesystem

Die durch die CI-Messung verursachte Druckvariation an der Anode beträgt in den ersten 10 Stunden des Versuchs 5mbar und fällt bei den Messungen nach 10 und 11 Stunden auf 2mbar ab (Abb. 6.47). Gleichzeitig mit den Druckanstiegen kommt es zu einer höheren Ausgangsleistung des BZ-Stacks, welche jedoch bei der Messung nach 11 Stunden nicht mehr auftritt (Abb. 6.47 unten).

Dieses Phänomen kann mit einer durch auskondensierendes Wasser gefluteten Anode erklärt werden. Während der ersten 6 Betriebsstunden liegt die Kühlwassereintrittstemperatur unter dem berechneten Taupunkt $theo.Tp_{aus}$ am Kathodenausgang (Abb. 6.46). Es kommt also zum Auskondensieren von Wasser, was sich im erhöhten Druck der Anodenseite bemerkbar macht. Durch die Verminderung der Stromdichte und dem damit verbundenen höheren Gasdurchsatz wird das Kondensat kurzzeitig aus der anodenseitigen Gasdiffusionslage ausgespült, was sich in einer erhöhten Spannung und damit verbundenen kurzzeitig erhöhten Ausgangsleistung bemerkbar macht. Ab einer Kühlwassereintrittstemperatur von 64°C bei einem um 25% erhöhten Messwert des differentiellen Widerstands verschwindet dieses Phänomen. Dies macht sich auch ab 10 Stunden in einem glatten Verlauf der Zellspannungen bemerkbar. Eine anodenseitige Flutung der Gasdiffusionslagen und damit verbundene erhöhte Überspannungen führen zu einer Potentialverschiebung an der Anode. Diese Potentialverschiebungen führen zu einer erhöhten Degradation der BZ und sollten vermieden werden.

Diese Methode ist besonders interessant für Kleinanwendungen. Die Beobachtung von Strom- und Spannungsverläufen ermöglicht es, anhand von Lastschwankungen eine Flutung der Gasdiffusionslage mit den meist sowieso im System vorhandenen elektrischen Messeinrichtungen für Strom und Spannung zu detektieren. Somit kann auf einen zusätzlichen Drucksensor, beschrieben in [WGN03], zur Diagnose verzichtet werden.

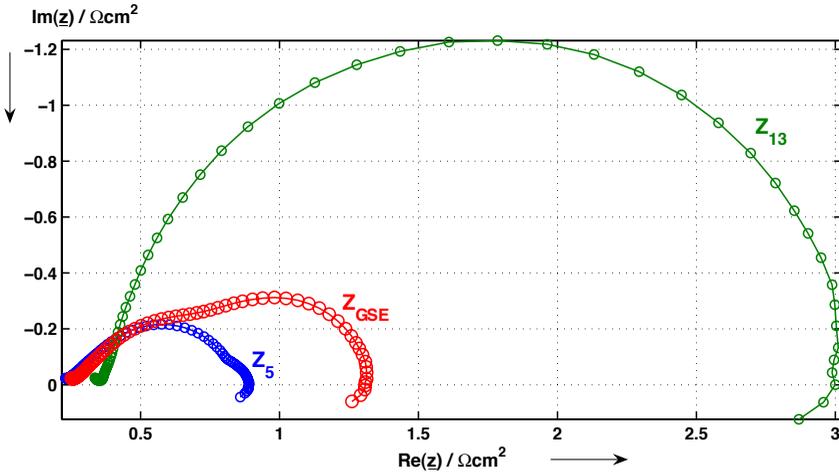


Abb. 6.48.: Verlauf der komplexen Impedanz \underline{z} der Einzelzellen Z_6 , Z_{13} des 24 Zellers und des Beispielstacks Z_{GES}

6.9.6. Impedanzmessungen von in Reihe geschalteten Zellen

Bei größeren Stacks kommt aufgrund des hohen Aufwands für die Einzelzellspannungserfassung in manchen Fällen eine Gruppenspannungserfassung zum Einsatz. Wird die CI-Methode nicht mehr auf Einzelzellen sondern zur Erfassung von in Reihe geschalteten Zellen angewendet, kann es zu Fehlinterpretationen der komplexen Impedanzverläufe kommen. Dies wird im Folgenden anhand der Zellen Z_5 und Z_{13} eines geschädigten 24-Zellers gezeigt. Die 24 Einzelzellimpedanzkurven des durch eine defekte Spannungserfassung an den Elektroden geschädigten Stacks sind im Anhang S.194 Abb. A.1, A.2 einzeln dargestellt. Als Beispiel wird nun \underline{z}_{GES} eines 5-zelligen Stacks bestehend aus einer Reihenschaltung von Z_5 (4 mal) und Z_{13} (1 mal) betrachtet. Damit kann die Stackimpedanz mit

$$\underline{z}_{GES} = \frac{\underline{z}_5 \cdot 4 + \underline{z}_{13}}{5} \quad (6.11)$$

berechnet werden.

Der Verlauf der komplexen Impedanz der Einzelzellen und des Beispielstacks (\underline{z}_{GES}) ist in Abb. 6.48 dargestellt. Im Gegensatz zum komplexen Impedanzverlauf von Z_{13} , welcher nur einen großen Bogen aufweist, sind bei der Zelle Z_5 keine Besonderheiten zu erkennen. Bei Auswertung der komplexen Impedanz der in Reihe geschalteten Zellen

\underline{z}_{GES} könnte die Aufweitung des 3. Bogens als ein Stofftransportproblem interpretiert werden. In der Realität liegt jedoch eine beschädigte Elektrode der Einzelzelle Z_{13} vor.

Dies Problem kann umgangen werden, wenn für den normalen Betrieb die Impedanz in Gruppen, beim Auftreten von Abweichungen dann auf eine Einzelzellimpedanzmessung umgeschaltet wird.

6.9.7. Oberschwingungsgehalt der Einzelzellspannungen

Die Aufzeichnung der Kurvenverläufe u_t bei der EIS ermöglicht, im Gegensatz zur CI-Methode, auch die Auswertung des Oberschwingungsgehalts d . Hierfür wird zuerst die Fouriertransformation bestimmt und darauf der Oberschwingungsgehalt d von Strom und Spannung wie folgt berechnet.

$$(U_n) = DFT \{(u_t)\} \quad (6.12)$$

$$d = \sqrt{\frac{\sum_{n=n_{GW}+1}^{n_{\max}} U_n^2}{\sum_{n=n_{GW}}^{n_{\max}} U_n^2}} \quad (6.13)$$

Abb. 6.49 zeigt den Oberschwingungsgehalt des Stroms und der Einzelzellspannungen des durch eine Frostung präparierten Stacks ZSW Nr.243 (siehe Kapitel 6.2.2).

Der Oberschwingungsgehalt des Stroms liegt im dargestellten Frequenzbereich immer unter dem Wert von 0,005. Der Oberschwingungsgehalt der Einzelzellspannungen zeigt einen deutlichen Anstieg im niederfrequenten Bereich. Die nicht durch die Frostung beschädigten Zellen 1 und 2 weisen den geringsten Anstieg des Oberschwingungsgehalts auf. Bei den Zellen 3, 4 und 5 ist ein deutlicher Anstieg im unteren Frequenzbereich zu erkennen. Dieses Verhalten zeigt sich auch im Verlauf des Imaginärteils der komplexen Einzelzellimpedanzen und weist auf ein Stofftransportproblem bei den durch die Frostung vorgeschädigten Zellen hin. Die Auswertung des Oberschwingungsgehalts kann ebenfalls zur Diagnose der Gasdiffusionslage herangezogen werden, ist jedoch schwierig in ein System zu integrieren, da die Ausgangsleistung des Systems mit einer niedrigen Frequenz modelliert werden muss.

