Analyse und Modellbildung von PEM-Brennstoffzellen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der KIT-Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Marcel Heinzmann M.Sc.
geb. in Schramberg

Tag der mündlichen Prüfung:	12.07.2023
Hauptreferent:	Priv.-Doz. Dr.-Ing. André Weber
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Lemmer



This document is licensed under a Creative Commons
Attribution-ShareAlike 4.0 International License (CC BY-SA 4.0):
https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en

Danksagung

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien (IAM-ET) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die mich in den letzten Jahren beim Anfertigen dieser Dissertationsschrift unterstützt und damit zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben!

Ein ganz besonderer Dank gilt dabei zuallererst Frau Prof. Ivers-Tiffée für das mir entgegengebrachte Vertrauen, den bereitgestellten Freiraum zur Kreativität und die Möglichkeit, meine Dissertation in einem herausragenden Arbeitsumfeld und einem interdisziplinären Team anfertigen zu können. Zudem möchte ich mich dafür bedanken, stets dazu ermutigt worden zu sein, meine Ergebnisse auf internationalen Konferenzen zu präsentieren und damit meinen fachlichen wie kulturellen Horizont zu erweitern. Weiterhin bedanke ich mich für die Unterstützung und den Rückhalt, die Herausforderungen einer Promotion erfolgreich zu meistern.

An zweiter Stelle danke ich Herrn Prof. Ulrich Lemmer recht herzlich für die Übernahme des Korreferats und für das Interesse an meiner Arbeit.

Weiterhin gilt ein ganz besonderer Dank Dr. André Weber, der letztlich das Hauptreferat der Arbeit übernommen hat und mir damit den erfolgreichen Abschluss der Promotion ermöglichte. Des Weiteren danke ich ihm für den stets offenen Austausch während der Promotionszeit, die vielen fachlichen Diskussionen, aber auch für die tatkräftige Unterstützung bei messtechnischen Belangen im Labor.

Ferner danke ich Dr. Wolfgang Menesklou für die tolle und unkomplizierte Zusammenarbeit bei der Betreuung seiner Vorlesungen und für die Erfahrung, vor über 500 Studierenden im Hörsaal Vorlesungen und Übungen abzuhalten. Dr. Stefan Wagner gilt Dank für die Unterstützung bei administrativen und organisatorischen Themen.

Außerdem möchte ich allen meinen Promotionskollegen danken, die mich in den letzten Jahren begleitet haben. Dabei ist zunächst Dr. Janina Costard zu nennen, die mich zu der Promotion ermutigt hat und mir zu Beginn meiner Promotionszeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Des Weiteren gilt Dank meinen langjährigen Bürokollegen Dr. Sebastian Dierickx und Dr. Niklas Russner. Überdies möchte ich mich insbesondere bei Tobias Goosmann und Benjamin Hauck für die zahlreichen fachlichen und fachfremden Diskussionen während

diverser Mittagessen und der batterie- sowie wasserstoffangetriebenen Touren durch den Schwarzwald bedanken. Darüber hinaus denke ich gerne an zahlreiche Weihnachtsfeiern, Institutsausflüge und gemeinsame Reisen zu Konferenzen zurück.

Wertvolle Unterstützung erhielt ich während meiner Arbeit in elektrotechnischen Belangen durch Torsten Johannsen und Christian Gabi. Sarah van den Hazel-Zemann und Annette Schucker danke ich für die Unterstützung bei chemischen Fragen. Ein weiterer Dank gilt dem Sekretariat, vertreten durch Andrea und Marika Schäfer. Zudem möchte ich mich besonders bei der mechanischen Werkstatt unter Leitung von Stefan Ziegler bedanken, ohne dessen Unterstützung die Umsetzung meiner Vorhaben wohl nicht möglich gewesen wäre.

Ich danke allen meinen Studentinnen und Studenten, sowie studentischen Hilfskräften, die mit ihrem Einsatz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle Jennifer Wenninger, Steffen Wieser und Anne Schiefer.

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines Industrieprojekts mit der Schaeffler Technologies AG & Co. KG, wobei ich an dieser Stelle Jürgen Remmlinger stellvertretend für sein gesamtes Team danken möchte. Dr. Ludwig Jörissen vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen und das Interesse an meiner Arbeit.

Schließlich danke ich meinen Freunden, die mich auch während schwierigen Zeiten in diesem Promotionsvorhaben unterstützt und begleitet haben. Besonders möchte ich mich bei meinen Freunden Andreas Harter und Sabrina Heizmann bedanken, die mich stets ermutigt und unterstützt haben, diese Dissertationsschrift anzufertigen und sie zu einem erfolgreichen Ende zu bringen.

Abschließend danke ich meinen Eltern und meiner Familie, die mich bei meinem Vorhaben durchgehend bekräftigt und unterstützt haben.

Marcel Heinzmann

Karlsruhe, im Mai 2023

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1
   1.1. Motivation 1
   1.2. Zielsetzung 2
   1.3. Gliederung 3
2. Grundlagen 5
   2.1. Die PEM-Brennstoffzelle 5
      2.1.1. Geschichte der Brennstoffzelle 6
      2.1.2. Funktionsprinzip 8
      2.1.3. Aufbau und Komponenten 9
      2.1.4. Thermodynamik der PEM-Brennstoffzelle 21
      2.1.5. Strom-/ Spannungsverhalten und Verlustmechanismen 22
      2.1.6. Protonenpumpe (H_2/H_2-Betrieb) 29
      2.1.7. Einführung wichtiger Bezeichnungen 30
      2.1.8. Wasserhaushalt der Membran 33
   2.2. Analyse im Frequenzbereich 38
      2.2.1. Elektrochemische Impedanzspektroskopie 38
      2.2.2. Kramers-Kronig Validitätstest 40
      2.2.3. Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten 41
   2.3. Ersatzschaltbildmodellierung 44
      2.3.1. Grundelemente 44
      2.3.2. Randles-Ersatzschaltbild 48
      2.3.3. Kettenleitermodell 49
      2.3.4. Quantifizierung mittels Complex Non-Linear Least Squares Fit . . . 51
3. Stand der Technik 53
   3.1. Impedanzmessungen an PEM-Brennstoffzellen 53
   3.2. Modellierung des Impedanzverhaltens 57
   3.3. Modellierung des Strom-/ Spannungsverhaltens 58
4. Experimentelles 61
   4.1. Zellaufbau und Präparation 61
   4.2. Teststand 63
   4.3. Zellmessungen 69
      4.3.1. Inbetriebnahme 71
      4.3.2. Break-In Prozedur 71
      4.3.3. Zellcharakterisierung 74

4.3.4. Herunterfahren 77
4.4. Bewertung der Messdatenqualität 77
4.4.1. Reproduzierbarkeit 77
4.4.2. Gültigkeit von Impedanzspektren 79
4.5. Berechnung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten 80
5. Analyse von Verlustprozessen 83
5.1. Prozessidentifikation und -zuordnung mittels DRT 83
5.1.1. Einfluss der Stromdichte 86
5.1.2. Einfluss der relativen Feuchte 92
5.1.3. Einfluss der Gaszusammensetzung 95
5.1.4. Elektrodenzuordnung 99
5.2. Zusammenfassung der Prozesszuordnung 100
6. Modellierung des Impedanzverhaltens 103
6.1. Vergleich verschiedener Impedanzmodelle und Wahl eines geeigneten Modellansatzes 103
6.2. Modellfit und Quantifizierung der einzelnen Verluste 109
7. Modellierung des Strom-/ Spannungsverhaltens 119
7.1. Modellentwicklung und Parameterbestimmung 119
7.1.1. Modellierung der Zellspannung 120
7.1.2. Ohmsche Verluste 121
7.1.3. Aktivierungsverluste 125
7.1.4. Diffusionsverluste 135
7.1.5. Überblick ermittelter Modellparameter 138
7.2. Simulation und Validierung von UI-Kennlinien 139
7.3. Simulation der individuellen Verlustanteile 145
7.4. Optimierung der Leistungsfähigkeit 148
7.4.1. Sensitivitätsanalyse 148
7.4.2. Gezielte Leistungsoptimierung 152
7.5. Elektrochemisches 1D-Modell für PEM-Brennstoffzellen-Stacks 156
8. Zusammenfassung und Ausblick 161

A. Anhang 167
A.1. Induktive Polarisationsprozesse 167
A.1.1. Einfluss auf das transiente Spannungsverhalten 168
A.1.2. Ersatzschaltbildmodelle zur Beschreibung von induktiven Prozessen 170
A.1.3. Erklärungen in der Literatur 172
A.1.4. Messtechnische Erfassung 174
A.1.5. Erweiterung des DRT-Algorithmus 175
A.1.6. Parameterabhängigkeiten und Interpretation 180
A.1.7. Zusammenfassung 185
A.2. Impedanzsimulation von PEM-Brennstoffzellen-Kathoden 187
A.2.1. Elektrodenparameter 187
A.2.2. Ergebnisse 188
A.3. Ermittlung der Austauschstromdichte der Kathode 191
A.4. Wassertransport in der Polymerelektrolytmembran 195
B. Betreute studentische Arbeiten 199
C. Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge 199
D. Probenliste 203
Abkürzungsverzeichnis 205
Symbolverzeichnis 209
Literaturverzeichnis 215

1. Einleitung

1.1. Motivation

Die Bundesregierung hat zur Erreichung der Klimaschutzvorgaben das Ziel ausgegeben, die Treibhausgasemissionen in der Bundesrepublik Deutschland bis in das Jahr 2030 um 65 Prozent gegenüber dem Jahr 1990 zu senken [Die21]. Darüber hinaus wird bis zum Jahr 2045 die so genannte Netto-Treibhausgasneutralität angestrebt, d.h. es werden nicht mehr Treibhausgase emittiert als durch Gegenmaßnahmen eingespart. Weitere fünf Jahre später soll schließlich erstmals eine negative Bilanz erreicht werden, wobei die Treibhausgaskonzentration in der Atmosphäre reduziert wird (vgl. § 3 Absatz 1-2 KSG[1]).

In Abbildung 1.1 sind die Emissionen von Kohlenstoffdioxid in der Bundesrepublik Deutschland nach Kategorien seit 1990 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass der Verkehrssektor einen beträchtlichen Anteil an den Emissionen darstellt. Während die Emissionen im Energiesektor in den letzten Jahren rückläufig sind, stagnieren die Werte im Verkehrssektor.

Alternative Antriebskonzepte, welche die schädlichen Emissionen konventioneller Verbrennungsmotoren (insbesondere Kohlenstoffdioxid, aber auch Stickoxide und Feinstaub) vermeiden, stellen somit das zentrale Element für eine zukunftsfähige Gestaltung des Personen- und Güterverkehrs dar. Führende Automobilhersteller verfolgen dabei verschiedene Strategien parallel. Während sich batterieelektrische Fahrzeuge vor allem für geringe Distanzen von wenigen hundert Kilometern eignen, kommen Brennstoffzellenfahrzeuge für mittlere und große Distanzen in Frage [Toy14]. Angetrieben werden Wasserstofffahrzeuge wie batterieelektrische Fahrzeuge von einem Elektromotor. Bei ersteren wird die benötigte elektrische Energie jedoch durch eine Brennstoffzelle erzeugt. Dabei wird unter hohem Druck komprimierter Wasserstoff mit dem Luftsauerstoff kontrolliert zur Reaktion gebracht. Als Reaktionsprodukt entsteht lediglich Wasserdampf und folglich stößt ein solches Fahrzeug weder Kohlenstoffdioxid noch andere Schadstoffe aus. Die Vorteile gegenüber rein batterieelektrischen Fahrzeugen sind zum einen eine ähnliche Reichweite wie konventionell angetriebene Fahrzeuge (TOYOTA Mirai 2. Generation: 650 km [Bü21], HYUNDAI Nexo: 540 km [Tho21]). Weiterhin bieten sie kurze Betankungszeiten von ca. drei bis fünf Minuten [mob19]. Die Anschaffungskosten der heute verfügbaren Modelle sind mit knapp 80.000 Euro allerdings sehr hoch und resultieren aus den verhältnismäßig teuren Brennstoffzellensystemen.

[1] Bundes-Klimaschutzgesetz

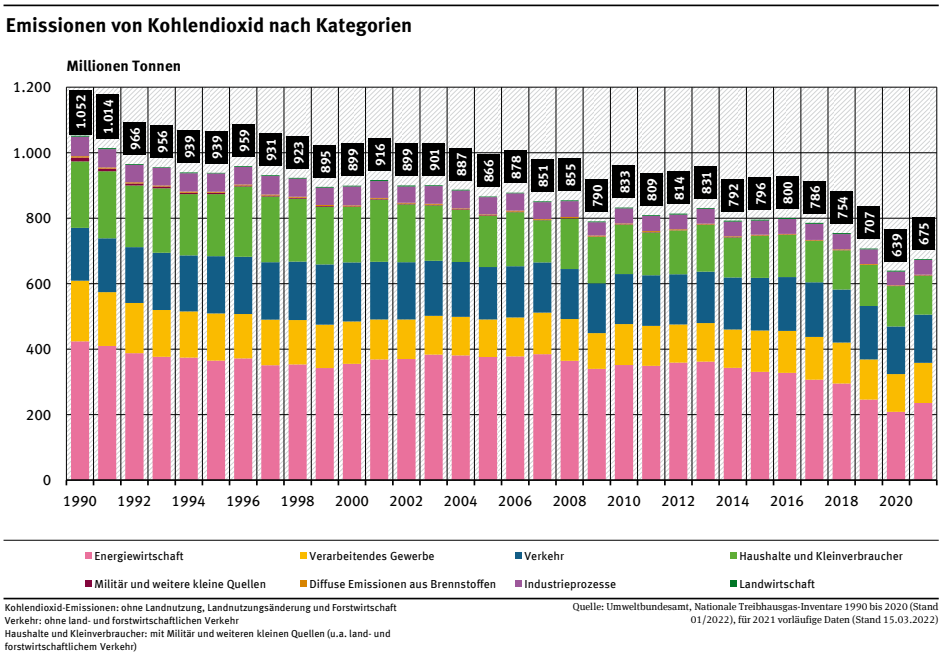


Abbildung 1.1: Emissionen von Kohlenstoffdioxid in Deutschland nach Kategorien seit 1990 [Umw22].

Die Leistungsdaten und die Kosten der Brennstoffzelle korrelieren sehr stark mit den internen Verlustprozessen. Um alternative Antriebskonzepte wettbewerbsfähig zu machen, ist somit eine weitere Optimierung hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Effizienz unerlässlich. Ein tiefgreifendes Verständnis der pyhsikalischen Mechanismen innerhalb der Brennstoffzelle ist dementsprechend eine notwendige Bedingung, um der Technologie zum Durchbruch in den Massenmarkt zu verhelfen. Erst hierdurch kann ein nachhaltiges Substituieren der konventionellen Verbrennungsmotoren gelingen, damit auch der Verkehrssektor dazu beitragen kann, die ambitionierten Klimaschutzziele zu erreichen. Eine der wichtigsten Kenngrößen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit ist dabei das Strom-/Spannungsverhalten, insbesondere da es von vielen Einflussgrößen abhängt.

1.2. Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung, Parametrierung und Validierung eines physikalisch motivierten Modellansatzes zur Prädiktion des stationären Strom-/Spannungsverhaltens von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzelle, engl. *polymer electrolyte membrane* bzw. *proton exchange membrane*). Die angestrebten Eigenschaften sind einerseits

eine geringe Modellkomplexität und ein damit verbundener geringer Rechenbedarf. Gleichzeitig sollen jedoch alle relevanten, im Betrieb auftretenden Verlustprozesse entsprechend separat berücksichtigt und quantifiziert werden. Hierdurch gewährt das Modell zugleich einen Einblick in die physikalischen Vorgänge innerhalb der Brennstoffzelle und ist damit in der Lage, leistungsbegrenzende Faktoren zu identifizieren.

Die meisten Modelle greifen in der Regel auf Modellparameter aus der Literatur zurück. Diese Parameter variieren jedoch sehr stark in verschiedenen Quellen, was für die Wahl eines geeigneten Parametersatzes eine große Herausforderung darstellt. Aus diesem Grund erfolgt die Parametrierung in dieser Arbeit auf dediziert durchgeführten Impedanzmessungen. Mithilfe eines geeigneten Messkonzepts wird eine hochauflösende Impedanzanalyse über einen weiten Betriebsbereich (Variation der Temperatur, relativen Feuchte und Gaszusammensetzung) durchgeführt. Durch die Auswertemethode der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. *distribution of relaxation times*, DRT) wird erstmals eine Identifikation aller relevanten Verlustprozesse hinsichtlich ihrer charakteristischen Zeitkonstanten ermöglicht.

Ferner dient die DRT-Analyse der Erstellung eines geeigneten Ersatzschaltbildmodells (ESB) zur Beschreibung der Impedanz. Anschließend wird das Ersatzschaltbildmodell an die Impedanzdaten mittels CNLS-Fitting Prozedur (engl. *complex non-linear least squares*) angepasst, was eine Quantifizierung der individuellen Verlustprozesse erlaubt. Dies ermöglicht eine exakte Bestimmung der flächenspezifischen Widerstände aller Prozesse in einem weiten Betriebsbereich und hiermit auch die Identifikation leistungsbegrenzender Faktoren.

Schließlich können die benötigten Modellparameter aus dem Ergebnis des CNLS-Fits extrahiert werden. Eine Modellvalidierung erfolgt anhand des Vergleichs zwischen gemessenen und simulierten Strom-/Spannungskennlinien (UI-Kennlinien).

1.3. Gliederung

Die vorliegende Arbeit ist in acht Kapitel gegliedert. Nach einleitenden Worten in Kapitel 1 werden die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen über die PEM-Brennstoffzelle in Kapitel 2 behandelt. Dabei werden das Funktionsprinzip sowie die einzelnen Komponenten, Werkstoffe und Kenngrößen der PEM-Brennstoffzelle vorgestellt. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf den internen Transportvorgängen und Reaktionsmechanismen und den hierbei im Betrieb auftretenden Verlustprozessen. Darüber hinaus erfolgt eine Einführung in die verwendeten Mess- und Auswerteverfahren. Dabei handelt es sich um die Methode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS), den Kramers-Kronig Validitätstest und die Analyse mittels Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT).

In Kapitel 3 wird ein Überblick über den Stand der Forschung gegeben. Dabei werden zunächst Veröffentlichungen zum Thema Impedanzmessungen und -analysen bei PEM-Brenntoffzellen evaluiert. In einem zweiten Schritt werden in der Literatur vorgeschlagene Lösungen zur Impe-

danzmodellierung mithilfe von Ersatzschaltbildmodellen betrachtet. Abschließend erfolgt eine Bewertung von Modellierungsansätzen zur Beschreibung des Strom-/Spannungsverhaltens von PEM-Brennstoffzellen.

Anschließend erfolgt in Kapitel 4 eine Vorstellung des verwendeten Teststands mit dem eigens für diese Arbeit entwickelten Messaufbaus. Es werden die Randbedingungen und Parameter zur Durchführung von Kennlinien- und Impedanzmessungen eingeführt sowie die Bewertungskriterien für die Messdatenqualität auf Basis des Kramers-Kronig Validitätstests festgelegt.

Den wissenschaftlichen Kern der vorliegenden Dissertation stellen die Kapitel 5 bis 7 dar, in welchen die Ergebnisse analysiert, modelliert und diskutiert werden. Kapitel 5 widmet sich der DRT-Analyse der Impedanzspektren. Es erfolgt eine Identifikation der individuellen Verlustprozesse sowie eine Assoziierung dieser mit den zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen und der jeweiligen Elektrode. Kapitel 6 wendet sich der Beschreibung der Impedanz auf Basis von geeigneten Ersatzschaltbildmodellen zu. Dies ermöglicht ferner eine Quantifizierung der zuvor identifizierten Verlustprozesse. In Kapitel 7 wird schließlich das Modell zur Prädiktion des stationären Strom-/Spannungsverhaltens entwickelt. Mithilfe der Ergebnisse aus Kapitel 5 und 6 gelingt eine Parametrierung des Modells. Anschließend erfolgt eine Validierung anhand des Vergleichs von gemessenen mit simulierten UI-Kennlinien. Zuletzt wird eine Simulation der individuellen Verlustanteile vorgestellt und eine Abschätzung zur Optimierung der Leistungsfähigkeit von PEM-Brennstoffzellen gegeben.

Abschließend werden in Kapitel 8 die Ergebnisse dieser Dissertation zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche weitere Arbeiten in diesem Themengebiet gegeben.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen erarbeitet. Zunächst wird die prinzipielle Funktionsweise der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle, engl. *polymer electrolyte membrane* bzw. *proton exchange membrane*) erläutert und auf die einzelnen Komponenten sowie die eingesetzten Werkstoffe eingegangen. Im Anschluss erfolgt die Beschreibung des Strom-Spannungsverhaltens von Einzelzellen. Eine besondere Aufmerksamkeit gilt dabei den internen Transportvorgängen und Reaktionsmechanismen und den hierbei im Betrieb resultierenden Verlustmechanismen. Zur elektrochemischen Charakterisierung dieser Prozesse wird die Methodik der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) und die Auswertemethode der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. *distribution of relaxation times*, DRT) eingeführt. Abschließend wird auf die Modellierung von Impedanzspektren mithilfe von Ersatzschaltbildmodellen (ESB) und auf die damit einhergehende CNLS-Fitting Prozedur (engl. *complex non-linear least squares*) eingegangen.

2.1. Die PEM-Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler und gehören damit zur Gruppe der galvanischen Elemente[1], wobei sich diese in drei Kategorien unterteilen lassen [Web02]: Primäre Zellen verbrauchen beim Entladen die in ihnen enthaltenen Reaktionsstoffe. Im Gegensatz dazu können sekundäre Zellen (auch Akkumulatoren genannt) nach der Entladung durch Zuführung von elektrischer Energie wieder aufgeladen werden. Beide Zelltypen werden unter dem Sammelbegriff Batterien zusammengefasst. Brennstoffzellen gehören schließlich der Gruppe der tertiären Zellen an, bei denen die Reaktanden während des Betriebs kontinuierlich von außen zugeführt und die Reaktionsprodukte nach außen abgeführt werden. Als Reaktanden finden typischerweise ein Brennstoff und ein Oxidationsmittel Verwendung. Im Unterschied zu konventionellen Verbrennungsprozessen wird hierbei die chemische Energie der zugeführten Stoffe direkt in elektrische Energie umgesetzt; man spricht von einer *kalten* Verbrennung. Brennstoff und Oxidationsmittel werden dabei in zwei räumlich getrennten Teilreaktionen elektrochemisch oxidiert bzw. reduziert. Die freie Reaktionsenthalpie wird nicht

[1] Ein galvanisches Element ist eine Vorrichtung zur Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Die Bezeichnung lässt sich zurückführen auf die Forschungsarbeiten des italienischen Arztes, Anatoms und Naturforschers Luigi Aloisio Galvani (* 09. September 1737 – † 04. Dezember 1798).

als Wärme freigesetzt, sondern direkt in elektrische Energie umgewandelt. Dies ermöglicht im Vergleich zur direkten Verbrennung einen höheren elektrischen Wirkungsgrad, der nicht dem Carnot-Wirkungsgrad[2] unterliegt.