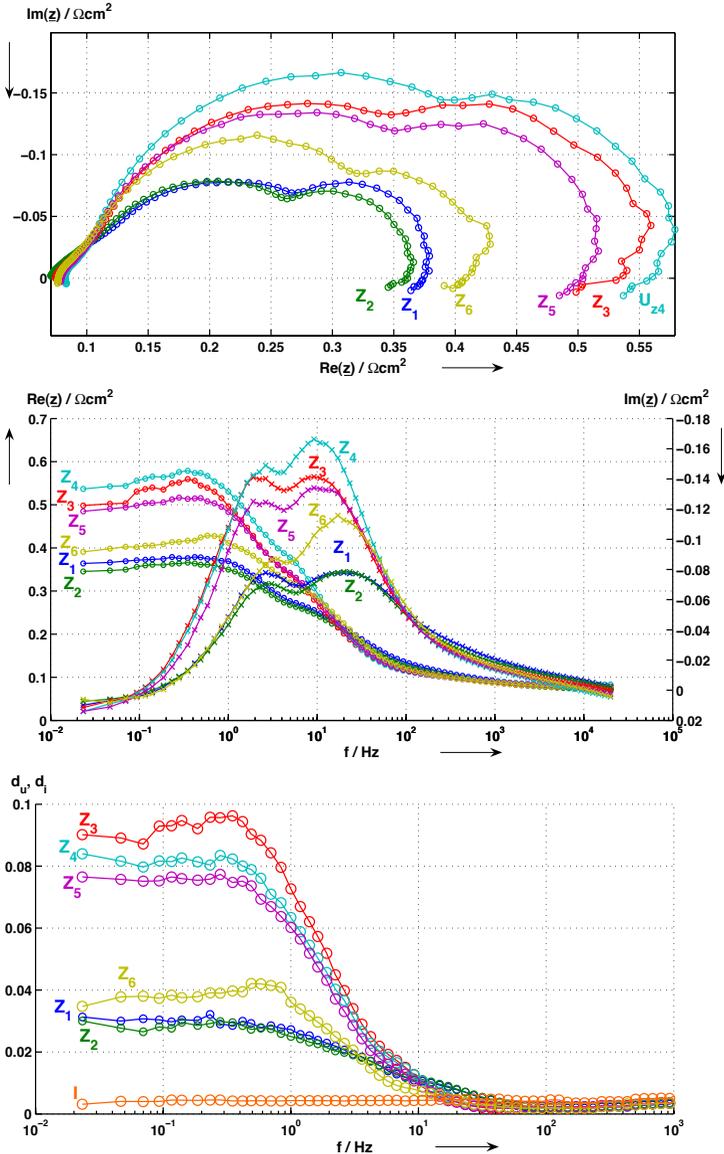


Abb. 6.49.: Verlauf der komplexen Einzelzellimpedanzen z und des Oberschwingungsgehalts des Stroms d_i und der Einzelzellspannungen d_u (6 Zeller ZSW Nr. 423). Parameter: Galvanostatische Messung mit: $i_- = 0,50 \text{ A}$, $\bar{i} = 0,50 \text{ A}$, $\hat{j}_\sim = 0,15 \text{ A}$; $U_A = 0,7 \text{ (H}_2\text{)}$ (unbefeuhtet); $U_K = 0,25 \text{ (Luft)}$, $T_{p\text{ein}} = 38^\circ\text{C}$, *theo.* $T_{p\text{aus}} = 55^\circ\text{C}$; $T_{K\text{Wein}} = 55^\circ\text{C}$

6.9.8. Realisierung in einem Stellglied

Wird die CI-Methode in ein getaktetes leistungselektronisches Stellglied integriert, ist dem bisher glatten Stromverlauf ein Stromrippel überlagert. Aufgrund der verwendeten Auswertemethode hat ein zusätzlich aufmodulierter Stromrippel theoretisch keine Auswirkungen auf den Verlauf der komplexen Impedanz. Dies konnte anhand von Vergleichsmessungen mit und ohne zusätzlich aufmoduliertem Stromrippel bestätigt werden.

Bei dem im Prüfstand realisierten CI-Messverfahren entsteht ein Datenaufkommen von 2MB pro Messkanal. Werden bei einem Stack mit sechs Einzelzellen jede Spannung und der auftretende Strom aufgezeichnet, so ergibt sich ein Datenaufkommen von insgesamt 14MB pro Messung. Dieses Datenaufkommen lässt sich mit vorherrschender Speicher- und Prozesstechnik speichern und verarbeiten. Eine Reduzierung des Datenaufkommens ist denkbar, wenn eine Abtastung mit variabler Abtastfrequenz realisiert wird. Hierbei müsste kurz nach dem CI-Sprung mit maximaler Frequenz und mit fortschreitender Messdauer bei reduzierter Abtastfrequenz gearbeitet werden. Für die Berechnung des komplexen Impedanzverlaufs und zur Parameterschätzung wird ein leistungsfähiger DSP benötigt, welcher für den serienmäßigen Einsatz in Kleinsystemen eine Kostenfrage darstellt. Neben einem Schätzen der Parameter sind für die Auswertung auch einfachere Verfahren denkbar, die z.B. nur die Peakhöhe und die dazugehörige Frequenz des Imaginärteils der komplexen Impedanz auswerten.

6.10. Zusammenfassung und Diskussion

Die entwickelten Diagnosemethoden unter Einsatz des Leistungselektronischen Stellglieds als Testsignalgenerator lassen sich in zwei Gruppen untergliedern.

- Kurzzeitige Abschaltmessung (Current Interrupt-Messung) oder Verwendung des durch das Stellglied verursachten Stromrippels zur Bestimmung des hochfrequenten Zellwiderstands; Diagnose von Flutungen der Gasdiffusionslagen mittels eines Lastsprungs hin zu kleineren Stromdichten
- CI-Messung mittels Lastwechseln, idealerweise hin zu geringeren Stromdichten, zur schnellen Bestimmung des Verlaufs der komplexen Impedanz \underline{Z}

Mit den erstgenannten Methoden kann der Wasserhaushalt der BZ beobachtet und eingestellt werden. Eine Beschädigung oder erhöhte Degradation der PEM-Brennstoffzelle durch die verwendeten Testsignale ist nicht zu erwarten und konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Die Messungen können mit dem im Stellglied sowieso vorhandenen

Strom- und Spannungsmessgliedern durchgeführt werden. Dadurch entsteht nur ein geringer Mehraufwand für die Auswertung der Signale, was diese Methoden besonders für den Einsatz in Kleinsystemen interessant macht. Das Verhalten der BZ bezüglich des Wasserhaushalts wurde anhand von Messungen untersucht und daraus eine Regelung zur optimalen Betriebsführung und Diagnose bezüglich des Wasserhaushalts abgeleitet. Die durchgeführten Untersuchungen und die daraus entwickelte Regelung bieten die Grundlage für eine schnelle Realisierung der entwickelten Verfahren in der Praxis.