Es gibt verschiedene Brennstoffzellentypen, die sich üblicherweise nach ihrer Betriebstemperatur oder der Art des Elektrolyten kategorisieren lassen. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit behandelten Typ handelt es sich um die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle. Sie besteht aus einem protonenleitenden Elektrolyten, der Polymerelektrolytmembran, welche zugleich der Namensgeber des Zelltyps ist und die beiden Elektroden räumlich voneinander trennt. Die positive Elektrode wird dabei als Kathode, die negative Elektrode als Anode bezeichnet[3]. Mit einer Betriebstemperatur von typischerweise 60 °C bis 80 °C zählt sie zu den sogenannten Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Um trotz der geringen Betriebstemperatur eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu ermöglichen, wird den Elektroden ein Edelmetallkatalysator (meist Platin) zugesetzt. Als Katalysator bezeichnet man in der Chemie einen Stoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Dies geschieht durch das Absenken der Aktivierungsenergie. An den katalytisch aktivierten Berührungspunkten von Elektrode, Elektrolyt und Gasraum (den Dreiphasenpunkten) finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Die PEM-Brennstoffzelle ist nicht zur internen Reformierung[4] fähig und kann deshalb ausschließlich mit reinem Wasserstoff betrieben werden.

2.1.1. Geschichte der Brennstoffzelle

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde bereits Mitte des 19. Jahrhunderts entdeckt. 1838 erkannte Christian Friedrich Schönbein[5] als erster, dass eine Spannung zwischen zwei Elektroden in wässriger Lösung gemessen werden kann, wenn diese mit Wasserstoff und Sauerstoff benetzt sind [Sch39]. Daraufhin baute Sir William Grove[6] eine als Gasbatterie (engl. *gas voltaic battery*) bezeichnete Brennstoffzelle (siehe Abbildung 2.1). Mithilfe mehrerer Zellen konnte er Wasserstoff und Sauerstoff an Platinelektroden umsetzen und damit durch Umkehrung der Wasserelektrolyse eine elektrische Spannung erhalten [Gro39]. Eine Umwandlung der elektrischen Energie in Bewegungsenergie war jedoch erst mit der Entwicklung der Dyna-

[2] Der Carnot-Wirkungsgrad beschreibt den höchsten theoretisch möglichen Wirkungsgrad bei der Umwandlung von thermischer Energie in mechanische Energie. Er ist benannt nach dem französischen Physiker Nicolas Léonard Sadi Carnot (* 01. Juni 1796 – † 24. August 1832).

[3] In der Elektrochemie sind die Bezeichnungen Kathode und Anode nicht fest einer jeweiligen physikalischen Elektrode zugeordnet. Entsprechend der Definition findet an der Kathode die Reduktionsreaktion (und an der Anode die Oxidationsreaktion) statt. Folglich wird im Brennstoffzellenbetrieb die Kathode der positiven Elektrode und im Elektrolysebetrieb der negativen Elektrode zugeordnet (Anode entsprechend umgekehrt).

[4] Unter Reformierung versteht man die Herstellung von Wasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern.

[5] Christian Friedrich Schönbein: deutsch-schweizerischer Chemiker und Physiker (* 18. Oktober 1799 – † 29. August 1868)

[6] Sir William Robert Grove: britischer Jurist und Physikochemiker (* 11. Juli 1811 – † 01. August 1896)

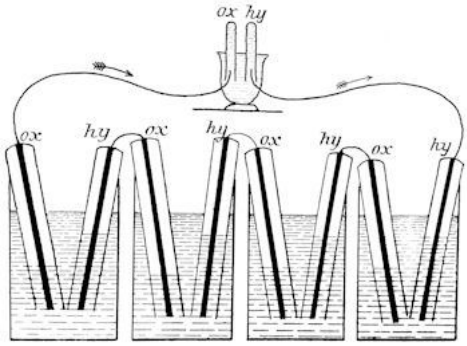


Abbildung 2.1: Originalzeichnung der als Gasbatterie (engl. *gas voltaic battery*) bezeichneten ersten Brennstoffzelle von William Robert Grove [Gro39]

momaschine im Jahre 1866 von Werner von Siemens[7] möglich [Tho17]. 1889 entwickelten die Chemiker Carl Langer und Ludwig Mond[8] eine verbesserte Konstruktion, welche in der Lage war, ein Wasser-Kohlegas (sog. *Mondgas*) elektrochemisch umzusetzen [Mon90]. Sie prägten zudem erstmals den Begriff *Brennstoffzelle*. Wilhelm Ostwald[9] erkannte 1894, dass die Brennstoffzelle nicht dem Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen unterliegt und bescheinigte ihr deshalb ein enormes Potential [Ost94].

Erste Brennstoffzellen-Systeme wurden 1963 von GENERAL ELECTRIC entwickelt. Diese hatten eine Leistung von 1 kW bzw. 1,5 kW und wurden für die Weltraumflüge des Gemini- bzw. Apollo-Programms eingesetzt [War89]. In den folgenden Jahrzehnten wurden Brennstoffzellen lediglich für Spezialanwendungen eingesetzt (u.a. für U-Boote).

In den 90er Jahres des 20. Jahrhunderts gab es schließlich ernsthaftere Bestrebungen, die Brennstoffzelle auch im Automobilbereich zu etablieren (u.a. DAIMLER F-Cell [Fal11]). Die Fahrzeuge kamen jedoch nie über den Prototypenstatus und Kleinserienproduktion hinaus. Seit Mitte der 2010er Jahre bieten einige Hersteller (hauptsächlich aus dem asiatischen Raum) Serienfahrzeuge mit Brennstoffzellen an. Darunter sind z.B. der TOYOTA Mirai (seit 2020 in der 2. Generation) mit einer Reichweite von ca. 650 km [Bü21], der HYUNDAI Nexo (seit 2018, Reichweite: 540 km [Tho21]) oder der HONDA Clarity Fuel Cell (seit 2016, Reichweite: 650 km [Dra18]).

[7] Ernst Werner von Siemens: deutscher Erfinder, Elektroingenieur und Industrieller (* 13. Dezember 1816 – † 06. Dezember 1892)

[8] Ludwig Mond: deutsch-britischer Chemiker und Industrieller (* 07. März 1839 – † 11. Dezember 1909)

[9] Friedrich Wilhelm Ostwald: deutsch-baltischer Chemiker, Philosoph, Soziologe, Wissenschaftsorganisator, -theoretiker und -historiker (* 02. September 1853 – † 04. April 1932)

2.1.2. Funktionsprinzip

Das Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Im Betrieb wird anodenseitig Wasserstoff (H_2) als Brennstoff zugeführt und gleichmäßig zur Reaktionszone in der Elektrode geleitet. Dort wir der molekulare Wasserstoff unter der Abgabe von zwei Elektronen katalytisch dissoziiert[10]:

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{2.1}$$

Diese Reaktion wird auch als Wasserstoffoxidation (engl. *hydrogen oxidation reaction*, HOR) bezeichnet. Die freigewordenen Protonen (H^+) gehen in die Polymerelektrolytmembran über und wandern dort aufgrund der chemischen Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode auf die Kathodenseite. Dort reagieren sie mit dem zugeführten Luftsauerstoff (O_2) zu Wasser (H_2O):

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O \tag{2.2}$$

Die zur Reaktion notwendigen Elektronen können über die elektronenleitende Elektrodenstruktur und über einen äußeren Stromkreis nachfließen. In einem externen Verbraucher verrichten sie dabei elektrische Arbeit. Die Reaktion in Gleichung 2.2 wird auch als Sauer-

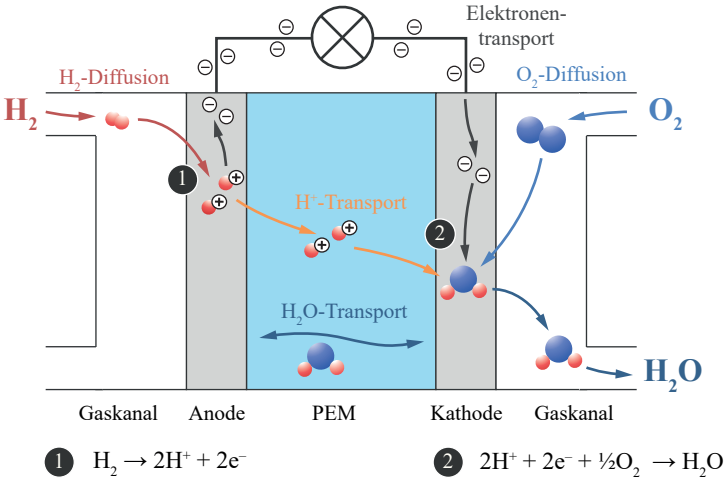


Abbildung 2.2: Funktionsprinzip mit den wichtigsten Transport- und Reaktionsmechanismen einer PEM-Brennstoffzelle.

[10] Unter Dissoziation versteht man in der Chemie die Teilung einer chemischen Verbindung in zwei oder mehrere Moleküle, Atome oder Ionen.

stoffreduktion (engl. *oxygen reduction reaction*, ORR) bezeichnet. Die Gesamtreaktion der Brennstoffzelle lautet folglich:

$$\frac{1}{2}\,O_2 + H_2 \longrightarrow H_2O \tag{2.3}$$

Zudem werden Wassermoleküle mit den durch die Polymerelektrolytmembran wandernden Protonen mitgeschleppt (engl. *drag*). In Verbindung mit dem Reaktionswasser entsteht an der Kathode eine hohe Wasseraktivität. Hierdurch wird eine treibende Kraft für die Rückdiffusion des Wassers zur Anode aufgebaut [Jör17]. Überschüssiges Wasser wird in flüssiger oder gasförmiger Form nach außen geleitet.

2.1.3. Aufbau und Komponenten

Der typische Schichtaufbau einer PEM-Brennstoffzelle ist in Abbildung 2.3 verdeutlicht. Jede Einzelzelle besteht grundsätzlich aus der protonenleitenden Polymerelektrolytmebran (engl. *polymer electrolyte membrane*, PEM) mit anoden und kathodenseitig aufgebrachten Elektrodenschichten. Man spricht von einer katalysatorbeschichteten Membran (engl. *catalyst coated membrane*, CCM). Die elektrische Kontaktierung und die Gasversorgung der Elektroden wird durch poröse Gasdiffusionslagen (engl. *gas diffusion layer*, GDL) sichergestellt. Im Gegensatz zur klassischen Herstellung einer CCM steht das Direktmembrandepositionsverfahren (engl. *direct membrane deposition*, DMD). Hierbei wird das Membranionomer in flüssiger Form auf die Elektroden aufgebracht. Der Elektrodenverbund aus Katalysatorschicht und Gasdiffusionslage wird dabei als Gasdiffusionselektrode (engl. *gas diffusion electrode*, GDE) bezeichnet [Kli15, Hol20]. In einem Stackverbund schließt die Wiederholeinheit mit der Bipolarplatte (engl. *bipolar plate*, BPP) ab, in welche die Strömungsfelder (engl. *flow fields*, FF) eingelassen sind.

Der Verbund aus Membran und Elektroden wird häufig als Membran-Elektroden-Einheit (engl. *membrane electrode assembly*, MEA) bezeichnet. Der Begriff ist jedoch nicht eindeutig definiert; man unterscheidet verschiedene Konfigurationen (siehe Abbildung 2.4) [Jör17]:

- **Drei-Lagen MEA**: Bestehend aus der Membran und je einer anoden- und kathodenseitig aufgebrachten Katalysatorschicht (CCM)
- **Fünf-Lagen MEA**: An die CCM wird auf jeder Seite eine Dichtungsfolie (engl. *subgasket*) aufgebracht.
- **Sieben-Lagen MEA**: Ergänzung der Fünf-Lagen MEA um Gasdiffusionslagen auf jeder Seite.

Es folgt nun eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Brennstoffzellenkomponenten und der eingesetzten Materialien.

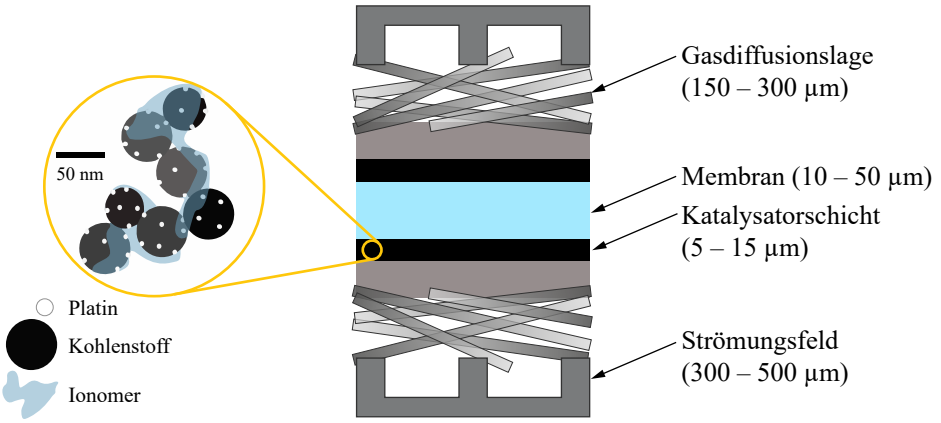


Abbildung 2.3: Funktionaler Schichtaufbau einer PEM-Brennstoffzelle. Die Nanostruktur der Katalysatorschicht ist beispielhaft im gelben Kreis gezeigt. Grafik nach [Bre17].

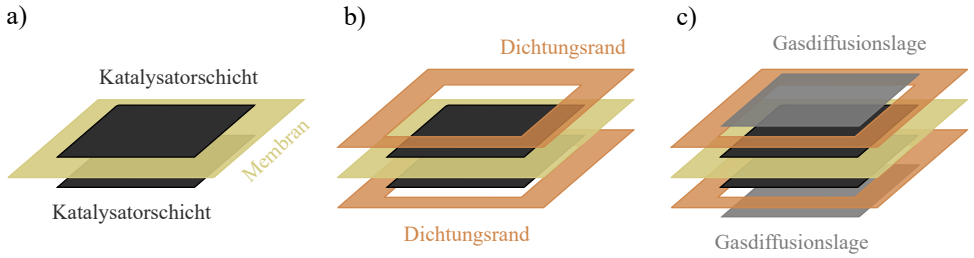


Abbildung 2.4: a) Katalysatorbeschichtete Membran (CCM, Drei-Lagen MEA); b) CCM mit Dichtungsrand (Fünf-Lagen MEA); c) Fünf-Lagen MEA mit aufgebrachten Gasdiffusionslagen (Sieben-Lagen MEA). Grafik nach [Jör17].

Polymerelektrolytmembran

Der Elektrolyt (ausgeführt als Polymerelektrolytmembran) stellt die protonenleitende Verbindung zwischen Anode und Kathode her. Es wird folglich eine hohe Protonenleitfähigkeit angestrebt, während gleichzeitig andere ionische oder elektronische Ladungsträger möglichst wirkungsvoll blockiert werden sollen [Jör17]. Der Polymerelektrolytmembran kommt ferner die Aufgabe zu, die Gasräume von Anoden- und Kathodengas zu trennen. Die Membran ist dadurch sowohl stark oxidierenden wie reduzierenden Atmosphären ausgesetzt und muss in diesen chemisch dauerhaft stabil sein.

Als Elektrolytmaterialien in PEM-Brennstoffzellen kommen typischerweise protonenleitende Polymermaterialien zum Einsatz. Bei den eingesetzten Materialien handelt es sich dabei um perfluorierte Polymere. Der bekannteste Vertreter dieses Typs ist Nafion® der Firma DuPont [Jör17, Mau04]. Nafion® gehört zur Gruppe der perfluorierten Sulfonsäuren (engl. *perfluoro-*

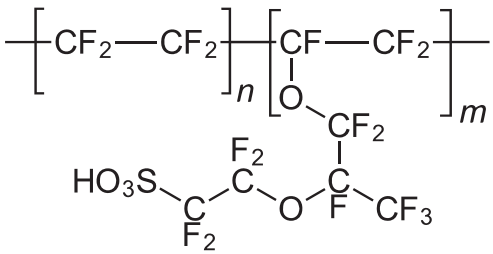


Abbildung 2.5: Strukturformel von Nafion®. Ein typischer Wert für n ist ca. 7, während m im Bereich $100 < m < 1000$ liegt [Jör17].

sulfonic acid, PFSA). Im Allgemeinen bestehen PFSA aus einer Fluorkohlenstoff-Hauptkette, die eine ähnliche Struktur wie PTFE[11] (Teflon®) aufweist. Im Gegensatz zu Teflon® enthält Nafion® jedoch funktionelle Sulfonsäuregruppen (SO_3H), welche über Sauerstoffbrücken an Seitenketten angebunden sind (siehe Abbildung 2.5). Die Seitenketten sind hydrophil, die Hauptkette hydrophob[12]. Die hydrophilen Ketten können durch Aggregation (Zusammenlagerung von Molekülen) sogenannte Ionencluster ausbilden (siehe Abbildung 2.19 in Abschnitt 2.1.8). Das Teflon®-Grundgerüst sorgt für die mechanische Festigkeit, während die Sulfonsäuregruppen Ladungsstellen für den Protonentransport bereitstellen.

Neben Nafion® gibt es zahlreiche weitere perfluorierte Polymermaterialien auf Basis der PFSA-Struktur. Hier sind unter anderem folgende zu nennen [O'H16, Jör17]: Gore-Select® (W. L. GORE AND ASSOCIATES, INC.), Flemion® (ASAHI GLASS COMPANY), Aciplex® (ASAHI CHEMICALS INDUSTRY), Fumion® (FUMATECH), Aquivion® (SOLVAY) und Dow® (DOW CHEMICAL COMPANY). Die Materialien unterscheiden sich teilweise im Äquivalentgewicht sowie in Struktur und Länge der Seitenketten [Jör17].

Der Protonentransport in diesen Polymeren basiert zu meist auf wasserbasierten Transportmechanismen. Eine detaillierte Beschreibung der Transportmechanismen erfolgt in Abschnitt 2.1.8. Die Protonenleitfähigkeit ist dabei stark vom Hydratisierungsgrad der Membran abhängig. Prinzipiell gilt: Je höher der Hydratisierungsgrad, desto besser die Leitfähigkeit. Üblicherweise wird die Hydratation durch Befeuchtung der Brennstoff- und Oxidationsmittelgase erreicht, die der Brennstoffzelle zugeführt werden. Folglich muss in PEM-Brennstoffzellensystemen ein sorgfältiges Wassermanagement betrieben werden, um eine vollständige und ununterbrochene Hydratation während des Betriebs sicherzustellen. Da die Protonenleitfähigkeit bei Dehydrierung stark abnimmt, ist der Betrieb unter trockenen Bedingungen oder bei Temperaturen über 100 °C stark eingeschränkt. [O'H16].

[11] Polytetrafluorethylen

[12] Hydrophilie besagt, dass ein Stoff stark mit Wasser wechselwirkt (wasserliebend). Das Gegenteil von Hydrophilie lautet Hydrophopie (wassermeidend).

Elektroden

In den Elektroden treffen elektronenleitende und ionenleitende Phase sowie die Reaktionsgase an den Dreiphasengrenzen (engl. *triple phase boundary*, TPB) aufeinander. Die elektrochemischen Reaktionen können ausschließlich an diesen Dreiphasengrenzen stattfinden [Zha08]. Abbildung 2.6 zeigt den schematischen Aufbau einer MEA und die Transportvorgänge und elektrochemischen Reaktionen innerhalb der Reaktionszonen. Das Trägermaterial der Elektrode besteht aus elektronenleitenden, hydrophoben Kohlenstoffpartikeln (sogenannte Primärpartikel), die sich zu Agglomeraten (ein fester Verbund aus vorher losen Partikeln) verbinden. Diese müssen den elektrischen Strom und die entstehende Wärme abtransportieren.

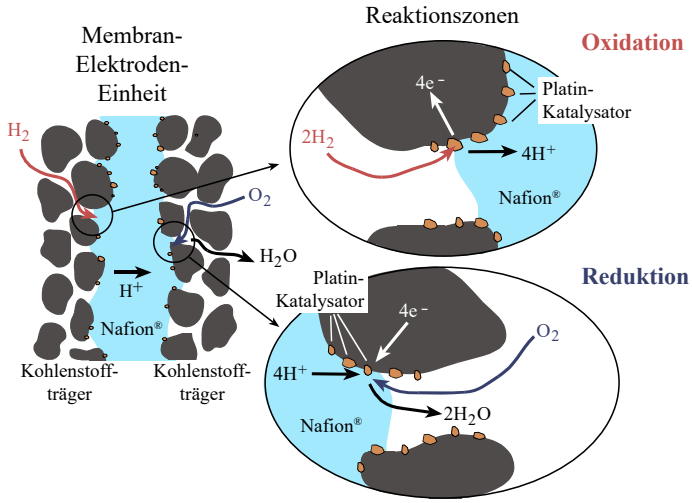


Abbildung 2.6: Stofftransportvorgänge und elektrochemische Reaktionen in einer PEM-Brennstoffzelle. Grafik nach [Löh10].

Aufgrund der geringen Betriebstemperatur werden die Elektroden an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt katalytisch aktiviert. Zu diesem Zweck sind auf den Kohlenstoff-Agglomeraten feinste Platinpartikel aufgebracht. Diese besitzen einen Durchmesser von nur wenigen Nanometern (siehe TEM-Aufnahme[13] in Abbildung 2.7). Der Katalysator sollte dabei möglichst fein verteilt sein, um einen hohen Anteil an aktiver Oberfläche zu erreichen. Aus Kostengründen ist man andererseits bestrebt, den Platin-Anteil in den Elektroden so gering wie möglich zu halten.

Um eine ionische Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode und damit den Protonentransport zu den Dreiphasenpunkten zu gewährleisten, werden die Kohlenstoff-Agglomerate mit einer

[13] Transmissionselektronenmikroskop

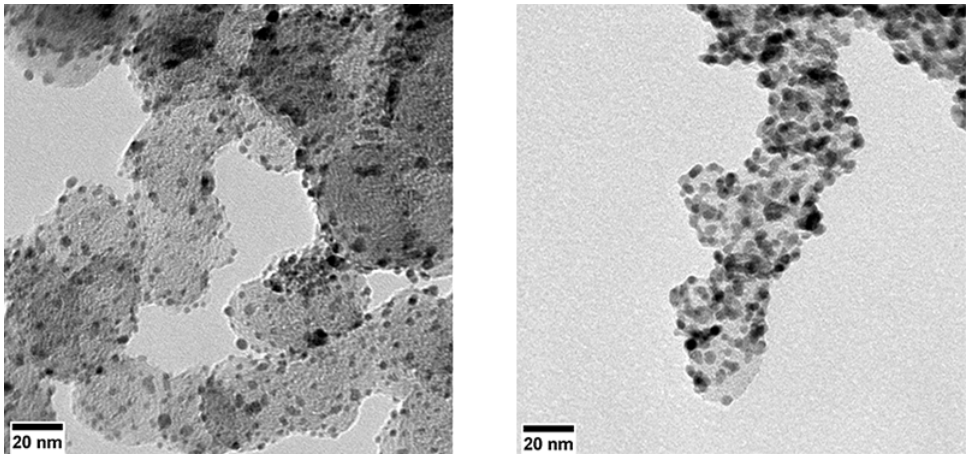


Abbildung 2.7: TEM-Aufnahmen von Platinpartikeln auf Kohlenstoffträgermaterial [Zen22].

dünnen Ionomerschicht[14] (hauptsächlich bestehend aus Nafion®) überzogen. Dies sorgt zugleich für eine Verbindung der Agglomerate untereinander und steigert die mechanische Festigkeit. Durch das Verketten der Agglomerate zu Aggregaten entstehen Poren, welche den notwendigen Gastransport in den Elektroden zur Dreiphasengrenze und den Abtransport des Produktwassers ermöglichen. Die Stabilität des Ionomers ist für die Lebensdauer und die Leistungsfähigkeit der Elektrode von großer Bedeutung. Das Verhältnis von Katalysator, Trägermaterial und Ionomerphase erfordert daher eine sorgfältige Optimierung und hängt stark von der Gesamtmenge und der Partikelgröße des Platins in der Katalysatorschicht sowie von der Art des Katalysatorträgers und dessen Verhältnis zur Platinmenge ab [Jör17].

In Abhängigkeit der Stromdichte kann davon ausgegangen werden, dass sich eine inhomogene Ausnutzung der Katalysatormenge ergibt. Während bei geringen Stromdichten ionische Widerstände in der Katalysatorschicht vernachlässigbar sind, konzentriert sich die Reaktionszone bei hohen Stromdichten auf den elektrolytnahen Bereich [Jör17]. Elektrolytferne Platinpartikel tragen in diesem Fall nur in geringem Maße zur Reaktion bei [Zha08, Wag10]. Eine erhöhte Ausnutzung der Katalysatormenge kann z.B. durch Optimierung der Mikrostruktur sowie durch eine Gradierung[15] der Platinkonzentration und Porosität in der Elektrode erreicht werden [Jör17].

[14] Ein Ionomer ist ein Polymer, das sowohl aus elektrisch neutralen Einheiten als auch aus ionisierten Einheiten besteht, die als Seitengruppen an das Polymergerüst gebunden sind. Ionomere werden als Werkstoff für die Polymerelektrolytmembran genutzt, der bekannteste Vertreter dieses Typs ist Nafion®.

[15] Unter Gradierung versteht man eine sortierte Größenverteilung innerhalb einer Schicht. Eine gradierte Elektrode kann beispielsweise eine hohe Platinkonzentration nahe des Elektrolyten aufweisen, welche dann zu elektrolytfernen Bereichen immer weiter abnimmt.

Katalysatoren

Wie bereits erwähnt, wird den Elektroden ein Katalysator zugesetzt, um die Zellreaktionen auch bei geringen Betriebstemperaturen ausreichend schnell ablaufen zu lassen. Für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen ist eine Stabilität des Katalysators in stark oxidierenden wie stark reduzierenden Umgebungen erforderlich. Dies schränkt die verwendbaren Materialien im wesentlichen auf den Bereich der Edelmetalle bzw. Edelmetalllegierungen ein. Eine Übersicht über verschiedene Metallkatalysatoren und deren katalytische Aktivität[16] ist in Abbildung 2.8 veranschaulicht [Nør04]. Platin hat sich aufgrund der hohen Aktivität als optimaler Werkstoff für die anodische wie die kathodische Reaktion bewährt.

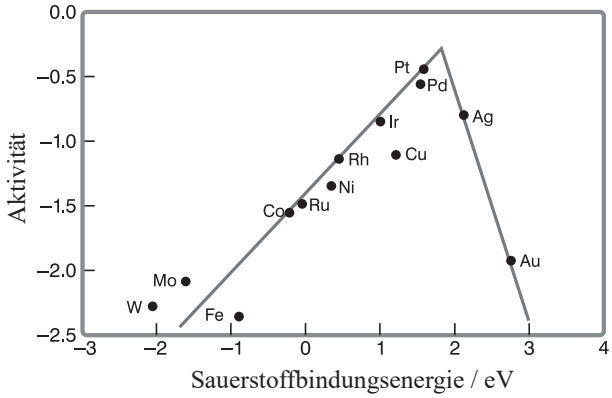


Abbildung 2.8: Aktivität der Sauerstoffreduktion über der Bindungsenergie für verschiedene Metallkatalysatoren, sogenannte Vulkankurve. Platin und Palladium besitzen die höchste Aktivität. Grafik nach [O'H16].

Wasserstoffoxidation an der Anode Die Wasserstoffoxidation (HOR) läuft an platinhaltigen Katalysatoren sehr schnell ab. In einem ersten Schritt wird der Wasserstoff an der Elektrodenoberfläche adsorbiert:

$$H_2 \rightleftarrows H_{2,ad} \tag{2.4}$$

Der adsorbierte molekulare Wasserstoff wird unter Bildung von atomar adsorbiertem Wasserstoff dissoziiert (Tafel-Reaktion[17]):

$$H_{2,ad} \rightleftarrows 2\,H_{ad} \tag{2.5}$$

[16] Die katalytische Aktivität beschreibt die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch das Vorhandensein eines Katalysators.

[17] Benannt nach dem deutschen Chemiker Julius Tafel (* 02. Juni 1862 – † 02. September 1918).

In Konkurrenz dazu steht die Heyrovský-Reaktion[18], in deren Verlauf aus molekularem Wasserstoff ein adsorbiertes Wasserstoffatom, ein Proton und ein Elektron gebildet wird:

$$H_2 \rightleftarrows H_{ad} + H^+ + e^- \tag{2.6}$$

Die Durchtrittsreaktion unter der Freisetzung eines Protons an der Elektrodenoberfläche wird als Volmer-Reaktion[19] bezeichnet:

$$H_{ad} \rightleftarrows H^+ + e^- \tag{2.7}$$

Im Anschluss wird das erzeugte Proton in den Elektrolyten abgegeben.

Durch die hohe Aktivität des Katalysators gegenüber der Wasserstoffoxidation können im Vergleich zur Kathode geringere Platinbeladungen eingesetzt werden. Übliche Beladungen liegen bei $0{,}05\,mg_{Pt}\,cm^{-2}$ (langfristiges Ziel $< 0{,}01\,mg_{Pt}\,cm^{-2}$), wobei dennoch hohe Austauschstromdichten erreicht werden können [Kon16]. Andererseits sollte berücksichtigt werden, dass bei Verunreinigungen des Brenngases, Vergiftungsreaktionen auf der Katalysatoroberfläche dessen Aktivität einschränken können. Typische Vergiftungsgase sind z.B. Kohlenstoffmonoxid (CO), Schwefelwasserstoff (H_2S), Ammoniak (NH_3) oder Schwefeldioxid (SO_2). Bereits kleine Mengen an CO (10 ppm) führen zu einer komplette Blockade der aktiven Katalysatoroberfläche [Kon16, Oet96]. Um eine bessere CO-Toleranz zu erreichen, kann es demnach dennoch sinnvoll sein, eine höhere Platinbeladung auf der Anode einzusetzen.

Sauerstoffreduktion an der Kathode Die Sauerstoffreduktion (ORR) gehört zu den meist untersuchten Reaktionsmechanismen in der Elektrochemie. Sie besitzt selbst unter dem Einsatz guter Edelmetallkatalysatoren wie Platin oder Silber eine hohe Aktivierungsenergie sowie Überspannung (400 mV bei $1\,mA\,cm^{-2}$ [Kur13]) und stellt damit einen leistungsbegrenzenden Faktor beim Betrieb von Brennstoffzellen dar [Jör17]. Für die Sauerstoffreduktion in sauren Elektrolyten gibt es grundsätzlich zwei Reaktionspfade. Einer davon ist die direkte Reduktion zu Wasser, wobei jedes O_2-Molekül eine Peroxidbrücke über ein oder zwei Metallzentren bildet [Kur13]:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O \tag{2.8}$$

Dieser Mechanismus stellt bei Platin im Grenzstrombereich (hohe Stromdichte) den bevorzugten Reaktionsweg dar [Jör17, Ant01].

Der zweite Reaktionspfad ist die indirekte Reduktion über Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und tritt vor allem bei niedrigen Stromdichten auf [Ant01]:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2O_2 \tag{2.9}$$

[18] Benannt nach dem tschechischen Physikochemiker Jaroslav Heyrovský (* 20. Dezember 1890 – † 27. März 1967).

[19] Benannt nach dem deutschen Chemiker Max Volmer (* 03. Mai 1885 – † 03. Juni 1965).

Das generierte Wasserstoffperoxid wird in einem weiteren Schritt zu Wasser reduziert:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2H_2O \tag{2.10}$$

Die Oberflächenchemie des Platins, besonders die Bedeckung der Metalloberfläche mit sauerstoffhaltigen Spezies oberhalb eines Potentials von 0,75 V im Bezug zum Potential der Wasserstoffelektrode im selben Elektrolyten, führt zu Schwierigkeiten bei einer einheitlichen Beschreibung der Sauerstoffreduktionskinetik. Man beobachtet abhängig vom Potential unterschiedliche kinetische Parameter [Jör17]. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 7.1.3 im Detail betrachtet.

Degradationsmechanismen Ein häufig auftretendes Problem bei PEM-Brennstoffzellen stellt die Degradation des Katalysator- bzw. des Trägermaterials dar. Im Wesentlichen lassen sich die Degradationsmechanismen in zwei Kategorien unterteilen [Jör17, Hal08]:

- Platinauflösung
- Korrosion des Kohlenstoffträgers

Die Reaktionspfade der Platinauflösung können wie folgt beschrieben werden [Hal08]:

$$Pt \rightleftarrows Pt^{2+} + 2e^- \tag{2.11}$$

$$Pt + H_2O \rightleftarrows PtO + 2H^+ + 2e^- \tag{2.12}$$

$$PtO + 2H^+ \rightleftarrows Pt^{2+} + H_2O \tag{2.13}$$

Die Platinauflösung (und Wiederabscheidung) wird durch hohe Zellpotentiale und hohe Temperaturen begünstigt, weshalb eine lange Verweilzeit in diesen Betriebsbereichen zu vermeiden ist. Gelöstes Platin kann in ionischer Form in die Elektrolytmembran eindringen und wird dort als metallisches Platin wieder abgeschieden [Jör17]. Auch eine Agglomeration von Platin-Nanoteilchen infolge von Wanderung auf der Trägeroberfläche ist möglich. In der Folge dieser Degradationsmechanismen sinkt die katalytische Aktivität der Elektrode, wodurch die Überspannungen der elektrochemischen Reaktionen ansteigen.

Neben der Platinauflösung kann auch das eingesetzte Kohlenstoffträgermaterial unter den an der Kathode herrschenden hohen Potentialen oxidativ angegriffen werden [Jör17]:

$$C + O_2 \rightleftarrows CO_2 \tag{2.14}$$

Der Verlust des Kohlenstoffträgers führt zu einem Kontaktverlust der katalytisch aktiven Platin-Nanopartikel und resultiert in einer geringeren aktiven Oberfläche [Jör17].

Auch hohe anodische Potentiale können Korrosion hervorrufen. Entsprechende Potentiale treten vor allem bei einer Wasserstoffunterversorgung oder während Start-Stopp-Vorgängen auf, weshalb diese folglich zu vermeiden sind. Bei letzteren zieht eine Luft-Wasserstoff-Front

durch die Anode und lokal wird ein Stromfluss in umgekehrter Richtung erzwungen (engl. *reverse current effect*) [Jör17]. Es entsteht eine Oxidation des Kohlenstoffs durch Wasser [Gu07, Rei05, Hon16]:

$$C + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{2.15}$$

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + 2H^+ + 2e^- \tag{2.16}$$

Eine weitere Strategie zur Vermeidung der Kohlenstoffkorrosion mit Wasser besteht darin, die konkurrierende Wasserelektrolysereaktion (engl. *oxygen evolution reaction*, OER) zu begünstigen [Hon16, Li22]:

$$2H_2O \rightleftarrows O_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{2.17}$$

Dazu werden geringe Mengen eines Elektrolysekatalysators (z.B. Iridiumdioxid IrO_2 oder Rutheniumdioxid RuO_2) auf der Anode eingesetzt [Zho20, Hon16].

Gasdiffusionslage

Die Gasdiffusionslage oder -schicht (GDL) bildet den Übergang zwischen Elektrode und Strömungsfeld und erfüllt eine Vielzahl an Aufgaben, auf die im Folgenden eingegangen wird [Jör17].

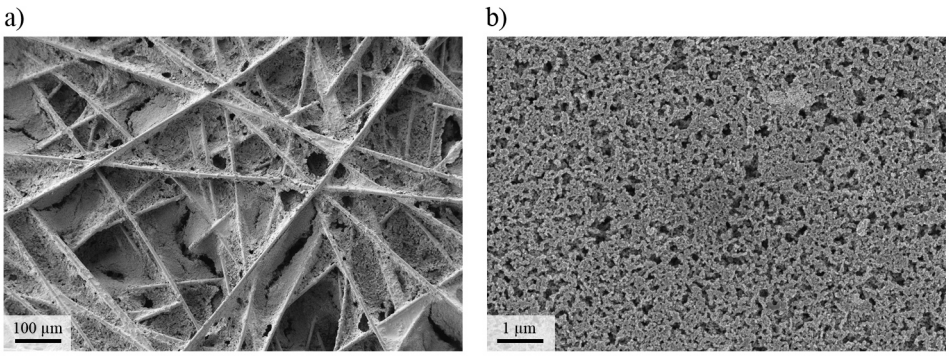


Abbildung 2.9: REM-Aufnahme[20]der Oberfläche einer GDL vom Typ SGL 29BC. a) Makroporöse Trägerschicht mit Kohlenstofffasern b) Mikroporöse Lage (MPL).

Eine Aufgabe der GDL ist die möglichst homogene Reaktandenversorgung der Katalysatorschicht. Der Gastransport muss sowohl durch die GDL als auch in der Ebene der GDL möglich sein, um die Versorgung mit Reaktionsgasen auch unterhalb den Stegen des Strömungsfeldes

[20] Rasterelektronenmikroskop

zu gewährleisten. Kurze Diffusionswege werden durch eine hohe Porosität (typischerweise > 70 %) erreicht. Des Weiteren stellt die GDL den elektrischen und thermischen Kontakt zwischen Katalysatorschicht und Bipolarplatte her. Die gängigsten GDL-Materialien bestehen deshalb aus einem Kohlenstofffaser-Substrat, wodurch eine hohe elektrische sowie thermische Leitfähigkeit erreicht wird (siehe Abbildung 2.9a). Darüber hinaus muss die GDL den Abtransport des entstehenden Produktwassers gewährleisten. Durch Imprägnierung der Kohlenstofffasern mit PTFE wird eine hydrophobe Eigenschaft erzielt, was den Abtransport von überschüssigem Reaktionswasser begünstigt. Die GDL sorgt außerdem für eine mechanische Unterstützung des Verbunds aus Polymerelektrolytmembran und den daran anschließenden Katalysatorschichten. Dazu muss sie eine ausreichende Steifigkeit besitzen, um nicht vollständig in die Kanäle des Strömungsfeldes eingepresst zu werden. Auf der anderen Seite sollte die GDL eine gewisse Flexibilität aufweisen, um Fertigungstoleranzen auszugleichen und damit den elektrischen und thermischen Kontakt sicherzustellen. Um Katalysatorschicht und Membran ferner vor mechanischen Schäden durch die Fasern zu schützen und um eine möglichst gleichmäßige und glatte Kontaktfläche zur Katalysatorschicht zu bilden, wird auf der entsprechenden Seite der GDL meist eine mikroporöse Schicht (engl. *micro porous layer*, MPL) aufgebracht (siehe Abbildung 2.9b). Gängige GDL-Hersteller sind unter anderem SGL CARBON, FREUDENBERG und TORAY INDUSTRIES, INC.

Strömungsfeld

Das Strömungsfeld (engl. *flow field*, FF) dient dem Zuführen der Reaktionsgase und dem Abtransport des Produktwassers. Innerhalb eines Stack-Aufbaus sind die Strömungsfelder in den Bipolarplatten integriert, welche den Kontakt zu den benachbarten Zellen herstellen. Die Hauptaufgabe der Strömungsfelder besteht in der gleichmäßigen Verteilung der Reaktionsgase sowie des Kühlmittels über die gesamte Aktivfläche. In der Literatur findet sich eine Vielzahl an Strukturen, um diese Verteilfunktion bestmöglich zu erreichen. Diese reichen von einfachen, parallelen Kanalstrukturen, über serpentinen- und mäanderförmige Kanäle bis hin zu komplexeren, teilweise auch offenporigen Strukturen (Abbildung 2.10). Der Medientransport in den Verteilstrukturen erfolgt gewöhnlich über Strömung, während der Reaktandentransport zur Katalysatorschicht durch die GDL hauptsächlich mittels Diffusion erfolgt [Jör17]. Einige der vorgestellten Strömungsfeldstrukturen erzwingen durch ihr Design jedoch auch eine Strömung durch die Poren der GDL. Dadurch können auch die Bereiche unter den Stegen des Strömungsfeldes optimal mit den Reaktanden versorgt werden. Ein Beispiel dafür stellt die Struktur in Abbildung 2.10b dar, welche über keinen durchgängigen Kanal von Einlass zu Auslass verfügt. Allerdings geht dies mit einem höheren Druckverlust zwischen Ein- und Ausgang einher, was es unter systemtechnischen Gesichtspunkten abzuwägen gilt. Zur Produktwasserentfernung in den Kanälen muss eine ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit vorhanden sein. Falls Wassertropfen in den Kanälen stecken bleiben und nicht ausgetragen werden können, bilden sich Verarmungszonen aus, welche die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer negativ beeinflussen können [Jör17].

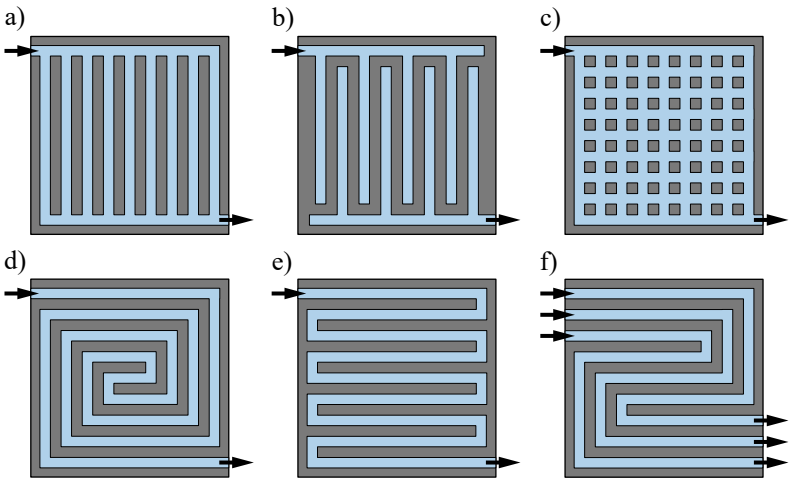


Abbildung 2.10: Verschiedene Strukturen von Strömungsfeldern: a) Geradkanal, b) interdigitated, c) pin-type, d) spiralförmig, e) einkanalige Serpentine, f) mehrkanalige Serpentine. Grafik nach [Net19].

Bei der relativen Strömungsrichtung der Reaktanden zueinander wird zwischen folgenden Varianten unterschieden (siehe Abbildung 2.11):

i) Gleichstrombetrieb (engl. *co-flow*)

ii) Gegenstrombetrieb (engl. *counter-flow*)

iii) Kreuzstrombetrieb (engl. *cross-flow*)

Die Bipolarplatten müssen eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit aufweisen und ferner unter den geforderten Einsatzbedingungen korrosionsstabil sein. Heutige Bipolarplatten lassen sich in zwei Kategorien unterteilen:

- Bipolarplatten aus Graphit oder Kohlenstoff-Kompositmaterialien
- Metallische Bipolarplatten

Graphit bzw. Kohlenstoff-Kompositmaterialien (Abbildung 2.12a) weisen eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf und besitzen eine hohe Flexibilität bzgl. der Strömungsfeldstrukturen. Gleichwohl bestehen hohe Material- und Herstellkosten, was den Einsatz in Großserien einschränkt [Jör17]. Bipolarplatten aus metallischen Werkstoffen (Abbildung 2.12b) sind unter den Betriebsbedingungen der PEM-Brennstoffzelle thermodynamisch nicht stabil und neigen zur Korrosion. Aus diesem Grund müssen metallische Bipolarplatten entsprechend beschichtet werden. Neben der Unterdrückung der Korrosionsneigung dient dies auch der Minimierung des Kontaktwiderstands. Es kommen edelmetallhaltige (z.B. Gold, Platin, Iridium) als auch

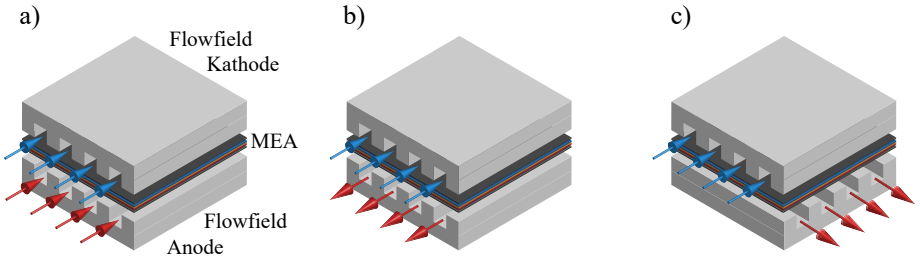


Abbildung 2.11: Darstellung unterschiedlicher Strömungskonzepte: a) Gleichstrombetrieb (engl. *co-flow*), b) Gegenstrombetrieb (engl. *counter-flow*) und c) Kreuzstrombetrieb (engl. *cross-flow*).

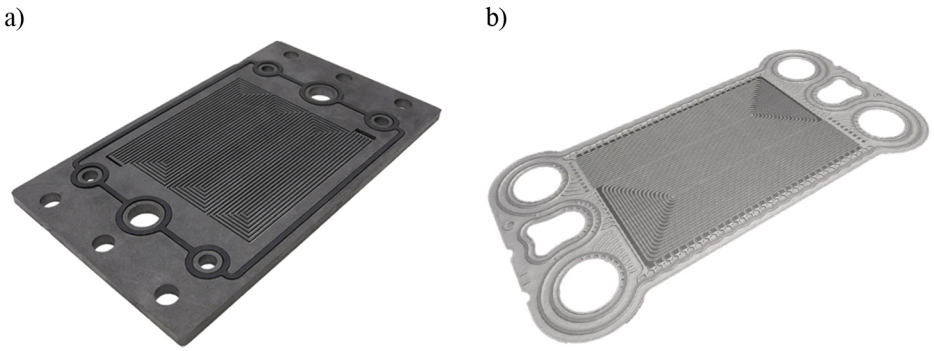


Abbildung 2.12: Bipolarplatte aus a) Kohlenstoff-Kompositmaterial [Spi19] und aus b) umgeformtem Metallblech [Str17].

edelmetallfreie (z.B. kohlenstoffbasierte) Beschichtungen zum Einsatz [Gau15]. Ein Vorteil von metallischen Bipolarplatten besteht in der geringen Mindestschichtdicke. Bleche aus Edelstahl können bis zu einer minimalen Dicke von 75 µm gefertigt werden, wodurch im Vergleich zu Graphit (~1 mm Dicke) leichtere Platten hergestellt werden können [Jör17]. Durch die Herstellung von Bipolarplatten aus umgeformten (tiefgezogenen) Metallblechen ergeben sich Einschränkungen hinsichtlich der Konstruktion der Strömungsfelder. Anoden-, Kathoden- und Kühlmittelströmungsstrukturen sind nicht unabhängig voneinander wählbar. Aufgrund der geringeren Herstellkosten von metallischen Bipolarplatten und dem geringeren Gewicht gegenüber graphitischen Platten werden diese jedoch für den Einsatz im Automobil favorisiert [Jör17]. Heutige Strömungsfelder sind typischerweise als konventionelle Geradkanal-Struktur oder in Form von neuartigen 3D-Netzstrukturen ausgeführt [Yum15].