Die an zweiter Stelle genannte CI-Messung ermöglicht es auch Vorgänge in den Gasdiffusionslagen und an den Elektroden zu beurteilen. Hierfür werden jedoch zur Bestimmung des komplexen Impedanzverlaufs der BZ zusätzliche und leistungsfähigere Komponenten wie eine ausreichend schnelle Messwerterfassung und ein digitaler Signalprozessor benötigt. Werden als Testsignal Lastwechsel hin zu kleineren Stromdichten verwendet, ist eine Schädigung der Zelle nicht zu erwarten und konnte bisher messtechnisch nicht nachgewiesen werden. Die auf Basis der Current-Interrupt-Methode entwickelte Auswertemethodik ermöglicht es, den Verlauf der komplexen Impedanz mittels einer 10s dauernden Lastsprungmessung zu bestimmen. Die Messergebnisse zeigen, dass sowohl Veränderungen des Zellzustands als auch der Betriebsparameter sich im gemessenen Verlauf der komplexen Impedanz abbilden. Die mittels des CNLS-Schätzverfahrens anhand eines Ersatzschaltbildes ermittelten Ersatzparameter zeigen eine klare Abhängigkeit vom Betriebszustand der Zelle.

Eine Diagnose von Betriebszuständen oder fehlerhaften Betriebsbedingungen einer BZ gelingt nur mit der genauen Klassifizierung von Betriebszuständen und Auswirkungen auf die durch Messung bestimmten Ersatzparameter. Für die Erweiterung der erarbeiteten Auswertemethode zu einem Diagnosesystem müssen Kennfelder oder Modelle entwickelt werden, welche es ermöglichen, aus der Veränderung der gemessenen Ersatzparameter auf die Betriebsbedingungen und den Zustand der BZ zu schließen.

7. Zusammenfassung

Zur Untersuchung des stationären und dynamischen Betriebsverhaltens der **Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle** wurde im Rahmen des von der Stiftung Energieforschung geförderten Projekts „Entwicklung und Bau eines hochdynamischen leistungselektronischen Prüfstands für PEM-Brennstoffzellen“ ein neuartiger Prüfstand mit einer aktiven leistungselektronischen Last zur Nachbildung der unterschiedlichen praktisch vorkommenden elektrischen Belastungsverhältnisse entwickelt. Die untersuchten Brennstoffzellen-Stacks wurden vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) zur Verfügung gestellt und nach Abschluss der Versuche analysiert.

Die Betriebsführung ist bei diesem Prüfstand mit einem Digitalen Signal-Prozessor (DSP) realisiert. Dieser DSP-geführte Prüfstand bietet, im Gegensatz zu den weit verbreiteten SPS-geführten (Speicher-Programmierbare Steuerung), eine schnelle Online-Datenverarbeitung und damit die Möglichkeit der anwendungsorientierten Entwicklung von auf Strom- und Spannungsmessung basierenden Online-Diagnoseverfahren. Der Einsatz eines DSP ermöglicht es auch, die Brennstoffzelle extremen Belastungen auszusetzen, ohne sie z.B. durch ein zu spätes Abschalten zu beschädigen. Des Weiteren können zusätzliche elektrische Energiespeicherkomponenten einfach simuliert und damit die Dynamik der Brennstoffzelle mit unterschiedlichen Gasversorgungen und zusätzlichen Energiespeichern untersucht werden. Auf der Gasseite der Brennstoffzelle erlaubt der Prüfstand mit Hilfe von zwei Massendurchflussreglern und einem Befeuchter die schnelle Einstellung der relativen Feuchte bzw. des Taupunkts der kathodenseitig zugeführten Luft.

Für die Entwicklung geeigneter stellerintegrierbarer Testsignale für die Früherkennung und Diagnose kritischer Betriebszustände von Brennstoffzellen wurden galvanostatische Impedanzmessungen mit unterschiedlichen Wechselstromamplituden durchgeführt. Anhand von Versuchen mit und ohne Reformatsimulation konnte gezeigt werden, dass die PEM-Brennstoffzelle in Bezug auf unterschiedliche Wechselstromamplituden im Frequenzbereich von 20Hz bis 20kHz lineares Verhalten aufweist. Eine Beschädigung oder erhöhte Degradation der PEM-Brennstoffzelle durch dynamische Lastschwankungen oder einen hochfrequenten Stromrippel in diesem Frequenzbereich ist nicht zu erwarten und konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Auf der Grundlage dieser

7. Zusammenfassung

galvanostatischen Impedanzmessungen wurde ein Ersatzschaltbild entwickelt, mit dem die zusätzlichen Verluste, z.B. durch eine mit 100Hz modulierte Leistungsabgabe bei der Einspeisung ins einphasige Netz, berechnet werden können. Damit können die Verluste bewertet und eine Kosten-Effizienz-Rechnung für den Zwischenkreiskondensator durchgeführt werden.

Eine pauschale Aussage über das Verhalten der Brennstoffzelle bei Lastschwankungen kleiner 20Hz und für die Dimensionierung zusätzlicher elektrischer Energiespeicher ist nicht möglich, da das Lastwechselverhalten der Brennstoffzelle in diesem Frequenzbereich von der Dynamik der verwendeten Gasversorgung bestimmt wird. Der Einfluss einer mit 0.5Hz modulierten Leistungsabgabe auf das Betriebsverhalten wurde in einem Langzeitversuch untersucht. Während des Betriebs mit ausreichendem Gasüberschuss an Anode und Kathode konnten keine besonderen Leistungsabfälle festgestellt werden. Nach einer anodenseitigen Unterversorgung kam es jedoch zu erheblichen Leistungseinbußen bei den mittleren Zellen des verwendeten Stacks. Die Ergebnisse des Langzeitversuchs und die anschließende Post-Situ Analyse weisen darauf hin, dass irreversible Schäden an der Brennstoffzelle beim dynamischen Betrieb mit Lastschwankungen unter 20Hz trotz Unterspannungsüberwachung nicht ausgeschlossen werden können.

Mit den Ergebnissen der Impedanzspektroskopie mit unterschiedlichen Wechselstromamplituden wurden festfrequente Testsignale zur Bestimmung des hochfrequenten Zellwiderstands, welche hauptsächlich durch die Leitfähigkeit der Membran bestimmt wird, erarbeitet. Zwei Verfahren eignen sich besonders zur Integration in ein leistungselektronisches Stellglied:

- Verwendung des durch das Stellglied verursachten Stromrippels
- Kurzzeitige Abschaltmessung (Current Interrupt-Messung)

Wird die Schaltfrequenz des verwendeten Stellglieds in einen Frequenzbereich zwischen 2kHz und 20kHz gelegt, kann der Rippel des Stellglieds zur Bestimmung des hochfrequenten Zellwiderstands und damit zur Analyse des Membranwiderstands verwendet werden. Der zweite Ansatz beruht auf einer kurzen Current-Interrupt-Messung und kann mit einem einfachen Schalter verwirklicht werden.

Anhand von Versuchsreihen wurde der Einfluss der Feuchte auf den Membranwiderstand und die Ausgangsspannung untersucht und mit den Ergebnissen ein Verfahren zur Regelung des Feuchtehaushalts der Brennstoffzelle entwickelt. Diese als „dR-Regelung“ bezeichnete Regelungsstruktur ermöglicht es, nur durch die Messung von Strom und Spannung ohne den Einsatz eines Feuchtesensors den Membranwiderstand und damit den Wasserhaushalt auf einen für den Betrieb der Brennstoffzelle optimalen Wert einzustellen. Durch den Einsatz von Kennfeldern, in denen der optimale Wert abgelegt ist,

kann die Brennstoffzelle schnell in einen Betriebspunkt mit maximaler Ausgangsspannung und damit minimalen in der Zelle entstehenden Verlusten gefahren werden.