2.1.4. Thermodynamik der PEM-Brennstoffzelle

Jedes elektrochemische System verfügt über eine bestimmte innere Energie, welche als Enthalpie H bezeichnet wird. Findet eine elektrochemische Umwandlung innerhalb eines solchen Systems statt, kommt es zu einer Enthalpieänderung ΔH, die als Reaktionsenthalpie bezeichnet wird. Je größer der Enthalpieunterschied zwischen den Edukten und den Produkten, desto größer ist die Änderung:

$$\Delta H^0_{\text{Reaktion}} = \sum \Delta H^0_{\text{Produkte}} - \sum \Delta H^0_{\text{Edukte}} \tag{2.18}$$

Wird bei der Reaktion Energie freigesetzt, so ist die Reaktionsenthalpie negativ und die Reaktion wird als exotherm bezeichnet. Bei positiver Reaktionsenthalpie handelt es sich um eine endotherme Reaktion, dem System wird Energie zugeführt.

Die Unordnung eines Systems wird als Entropie S bezeichnet. Den Zusammenhang zwischen der Enthalpie- und Entropieänderung beschreibt Gleichung 2.19.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \tag{2.19}$$

Die theoretische Zellspannung U_{th} ergibt sich aus der freien Standard-Reaktionsenthalpie ΔG^0 und der umgesetzen Ladungsmenge $n \cdot F$, welche sich aus der Anzahl der bewegten Ladungsträger n und der Faraday-Konstante[21] F zusammensetzt:

$$U_{\text{th}} = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} \tag{2.20}$$

Durch Einsetzen der freien Standard-Reaktionsenthalpie ΔG^0 für flüssiges Wasser ergibt sich für die theoretische Zellspannung unter Standardbedingungen $U_0(T)$ ($T = 293{,}15\,\text{K}$, $p = 101{,}325\,\text{kPa}$) folgender Wert [Kur13]:

$$U_0(T) = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} = -\frac{-273{,}13\,\text{kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485{,}3\,\text{A s mol}^{-1}} = 1{,}23\,\text{V} \tag{2.21}$$

Die theoretische Zellspannung gilt für den Fall einer idealen Brennstoffzelle, für reale Anwendungen liegt die Leerlaufspannung U_{OCV} aufgrund verschiedener Faktoren unter dem theoretischen Wert:

- **Elektronische Restleitfähigkeit** des Elektrolyten (kein idealer Isolator); dadurch können Elektronen von der Anode zur Kathode transportiert werden und einen internen Leckstrom erzeugen.
- **Gasundichtigkeiten** im Elektrolyten bzw. im Aufbau; Brenngas und Oxidationsmittel können direkt reagieren und die Konzentrationen von Reaktanden und Reaktionsprodukten verändern.

[21] Benannt nach dem englischen Naturforscher Michael Faraday (* 22. September 1791 – † 25. August 1867).

- Bildung von **Wasserstoffperoxid** (H_2O_2), siehe Gleichung 2.9 und Gleichung 2.10; Ausbildung eines Mischpotentials.
- Bildung von **Platinoxid** (PtO) bei hohen Potentialen; Reduktion der aktiven Katalysatoroberfläche und kinetische Hemmung der ORR.

In der Folge können reale Leerlaufspannungen typischerweise im Bereich zwischen 0,9 V und 1,0 V gemessen werden.

Die Zellspannung, die sich im Betrieb (also bei Anlegen einer äußeren Last) einstellt, wird als Arbeitsspannung U_a bezeichnet und hängt von vielen weiteren Faktoren ab. So haben Gaszusammensetzungen an den Elektroden, Druck, Temperatur, Elektrolyt- und Elektrodenmaterialien sowie Belastungszustand und Innenwiderstand der Zellen einen Einfluss auf die Arbeitsspannung [Web02]. Insbesondere die letzten beiden Punkte sorgen für ein nichtlineares Verhalten über den Strombereich und resultieren in einem typischen Kurvenverhalten, das im Folgenden näher erläutert wird.

2.1.5. Strom-/ Spannungsverhalten und Verlustmechanismen

In Abbildung 2.13 ist der typische Kurvenverlauf einer Strom-/Spannungskennlinie (UI-Kennlinie) gezeigt. Die Leerlaufspannung U_{OCV} stellt die gemessene Spannung ohne elektrische Belastung dar. Die elektromotorische Kraft EMK entspricht der um den Gasumsatz in der Zelle verringerten Leerlaufspannung [Web02]. Sie wäre die Spannung, die im Falle einer nichtidealen, aber verlustfreien Zelle an den Elektroden anliegen würde. Bei elektrischer Belastung mit einer Laststromdichte j ergibt sich aufgrund einer Veränderung der Gaszusammensetzung an den Elektroden und den verlustbehafteten Transport- und Polarisationsprozessen in Elektroden und Elektrolyt die Arbeitsspannung U_a [Web02]. Im Allgemeinen lassen sich diese Verlustprozesse mit individuellen Widerstandsbeiträgen $R_{i,k}$ beschreiben, die in einem Innenwiderstand R_i zusammengefasst werden können:

$$U_a = U_{OCV} - R_i \cdot j = U_{OCV} - j \cdot \sum_k R_{i,k} \tag{2.22}$$

Sofern nicht anderweitig gekennzeichnet, handelt es sich bei allen Widerständen in dieser Arbeit um flächenspezifische Größen. Die Beiträge, aus denen sich der Innenwiderstand R_i einer Zelle zusammensetzt, können in lineare (ohmsche) und nichtlineare Verluste (Polarisationsverluste) unterschieden werden. Zu den Polarisationsverlusten zählen wiederum die Aktivierungs- sowie die Diffusionspolarisation. Eine genauere Betrachtung der einzelnen Verlustmechanismen ist im Folgenden gegeben.

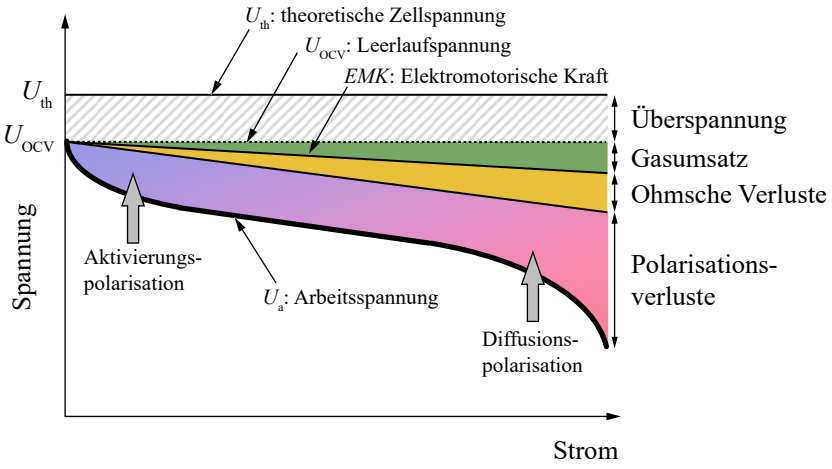


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung einer UI-Kennlinie, welche die verschiedenen Polarisationen offenbart: Die Aktivierungspolarisation ist bei niedrigen Stromdichten dominant, während die Diffusionspolarisation zu einem leistungsbegrenzenden Faktor bei hohen Stromdichten wird [Leo10].

Ohmsche Verluste

Ohmsche Verluste treten aufgrund einer begrenzten elektrischen bzw. ionischen Leitfähigkeit der entsprechenden Komponenten in der Brennstoffzelle auf. Nach dem Ohmschen Gesetz[22] gilt ein linearer Zusammenhang zwischen ohmscher Überspannung η_{ohm} und der Stromdichte j:

$$\eta_{ohm} = j \cdot R_{ohm} \tag{2.23}$$

Der ohmsche Widerstand R_{ohm} kann dabei in einen elektronischen Anteil R_{el} und einen ionischen Anteil R_{ion} unterteilt werden:

$$R_{ohm} = R_{el} + R_{ion} \tag{2.24}$$

R_{el} beschreibt die ohmschen Verluste, die durch den Elektronentransport in der Graphitstruktur von Gasdiffusions- und Katalysatorschichten auftreten, während R_{ion} auf den Ionentransport in der Polymerelektrolytmembran und der Katalysatorschicht zurückzuführen ist. Aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit von Graphit [Mal11], stellt der ionische Beitrag den Hauptteil des ohmschen Widerstandes dar. Der ionische Widerstand R_{ion} hängt wiederum stark vom verwendeten Material, der Schichtdicke, dem Wassergehalt und der Temperatur ab. Diese Zusammenhänge werden in Abschnitt 2.1.8 im Detail besprochen.

[22] Benannt nach dem deutschen Physiker Georg Simon Ohm (* 16. März 1789 – † 06. Juli 1854).

Aktivierungspolarisation

Die Aktivierungspolarisation beschreibt die elektrochemischen Verlustmechanismen, die an der Dreiphasengrenze auftreten, wobei ionische und elektrische Phase, sowie die Gasphase zusammentreffen. Um die Energiebarriere einer spontan ablaufenden Reaktion zu überwinden, ist eine entsprechende Aktivierungsenergie notwendig. Je höher die Temperatur, umso besser kann diese Barriere überwunden werden, weshalb die Überspannungen verringert werden.

Ein verbreiteter Ansatz zur Beschreibung der Aktivierungspolarisation ist die Verwendung der Butler-Volmer-Gleichung[23] [Kur13]:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \cdot \eta_{\text{act}} \right) - \exp\left(-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \cdot \eta_{\text{act}} \right) \right] \tag{2.25}$$

Hierbei beschreibt η_{act} die Überspannung der jeweiligen Elektrode und j_0 die Austauschstromdichte, die bei einer Überspannung von $\eta_{\text{act}} = 0$ zwischen den Elektroden fließt. n gibt die Anzahl der ausgetauschten Elektronen (in diesem Fall $n = 2$) an und α beschreibt den Ladungstransferkoeffizient. Dieser ist ein Maß für die Symmetrie der Durchtrittsreaktion. Die Überspannung in Abhängigkeit der Stromdichte ist in Abbildung 2.14 veranschaulicht.

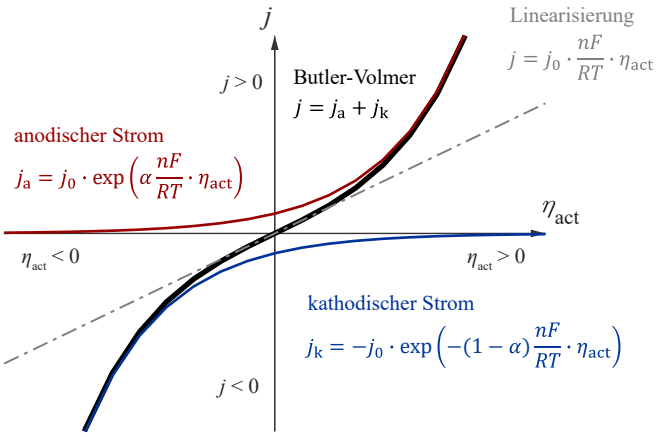


Abbildung 2.14: Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung: Stromdichte j in Abhängigkeit der Aktivierungsüberspannung η_{act}. Der Gesamtstrom (schwarz) lässt sich in einen anodischen (rot) und einen kathodischen Anteil (blau) aufspalten. Zudem ist die für geringe Stromdichten/Überspannungen gültige Linearisierung gezeigt.

Die Butler-Volmer-Gleichung kann für zwei Grenzfälle vereinfacht werden [Leo10, Vir00, Nor05]:

[23] Benannt nach dem britischen Chemiker John Alfred Valentine Butler (* 14. Februar 1899 – † 16. Juli 1977) und dem deutschen Chemiker Max Volmer (* 03. Mai 1885 – † 03. Juni 1965).

1. Für kleine Überspannungen ($\alpha \frac{nF}{RT} \eta_{\text{act}} \ll 1$) kann die Butler-Volmer-Gleichung durch eine Linearisierung angenähert werden[24]:

$$j = j_0 \cdot \frac{nF}{RT} \cdot \eta_{\text{act}} \tag{2.26}$$

2. Für große Überspannungen ($\alpha \frac{nF}{RT} \eta_{\text{act}} \gg 1$) bzw. große negative Überspannungen kann jeweils einer der beiden Exponentialterme vernachlässigt werden. Diese Vereinfachung wird auch als Tafel-Gleichung[25] bezeichnet. Man spricht vom Tafel-Bereich.
   Im Falle des Brennstoffzellenbetriebs erhält man:

$$j = j_0 \cdot \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \cdot \eta_{\text{act}}\right) \tag{2.27}$$

   Für den Elektrolysebetrieb ergibt sich:

$$j = -j_0 \cdot \exp\left(-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \cdot \eta_{\text{act}}\right) \tag{2.28}$$

Diffusionspolarisation

Ein Betrieb mit hohen Stromdichten erhöht den Gasumsatz an den Elektroden und damit den Bedarf an Reaktionsgasen. Gleichzeitig muss das an der Kathode entstehende Produktwasser abgeführt werden. Sofern dies nicht in ausreichender Geschwindigkeit erfolgen kann, kommt es zu Diffusionspolarisationsverlusten aufgrund einer Unterversorgung der Elektroden mit den Reaktionsgasen. Die entstehenden Überspannungen an Anode und Kathode können auf Basis der Nernst-Gleichung[26] bestimmt werden:

$$\eta_{\text{conc,an}} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{,an}}}{p^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{,an}}}\right) \tag{2.29}$$

$$\eta_{\text{conc,cat}} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{p^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,cat}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2\text{,cat}}}}{\sqrt{p^{\text{TPB}}_{\text{O}_2\text{,cat}}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O,cat}}}\right) \tag{2.30}$$

η_{conc} beschreibt die Diffusionsüberspannung an Anode bzw. Kathode, welche sich aufgrund einer Partialdruckdifferenz zwischen Gaskanal und Dreiphasengrenze einstellt. $p_{\text{O}_2\text{,cat}}$, $p_{\text{H}_2\text{O,cat}}$ und $p_{\text{H}_2\text{,an}}$ sind die Partialdrücke[27] von Sauerstoff, Wasser und Wasserstoff im Gaskanal. Die unbekannten Partialdrücke an der Dreiphasengrenze ($p^{\text{TPB}}_{\text{O}_2\text{,cat}}$, $p^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,cat}}$ und $p^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{,an}}$) wer-

[24] Taylorreihenentwicklung und Abbruch nach dem linearen Glied: $e^x = 1 + x$

[25] Benannt nach dem deutschen Chemiker Julius Tafel (* 02. Juni 1862 – † 02. September 1918).

[26] Benannt nach dem deutschen Physiker und Chemiker Walther Hermann Nernst (* 25. Juni 1864 – † 18. November 1941).

[27] Der Partialdruck bezeichnet den Teildruck einer einzelnen Komponente in einem Gasgemisch.

den durch die Anwendung des Ersten Fickschen Gesetzes[28] ermittelt. Dieses besagt, dass die Komponenten eines Gasgemisches aus Bereichen höherer Konzentration in jene mit geringerer Konzentration diffundieren. Der diffusive Stoffstrom J_i ist dabei proportional zur Konzentrationsänderung ∂c_i entlang einer Strecke ∂x mit dem Diffusionskoeffizienten D_i^{eff} als Proportionalitätskonstante [Cus95, Pri99]:

$$J_i = -D_i^{\text{eff}} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \tag{2.31}$$

Befindet sich das System in einem stationären Zustand, so kann ein linearer Konzentrationsgradient angenommen werden. Es ergibt sich [Cus95, Pri99]:

$$J_i = -D_i^{\text{eff}} \cdot \frac{c_i^{\text{TPB}} - c_i}{L} \tag{2.32}$$

Hierbei stellt c_i^{TPB} die Konzentration der Gaskomponente i an der Dreiphasengrenze und L die Schichtdicke dar. Mithilfe der idealen Gasgleichung:

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT} \tag{2.33}$$

lässt sich das linearisierte Ficksche Gesetz umformen in:

$$J_i = -D_i^{\text{eff}} \cdot \frac{p_i^{\text{TPB}} - p_i}{RT \cdot L} \tag{2.34}$$

wobei p_i der Partialdruck der Komponente i, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur ist.

Der Verbrauch von H_2 bzw. O_2 und die Produktion von H_2O korreliert nach dem Faradayschen Gesetz linear mit der aufgeprägten Stromdichte. An Anode bzw. Kathode gilt:

$$J_{\text{H}_2} = -\frac{j}{2F} \tag{2.35}$$

$$2 \cdot J_{\text{O}_2} = -J_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{j}{2F} \tag{2.36}$$

Der Partialdruck im Gaskanal des Strömungsfeldes p_i kann als konstant angenommen werden. Damit sind die Partialdrücke an der Dreiphasengrenze p_i^{TPB} über die Gaszusammensetzung im Gaskanal und die aufgeprägte Stromdichte definiert. Aus Gleichung 2.34, Gleichung 2.35 und Gleichung 2.36 folgt:

$$p_{\text{H}_2,\text{an}}^{\text{TPB}} = p_{\text{H}_2,\text{an}} - \frac{RT \cdot L_{\text{an}}}{2F \cdot D_{\text{H}_2}^{\text{eff}} \cdot p_0} \cdot j \tag{2.37}$$

[28] Benannt nach dem deutschen Physiker Adolf Fick (* 03. September 1829 – † 21. August 1901).

$$p^{\mathrm{TPB}}_{\mathrm{O_2,cat}} = p_{\mathrm{O_2,cat}} - \frac{RT \cdot L_{\mathrm{cat}}}{4F \cdot D^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{O_2}} \cdot p_0} \cdot j \tag{2.38}$$

$$p^{\mathrm{TPB}}_{\mathrm{H_2O,cat}} = p_{\mathrm{H_2O,cat}} + \frac{RT \cdot L_{\mathrm{cat}}}{2F \cdot D^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{H_2O}} \cdot p_0} \cdot j \tag{2.39}$$

Die Diffusionsüberspannungen ergeben sich folglich zu:

$$\eta_{\mathrm{conc,an}} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - \frac{RT \cdot L_{\mathrm{an}}}{2F \cdot p_{\mathrm{H_2,an}} \cdot D^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{H_2}} \cdot p_0} \cdot j}\right) \tag{2.40}$$

$$\eta_{\mathrm{conc,cat}} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{1 + \frac{RT \cdot L_{\mathrm{cat}}}{2F \cdot p_{\mathrm{H_2O,cat}} \cdot D^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{H_2O}} \cdot p_0} \cdot j}{\sqrt{1 - \frac{RT \cdot L_{\mathrm{cat}}}{4F \cdot p_{\mathrm{O_2,cat}} \cdot D^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{O_2}} \cdot p_0} \cdot j}}\right) \tag{2.41}$$

Durch Anwendung der logarithmischen Quotientenregel[29] und der logarithmischen Potenzregel[30] erhält man:

$$\eta_{\mathrm{conc,an}} = -\frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(1 - \frac{RT \cdot L_{\mathrm{an}}}{2F \cdot p_{\mathrm{H_2,an}} \cdot D^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{H_2}} \cdot p_0} \cdot j\right) \tag{2.42}$$

$$\eta_{\mathrm{conc,cat}} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(1 + \frac{RT \cdot L_{\mathrm{cat}}}{2F \cdot p_{\mathrm{H_2O,cat}} \cdot D^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{H_2O}} \cdot p_0} \cdot j\right) - \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(1 - \frac{RT \cdot L_{\mathrm{cat}}}{4F \cdot p_{\mathrm{O_2,cat}} \cdot D^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{O_2}} \cdot p_0} \cdot j\right) \tag{2.43}$$

L_{an} und L_{cat} beschreiben die Dicken der Diffusionsschichten auf Anoden- bzw. Kathodenseite. p_0 stellt den atmosphärischen Druck (1013 hPa) dar. D^{eff}_i repräsentiert den effektiven molekularen Diffusionskoeffizienten, welcher von den strukturellen Parametern (Porengröße, Porosität und Tortuosität[31]) der Diffusionsschichten abhängt:

$$D^{\mathrm{eff}}_i = \psi \cdot D_{\mathrm{mol},i} \tag{2.44}$$

Der Strukturparameter ψ wiederum beschreibt das Verhältnis aus volumetrischer Porosität ε und der Tortuosität τ:

$$\psi = \frac{\varepsilon}{\tau} \tag{2.45}$$

[29] Logarithmische Quotientenregel: $\ln\frac{u}{v} = \ln u - \ln v$

[30] Logarithmische Potenzregel: $\ln u^n = n \cdot \ln u$

[31] Die Tortuosität τ beschreibt den Grad der Gewundenheit der Transportwege in porösen Medien. Sie ist definiert als das Quadrat des Verhältnisses aus mittlerer effektiver Länge l_{eff} des Transportweges durch eine poröse Schicht zur Dicke l der Schicht: $\tau = (l_{\mathrm{eff}}/l)^2$

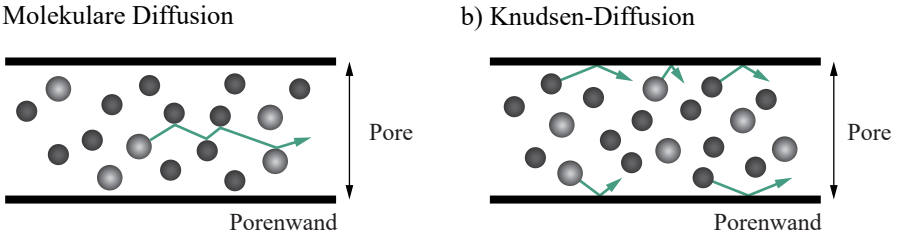


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Diffusionsmechanismen. a) Molekulare Diffusion: Stöße zwischen Teilchen und Teilchen. b) Knudsen-Diffusion: Stöße zwischen Teilchen und Porenwand.

Die molekularen Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Komponenten setzen sich wiederum zusammen aus dem sogenannten Bulk-Diffusionskoeffizienten $D_{\text{bulk},i}$ und dem Diffusionskoeffizienten der Knudsen-Diffusion[32] $D_{\text{Knudsen},i}$ [Vel95]:

$$\frac{1}{D_{\text{mol},i}} = \frac{1}{D_{\text{bulk},i}} + \frac{1}{D_{\text{Knudsen},i}} \tag{2.46}$$

Die molekulare Diffusion beschreibt das Zusammenstoßen von Teilchen untereinander, während die Knudsen-Diffusion das Zusammenstoßen von Teilchen mit der Wand eines Porenraumes beschreibt (siehe Abbildung 2.15). Letztere muss berücksichtigt werden, sofern die Porengröße der Strukturen in derselben Größenordnung liegen wie die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Spezies [Cas10]. $D_{\text{Knudsen},i}$ kann nach Gleichung 2.47 berechnet werden [Vel95].

$$D_{\text{Knudsen},i} = \frac{2}{3} \cdot \bar{r}_{\text{Pore}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \tag{2.47}$$

Der binäre Diffusionskoeffizient $D_{\text{bulk},ij}$ beschreibt die Interaktion von Teilchen zweier Spezies in der Gasatmosphäre und kann mithilfe der Chapman-Enskog-Theorie[33] für ein binäres Gasgemisch bestimmt werden (Gleichung 2.48) [Cha90].

$$D_{\text{bulk},ij} = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,5} \sqrt{M_i^{-1} + M_j^{-1}}}{p \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_{\text{D}}} \tag{2.48}$$

[32] Benannt nach dem dänischen Physiker Martin Hans Christian Knudsen (* 15. Februar 1871 – † 27. Mai 1949).
[33] Benannt nach dem britischen Physiker und Astronom Sydney Chapman (* 29. Januar 1988 – † 16. Juni 1970) und dem schwedischen theoretischen Physiker David Enskog (* 22. April 1884 – † 01. Juni 1947).