Die Messung des hochfrequenten Zellwiderstands kann auch zur Stackdiagnose verwendet werden. Eine nicht vorhandene oder verstopfte Kühlplatte führt z.B. zu einer ungleichen Wärmeverteilung im Stack. Diese Temperaturunterschiede wirken sich auf den Feuchtehaushalt der Zelle und damit auf den Membranwiderstand aus. Diese Veränderungen können mittels des hochfrequenten Zellwiderstands bestimmt und analysiert werden. Für Hersteller von Brennstoffzellen bietet die einfache Messung des hochfrequenten Zellwiderstands die Möglichkeit, eventuelle Fehler im Kühlsystem des Stacks frühzeitig zu erkennen und Maßnahmen zu ergreifen.

Speziell beim Anfahren eines Brennstoffzellensystems besteht keine Möglichkeit, die interne Feuchte der Brennstoffzelle zu bestimmen. Mittels der dR-Messung kann der Membranwiderstand beim Anfahren des Systems überwacht und damit eine Schädigung durch lokale Überhitzung vermieden werden. Die Kenntnis über den Befeuchtungszustand der Membran und damit über die maximal entnehmbare Ausgangsleistung ermöglicht es, die Betriebsführung zusätzlicher Energiespeicher optimal auf den Zustand der Brennstoffzelle abzustimmen. Durch die Integration der Messtechnik in das Stellglied werden die Informationswege minimiert und Fehlerquellen wie defekte Sensorleitungen oder Kommunikationsprobleme zwischen dem Stellglied und der Sensorik ausgeschaltet. Wird ein Maximum-Efficiency-Tracker in Kombination mit einem sich anpassenden Kennfeld verwendet, kann aus den Veränderungen des Kennfelds auf den Zellzustand geschlossen werden.

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie bietet die Möglichkeit, auch Vorgänge an den Elektroden und in den Gasdiffusionslagen der Brennstoffzelle zu untersuchen. Sie eignet sich jedoch nicht zur Integration in ein leistungselektronisches Stellglied. Deshalb wurde auf Basis der Current-Interrupt-Methode eine Auswertemethodik entwickelt, mit der der Verlauf der komplexen Impedanz mittels einer Lastsprungmessung ermittelt werden kann. Anhand von Kennfeldmessungen mit zusätzlichem Current-Interrupt-Messintervall konnten sowohl die Auswirkungen der Betriebsparameter als auch Veränderungen des Zustands der Zelle auf den Verlauf der komplexen Impedanz gezeigt werden. Diese Ergebnisse bestätigen auch den mittels dR-Regelung gefundenen optimalen Betriebsbereich.

Für die Integration dieser Methode in ein mikrorechnergeführtes Brennstoffzellensystem werden zur Bewertung der komplexen Impedanzkurven geeignete Ersatzparameter benötigt. Diese Ersatzparameter wurden mit Hilfe eines Schätzalgorithmus und einem zugrundegelegten Ersatzschaltbild der Brennstoffzelle bestimmt. Anhand dieser Ersatzparameter kann der Zustand der Zelle bewertet werden. Dies ermöglicht es, Veränderun-

7. Zusammenfassung

gen bei der Gasversorgung oder kritische Betriebszustände zu erkennen und Maßnahmen zum Schutz der Brennstoffzelle einzuleiten.

Die im Laufe des Projekts entwickelten mittels eines leistungselektronischen Stellglieds generierbaren Testsignale bilden in Verbindung mit den erarbeiteten Auswertemethoden ein leistungsfähiges Werkzeug zur optimalen Betriebsführung und Diagnose der Brennstoffzelle. Damit wird es möglich, das Wissen aus der Impedanzspektroskopie nicht nur in den Labors sondern auch in der Praxis einzusetzen.

A. Anhang

A.1. Impedanzplots des 24-zelligen Stacks

A. Anhang

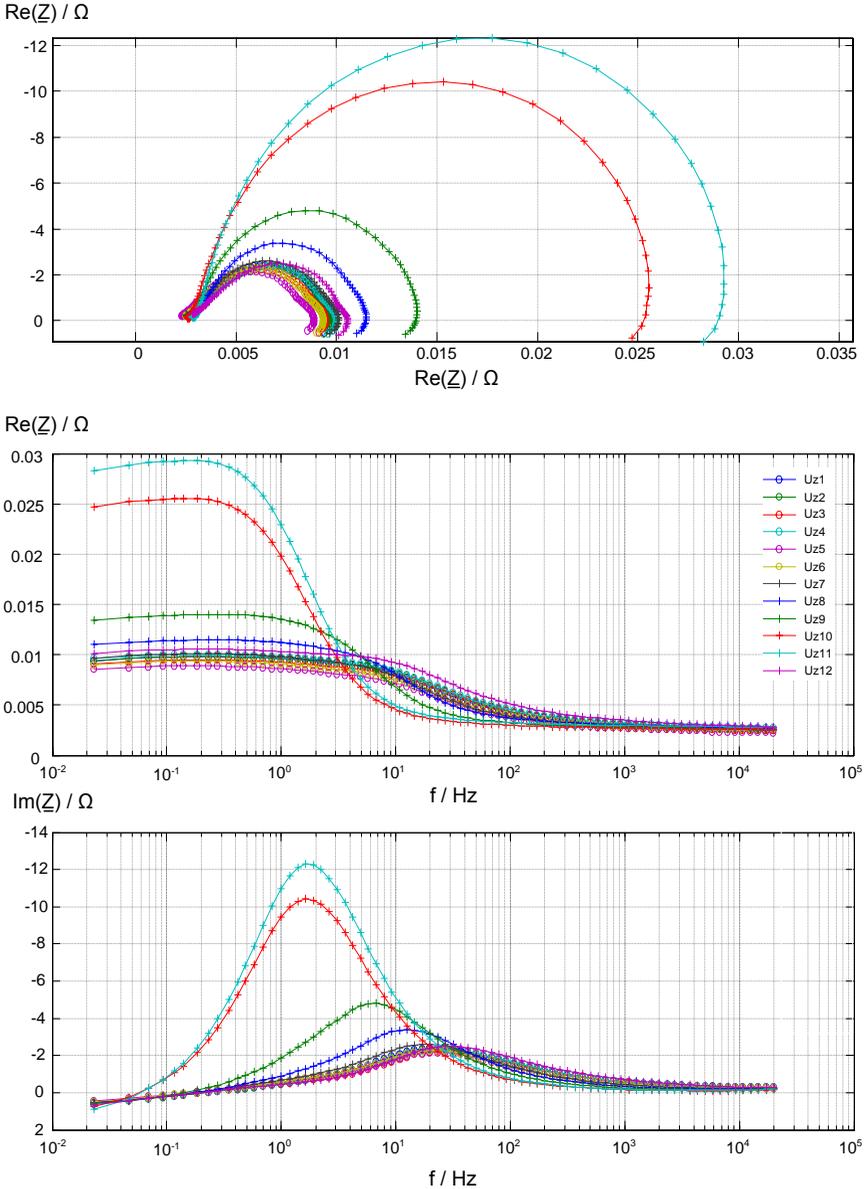


Abb. A.1.: Verlauf der komplexen Impedanz \underline{z} des 24 Zellers ($Z_1 - Z_{12}$); Parameter: $U_A = 0,7$ (unbefeuert), $U_K = 0,1$, $T_{p_{eim}} = 40^\circ\text{C}$, $T_{KW_{eim}} = 55^\circ\text{C}$; Stromdichte: $\vec{j} = 0,125 \text{Acm}^{-2}$. Galvanostatische Messung mit: $\hat{j}_{\sim} = 0,025 \text{Acm}^{-2}$

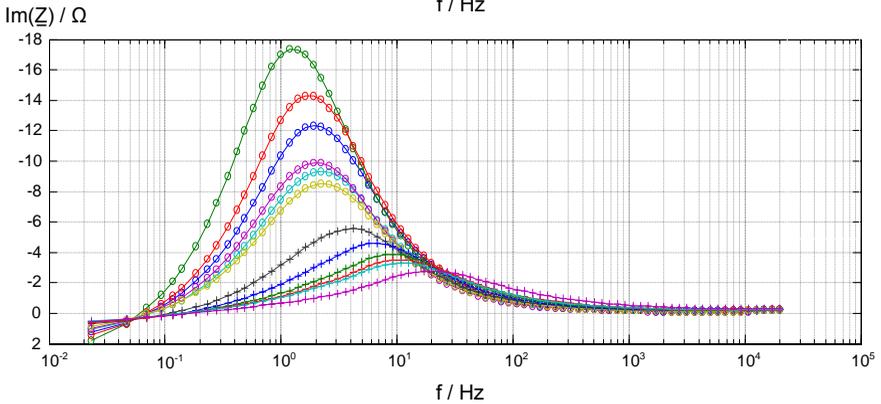
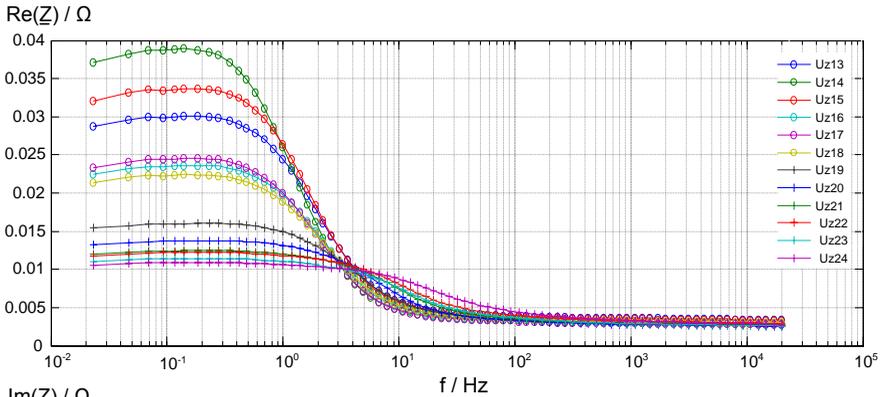
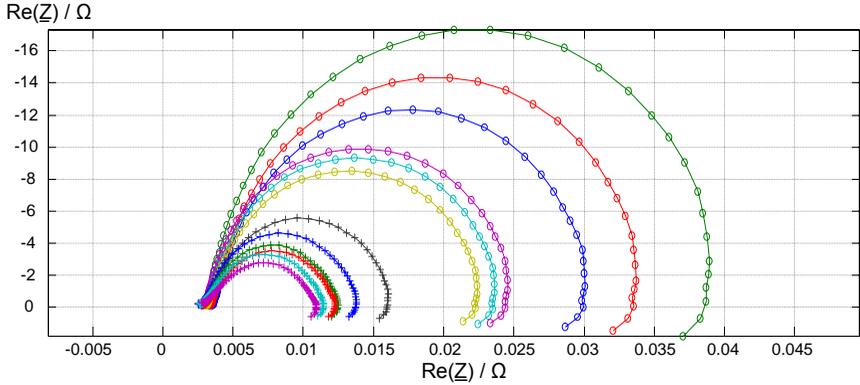


Abb. A.2.: Verlauf der komplexen Impedanz \underline{z} des 24 Zellers ($Z_{13} - Z_{24}$); Parameter: $U_A = 0,7$ (unbefeuert), $U_K = 0,1$, $T_{p_{ein}} = 40^\circ\text{C}$, $T_{K_{Wein}} = 55^\circ\text{C}$; Stromdichte: $\bar{j} = 0,125\text{Acm}^{-2}$. Galvanostatische Messung mit: $\hat{j}_{\sim} = 0,025\text{Acm}^{-2}$

A.2. Versuchsaufbau



Abb. A.3.: Prüfstand

A.3. Formelzeichen, Konstanten, Abkürzungen

A.3.1. Formelzeichen

α	Durchtritts-/ Übergangsfaktor	[1]
γ	Mischungsverhältnis	[1]
Δi	Stromsprunghöhe beim CI-Verfahren	[A]
Δj	Stromdichtesprunghöhe beim CI-Verfahren	$\left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right]$
ΔH	Reaktionsenthalpie	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$
ΔG	freie Reaktionsenthalpie	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$
ΔS	Reaktionsentropie	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right]$
η	Überspannung, allgemein	[V]
η	Wirkungsgrad, allgemein	[1]
η_{el}	elektrochemischer Wirkungsgrad	[1]
η_{th}	thermodynamischer/idealer Wirkungsgrad	[1]
η_0	Ruhepolarisation	[V]
η_C	Konzentrationsüberspannung/ Diffusionsverluste	[V]
η_D	Durchtritts-, Aktivierungspolarisationsüberspannung	[V]
$\eta_{D,\text{Anode}}$	Durchtrittsverluste Anodenseite	[V]
$\eta_{D,\text{Kathode}}$	Durchtrittsverluste Kathodenseite	[V]
λ	elektrischer Leistungsfaktor	[1]
λ	Stöchiometriefaktor, allgemein	[1]
$\frac{1}{\lambda}$	Umsatzfaktor	[1]
λ_{H_2}	Stöchiometriefaktor, Wasserstoff	[1]
λ_{O_2}	Stöchiometriefaktor, Sauerstoff	[1]
τ	Zeitkonstante, allgemein	[s]
φ	relative Luftfeuchte	[1]
ϕ	Phasenwinkel	[1]
χ	Stoffmengenanteil, allgemein	[1]
χ_{soll}	Stoffmengenanteil des Wassers, Sollwert	[1]
$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$	Stoffmengenanteil, Wasser	[1]
$\chi_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aus}}}$	Stoffmengenanteil, Wasser am Kathodenausgang	[1]
χ_{Bef}	Stoffmengenanteil, Wasser am Gesamtvolumenstrom	[1]
ω	Kreisfrequenz, allgemein	$\left[\frac{1}{\text{s}}\right]$
ω_0	Knickkreisfrequenz	$\left[\frac{1}{\text{s}}\right]$

A. Anhang

C	elektrische Kapazität, allgemein	[F]
C_D	Doppelschichtkapazität	[F]
C_P	Wärmekapazität	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right]$
f	Frequenz, allgemein	[Hz]
f_0	Knickfrequenz	[Hz]
G	freie Enthalpie	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right]$
h	spezifische Enthalpie	[J]
H	molare Enthalpie	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$
\bar{i}	Stromstärke, Zeitmittelwert	[A]
$i(t)$	Stromstärke, Momentanwert allgemein	[A]
\hat{i}_{\sim}	Stromstärke, Amplitude des Wechselanteils	[A]
I	elektrische Stromstärke, Effektivwert	[A]
I_{\sim}	Stromstärke, Effektivwert des Wechselanteils	[A]
$I_{=}$	Stromstärke, Gleichanteil	[A]
j	elektrische Stromdichte, allgemein	$\left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right]$
\bar{j}	Stromdichte, Zeitmittelwert	$\left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right]$
\hat{j}_{\sim}	Stromdichte, Amplitude des Wechselanteils	$\left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right]$
L	Induktivität, allgemein	[H]
m	Masse, allgemein	[kg]
\dot{m}	Massenstrom	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$
n	Teilchenanzahl, allgemein	[mol]
n	Stützstellenanzahl, allgemein	[1]
\dot{n}_e	Molenstrom, Elektronen	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$
$\dot{n}_{\text{H}_2(\text{ein})}$	Molenstrom, zugeführter Wasserstoff	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$
$\dot{n}_{\text{H}_2(\text{aus})}$	Molenstrom, überschüssiger Wasserstoff	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(\text{aus})}$	Molenstrom Produktwasser am Ausgang	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(\text{Bef})}$	Molenstrom, eingebrachtes Wasser	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$
$\dot{n}_{\text{Luft,ohne}(\text{O}_2)}$	Molenstrom, Luft ohne Sauerstoffanteil	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$
$\dot{n}_{\text{O}_2(\text{ein})}$	Molenstrom, zugeführter Sauerstoff	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$
$\dot{n}_{\text{O}_2(\text{aus})}$	Molenstrom, überschüssiger Sauerstoff	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$
p	Druck, allgemein	[mbar]
\hat{p}	Amplitude einer Wechselleistung	[W]
$p(t)$	elektrische Momentanleistung	[W]
p_0	Standarddruck	[mbar]
p_{aus}	Ausgangsdruck der BZ	[mbar]
p_{ein}	Eingangsdruck der BZ	[mbar]
p_{ges}	Gesamtdruck eines Gases	[mbar]