Für ein Gasgemisch, das aus mehr als zwei Komponenten besteht, kann der Wilke-Ansatz[34] zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten jeder Komponente $D_{\text{bulk},i}$ verwendet werden (Gleichung 2.49) [Fai50].

$$D_{\text{bulk},i} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i} \left(\frac{Y_j}{D_{\text{bulk},ij}} \right)} \tag{2.49}$$

In Gleichung 2.47 und Gleichung 2.48 stellt $M_{i/j}$ die molare Masse einer Komponente dar. $\bar{r}_{\text{Pore}}$ beschreibt den mittleren Porenradius der porösen Struktur, σ_{ij} den mittleren Kollisionsdurchmesser und Ω_{D} das Kollisionsintegral. In Gleichung 2.49 bezeichnet Y_i den molaren Anteil der jeweiligen Komponente i.

2.1.6. Protonenpumpe (H_2/H_2-Betrieb)

Werden beide Elektroden mit Wasserstoff beaufschlagt, so kann die Brennstoffzelle in einen symmetrischen H_2/H_2-Betrieb versetzt werden. Dieser Modus wird typischerweise auch als *Protonenpumpe* bezeichnet [Hut09]. Wie im regulären Betrieb wird dabei zunächst molekularer Wasserstoff an der Anode oxidiert (vgl. Gleichung 2.1). Die entstandenen Protonen wandern durch die Polymerelektrolytmembran zur Kathode und werden dort zu molekularem Wasserstoff reduziert (siehe Abbildung 2.16):

$$2\,\text{H}^+ + 2\,\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \tag{2.50}$$

Dieser Betriebsmodus eignet sich zur isolierten Betrachtung und Analyse der Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR), da die häufig dominierende Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) nicht stattfindet.

[34] Benannt nach dem US-amerikanischen Chemieingenieur Charles R. Wilke (* 04. Februar 1917 – † 02. Oktober 2003).

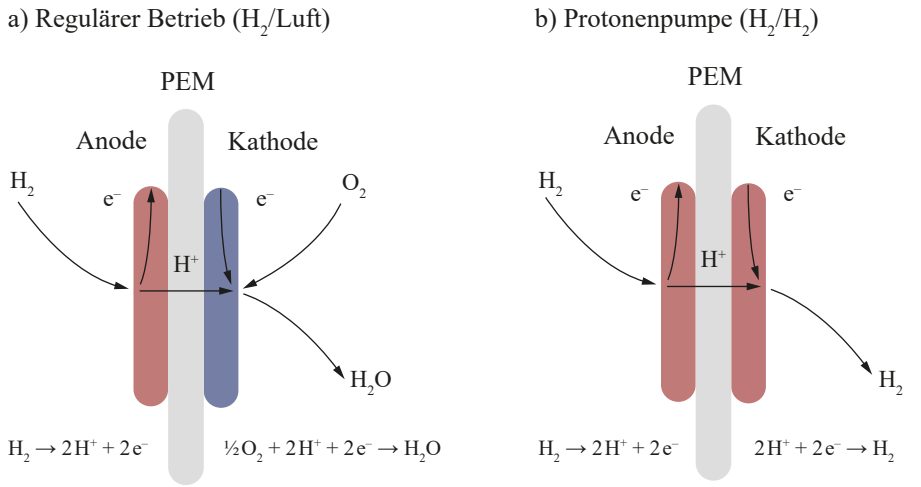


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung verschiedener Betriebsmodi: a) Regulärer Betrieb (H_2/Luft). b) Betrieb als Protonenpumpe (H_2/H_2).

2.1.7. Einführung wichtiger Bezeichnungen

Wichtige Begriffe, die zur Charakterisierung einer PEM-Brennstoffzelle notwendig sind, sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Absolute Feuchte

Die absolute Feuchte f beschreibt die Masse des Wasserdampfes m_{H_2O} in einem bestimmten Luftvolumen V. Die Angabe erfolgt typischerweise in Gramm Wasser pro Kubikmeter Luft [$g\,m^{-3}$].

$$f = \frac{m_{H_2O}}{V} \tag{2.51}$$

Die absolute Feuchte ist damit ein direktes Maß für die in einem Luftvolumen enthaltene Wasserdampfmenge.

Sättigungsdampfdruck

Mit steigender Temperatur nimmt die Wasserdampfmenge, die von der Luft maximal aufgenommen werden kann, stark zu. Die maximale Wasserdampfmenge wird als Sättigungsdampfdruck p_{sat} bezeichnet und ist in Abbildung 2.17 in Abhängigkeit der Temperatur T als Dampfdruckkurve aufgetragen. Aufgrund der starken Abhängigkeit ist die Angabe der Temperatur für eine Vergleichbarkeit zwingend notwendig. Die Abhängigkeit des Sättigungs-

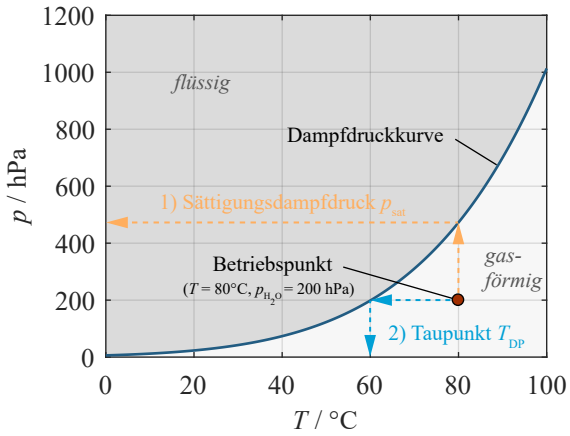


Abbildung 2.17: Dampfdruckkurve des Wassers nach Gleichung 2.53 mit beispielhaftem Betriebspunkt ($T = 80\,°C$, $p_{H_2O} = 200\,hPa$). 1) Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks p_{sat}: Ausgehend vom Betriebspunkt den Wasserdampfpartialdruck bei konstanter Temperatur erhöhen, bis die Dampfdruckkurve geschnitten wird. 2) Bestimmung der Taupunkttemperatur T_{DP}: Ausgehend vom Betriebspunkt die Temperatur bei konstantem Wasserdampfpartialdruck absenken, bis die Dampfdruckkurve geschnitten wird.

dampfdrucks des Wassers von der Temperatur ist bekannt und kann mit empirischen Gleichungen dargestellt werden. Die bekanntesten Beschreibungen des Sättigungsdampfdrucks sind die Magnus-Formel [Son90] und die Antoine-Gleichung [Ant89].

Magnus-Formel

$$p_{sat}(T) = K_1 \cdot \exp\left(\frac{K_2 \cdot T}{K_3 + T}\right) \tag{2.52}$$

mit den Koeffizienten $K_1 = 6{,}112\,hPa$, $K_2 = 17{,}62$ und $K_3 = 243{,}12\,°C$. Es besteht eine Gültigkeit für den Temperaturbereich $-45\,°C \leq T \leq 60\,°C$.

Antoine-Gleichung

$$p_{sat}(T) = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \tag{2.53}$$

mit den Koeffizienten $A = 8{,}071\,31$, $B = 1730{,}63$ und $C = 233{,}426$. Der Druck p_{sat} wird in mmHg und die Temperatur in °C angegeben, was eine anschließende Umrechnung in SI-Einheiten erforderlich macht. Die Antoine-Gleichung besitzt eine Gültigkeit für einen Temperaturbereich von $1\,°C \leq T \leq 100\,°C$.

Die typische Betriebstemperatur einer PEM-Brennstoffzelle liegt bei 60 °C bis 80 °C und damit außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Magnus-Formel. Da ein Betrieb unterhalb des

Gefrierpunkts (0 °C) zudem nicht verfolgt wird, wird im Rahmen dieser Arbeit die Antoine-Gleichung zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks herangezogen.

Relative Feuchte

Die relative Feuchte φ (engl. *relative humidity*, RH) beschreibt das Verhältnis von Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} zu Sättigungsdampfdruck p_{sat} des Wassers bei einer gegebenen Temperatur T. Der Sättigungsdampfdruck p_{sat} von Wasser beschreibt dabei die maximal mögliche Wasserdampfmenge, die von der Luft bei einer bestimmten Temperatur aufgenommen werden kann. Die Angabe erfolgt üblicherweise in Prozent (% r.F.).

$$\varphi = \frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \cdot 100\,\% \tag{2.54}$$

Die relative Feuchte lässt damit unmittelbar erkennen, zu welchem Grad ein Luftvolumen mit Wasserdampf gesättigt ist. Beispielsweise bedeutet eine relative Feuchte von 50 %, dass die in einem Luftvolumen enthaltene Wasserdampfmenge genau die Hälfte beträgt, die bei der gegebenen Temperatur maximal möglich wäre. Bei 100 % r.F. ist die Luft vollständig mit Wasserdampf gesättigt. Bei Überschreiten dieses Wertes kann sich der überschüssige Wasserdampf zu Nebel oder Kondenswasser ausbilden.

Wasseraktivität

Neben der relativen Feuchte nutzen manche Literaturstellen stattdessen die Angabe der Wasseraktivität a_{H_2O}. Sie ist definiert als Verhältnis des tatsächlichen Wasserdampfdrucks p_{H_2O} im Vergleich zum Sättigungsdampfdruck p_{sat} bei einer gegebenen Temperatur T:

$$a_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \tag{2.55}$$

Die Wasseraktivität kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und ist damit gleichbedeutend mit der relativen Feuchte, wobei letztere meistens mit der Hilfsmaßeinheit Prozent angegeben wird. Folglich entspricht die Wasseraktivität 0 bis 1 einer relativen Feuchte von 0 % bis 100 %.

Taupunkt

Der Taupunkt (engl. *dew point*, DP) beschreibt in einem feuchten Gasgemisch diejenige Temperatur, bei der der Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} gerade dem Sättigungsdampfdruck p_{sat} entspricht (siehe Abbildung 2.17):

$$T_{DP} = T\,(p_{H_2O} = p_{sat}) \tag{2.56}$$

Am Taupunkt beträgt die relative Feuchte somit 100 %. Wird ein feuchtes Gasgemisch unter die Taupunkttemperatur abgekühlt, so kann der überschüssige Wasserdampf ebenfalls in Form von Nebel oder Kondenswasser ausfallen.

Stöchiometrie

Die Stöchiometrie λ bezeichnet das Verhältnis aus zugeführter Oxidationsgas- bzw. Brenngasmenge im Vergleich zu der für einen vollständigen Umsatz theoretisch benötigten Gasmenge. Wird das Brenngas bzw. Oxidationsgas vollständig umgesetzt (verbraucht), so ergibt sich ein Wert von $\lambda = 1$. Wird der Reaktion mehr Gas zugeführt als benötigt, so ergibt sich folglich ein Wert von $\lambda > 1$. Der Betrieb von PEM-Brennstoffzellen erfordert einen Bereich von $\lambda > 1$. Gängige Werte sind:

- λ_{H_2}: von 1,2 bis 1,5
- λ_{Luft}: von 1,5 bis 4

2.1.8. Wasserhaushalt der Membran

Wassergehalt und Protonenleitfähigkeit

Der Wassergehalt λ in Nafion® ist definiert als die Anzahl an Wassermolekülen (H_2O) pro Sulfonsäuregruppe ($SO_3{}^- H^+$) [Spr91]. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass λ von nahezu 0 (bei vollständig dehydriertem Nafion®) bis zu 22 (vollständige Sättigung, unter bestimmten Voraussetzungen) variieren kann [Spr91]. Die Abhängigkeit des Wassergehalts λ von der Aktivität a_{H_2O} des Wassers ist in Abbildung 2.18 gezeigt und kann mathematisch wie folgt beschrieben werden [Spr91]:

$$\lambda = \begin{cases} 0{,}043 + 17{,}18 \cdot a_{H_2O} - 39{,}85 \cdot a_{H_2O}^2 + 36{,}0 \cdot a_{H_2O}^3 & \text{für } 0 < a_{H_2O} \leq 1 \\ 14 + 4 \cdot (a_{H_2O} - 1) & \text{für } 1 < a_{H_2O} \leq 3 \end{cases} \tag{2.57}$$

Die Porenstruktur von Nafion® kann erhebliche Mengen an Wasser aufnehmen und damit bei voller Hydratisierung ihr Volumen um bis zu 22 % vergrößern [O'H16]. 1982 führten Hsu und Gierke [Hsu82, Hsu83] ein Nanoporennetzwerk-Modell zur Beschreibung dieses Sachverhalts ein. Abbildung 2.19 zeigt die Ausbildung von sogenannten Ionenclustern in der Polymerelektrolytmembran. Porengröße und Struktur des Nanoporennetzwerks sind von der Anzahl und der chemischen Struktur der Seitenketten sowie vom Wassergehalt abhängig [Jör17]. Bei sehr hohem Wassergehalt ($\lambda > 7$) verschmelzen die isolierten Cluster zu Verbindungskanälen.

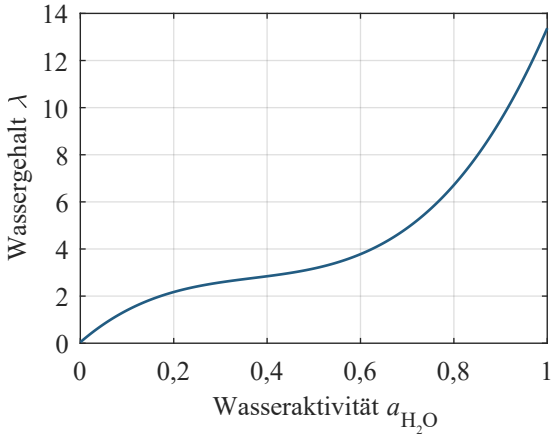


Abbildung 2.18: Wassergehalt der Membran λ in Abhängigkeit der Wasseraktivität a_{H_2O} für Nafion® 117 bei 303 K (30 °C) nach Gleichung 2.57 [Spr91].

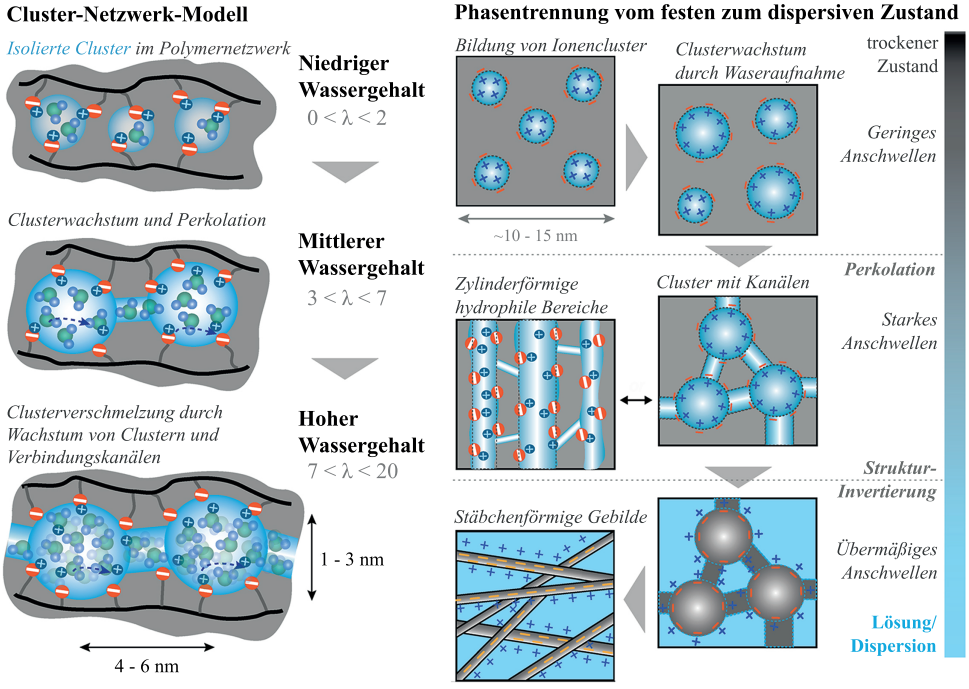


Abbildung 2.19: Ausbildung eines Ionencluster-Netzwerks (nach [Hsu82, Hsu83]) und Konzept der morphologischen Reorganisation vom trockenen Zustand bis zur vollständigen Dispersion (nach [Geb00]). Grafik aus [Kus17].

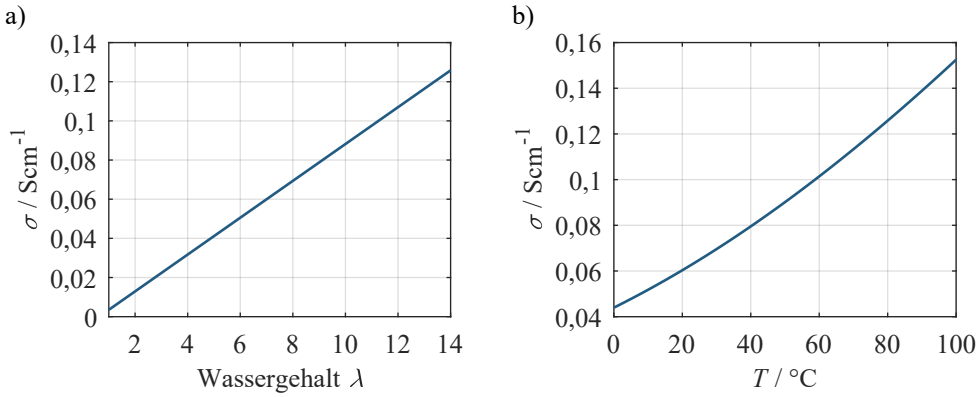


Abbildung 2.20: Protonenleitfähigkeit der Membran σ in Abhängigkeit a) des Wassergehalts λ bei einer Temperatur von 80 °C und b) der Temperatur bei einem Wassergehalt von 14 entsprechend Gleichung 2.58 und Gleichung 2.59

Um diese Verbindungskanäle und damit eine hohe Protonenleitfähigkeit erzielen zu können, muss das Nanoporennetzwerk mit Wasser gefüllt sein. Dabei gilt: Je höher der Hydratisierungsgrad, umso besser die Protonenleitfähigkeit [Jör17, Zaw93]. Im Allgemeinen steigt die Protonenleitfähigkeit von Nafion® linear mit steigendem Wassergehalt und zudem exponentiell mit steigender Temperatur, wie die Abbildung 2.20 zeigt. Diese experimentell ermittelten Zusammenhänge lassen sich mit folgenden Gleichungen beschreiben [Spr91]:

$$\sigma(T,\lambda) = \sigma_{303\mathrm{K}}(\lambda) \cdot \exp\left[1268 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \tag{2.58}$$

$$\sigma_{303\mathrm{K}}(\lambda) = 0{,}005193 \cdot \lambda - 0{,}00326 \quad \text{für } \lambda > 1 \tag{2.59}$$

Transportmechanismen

Der Protonentransport in der Membran basiert auf verschiedenen Mechanismus, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Alle Mechanismen tragen in unterschiedlicher Gewichtung zum summarischen Protonentransport bei. Die einzelnen Leitmechanismen sind [Pec10, Agm95, Tuc95, Kre04]:

a) Grotthuß-Mechanismus[35]

b) Vehikel-Mechanismus

c) Oberflächen-Mechanismus

[35] Benannt nach dem deutschbaltischen Naturwissenschaftler Freiherr Christian Johann Dietrich Theodor von Grotthuß (* 20. Januar 1785 – † 26. März 1822).

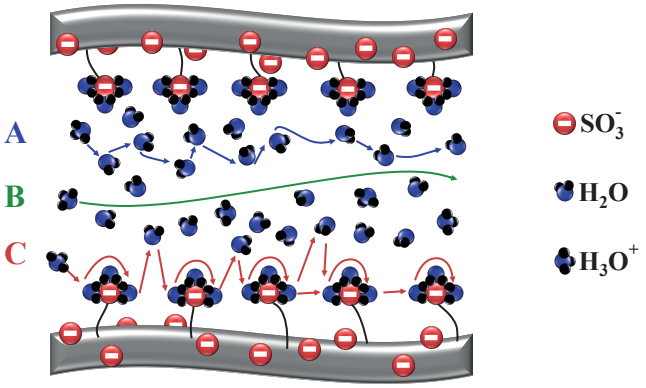


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung des Protonentransports mit Grotthuß-Mechanismus (A), Vehikel-Mechanismus (B) und Oberflächen-Mechanismus (C). Grafik nach [Pec10].

In Abbildung 2.21 ist der Protonentransport mithilfe dieser Mechanismen dargestellt.

Der Grotthuß-Mechanismus (siehe Abbildung 2.22) beschreibt den Transport von Protonen von einem Wassermolekül zum nächsten, wobei bestehende Wasserstoffbrückenbindungen[36] aufbrechen und neu gebildet werden (*umklappen*). Hauptprotonenträger sind dabei das Oxonium-Ion (H_3O^+), das Zundel-Ion ($H_5O_2^+$) und das Eigen-Ion ($H_9O_4^+$).

Der Vehikel-Mechanismus basiert darauf, dass die Protonen mit Wassermolekülen zu Hydroxonium-Ionen reagieren (H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$). Diese werden als Vehikel bezeichnet und diffundieren aufgrund eines Konzentrationsgefälles durch die Membran in Richtung der Kathode. Sowohl Grotthuß-, als auch Vehikel-Mechanismus basieren auf einer Interaktion der Protonen mit Wassermolekülen. Um eine hohe Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten ist es somit leicht nachvollziehbar, dass die Membran hierfür mit ausreichend Wasser gefüllt sein muss.

Der Oberflächen-Mechanismus ist hingegen bei bereits gering befeuchteter Membran möglich. Hierbei wandern die Protonen entlang der SO_3^--Gruppen.

Aufgrund der hohen Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit vom Wassergehalt der Membran, ist die Kenntnis über den Wassergehalt entlang der Membran wichtig. Im Brennstoffzellenbetrieb ist der Wassergehalt entlang der Membran im Allgemeinen nicht konstant sondern variiert aufgrund mehrerer Faktoren. Einer der wichtigsten Faktoren ist die Tatsache, dass Protonen, die sich von Anode zu Kathode bewegen, ein oder mehrere Wassermoleküle mit sich

[36] Eine Wasserstoffbrückenbindung beschreibt eine anziehende Wechselwirkung eines kovalent gebundenen Wasserstoffatoms mit einem freien Elektronenpaar eines anderen Atoms oder Moleküls. Wasserstoffbrückenbindungen entstehen zwischen Molekülen, in denen Wasserstoffatome an besonders stark elektronegative Atome (z.B. Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff) gebunden sind.