A.3. Formelzeichen, Konstanten, Abkürzungen

p_S	Sättigungsdampfdruck	[mbar]
p_{H_2O}	Wasserdampfpartialdruck	[mbar]
p_{H_2}	Wasserstoffpartialdruck	[mbar]
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck	[mbar]
p_{soll}	Wasserdampfpartialdruck, Sollwert	[mbar]
P	elektrische Leistung, allgemein	[W]
P_{rev}	reversible Leistung	[W]
P_{St}	Stackleistung	[W]
Q	molare Wärmemenge	[$\frac{J}{mol}$]
\dot{Q}	Wärmestrom	[$\frac{J}{s}$]
Q	elektrische Ladung, allgemein	[As]
r	flächenbezogener Widerstand, allgemein	[Ωcm^2]
r_d	flächenbezogener, differentiell gemessener Widerstand	[Ωcm^2]
r_i	Welligkeit des Stroms	[1]
R	elektrischer Widerstand, allgemein	[Ω]
R_{100Hz}	Innenwiderstand, ohmscher Anteil bei 100Hz	[Ω]
R_d	differentiell gemessener / hochfrequenter Widerstand	[Ω]
R_{dEZ}	hochfrequenter Widerstand einer Einzelzelle	[Ω]
R_{dmEZ}	hochfrequenter über Einzelzellen gemittelter Widerstand	[Ω]
R_{dSoll}	hochfrequenter Widerstand, Sollwert	[Ω]
R_{dSt}	hochfrequenter Widerstand des BZ-Stacks	[Ω]
R_{BZ}	Innenwiderstand der BZ	[Ω]
R_M	Membran- / Elektrolytwiderstand	[Ω]
R_P	Polarisationswiderstand	[Ω]
S	Entropie	[$\frac{J}{K}$]
t	Zeit, allgemein	[s]
$theoT_{Paus}$	Taupunkttemperatur am Ausgang, berechnet	[K]
T	Temperatur, allgemein	[K]
T	Periodendauer, allgemein	[s]
T_{BZ}	Prozesstemperatur	[K]
T_{CI}	Periodendauer einer CI-Messung	[s]
T_{KWein}	Kühlwassertemperatur am Einlass	[K]
T_{KWaus}	Kühlwassertemperatur am Auslass	[K]
T_{Bef}	Befeuchtertemperatur	[K]
T_P	Taupunkttemperatur, allgemein	[K]
T_{Paus}	Taupunkttemperatur am Ausgang der BZ	[K]

A. Anhang

T_{Pein}	Taupunkttemperatur am Eingang der BZ	[K]
T_{Psoll}	Taupunkttemperatur, Sollwert	[K]
$u(t)$	Spannung, Momentanwert	[V]
\hat{u}_{\sim}	Spannung, Amplitude des Wechselanteils	[V]
U	elektrische Spannung, Effektivwert	[V]
U	Umsatzfaktor, allgemein	[1]
U_{\sim}	Spannung, Effektivwert des Wechselanteils	[V]
$U_{=}$	Spannung, Gleichanteil	[V]
U_0	Ruhespannung eines galvanischen Elements	[V]
U_a	gemessene Zellspannung	[V]
U_i	innere Spannung der Brennstoffzelle	[V]
U_{mEZ}	Einzelzellspannung, über Zellen gemittelt	[V]
U_{rev}	reversible Zellspannung	[V]
U_{th}	theoretische Zellspannung	[V]
$U_{\text{A/K}}$	Umsatzfaktor, Anodenseite/Kathodenseite	[1]
$\bar{U}_{\text{A/K}}$	Umsatzfaktor, Anoden-/Kathodenseite, Mittelwert	[1]
U_{EZ}	Einzelzellspannung	[V]
U_{H}	Heizwertspannung	[V]
U_{LL}	offene Klemmenspannung der Brennstoffzelle	[V]
U_{St}	Stackspannung	[V]
U_{Zelle}	Arbeitsspannungspotential eines galvanischen Elements	[V]
\dot{V}	Volumenstrom, allgemein	$\left[\frac{1}{\text{s}}\right]$
\dot{V}_{bef}	Volumenstrom, Luft durch Befeuchter	$\left[\frac{1}{\text{s}}\right]$
$\dot{V}_{\text{befH}_2\text{O}}$	Volumenstrom, Wasserdampf aus Befeuchter	$\left[\frac{1}{\text{s}}\right]$
\dot{V}_{ein}	Volumenstrom, eingesetzte Luft	$\left[\frac{1}{\text{s}}\right]$
\dot{V}_{t}	Volumenstrom, trockene Luft	$\left[\frac{1}{\text{s}}\right]$
W_{rev}	reversible Energie	[J]
\underline{z}	flächenbezogene komplexe Impedanz, allgemein	$[\Omega\text{cm}^2]$
Z	Impedanz, allgemein	$[\Omega]$
\underline{Z}	komplexe Impedanz, allgemein	$[\Omega]$
Z', Z''	Real-, Imaginärteil der komplexen Impedanz	$[\Omega]$
\underline{Z}_{Q}	Impedanz eines Konstantphasenelementes	$[\Omega]$
\underline{Z}_{W}	Warburgimpedanz	$[\Omega]$

A.3.2. Konstanten

e	Elementarladung	$e = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{As}$
N_A	Avogadro Konstante	$N_A = 6.02214199 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$
F	Faraday Konstante	$F = e \cdot N_A = 96485.3415 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$
R	Allgemeine Gaskonstante	$R = 8.31451 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

A.3.3. Abkürzungen

AFC	Alkaline Fuel Cell
APU	Auxiliary Power Unit
BHKW	Blockheizkraftwerk
BME	Betriebspunkt maximaler Effizienz
BZ	Brennstoffzelle
CI	Current Interrupt
CNLS	Complex Not Linear Least Square, Komplexe nichtlineare Regression
CPE	Constant Phase Element
DFT	Diskrete Fourier-Transformation
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DSP	Digitaler Signalprozessor
EDX	energieaufgelöste Röntgenmikroanalyse
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FFT	Fast Fourier Transformation
GDL	Gasdiffusionslage
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membran-Elektrolyt-Assembly
MEP	Maximum Efficiency Point
ME-Tracker	Maximum Efficiency Tracker
MFC	Mass Flow Controller
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEM-BZ	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
UEG	Untere Explosionsgrenze
USB	Universal Serial Bus
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZSW	Zentrum für Solar- und Wasserstoffforschung, Ulm

A.4. Im Rahmen des Forschungsprojekts betreute Diplom- und Studienarbeiten

A.4.1. Diplomarbeiten

Joachim Stieber, „*Entwicklung einer Belastungseinheit für Brennstoffzellen*“ 8/2001

Axel Vogt, „*Aufbau eines Prüfstands für PEM-Brennstoffzellen*“ 1/2001

Charlotte Lang, „*Implementierung einer Steuerung und Messwerterfassung für einen PEM-Brennstoffzellen-Prüfstand*“ 10/2002

Martin Bund, „*Entwicklung der Steuerung und Regelung für einen PEM-Brennstoffzellenprüfstand*“ 3/2003

Jörg Walter, „*Aufbau der Gassteuerung eines PEM-Brennstoffzellen-Prüfstands und Simulation des Prüflingverhaltens*“ 3/2003

Thomas Deeg, „*Optimierung der Betriebsführung zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens eines PEM-Brennstoffzellensystems*“ 11/2004

Stefan Reichert, „*Simulation und Messung des dynamischen Verhaltens von PEM-Brennstoffzellenstacks*“ 12/2004

Felix Bodenmüller, „*Integration der Diagnose von Betriebsparametern in das leistungselektronische Stellglied für PEM-Brennstoffzellen*“ 9/2005

A.4.2. Studienarbeiten

Sebastian Graf, „*Entwicklung einer DA-Wanlerkarte für das DSP-System*“ 11/2002

Thomas Deeg, „*Aufbau einer RS485-Schnittstellenkarte für ein DSP-Mess- und Steuerungssystem*“ 3/2003

Felix Bodenmüller, „*Aufbau und Inbetriebnahme eines Messstands für Langzeituntersuchungen an PEM-Brennstoffzellensystemen*“ 10/2004

Dominik Geibel, „*Modellierung des Verhaltens der PEM-Brennstoffzelle bezüglich des Membranwiderstands*“ 9/2005

Literaturverzeichnis

- [AM88] ALONSO MARCELO, FINN EDWARD: *Quantenphysik*. Addison-Wesley Publ., 2., überarb. Aufl. Auflage, 1988.
- [And02] ANDREAS, BERNHARD HEINRICH: *Die Polymer - Elektrolyt Brennstoffzelle - Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie*. Doktorarbeit, Ecole Polytechnique federale de Lausanne, 2002.
- [Bae96] BAEHR, H.D.: *Thermodynamik*. Springer, 9. Aufl. Auflage, 1996.
- [Bar05] BARCOUKOV, EVGENIJ: *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Wiley-Interscience, 2005.
- [Bec95] BECKER, MARKUS: *Entwurf und Implementierung eines Monitorprogramms für schnelle Echtzeitanwendungen*, 1995. Diplomarbeit am Elektrotechnischen Institut 1995.
- [Bec01] BECKER, MARKUS: *Modellierung und adaptive Regelung einer Ultraschallschweißanlage*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- [Bec02] BECKER, KLAUS PETER: *Kurzzeitspeicher mit Kondensatoren zur Stützung von Gleichspannungskreisen*. Doktorarbeit, Elektrotechnisches Institut, Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [Ber03] BERGER, P.: *Dezentrale Kraft-Wärme-Kopplung Das mtu-Brennstoffzellensystem-Hot-Module*. In: *Stationäre Brennstoffzellen*, Seiten S.41–56. VDI-Verlagsgesellschaft Energietechnik, 2003.
- [Boc97] BOCKHARDT, GÜNTZSCHEL, POETSCHUKAT: *Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart, 1997.
- [Bod04] BODENMÜLLER, FELIX: *Aufbau und Inbetriebnahme eines Messstands für Langzeituntersuchungen an PEM Brennstoffzellensystemen*, 2004. Studienarbeit am Elektrotechnischen Institut 2004.
- [Bor90] BORETZ, J.F.: *Space power alternatives for laser radar sensor system*. IEEE Aerospace and Electronics Systems Magazine, 5(3):3–8, March 1990.
- [Bur94] BURGER, BRUNO: *Der BWR-2500 -trafloser Wechselrichter mit höchstem Wirkungsgrad*. Seiten S.556–560. Neuntes Symposium Photovoltaische Solarenergie, Staffelstein, 1994.

- [Dee03] DEEG, THOMAS: *Aufbau einer RS485 Schnittstellenkarte für ein DSP-Mess und Steuerungssystem*, 2003. Studienarbeit am Elektrotechnischen Institut 2003.
- [DKC05] DAE-KYU CHOI, BYOUNG-KUK LEE, SE-WAN CHOI CHUNG-YUEN WON DONG-WOOK YOO: *A novel power conversion circuit for cost-effective battery-fuel cell hybrid systems*. Journal of power sources, 152:245–255, 12.April 2005 2005.
- [FCR+04] FONTES, G., TURPIN C., SAISSET R., MEYNARD T. und ASTIER S.: *Interactions between fuel cells and power converters Influence of current harmonics on a fuel cell stack*. Band35th. PESC IEEE, 2004.
- [Föl94] FÖLLINGER, O.: *Regelungstechnik Einführung in die Methoden und ihre Anwendung*. Hüthig, 1994.
- [FR00] FREY RICHARD, GRAFHAM P.E. DENIS, MACKEWICZ TOM: *New 500V Linear MOSFETs for a 120 kW Active Load*. Presented at PCIM 2000, Nuremberg, Germany, June 7, 2000, 2000.
- [Gra02] GRAF, SEBASTIAN: *Aufbau einer DA-Wandlerkarte für das DSP-System*, 2002. Studienarbeit am Elektrotechnischen Institut 2002.
- [HC98] HAMANN C.H., VIELSTICH W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 3. völlig überarb. und erw. Aufl. Auflage, 1998.
- [HC05] HAMANN C.H., VIELSTICH W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 4. völlig überarb. und erw. Aufl. Auflage, 2005.
- [HD01] HEINRICH DUBBEL, WOLFGANG BEITZ: *Taschenbuch für den Maschinenbau*. Springer, 20., neubearb. u. erw. Aufl. Auflage, 2001.
- [HE92] HERING E., MARTIN R., STOHRER M.: *Physik für Ingenieure*. VDI Verlag, 1992.
- [HGK+04] HICKNER, M.A., H. GHASSEMI, Y.S. KIM, B.R. EINSLA und J.E. MCGRATH: *Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)*. Chemical Reviews, 104(10):4587–4612, 2004.
- [IT01] IVERS-TIFFÉE, ELLEN: *Brennstoffzellen und Batterien*. Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Uni Karlsruhe(TH), Skript zur Vorlesung Brennstoffzellen und Batterien, 2001.
- [JHJRF02] JOACHIM, SCHÄFER HANS und STRUNZ WERNER WAGNER NORBERT HOFFMANN JOACHIMAND RICHTER FRANZ, SCHILLER CARL-ALBRECHT: *Current Interrupt Technique-Measuring low impedances at high frequencies*. Electrochemical Applications, 1/2002.