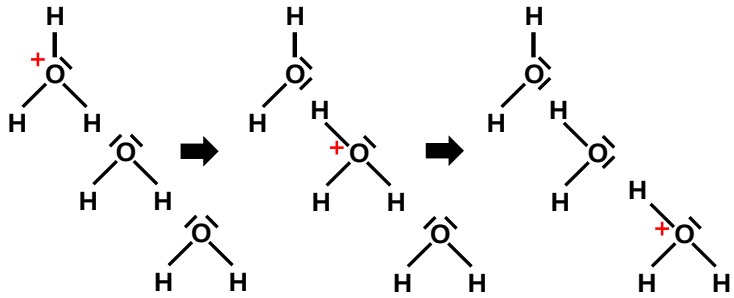


Abbildung 2.22: Die Darstellung des Grotthuß Mechanismus zeigt, wie positiv geladene Oxonium-Ionen in einer wässrigen Lösung transportiert werden. Die Oxonium-Ionen diffundieren hierbei nicht durch die Lösung; stattdessen wird die positive Ladung an ein anderes Wassermolekül weitergegeben. Dies geschieht durch ein *Umklappen* der kovalenten Bindungen zwischen den Sauerstoff- und Wasserstoffatomen benachbarter Wassermoleküle [Hel20].

ziehen. Dieser Mechanismus wird als elektroosmotischer Zug[37] (engl. *electro-osmotic drag*) bezeichnet. Der sogenannte Drag-Koeffizient definiert dabei die Menge an Wassermolekülen, welche die Bewegung jedes Protons begleiten [O'H16]:

$$K_{\text{drag}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{H}^+} \tag{2.60}$$

Wie viel Wasser tatsächlich *mitgezogen* wird, hängt in erster Linie vom Wassergehalt λ ab. Ein linearer Zusammenhang zwischen K_{drag} und λ wird in der Literatur angenommen [O'H16]:

$$K_{\text{drag}} = K_{\text{drag}}^{\text{sat}} \cdot \frac{\lambda}{22} \quad \text{für } 0 \leq \lambda \leq 22 \tag{2.61}$$

mit $K_{\text{drag}}^{\text{sat}} = 2{,}5 \pm 0{,}2$.

Der sogenannte Wasserschleppstrom ergibt sich zu:

$$J_{\text{drag}} = 2 \cdot K_{\text{drag}} \cdot \frac{j}{2F} = K_{\text{drag}} \cdot \frac{j}{F} \tag{2.62}$$

Dabei ist J_{drag} die Teilchenstromdichte in $\text{mol}\,\text{m}^{-2}\,\text{s}^{-1}$, j die elektrische Stromdichte in $\text{A}\,\text{m}^{-2}$ und F die Faraday-Konstante.

Aufgrund des elektroosmotischen Zugs ergibt sich an der Kathode eine höhere Wasserkonzentration. Dies wiederum resultiert in einer Rückdiffusion von Wasser zur Anode aufgrund des Konzentrationsgefälles:

$$J_{\text{diff}} = -\frac{\rho_{\text{tr}}}{M_{\text{ion}}} \cdot D_\lambda \frac{\partial \lambda}{\partial x} \tag{2.63}$$

[37] Unter Elektroosmose versteht man das Anlegen eines parallel zu einer Oberfläche stehenden elektrischen Feldes. Dadurch wirkt eine Kraft auf geladene Teilchen innerhalb der Flüssigkeit und es entsteht eine Strömung.

wobei ρ_{tr} die Dichte der trockenen Membran in $\mathrm{kg\,m^{-3}}$ und M_{ion} das Äquivalentgewicht in $\mathrm{kg\,mol^{-1}}$ beschreibt. D_λ ist der Diffusionskoeffizient von Wasser in der Membran. Dieser ist nicht konstant, sondern hängt ebenfalls vom Wassergehalt λ ab. Für $\lambda > 4$ gilt [Spr91]:

$$D_\lambda = 10^{-6} \cdot \exp\left[2416 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot \left(2{,}563 - 0{,}33\lambda + 0{,}0264\lambda^2 - 0{,}000671\lambda^3\right) \quad (2.64)$$

Damit ergibt sich der Nettowassertransport in der Membran zu:

$$J_{\mathrm{H_2O}} = K_{\mathrm{drag}} \cdot \frac{j}{F} - \frac{\rho_{\mathrm{tr}}}{M_{\mathrm{ion}}} \cdot D_\lambda \frac{\partial \lambda}{\partial x} \quad (2.65)$$

Es wird deutlich, dass der Wassertransport in der Membran einer komplexen Funktion in Abhängigkeit von λ folgt.

2.2. Analyse im Frequenzbereich

2.2.1. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine etablierte Methode zur Analyse und Charakterisierung von Verlustprozessen, die in elektrochemischen Systemen auftreten. Dabei wird das System mit einem periodischen Signal kleiner Amplitude angeregt und damit aus seinem Arbeitspunkt ausgelenkt (siehe Abbildung 2.23a). Zugleich wird die Systemantwort gemessen. In der Regel wird zur Anregung ein sinusförmiges Signal verwendet. Grundsätzlich kann dabei zwischen potentiostatischer und galvanostatischer Anregung unterschieden werden. Bei potentiostatischer Anregung wird das System mit einem Spannungssignal der Amplitude $\hat{u}_0$ und variierender Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ angeregt:

$$u(t) = \hat{u}_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.66)$$

Die gemessene Stromantwort mit der Amplitude $\hat{i}_0$ weist eine Phasenverschiebung φ auf:

$$i(t) = \hat{i}_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.67)$$

Bei galvanostatischer Anregung wird entsprechend mit einem Stromsignal angeregt und die Spannungsantwort gemessen. Bei Wechselspannungen und -strömen ist es sinnvoll, die mathematischen Zusammenhänge im komplexen Zahlenraum zu beschreiben. Es ergibt sich:

$$\underline{u}(t) = \hat{u}_0 \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t} \quad (2.68)$$

$$\underline{i}(t) = \hat{i}_0 \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t + \mathrm{j}\varphi} \quad (2.69)$$

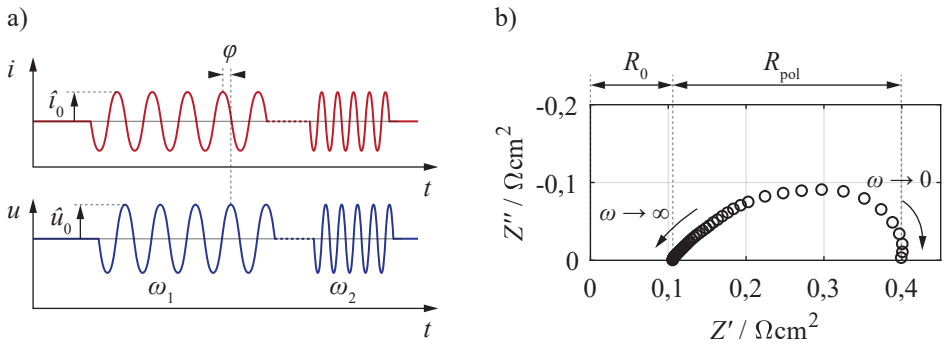


Abbildung 2.23: a) Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs von Anregungs- und Antwortsignal bei einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie mit den Kreisfrequenzen ω_1 und ω_2. b) Typisches Impedanzspektrum einer PEM-Brennstoffzelle in der Ortskurvendarstellung mit Trennung von ohmschem Widerstand R_0 und Polarisationswiderstand R_{pol}.

Die Division aus komplexem Spannungs- und Stromsignal ergibt die komplexe, frequenzabhängige Impedanz $\underline{Z}(\omega)$:

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\underline{u}(t)}{\underline{i}(t)} = \frac{\hat{u}_0}{\hat{i}_0} \cdot e^{j\varphi} = |\underline{Z}(\omega)| \cdot e^{j\varphi} = Z'(\omega) + j \cdot Z''(\omega) \tag{2.70}$$

Variiert man nun die Frequenz des Anregungssignals systematisch, so erhält man für jede Frequenz ω eine zugehörige Impedanz $\underline{Z}(\omega)$; man spricht von einem Impedanzspektrum. Typischerweise erfolgt die Darstellung als Ortskurve in der komplexen Ebene, einem sogenannten Nyquist-Diagramm[38], wobei der Imaginärteil Z'' über dem Realteil Z' aufgetragen wird (siehe Abbildung 2.23b). Da elektrochemische Systeme meist kapazitiv sind (d.h. einen negativen Imaginärteil aufweisen), ist es in der Literatur verbreitet, den negativen Imaginärteil auf der Ordinate aufzutragen. Dadurch wird der Hauptteil des Impedanzspektrums im ersten Quadranten des Koordinatensystems abgebildet. Diese Darstellung ermöglicht die Identifizierung von Verlustprozessen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten - sogenannten Polarisationsprozessen - in Form von überlappenden Halbkreisen. Das Impedanzspektrum lässt sich in einen ohmschen Widerstand R_0 und einen Polarisationswiderstand R_{pol} auftrennen. R_0 ist dabei definiert als der hochfrequente Schnittpunkt der Impedanzkurve mit der reellen Achse. R_{pol} ergibt sich aus der Differenz beider Schnittpunkte der Kurve mit der reellen Achse.

Voraussetzung für den Einsatz dieses Verfahrens ist die Kausalität, Linearität und Zeitinvarianz des untersuchten Systems. Während die Kausalität eines Brennstoffzellensystems praktisch immer gegeben ist (die Systemantwort erfolgt stets aufgrund gegenwärtiger oder

[38] Benannt nach dem schwedisch-amerikanischen Ingenieur der Elektrotechnik Harry Nyquist (* 07. Februar 1889 – † 04. April 1976).

vergangener Anregungssignale, nicht aber von zukünftigen), so ist die Erfüllung von Linearität und Zeitinvarianz problematisch. Die PEM-Brennstoffzelle ist ein hoch nichtlineares System, weshalb die Linearität durch geringe Amplituden des Anregungssignals und einer damit verbundenen geringen Auslenkung aus dem Arbeitspunkt sichergestellt werden muss. Geringe Anregungsamplituden mindern jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis und damit die Messdatenqualität. In der Regel wird deshalb eine Anregungsamplitude von 10 mV gewählt. Die Zeitinvarianz fordert, dass sich das zu untersuchende System während der gesamten Messung in einem identischen Arbeitspunkt befindet und diesen nicht verlässt. Da Impedanzmessungen bis hin zu kleinen Frequenzen durchaus mehrere Stunden dauern können, ist es daher wichtig, dass selbst kleinste Änderungen des Systems vor Beginn der Messungen abgeklungen sind. Dies kann in der Regel durch eine ausreichend lange Wartezeit nach einer Änderung der Betriebsbedingungen (z.B. Temperatur, Gasversorgung oder Lastzustand) und vor der eigentlichen Messungen sichergestellt werden [Klo12]. Ob die Impedanzmessung tatsächlich den genannten Kriterien genügt, kann anschließend mithilfe eines Kramers-Kronig Validitätstests überprüft werden.

2.2.2. Kramers-Kronig Validitätstest

Für eine physikalisch aussagekräftige Interpretation und eine sinnvolle Weiterverarbeitung der erhaltenen Impedanzdaten ist es unabdingbar, dass diese von herausragender Qualität sind. Zur Überprüfung der Messdatenqualität und damit der Gültigkeit der gemessenen Spektren eignet sich der sogenannte Kramers-Kronig Validitätstest[39]. Der Test beruht auf dem Prinzip der Kausalität und ist zurückzuführen auf die Kramers-Kronig Transformation, welche den Real- und Imaginärteil einer Messung in Beziehung zueinander setzt [Kra27, Kro26]. Diese Verknüpfung kann in modifizierter Form durch folgende Integralgleichungen beschreiben werden [Sch14]:

$$\mathrm{Re}\{\underline{Z}(\omega)\} = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega' \cdot \mathrm{Im}\{\underline{Z}(\omega')\}}{\omega^2 - \omega'^2}\mathrm{d}\omega' \tag{2.71}$$

$$\mathrm{Im}\{\underline{Z}(\omega)\} = -\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega \cdot \mathrm{Re}\{\underline{Z}(\omega')\}}{\omega^2 - \omega'^2}\mathrm{d}\omega' \tag{2.72}$$

Mithilfe dieser Gleichungen kann der Imaginärteil aus dem Realteil (und umgekehrt) einer Impedanzfunktion berechnet werden. Die Anwendbarkeit auf reale Messdaten ist jedoch begrenzt, da Messungen über einen Frequenzbereich von 0 bis ∞ nicht möglich sind. Aus diesem Grund wurde stattdessen vorgeschlagen, ein Kramers-Kronig konformes Modell an die Messdaten anzufitten, um damit die Validität zu prüfen. Geeignete Modelle bestehen in der Regel aus einer Serienschaltung von RC-Elementen (vgl. Abschnitt 2.3.1), wobei die Widerstände sowie Zeitkonstanten der Elemente an das gemessene Impedanzspektrum angepasst werden [Bou95]. Dabei gilt, dass ein RC-Glied der Kramers-Kronig Transformation

[39] Benannt nach dem niederländischen Physiker Hendrik Anthony Kramers (* 17. Dezember 1894 – † 24. April 1952) und dem deutsch-US-amerikanischen theoretischen Physiker Ralph de Laer Kronig (* 10. März 1904 – † 16. November 1995).

genügt und damit auch ein Impedanzspektrum, welches über eine Serienschaltung von RC-Gliedern abbildbar ist, ebenfalls Kramers-Kronig konform sein muss.

Um die Konformität des gemessenen Spektrums zu beurteilen, kann die entsprechende Abweichung zwischen Messung und Modell in Form von Kramers-Kronig Residuen berechnet werden:

$$\Delta_{\mathrm{Re}}(\omega) = \frac{Z'(\omega) - \hat{Z}'(\omega)}{|\underline{Z}(\omega)|} \tag{2.73}$$

$$\Delta_{\mathrm{Im}}(\omega) = \frac{Z''(\omega) - \hat{Z}''(\omega)}{|\underline{Z}(\omega)|} \tag{2.74}$$

wobei $\underline{Z}(\omega)$ die gemessene Impedanz und $\hat{\underline{Z}}(\omega)$ die Modellimpedanz darstellt. Ein Impedanzspektrum kann als gültig betrachtet werden, wenn der Fehler im betrachteten Frequenzbereich einen Wert von 0,5 % nicht überschreitet [Sch14].

2.2.3. Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten

Die Methode der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. *distribution of relaxation times*, DRT) ermöglicht die Darstellung von Impedanzspektren in einer anderen Form, wobei Größe und charakteristische Frequenz von beitragenden Polarisationsprozessen direkt ersichtlich werden. Es sind keine vorherigen Modellannahmen notwendig. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn Anzahl, Größe und Zeitkonstanten der beitragenden Polarisationsprozesse nicht bekannt sind.

Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde das Konzept der DRT von Schweidler [vS07] und Wagner [Wag13] für Dielektrika[40] und Kondensatoren eingeführt. Fast hundert Jahre später übertrug Schichlein die Methodik auf Festoxid-Brennstoffzellen[41] [Sch02]. Schmidt und Illig wandten das Konzept auf Lithium-Ionen Batterien an [Ill12, Sch11].

Die mathematische Beziehung zwischen der komplexen Impedanz $\underline{Z}(\omega)$ und der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten $g(\tau)$ ist gegeben durch

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + R_{\mathrm{pol}} \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + \mathrm{j}\omega\tau} \mathrm{d}\tau \tag{2.75}$$

wobei R_0 dem ohmschen Widerstand, R_{pol} dem Polarisationswiderstand und $g(\tau)$ der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten entspricht. Dabei gilt für die Verteilungsfunktion:

$$\int_0^\infty g(\tau)\mathrm{d}\tau = 1 \tag{2.76}$$

[40] Als Dielektrikum wird eine schwach- oder nichtleitende Substanz bezeichnet, in der die vorhandenen Ladungsträger nicht frei beweglich sind und durch ein äußeres elektrisches Feld polarisiert werden.

[41] Die Festoxid-Brennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) ist eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, die bei einer Temperatur von 600 °C bis 1000 °C betrieben wird.

Die DRT ist damit eine einheitenlose Verteilungsfunktion. Um dennoch einen direkten Bezug zum Polarisationswiderstand herstellen zu können, erfolgt nach [Son08] der Übergang zu:

$$\int_0^\infty g(\tau)\mathrm{d}\tau = R_{\mathrm{pol}} \tag{2.77}$$

Die Einheit der DRT ist in diesem Fall [Ωs]. Die Impedanz ergibt sich folglich zu:

$$\underline{Z}_{\mathrm{pol}}(\omega) = \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1+\mathrm{j}\omega\tau}\mathrm{d}\tau \tag{2.78}$$

Zur praktischen Umsetzung an realen Messdaten wird die kontinuierliche Funktion $g(\tau)$ zur diskreten Funktion g_k:

$$\underline{Z}_{\mathrm{pol}}(\omega) = \sum_{k=1}^{N} \frac{g_k}{1+\mathrm{j}\omega\tau_k} \tag{2.79}$$

Typischerweise werden Zeitkonstanten mit einer logarithmischen Verteilung gewählt.

Es handelt sich bei dieser Form der DRT-Berechnung mathematisch um ein schlecht gestelltes, inverses Problem, zu dessen Lösung spezielle Methoden erforderlich sind [Sch02, Wee92]. Im Rahmen dieser Arbeit kommt zur Lösung die Tikhonov-Regularisierung[42] zum Einsatz [Tik90]. Der Grad der Regularisierung wird hierbei durch einen Regularisierungsparameter λ bestimmt, welcher einen enormen Einfluss auf die Form und Anzahl der sich ergebenden Spitzen (engl. *Peaks*) hat. Aus diesem Grund ist es notwendig, einen geeigneten Wert für λ vorab zu ermitteln, um aussagekräftige Verteilungsfunktionen für die gegebenen Impedanzdaten zu erhalten (siehe Abschnitt 4.5).

In Abbildung 2.24 sind die Impedanzen und DRTs einer Reihenschaltung aus zwei RC-Gliedern gezeigt. Für die charakteristische Frequenz eines RC-Glieds gilt:

$$f_{\mathrm{RC}} = \frac{1}{2\pi RC} \tag{2.80}$$

Die Bauteilwerte sind so gewählt, dass die charakteristischen Frequenzen sich (i) deutlich unterscheiden ($f_{\mathrm{RC},1} = 100\,\mathrm{Hz}$, $f_{\mathrm{RC},2} = 10\,\mathrm{kHz}$, grüne Kurve) bzw. (ii) nahe beieinanderliegen ($f^*_{\mathrm{RC},1} = 100\,\mathrm{Hz}$, $f^*_{\mathrm{RC},2} = 300\,\mathrm{Hz}$, blaue Kurve). Darüber hinaus ist $R_1 = R_2 = 1\,\Omega$.
Unterscheiden sich die charakteristischen Frequenzen beider RC-Glieder deutlich (hier um zwei Dekaden: $f_{\mathrm{RC},1} = 100\,\mathrm{Hz}$, $f_{\mathrm{RC},2} = 10\,\mathrm{kHz}$), so erscheinen diese in der Nyquist-Darstellung als separate Halbkreise und sind somit sehr gut voneinander zu unterscheiden. In der DRT-Darstellung erscheinen zwei klar separierte Peaks, wobei die charakteristischen Frequenzen direkt ablesbar sind. Liegen die charakteristischen Frequenzen jedoch nahe beieinander ($f^*_{\mathrm{RC},1} = 100\,\mathrm{Hz}$, $f^*_{\mathrm{RC},2} = 300\,\mathrm{Hz}$) so verschmelzen beide Halbkreise zu einem (Abbildung 2.24a, blaue Kurve). Selbiges Problem zeigt sich in der Darstellung des Imaginärteils der komplexen Impedanz über der Frequenz (siehe Abbildung 2.24b). Lediglich die

[42] Benannt nach dem russischen Mathematiker Andrei Nikolajewitsch Tichonow (englische Transliteration *Andrey Nikolayevich Tikhonov*, * 30. Oktober 1906 – † 07. November 1993).

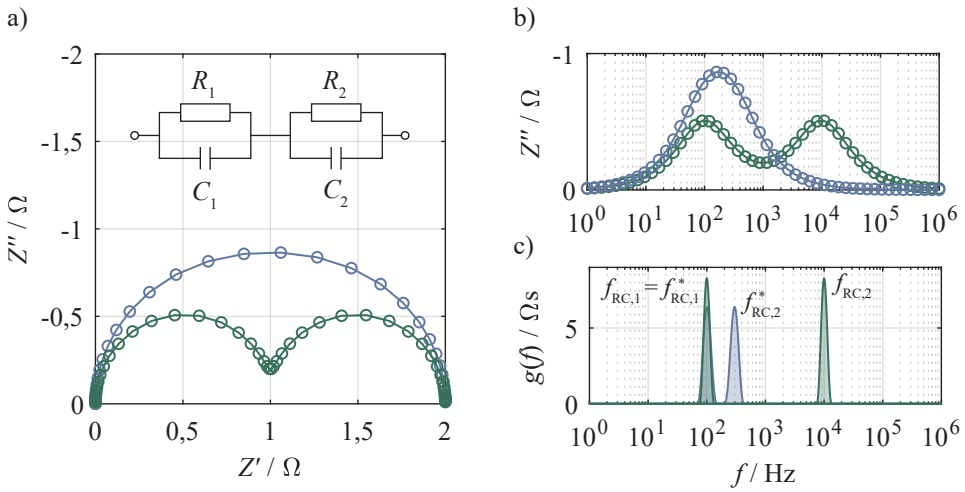


Abbildung 2.24: Impedanz und DRT von zwei RC-Gliedern mit charakteristischen Frequenzen von $f_{RC,1} = 100\,\text{Hz}$ und $f_{RC,2} = 10\,\text{kHz}$ (grüne Kurve) bzw. $f^*_{RC,1} = 100\,\text{Hz}$ und $f^*_{RC,2} = 300\,\text{Hz}$ (blaue Kurve). a) Nyquist-Diagramm. b) Imaginärteil. c) DRT.

DRT-Darstellung (Abbildung 2.24c) ermöglicht weiterhin eine klare Trennung der beiden Prozesse durch separierte Peaks und eindeutig ablesbaren charakteristischen Frequenzen.

Wird die DRT analytisch gelöst, ergäbe sich für die RC-Glieder jeweils ein Dirac-Impuls[43] an der entsprechenden charakteristischen Frequenz. Die numerische Berechnung und die Regularisierung führt jedoch zu einem Peak. Die Fläche unterhalb des Peaks stellt den Widerstand des Prozesses dar, die Scheitelfrequenz entspricht der charakteristischen Frequenz. Abbildung 2.25 zeigt die gemessene Impedanz und die DRT einer realen PEM-Brennstoffzelle. Es ergeben sich einige Unterschiede im Vergleich zu dem vorher gezeigtem Beispiel: Die Impedanz weist einen zusätzlichen rein ohmschen Anteil im Spektrum auf. Dies ist auf begrenzte elektronische und ionische Leitfähigkeiten zurückzuführen. Dieser ohmsche Anteil kann jedoch mittels der DRT nicht ausgewertet werden. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Impedanz keine Informationen über die einzelnen Prozesse und deren charakteristische Frequenzen liefern kann. Es kommt zu einer Überlappung mehrerer Prozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten. In der DRT sind dennoch klar voneinander abgegrenzte Peaks zu erkennen. Eine Identifikation und Zuordnung der einzelnen Prozesse zu den physikalischen Mechanismen kann durch eine gezielte und systematische Betriebsparametervariation erfolgen. Dieses Vorgehen wird in Kapitel 5 im Detail vorgestellt.