- [KA03] KOSSEN A., KÜBER P., SPÄTH V.-GARCHE J.: *Inverter und Managementsysteme für kleine stationäre Brennstoffzellen*, 2003.
- [KA04] KABZA A., KACZEROWSKI J., GÖTZ M.-NEUGEBAUER M. LOCHER H. SCHOLTA J. JÖRISSEN L. GARCHE J.: *Development of low pressure self humidifying PEFC stacks and systems*. Lucerne FUEL CELL FORUM, 2004.
- [KO91] KNACKE O., KUBASCHEWSKI O., HESSELMANN K.: *Thermochemical properties of inorganic substances*. Berlin: Springer, 1991.
- [Kur03] KURZWEIL, PETER: *Brennstoffzellentechnik*. Vieweg, 1. Aufl. Auflage, 2003.
- [Lar94] LARMINIE, J.R.J.: *Current interrupt techniques for circuit modelling*. Electrochemical Measurement, IEE Colloquium on, Seiten 12/1 – 12/6, 12/1994.
- [LD03] LARMINIE, J. und A. DICKS: *Fuel cell systems explained*. Wiley, 2. ed. Auflage, 2003.
- [Lef04] LEFEVRE, G.; FERRIEUX, J.P.; BARBAROUX J.; BOGGETTO P.; CHARLAT P.: *Minimizing magnetic components losses in a new DC-DC converter for portable fuel cell applications*. In: *39th IAS Annual Meeting*, Band 2, Seiten 1273 – 1279. Industry Applications Conference, IEEE, 3-7 Oct. 2004.
- [Mey00] MEYER, TIM: *DC-DC-Wandler mit kleiner Eingangsspannung für photovoltaische, elektrochemische und thermoelektrische Zellen*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2000.
- [MM04] MAURITZ, K.A. und R.B. MOORE: *State of Understanding of Nafion*. Chemical Reviews, 104(10):4535–4586, 2004.
- [MR87] MACDONALD, I. und J. ROSS: *Impedance Spectroscopy*. John Wiley Sons, 1987.
- [NI05] NAOKI ITO, MASAHIKO IJIMA, KENJI KIMURA SAOSHI IGUCJI: *New intermediate temperature fuel cell with ultra-thin proton conductor electrolyte*. Journal of Power Sources, 152:200–2003, 2005.
- [NPK02] N., RAJALAKSHMI, SRIDHAR P. und DHATHATHREYAN K.S.: *Identification and characterization of parameters for external humidification used in polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 109:452–457, 2002.
- [Och03] OCHS, HARTMUT: *Physikalisch-chemische Untersuchungen von Grenzschichten auf metallischem Untergrund*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2003.
- [Oma02] OMAN, H.: *Performance, life-cycle cost, and emissions of fuel cells*. IEEE Aerospace and Electronics Systems Magazine, 17(9):Page(s): 33 –37, Sep 2002.

- [Ozp04] OZPINECI, B.; TOLBERT, L.M.; ZHONG DU: *Multiple input converters for fuel cells*. In: *Conference Record of the 39th IAS Annual Meeting*, Band 2, Seiten 791–797. Industry Applications Conference, IEEE, 3-7 Oct. 2004.
- [Qui02] QUINTUS, MARTIN: *Kompositelektroden und -membranen für Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2002.
- [Sch03] SCHICHLEIN, HELGE: *Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*. Verlag Mainz, 2003.
- [Sch06] SCHOLTA, JOACHIM: *persönliche Mitteilungen*. ZSW Ulm, 2002-2006.
- [SJ05] SCHOLTA JOACHIM, SCHINDELE LOTHAR: *Entwicklung und Bau eines hochdynamischen leistungselektronischen Prüfstands für PEM Brennstoffzellen. Schlussbericht für die Stiftung Energieforschung Baden-Württemberg, Förderkennzeichen FKZ A 16602 a/b*, 3 2005.
- [SL03] SCHINDELE LOTHAR, SPÄTH HELMUT: *Novel Test Bench to Develop Power Electronics for Fuel Cells*. EPE 2003 Toulouse, Nr. 926, 2003.
- [SL05a] SCHINDELE LOTHAR, BRAUN MICHAEL, SPÄTH HELMUT: *The Influence of Power Electronic Dynamics on PEM Fuel*. EPE 2005 Dresden, Sept. 2005, 2005.
- [SL05b] SCHINDELE LOTHAR, SCHOLTA JOACHIM, SPÄTH HELMUT: *PEM-FC Control Using Power-Electronic Quantities*. EVS Monaco, April 2005 EVS-21, 2005.
- [Spä00] SPÄTH, HELMUT: *Leistungsbegriffe für Ein- und Mehrphasensysteme nach DIN 40110-1 und DIN 40110-2*. VDE-Verl., 2000.
- [Sti01] STIEBER, JOACHIM: *Entwicklung einer Belastungseinheit für Brennstoffzellen*, 2001. Diplomarbeit am Elektrotechnischen Institut 2001.
- [SYJ04] SONG YU JIN, P.N. ENJETI: *A high frequency link direct dc-ac converter for residential fuel cell power systems*. In: *2004 IEEE 35th Annual*, Band 6, Seiten 4755 – 4761. Power Electronics Specialists Conference, 20-25 June 2004.
- [Tüb04] TÜBER, KLAUS: *Analyse des Betriebsverhaltens von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen für Portable Systeme*. Doktorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2004.
- [TMM⁺02] THOMAS, MENNOLA, MIKKOLA MIKKO, NOPONEN MATTI, HOTTINEN TERO und LUND PETER: *Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack*. *Journal of Power Sources*, 112:261–272, 2002.
- [TU02] TIETZE ULRICH, SCHENK CHRISTOPH: *Halbleiter-Schaltungstechnik*. Springer, 12. Aufl. Auflage, 2002.

- [Vie65] VIELSTICH, W.: *Brennstoffelemente*. Verlag Chemie GmbH Weinheim/-Bergstr., 1965.
- [VW76] VIELSTICH W., SCHMICKLER W.: *Kinetik elektrochemischer Systeme*. Steinkopff, 1976.
- [WA03] WEBER A., DARLING R., MEYERS J. NEWMAN J.: *Mass transfer at two-phase and three-phase interfaces*. In: *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals and survey of systems, Volume 1*, Seiten S.47–69. Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr., 2003.
- [Wag02] WAGNER, N.: *Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy*. Journal of Applied Electrochemistry, 32(8):Pages 859 – 863, Aug 2002 2002.
- [Wag06] WAGNER, N.: *persönliche Mitteilungen*. DLR Stuttgart, 2006.
- [WB05] WÖRN, HEINZ und UWE BRINKSCHULTE: *Echtzeitsysteme*. Springer, 2005.
- [Web02] WEBER, ANDRÉ: *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [WGN03] WNSHENG, HE, LIN GUANGYU und TRUNG VAN NGUYEN: *Diagnostic Tool to Detect Electrode Flooding in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells*. AIChE Journal, 49(12):3221–3228, December 2003.
- [Wöh00] WÖHR, M.: *Instationäres, thermodynamisches Verhalten der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle*. Doktorarbeit, DLR Stuttgart, 2000.
- [Wie01] WIESER, CHRISTIAN: *Stromdichteverteilung und Leistungsverhalten der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2001.
- [Win02] WINKLER, W.: *Brennstoffzellenanlagen*. Springer, 2002.

Lebenslauf

Name Lothar Schindele

Geburtsdatum 09.07.1971

Geburtsort Freudenstadt

Bildungsgang:

1978 - 1979 Grundschule Besigheim

1979 - 1982 Eichendorff-Grundschule Rottweil

1982 - 1988 Albertus-Magnus-Gymnasium Rottweil

1988 - 1991 Technisches Gymnasium Rottweil
Abschluss: Abitur

1991 - 1992 Zivildienst: Arbeiterwohlfahrt Spittelmühle Rottweil

1992 - 1999 Studium der Elektrotechnik an der Universität Karlsruhe
Fachrichtung: Elektrische Antriebe und Leistungselektronik
Sonderstudienmodell: Regenerative Energien
Abschluss: Diplom

1999 - 2006 wissenschaftlicher Angestellter am Elektrotechnischen Institut
der Universität Karlsruhe