[43] Benannt nach dem britischen Physiker Paul Adrien Maurice Dirac (* 08. August 1902 – † 20. Oktober 1984).

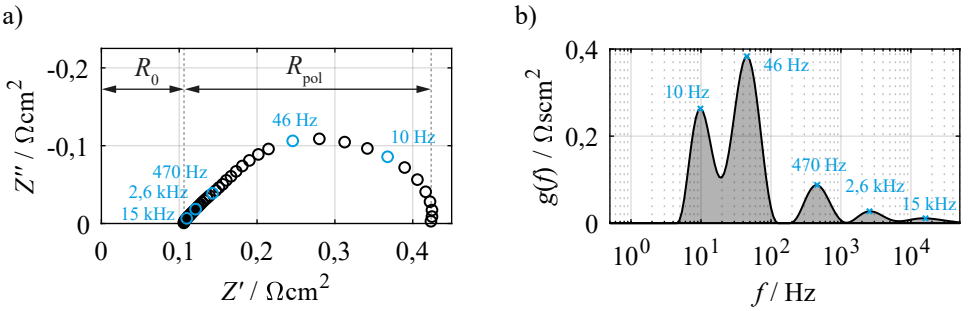


Abbildung 2.25: a) Gemessene Impedanz und b) DRT einer realen PEM-Brennstoffzelle mit Identifikation charakteristischer Frequenzen.

2.3. Ersatzschaltbildmodellierung

Eine etablierte Methode zur Beschreibung des Kleinsignalverhaltens von elektrochemischen Systemen ist die Verwendung von Ersatzschaltbildmodellen. Ein Ersatzschaltbild besteht aus der Elektrotechnik bekannten Elementen (Widerstände, Kapazitäten, Induktivitäten) sowie aus weiteren Impedanzfunktionen, die speziell zur Beschreibung von Prozessen entwickelt wurden, die in komplexen, realen elektrochemischen Systemen stattfinden. Typischerweise werden diese einzelnen Impedanzelemente mithilfe von Parallel- und Reihenschaltung in einem Ersatzschaltbild miteinander verbunden. Dieses beschreibt die Übertragungsfunktion des analysierten Systems. Im Folgenden wird zunächst auf die einzelnen Impedanzelemente und -funktionen eingegangen. Anschließend erfolgt die Einführung zweier Modelltypen, die zur Modellierung der Impedanzantwort der PEM-Einzelzellen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, Verwendung fanden. Es handelt sich dabei um ein serielles Impedanzmodell und ein Kettenleitermodell.

2.3.1. Grundelemente

Ohmscher Widerstand

Der ohmsche Widerstand R ist frequenzunabhängig und rein reell. In der Ortskurvendarstellung erscheint er damit lediglich als Punkt auf der reellen Achse (siehe Abbildung 2.26a).

$$\underline{Z}_{\mathrm{R}}(\omega) = R \tag{2.81}$$

Er eignet sich zur Beschreibung von elektronischen oder ionischen Leitungsvorgängen, also der Bewegung von Ladungsträgern in einem homogenen Medium. Der elektrische Widerstand

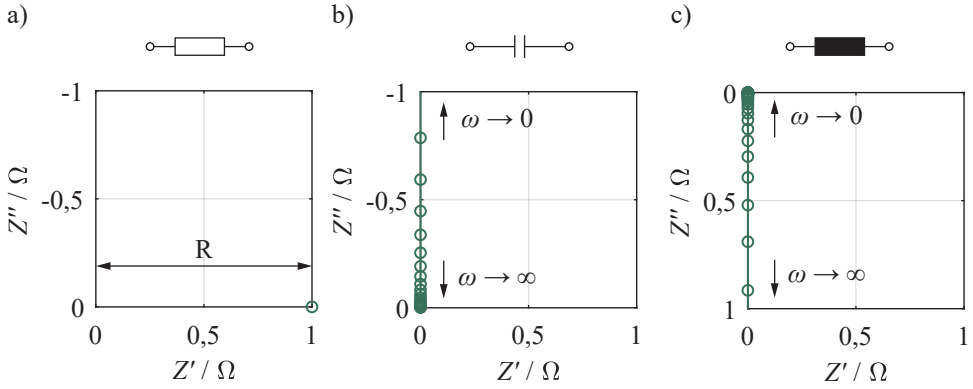


Abbildung 2.26: Impedanzspektren von a) ohmschem Widerstand, b) Kapazität und c) Induktivität.

einer Probe kann über deren spezifische Leitfähigkeit σ, der Länge l sowie dem Querschnitt A ermittelt werden:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A} \tag{2.82}$$

Kapazität

Im Gegensatz zum ohmschen Widerstand weist die Kapazität C ein frequenzabhängiges Verhalten auf. Die Impedanz einer Kapazität besitzt einen negativen Imaginärteil, der für steigende Frequenzen gegen 0 konvergiert und damit einen Kurzschluss darstellt (siehe Abbildung 2.26b).

$$\underline{Z}_{\mathrm{C}}(\omega) = \frac{1}{\mathrm{j}\omega C} \tag{2.83}$$

Durch eine Kapazität lässt sich z.B. eine sogenannte Helmholtz-Doppelschicht beschreiben, die an Grenzflächen zweier unterschiedlicher Materialien (Elektrode/Elektrolyt) auftritt. Ladungsträger stauen sich an der Grenzfläche auf und werden polarisiert.

Induktivität

Eine Induktivität lässt sich durch folgenden komplexen Impedanzausdruck beschreiben:

$$\underline{Z}_{\mathrm{L}}(\omega) = \mathrm{j}\omega L \tag{2.84}$$

Sie besteht lediglich aus einem positiven Imaginärteil. Für niedrige Frequenzen konvergiert die Impedanz gegen 0, für hohe Frequenzen divergiert sie. Abbildung 2.26c zeigt den Impedanzverlauf einer Induktivität.

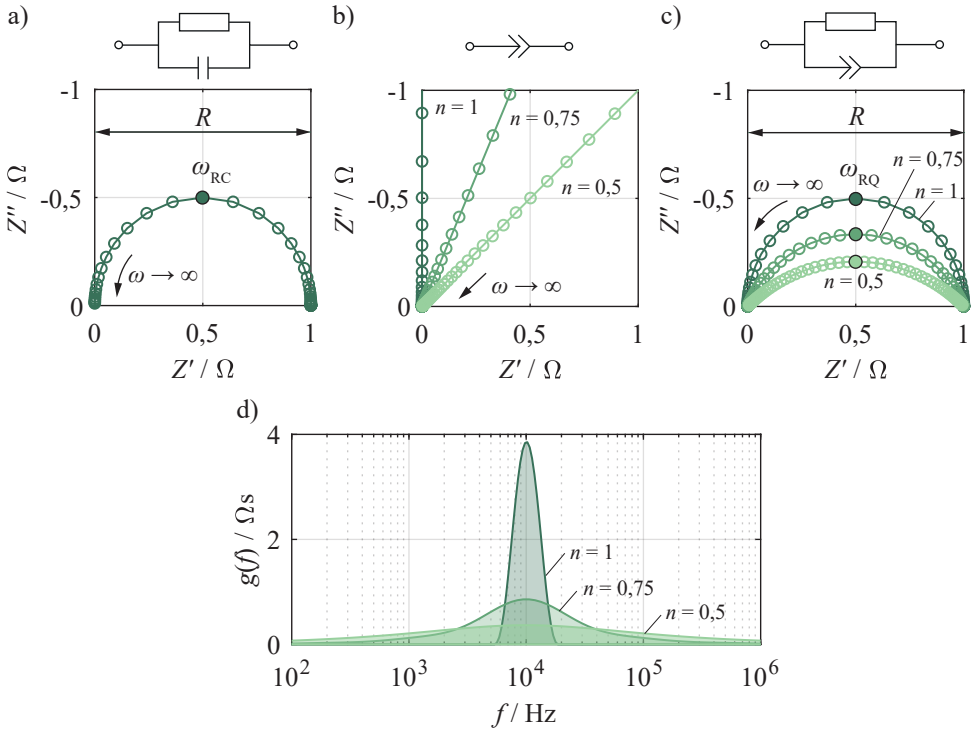


Abbildung 2.27: Impedanzspektren von a) RC-Glied, b) Konstantphasenelement und c) RQ-Glied. d) DRT-Berechnungen von RQ-Gliedern mit verschiedenen Exponenten ($0{,}5 < n < 1$).

RC-Glied

Die Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes und einer Kapazität wird als RC-Element oder RC-Glied bezeichnet. Die Impedanz ergibt sich zu:

$$\underline{Z}_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau_{RC}} \tag{2.85}$$

Die Impedanz eines RC-Glieds ist in Abbildung 2.27a dargestellt. Der charakteristische Verlauf stellt einen Halbkreis dar. Für hohe Frequenzen konvergiert die Impedanz gegen 0 und für geringe Frequenzen gegen R. Das Maximum des Halbkreises liegt bei der charakteristischen Zeitkonstanten τ_{RC}, die anhand der Bauteilwerte berechnet werden kann:

$$\tau_{RC} = \frac{1}{\omega_{RC}} = R \cdot C \tag{2.86}$$

Die charakteristische Frequenz ergibt sich zu:

$$f_{\mathrm{RC}} = \frac{1}{2\pi \cdot R \cdot C} \tag{2.87}$$

Das RC-Glied stellt eines der wichtigsten Elemente in der Ersatzschaltbildmodellierung von elektrochemischen Systemen dar. Es eignet sich zur physikalisch motivierten Modellierung von idealen Ladungstransferreaktionen an Doppelschichten. R bezeichnet hierbei den Durchtrittswiderstand der Reaktion und C die Doppelschichtkapazität an der Grenzfläche.

Konstantphasenelement

Das Konstantphasenelement (engl. *constant phase element*, CPE), auch als Q-Element bezeichnet, beschreibt eine nicht ideale Kapazität. Die Impedanz eines CPE-Elements berechnet sich zu:

$$\underline{Z}_{\mathrm{CPE}}(\omega) = Q(\omega) = \frac{1}{(\mathrm{j}\omega)^n \cdot Y_0} \tag{2.88}$$

mit der Admittanz Y_0 und dem Exponenten n. Für $n = 1$ entspricht das Konstantphasenelement einer idealen Kapazität, für $n = 0$ einem rein ohmschen Widerstand. Abbildung 2.27b zeigt die resultierende Impedanzform für verschiedene n.

RQ-Glied

Das RQ-Glied besteht aus der Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes R und eines Konstantphasenelements. Die Impedanz berechnet sich zu:

$$\underline{Z}_{\mathrm{RQ}}(\omega) = \frac{R}{1 + (\mathrm{j}\omega\tau_{\mathrm{RQ}})^n} \tag{2.89}$$

Abbildung 2.27c zeigt die Impedanzverläufe mit unterschiedlichen n. Für RQ-Glieder mit $n < 1$ ergibt sich eine Stauchung der Halbkreisform.

Warburg-Element

Zur Modellierung von Diffusionsprozessen mit einer endlichen Diffusionslänge L (engl. *finite-length*) eignet sich das Finite-Length Warburg-Element (FLW). Es wird aus den Fickschen Gesetzen unter den gegebenen Randbedingungen abgeleitet. Die Impedanz des Warburg-Elements ergibt sich zu:

$$\underline{Z}_{\mathrm{FLW}}(\omega) = R \cdot \frac{\tanh\left((\mathrm{j}\omega\tau_{\mathrm{W}})^n\right)}{(\mathrm{j}\omega\tau_{\mathrm{W}})^n} \tag{2.90}$$

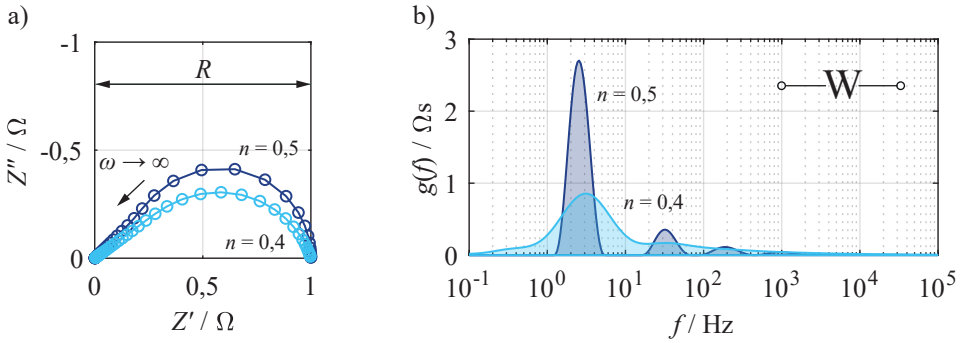


Abbildung 2.28: a) Impedanzspektrum und b) DRT eines Warburg-Elements.

Abbildung 2.28a zeigt den charakteristischen Impedanzverlauf eines Warburg-Elements: Für hohe Frequenzen ($\omega \to \infty$) ergibt sich ein Verlauf mit einer konstanten Phasenverschiebung (45° für $n = 0{,}5$). Dieser Verlauf geht für niedrigere Frequenzen in einen Halbkreis über. Für $n = 0{,}5$ entspricht der Ausdruck einer idealen Diffusion, $n < 0{,}5$ ergibt eine Stauchung der Impedanzform wie im Falle des RQ-Elements. Mithilfe der Diffusionslänge L und des effektiven Diffusionskoeffizienten D^{eff} lässt sich die Zeitkonstante τ_{W} berechnen:

$$\tau_{\text{W}} = \frac{L^2}{D^{\text{eff}}} \tag{2.91}$$

Die charakteristische Frequenz der Warburg-Impedanz kann mit folgender Gleichung angenähert werden [Mac18]:

$$f_{\text{W}} = \frac{2{,}53}{2\pi \cdot \tau_{\text{W}}} \tag{2.92}$$

2.3.2. Randles-Ersatzschaltbild

Ein einfaches und weit verbreitetes Ersatzschaltbild zur Beschreibung von Elektrodenprozessen ist das Randles-Ersatzschaltbild (siehe Abbildung 2.29a). Eingeführt von Randles[44] in 1947 [Ran47], findet es mittlerweile eine breite Anwendung in der Analyse von Impedanzspektren bei PEM-Brennstoffzellen [Fou06, Xie04, Wag09]. Das Modell besteht prinzipiell aus einem Elektrolytwiderstand R_0 in Reihe mit einer Parallelschaltung bestehend aus der Doppelschichtkapazität C_{dl} und der Impedanz einer Faradayschen Reaktion. Die Doppelschichtkapazität wird oft durch ein CPE-Element ersetzt, um die ungleichmäßige Stromverteilung entlang der Elektrodenoberfläche zu berücksichtigen. Bei PEM-Brennstoffzellen besteht die Impedanz der Faradayschen Reaktion aus einem Ladungstransferwiderstand R_{ct} und einem

[44] John Edward Brough Randles: britischer Wissenschaftler und Elektrochemiker (* 26. August 1912 – † 13. Februar 1998)

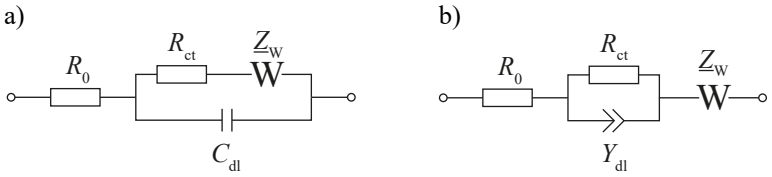


Abbildung 2.29: a) Randles-Ersatzschaltbild mit ohmschem Widerstand und Parallelschaltung aus Doppelschichtkapazität und Faradayscher Reaktion. b) Vereinfachte Form mit Serienschaltung aus ohmschem Widerstand, RQ-Element und Warburg-Element. Die Vereinfachung ist gültig, falls die Zeitkonstanten der Elemente sich deutlich unterscheiden.

Warburg-Element $\underline{Z}_W$. Letzteres dient der Beschreibung diffusionsbedingter Prozesse. Zur Vereinfachung wird das Warburg-Element oftmals in Reihe mit der Parallelschaltung aus R_{ct} und C_{dl} geschaltet (siehe Abbildung 2.29b). Dies ist zulässig, falls die Zeitkonstante der Diffusionsvorgänge deutlich größer ist als die der Ladungstransferreaktion [Sch17].

2.3.3. Kettenleitermodell

Poröse Elektrodenstrukturen besitzen keine ideale Grenzfläche, an denen die elektrochemischen Reaktionen ablaufen können. Stattdessen sind diese Grenzflächen bzw. Dreiphasengrenzen räumlich im Elektrodenvolumen verteilt; man spricht von einer Reaktionszone. Innerhalb dieser Reaktionszone sind die Transportpfade von (i) Elektronentransport, (ii) Protonentransport und (iii) Gastransport über die (iv) Ladungstransferreaktion gekoppelt (siehe Abbildung 2.30).

Die Beschreibung solcher Reaktionszonen kann typischerweise mit einem sogenannten Kettenleitermodell (engl. *transmission line model*, TLM) erfolgen [Eul60, Bis00]. Die Impedanz einer porösen Elektrode mit der Schichtdicke L kann nach Gleichung 2.93 analytisch beschrieben werden [Bis00]:

$$\underline{Z}_{\mathrm{TLM}}(\omega) = \frac{\chi_1 \cdot \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \left(L + \frac{2\kappa}{\sinh\left(\frac{L}{\kappa}\right)} \right) + \kappa \cdot \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \coth\left(\frac{L}{\kappa}\right) \tag{2.93}$$

Der Parameter κ beschreibt das Verhältnis aus der Sprossenimpedanz ζ und der Summe von elektronischem und ionischem Leitungspfad:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2}} \tag{2.94}$$

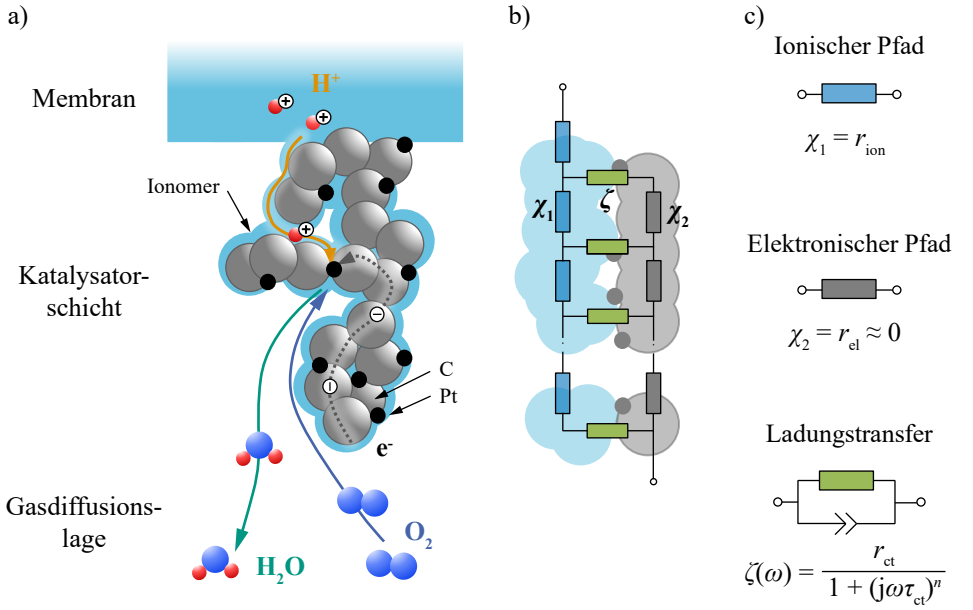


Abbildung 2.30: a) Poröse Elektrodenkstruktur der Katalysatorschicht (Kathode) einer PEM-Brennstoffzelle mit Reaktionsmechanismen (Sauerstoffreduktion) und Transportpfaden (Ionentransport, elektronischer Transport und Gasdiffusion). b) Kettenleitermodell zur Modellierung der porösen Elektrodenstruktur: χ_1 beschreibt den ionischen Pfad im Ionomer, χ_2 den elektronischen Pfad in der Kohlenstoffmatrix und ζ die Kopplung beider Transportpfade über die Ladungstransferreaktion. c) Ersatzschaltbildelemente zur Modellierung der einzelnen elektrochemischen Verlustprozesse. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei19] übernommen.

wobei χ_1 dem ionischen und χ_2 dem elektronischen Widerstand pro Längeneinheit [$\Omega\,\mathrm{m}^{-1}$] entspricht:

$$\chi_1 = r_{\mathrm{ion}} = \frac{R_{\mathrm{ion}}}{L} = \frac{1}{\sigma_{\mathrm{ion}}} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{\tau_{\mathrm{ion}}}{\varepsilon_{\mathrm{ion}}} \tag{2.95}$$

$$\chi_2 = r_{\mathrm{el}} = \frac{R_{\mathrm{el}}}{L} = \frac{1}{\sigma_{\mathrm{el}}} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{\tau_{\mathrm{el}}}{\varepsilon_{\mathrm{el}}} \tag{2.96}$$

σ_{ion} und σ_{el} beschreiben die ionische bzw. elektronische Leitfähigkeit des Materials und A die Elektrodenfläche. $\tau_{\mathrm{ion/el}}$ beschreibt die Tortuosität (Umwegfaktor) und $\varepsilon_{\mathrm{ion/el}}$ den Materialanteil des jeweiligen Materials. Die Sprossenimpedanz $\zeta(\omega)$ beschreibt den Ladungstransferwiderstand zwischen den Transportpfaden in [$\Omega\,\mathrm{m}$] und kann mit einem RQ-Glied (siehe Abschnitt 2.3.1) modelliert werden:

$$\zeta(\omega) = \frac{r_{\mathrm{ct}}}{1 + (\mathrm{j}\omega\tau_{\mathrm{ct}})^n} \tag{2.97}$$

Aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit von Kohlenstoff im Vergleich zur Protonenleitfähigkeit im Ionomer ($\sigma_{\mathrm{el}} \gg \sigma_{\mathrm{ion}}$) können die Verluste im elektronischen Pfad meist

vernachlässigt werden ($\chi_2 \approx 0$) [Mal11]. Der Impedanzausdruck für die Katalysatorschicht der Kathode vereinfacht sich zu:

$$\underline{Z}_{\mathrm{TLM}}(\omega) = \kappa \cdot \chi_1 \cdot \coth\left(\frac{L}{\kappa}\right) \tag{2.98}$$

2.3.4. Quantifizierung mittels Complex Non-Linear Least Squares Fit

Mithilfe einer gezielten und systematischen Parametervariation lässt sich auf Basis der Abhängigkeiten einzelner Prozesse ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildmodell (ESB) für das untersuchte System erstellen [Leo10]. Dieses ESB ermöglicht nun die Verlustbeiträge einzelner Prozesse aufzuschlüsseln und zu quantifizieren. Dazu werden die Parameter der einzelnen Modellelemente so lange variiert, bis die Abweichung zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum minimal wird. Zur Minimierung der Abweichung kommt hierbei die Methode der kleinsten komplexen nichtlinearen Fehlerquadrate (engl. *complex non-linear least squares*, CNLS) zum Einsatz. Dabei wird die Summe der Fehlerquadrate über den gesamten Frequenzbereich minimiert:

$$S = \sum_{i=1}^{k} \left[w_{\mathrm{a}} (\Phi'(\omega,\underline{P}) - Z'(\omega))^2 + w_{\mathrm{b}} (\Phi''(\omega,\underline{P}) - Z''(\omega))^2 \right] \tag{2.99}$$

wobei $\underline{\Phi}(\omega,\underline{P})$ die Modellfunktion darstellt. Es gilt:

$$\underline{\Phi}(\omega,\underline{P}) = \Phi'(\omega,\underline{P}) + \mathrm{j} \cdot \Phi''(\omega,\underline{P}) \tag{2.100}$$

$\underline{P}$ ist der verwendete Parametersatz und w_{a} und w_{b} Gewichtungsfaktoren. $\underline{Z}(\omega)$ ist die gemessene Impedanz, wobei gilt:

$$\underline{Z}(\omega) = Z'(\omega) + \mathrm{j} \cdot Z''(\omega) \tag{2.101}$$

In Abbildung 2.31 ist ein beispielhaftes Vorgehen für das CNLS-Fitverfahren abgebildet. Das Beispiel fußt auf einem synthetisch generierten Impedanzspektrum, welches anhand eines Ersatzschaltbildmodells mit zwei in Reihe geschalteten RQ-Elementen simuliert wurde. In einem ersten Schritt werden Startwerte für den Modellfit vorgeben. Abbildung 2.31a,b zeigen Impedanzspektrum und DRT während der Initialisierung. In Abbildung 2.31c,d ist das finale Fitergebnis abgebildet. Zur Beurteilung der Güte des Fits können abschließend die Abweichungen zwischen Modell und Messung anhand von Residuen bestimmt werden:

$$\Delta_{\mathrm{Re}}(\omega) = \frac{Z'(\omega) - \Phi'(\omega,\underline{P})}{|\underline{Z}(\omega)|} \tag{2.102}$$

$$\Delta_{\mathrm{Im}}(\omega) = \frac{Z''(\omega) - \Phi''(\omega,\underline{P})}{|\underline{Z}(\omega)|} \tag{2.103}$$

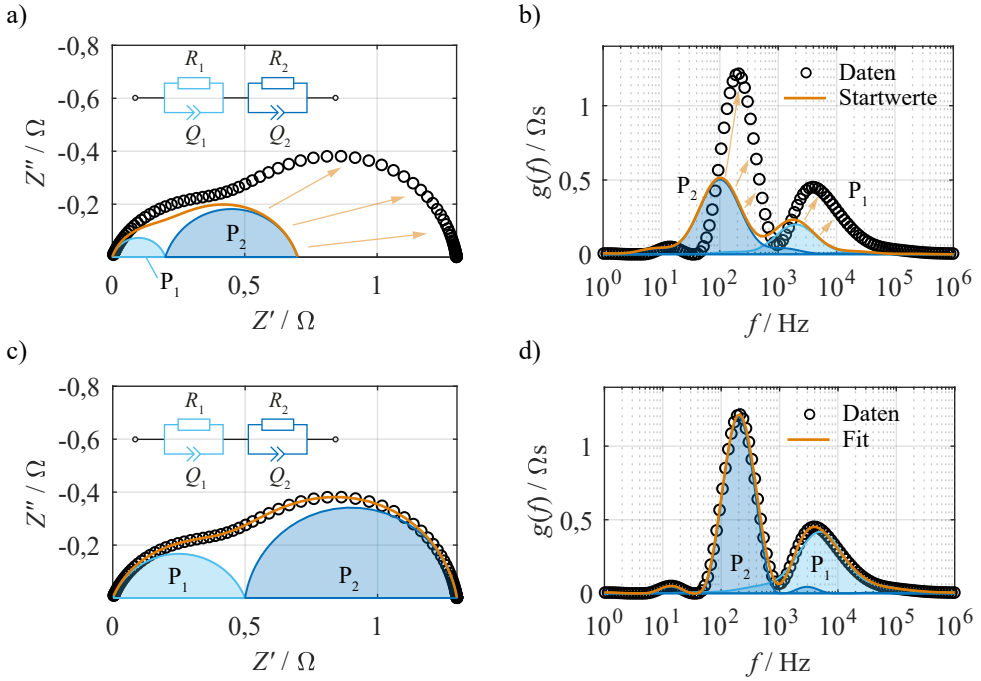


Abbildung 2.31: Beispiel für einen CNLS-Fit anhand eines simulierten Impedanzspektrums. Das Spektrum wurde auf Basis zweier in Reihe geschalteter RQ-Elementen synthetisch generiert. Für den Fit wurde das identische Ersatzschaltbild verwendet. a) Impedanzspektrum und den mit den Startwerten initialisierten CNLS-Fit. b) Zugehörige DRT mit Illustration der einzelnen Prozesse. c) Impedanzspektrum mit Fitergebnis. d) Zugehörige DRT.

3. Stand der Technik

In diesem Kapitel wird ein Überblick über den Stand der Forschung gegeben. Zunächst wird dabei das Kleinsignalverhalten von PEM-Brennstoffzellen betrachtet. Dies beinhaltet die Methode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) sowie die Modellierung der Impedanz von PEM-Brennstoffzellen mithilfe von Ersatzschaltbildmodellen. Anschließend werden verschiedene Modellierungsansätze zur Beschreibung des stationären Strom-/ Spannungsverhaltens (Großsignalverhalten) betrachtet. Abschließend erfolgt eine Abgrenzung zum Vorhaben der vorliegenden Arbeit.

3.1. Impedanzmessungen an PEM-Brennstoffzellen

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde bereits in zahlreichen Studien zur Analyse von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen) genutzt, um Einzelzellen und Stacks zu charakterisieren. Ein erster detaillierter Einsatz der Impedanzspektroskopie unter verschiedenen Betriebsparametern erfolgte durch Springer et al. [Spr96] im Jahr 1996. Ein erstes umfangreiches Review-Paper zu dem Thema erschien mehr als ein Jahrzehnt später im Jahr 2007 [Yua07], gefolgt von einem Weiteren in 2013 [Rez13]. Die meisten Veröffentlichungen verwenden die Impedanzspektroskopie in einem Frequenzbereich von wenigen mHz bis zu mehreren hundert kHz [Yua07, Wag02, Rez13]. Bei Messungen an Einzelzellen mit großer Aktivfläche ($\geq 100\,\mathrm{cm}^2$) [Mal09] oder an kompletten Stacks [Yua06, Le 06] ist der Frequenzbereich häufig merklich eingeschränkt (einige hundert mHz bis maximal 60 kHz). Im Folgenden wird nun auf die verschiedenen Studien detailliert eingegangen.

Typisches Spektrum und Einfluss der Stromdichte bzw. des Zellpotentials Typischerweise wird in der Literatur bei Impedanzspektren von zwei ausgeprägten Halbkreisen berichtet, wobei der Ladungstransfer den mittleren Frequenzen und die Gasdiffusion den niedrigen Frequenzen zugeschrieben wird [Wag09, Xie04, Spr96, Vie16a, Yua07]. Der Ladungstransferwiderstand nimmt dabei mit steigender Stromdichte ab, während die Gasdiffusion zunehmend dominanter wird [Wag09, Yua07]. Der niederfrequente Halbkreis kann gänzlich verschwinden, wenn unter niedrigen Stromdichten oder hohen Stöchiometrien gemessen wird. In diesen

Fällen reduziert sich das Spektrum auf einen Halbkreis, welcher die Ladungstransferreaktion der Kathode repräsentiert [Yua07]. Im Gegensatz dazu berichten Xie et al. [Xie04], dass die Gasdiffusion im Leerlauf die Gesamtimpedanz dominiert. Andere Gruppen argumentieren, dass eine Impedanzmessung unter Leerlaufbedingungen (OCV) nicht sinnvoll durchführbar sei [Zha06, Kul16]. Aufgrund der Diffusion von Wasserstoff durch die Polymerelektrolytmembran von Anode zu Kathode wird das Zellpotential der letzteren Elektrode in den Tafel-Bereich (siehe Abschnitt 2.1.5) versetzt [Zha06]. Eine tatsächliche Leerlaufbedingung existiert im realen Betrieb demnach nicht [Kul16]. Xie et al. [Xie04] haben die charakteristischen Frequenzen der individuellen Verlustprozesse bei hohen Zellpotentialen ($0{,}6 - 0{,}825\,\mathrm{V}$) untersucht. Die Gasdiffusion konnte bei ~0,1 Hz, die Ladungstransferreaktion bei $10 - 100\,\mathrm{Hz}$ identifiziert werden. Darüber hinaus führten Wagner et al. [Wag09] Impedanzmessungen für geringe Zellpotentiale von 0,3 V bis 0,6 V durch. Es konnten mehrere hochfrequente, im Spektrum nicht trennbare Prozesse von 100 Hz bis 5 kHz gefunden werden. Bei geringen Zellpotentialen wurde die Gasdiffusion im Bereich von 0,05 Hz bis 0,1 Hz identifiziert.

In einigen Studien wird von einem zusätzlichen hochfrequenten Merkmal in Form eines dritten Halbkreises [Mal08, Mal09, RC03] oder als 45°-Anstieg im Spektrum [Spr96, Vie16a, Fre01] berichtet. Malevich et al. [Mal09] identifizierten einen dominanten Halbkreis im mittleren Frequenzbereich ($3 - 600\,\mathrm{Hz}$) und jeweils einen kleinen Halbkreis bei hohen Frequenzen ($0{,}6 - 60\,\mathrm{kHz}$) bzw. geringen Frequenzen ($0{,}1 - 3\,\mathrm{Hz}$). Allerdings besteht Uneinigkeit über die Zuweisung des hochfrequenten Prozesses: Teilweise wird dieser dem Protonentransport in der Katalysatorschicht zugewiesen [Mal09, Vie16a, Fra07], dem verteilten ionischen Widerstand in derselben [Spr96], der Konstruktion der MEA [RC03] oder der Ladungstransferreaktion der Anode [Wag09, Boi06].

Im Allgemeinen wird in der Literatur einstimmig darüber berichtet, dass die identifizierten Polarisationsprozesse hauptsächlich kathodenseitig verursacht werden, obwohl es keine genaue Analyse gibt, in welchem Maße die Anode zur Gesamtpolarisation beiträgt [Yua07, Yua06, Kim01].

Einfluss der relativen Feuchte und der Temperatur Das Zusammenspiel von relativer Feuchte (bzw. Taupunkttemperatur) und der Zelltemperatur ist für einen stabilen und leistungsfähigen Betrieb von essentieller Bedeutung. Aus diesem Grund haben einige Studien den Einfluss der genannten Parameter auf das Impedanzverhalten untersucht. Malevich et al. [Mal08] variierten die relative Feuchte von $20 - 100\,\%$ r.F. bei $60\,^{\circ}\mathrm{C}$ und Aaron et al. [Aar08] von $20 - 98\,\%$ r.F. bei Temperaturen von $30 - 50\,^{\circ}\mathrm{C}$. Danzer et al. [Dan09] führten eine Variation der Taupunkttemperatur von $28 - 55\,^{\circ}\mathrm{C}$ durch. Es wird berichtet, dass eine geringe relative Feuchte den ionischen Widerstand der PEM ansteigen lässt [Sch08, Aar08], was sich in einer horizontalen Verschiebung der Spektren zu einem höheren Realteil in der Ortskurvendarstellung äußert [Dan09]. Darüber hinaus konnte ein Anstieg des Ladungstransferwiderstandes bei Reduktion der Feuchte festgestellt werden [Aar08, Mal08]. Der ionische Widerstand der PEM sowie Ladungstransferwiderstände an Anode und Kathode sinken bei

Erhöhung der Temperatur [Aar08]. Der stärkste Einfluss von Temperatur und relativer Feuchte konnte an der Kathode beobachtet werden [Aar08].

Weitere Studien analysierten die Impedanz bei Extrembedingungen wie Austrocknung (d.h. ein zu geringer Wassergehalt in der PEM) [Mar92] bzw. Austrocknung und Flutung mit Flüssigwasser an Stacks [Fou06, Kur08, Le 06]. Eine Austrocknung resultiert in einer Verschiebung der Impedanz auf der reellen Achse zu höheren Werten und einer leichten Vergrößerung des niederfrequenten Halbkreises [Fou06, Le 06]. Dazu wird der HFR-Wert (engl. *high frequency resistance*) bei 1 kHz [Kur08] bzw. die Impedanz und der Phasenwinkel bei Frequenzen von 1 Hz bis 10 kHz [Le 06] ausgewertet. Bei einer Flutung wird von einem starken Anstieg des niederfrequenten Prozesses berichtet, welcher die Gasdiffusion repräsentiert [Fou06]. Zur Identifikation kann der Imaginärteil bei 0,5 Hz [Kur08] bzw. die Impedanz bei $<$10 Hz und der Phasenwinkel bei $<$100 Hz [Le 06] herangezogen werden.

Einfluss der Gaszusammensetzung und der Betriebsmodi Malevich et al. [Mal08] untersuchten vier verschiedene Operationsmodi: H_2/Luft, H_2/O_2, H_2/N_2 und H_2/H_2. Wird Sauerstoff anstelle von Luft eingesetzt, so verschwindet der niederfrequente Prozess und der mittelfrequente Prozess ist schwächer ausgeprägt. Im H_2/H_2-Betrieb (*Protonenpumpe*, siehe Abschnitt 2.1.6) bleibt lediglich der hochfrequente Prozess bestehen, sodass ein Zusammenhang mit der HOR vermutet wird. Eine Verdünnung von Wasserstoff bzw. Sauerstoff mit Stickstoff (50:50 O_2/N_2) wurde von Boillot et al. [Boi06] untersucht, wobei ein Zusammenhang des hochfrequenten Prozesses mit der HOR bestätigt werden konnte. Weitere Studien zur Analyse der Anodenkinetik im H_2/H_2-Betrieb beschränken sich jedoch meist auf HT-PEM-Brennstoffzellen[1] [Hut09, Wei17]. Hierbei wird die Anodenimpedanz bei Frequenzen $>$1 kHz angegeben [Wei17].

Weiterhin gibt es einige Untersuchungen im H_2/N_2-Betrieb zur Bestimmung des ionischen Widerstands in der Katalysatorschicht in Abhängigkeit der relativen Feuchte [Mal08, Mal11, Set15, Cim10]. Andere Studien analysierten den Einfluss verschiedener Zellkonfigurationen [Vie16a] bzw. des Ionomergehalts in der Katalysatorschicht [Jan09, Liu09] auf den ionischen Widerstand unter H_2/N_2-Bedingungen.

Impedanzanalyse von Degradationsmechanismen Die elektrochemische Impedanzspektroskopie kann ferner auch als Diagnose-Tool zur Analyse von Degradationsmechanismen [Sor20] bzw. zur Beurteilung des state-of-health bei PEM-Brennstoffzellen [Fou06] genutzt werden. Roy et al. [Roy11] betrachteten beispielsweise den Einfluss von häufigen Start-Stopp-Zyklen und den Betrieb unter verschiedenen Lastzuständen über eine Dauer von drei Monaten auf die Zellimpedanz. Pivac et al. [Piv18] untersuchten die Katalysatordegradation nach meh-

[1] Die Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (engl. *high temperature polymer electrolyte membrane*, HT-PEM) stellt einen Spezialtyp der PEM-Brennstoffzelle dar, der bei erhöhten Temperaturen von 120 °C bis 200 °C betrieben werden kann. Im Unterschied zur klassischen PEM-Brennstoffzelle wird üblicherweise Polybenzimidazol (PBI) als Elektrolytmaterial eingesetzt.

reren Tausend Potentialzyklen, wobei hauptsächlich eine Veränderung des niederfrequenten Schnittpunkts mit der reellen Achse festgestellt wurde.

Darüber hinaus beschäftigen sich viele Studien mit dem Einfluss kontaminierter Reaktionsgase, insbesondere der Verunreinigung mit Kohlenstoffmonoxid [Le 06, Wag04, Kim01]. Le Canut et al. [Le 06] konnten nachweisen, dass sich die CO-Vergiftung des Anodenkatalysators (Beimengung von 50 ppm bzw. 100 ppm CO) durch einen Anstieg der Impedanz bei Frequenzen von 100 bis 300 Hz und durch eine Abnahme des Phasenwinkels in einem breiten Frequenzbereich von einigen Hz bis einigen kHz äußert. Wagner et al. [Wag04] berichten von einer Erhöhung der Anodenimpedanz um zwei Größenordnungen (3 mΩ auf 500 mΩ) bei einer Beimengung von 100 ppm CO. Zudem zeigt sich ein pseudo-induktives Verhalten, welches mit fortschreitender Vergiftung zunimmt. Dies wird mit einem Oberflächenrelaxationsprozess erklärt, welcher aufgrund der konkurrierenden Oxidation von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid an der Anode entsteht.

Einfluss der Komponenten und Optimierung der MEA-Herstellung Ergänzend seien einige Studien genannt, welche verschiedene Materialien mithilfe von Impedanzmessungen untersucht haben. Zahlreiche Analysen beschäftigten sich mit verschiedenen Polymerelektrolytmembrandicken und -typen [Büc01, Fre01, And02, Sob08, Rez13]. Song et al. [Son01] analysierten darüber hinaus die Zusammensetzung der Elektrode hinsichtlich Schichtdicke, Pt-Beladung sowie Ionomergehalt und Vierrath et al. [Vie16a, Vie16b] die Morphologie der Elektrode. Eine detaillierte Betrachtung von Ionomergehalt und -verteilung in der Katalysatorschicht findet sich in [Guo03, Ant99, Jan09]. Ferner untersuchten Omati et al. [Oma11] den Einfluss verschiedener GDL-Typen und Malevich et al. [Mal09] den Einfluss verschiedener MPL-Varianten. In [Nit08] wird der Kontaktwiderstand zwischen GDL und Katalysatorschicht bei unterschiedlicher Verpressung betrachtet.

Wie aufgezeigt, existieren in der Literatur zwar zahlreiche Studien zu Impedanzmessungen und -analysen an PEM-Brennstoffzellen. Jedoch greifen verschiedene Studien dabei meist nur ein spezielles Phänomen heraus, das genauer beleuchtet wird (z.B. Flutung oder Austrocknung). Eine systematische, umfangreiche Analyse der Abhängigkeit aller wichtigen Betriebsparametern wurde bisher nicht durchgeführt. Die Randbedingungen verschiedener Analysen sind somit oftmals völlig verschieden und nicht direkt vergleichbar. Weiterhin wurden in nahezu allen Analysen Zellen mit großer aktiver Fläche oder ganze Brennstoffzellen-Stacks untersucht. Durch die große Zellfläche und den realen Gasumsatz treten lokal stark unterschiedliche Betriebsbedingungen auf. Diese führen zu einer Überlagerung in der Impedanzantwort, sodass eine klare und eineindeutige Abhängigkeit eines bestimmten Betriebsparameters damit nicht möglich ist.

3.2. Modellierung des Impedanzverhaltens

Im Allgemeinen werden die erhaltenen Impedanzspektren mithilfe eines CNLS-Fits (engl. *complex non-linear least squares*) an eine Modellfunktion angefittet (vgl. Abschnitt 2.3.4). Die Modellfunktion ist dabei typischerweise als sogenanntes Ersatzschaltbildmodell (ESB) ausgeführt (siehe Abschnitt 2.3). Dabei wird das ESB *a priori* definiert, ohne die mögliche Anzahl, Größe und Zeitkonstanten der beteiligten Polarisationsprozesse zu kennen.

In der Regel werden Ersatzschaltbildmodelle verwendet, die dem klassischen Randles-ESB oder Abwandlungen davon entsprechen [Yua07, Fou06, Xie04, Wag09]. Diese bestehen aus einem ohmschen Widerstand zur Berücksichtigung der ohmschen Verluste in Reihe mit einer Parallelschaltung aus der Doppelschichtkapazität und der Impedanz der Faradayschen Reaktion. Letztere besteht aus einem Ladungstransferwiderstand und einem Warburg-Element. Der Ladungstransferwiderstand bildet die Durchtrittsreaktion an der Dreiphasengrenze ab, wohingegen das Warburg-Element die Diffusionsprozesse der Reaktanden berücksichtigt. Die Doppelschichtkapazität wird teilweise durch ein Konstantphasenelement ersetzt, um eine inhomogene Stromdichteverteilung entlang der Elektrodenoberfläche abzubilden [Yua07, Xie04]. Die Kombination aus Ladungstransferwiderstand und Doppelschichtkapazität wird auch als RC-Element (RQ-Element bei Verwendung von Konstantphasenelement) bezeichnet (siehe Abschnitt 2.3.1). In der Regel wird lediglich die Faradaysche Reaktion an der Kathode betrachtet (d.h. ein RQ-Element in Reihe mit einem Warburg-Element), einige Studien fügten ein weiteres RQ-Element und ein weiteres Warburg-Element für die Anodenreaktion hinzu [Yua07, Wag09]. Malevich et al. [Mal08, Mal09] nutzten zwei RQ-Elemente, um die im Impedanzspektrum sichtbaren Halbkreise im mittel- und hochfrequenten Frequenzbereich separat zu berücksichtigen.

Eine weitaus detailliertere Beschreibung der porösen Elektrodenstruktur unter Berücksichtigung von Material- und Mikrostrukturparametern wird mithilfe von so genannten Kettenleitermodellen (engl. *transmission line model*, TLM) ermöglicht (siehe Abschnitt 2.3.3). Diese sind in der Lage, den Ionen-, Elektronen- und Speziestransport sowie die Kopplung der einzelnen Transportpfade durch die elektrochemischen Reaktionen in der porösen Elektrode zu berücksichtigen. Es gibt einige analytische Studien, welche den Einfluss einer porösen Elektrodenstruktur auf das Impedanzverhalten einer PEM-Brennstoffzelle untersucht haben. Eikerling et al. [Eik06] untersuchten den Einfluss der Schichtdicke, wohingegen Reshetenko et al. [Res17] eine ungleichmäßige Nafion®-Verteilung in der Elektrode analysierten. Allerdings wurden Kettenleitermodelle bisher nur im H_2/N_2-Betrieb angewandt, um den ionischen Transportwiderstand der Elektrode im Gleichgewicht zu bestimmen [Mal11, Jan09, Liu09]. Die Analyse unter Last stellt aufgrund des Wassermanagements und der Feuchtigkeitsänderung in der Zelle eine große Herausforderung dar. Untersuchungen im H_2/O_2-Betrieb bei geringer relativer Feuchte können oft nicht hinreichend beschrieben werden [Rez13, Cim10]. Dies führt häufig zu unklaren oder mehrdeutigen Fitergebnissen und erschwert die Bewertung der erhaltenen Parameter. Eine Möglichkeit, die Freiheitsgrade des Fits zu reduzieren, besteht

darin, die Mikrostruktur der Zelle zu analysieren und die entsprechenden Parameter während des Fitting Prozesses festzuhalten.

Eine weitere Möglichkeit, Mehrdeutigkeiten und Fehlinterpretationen zu verhindern, stellt die *a priori* Analyse mittels der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) dar (siehe Abschnitt 2.2.3). Seit 2002 wird diese Methodik erfolgreich zur Analyse von Impedanzsprekten der Festoxid-Brennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) angewandt [Sch02, Leo08, IT17]. Später übertrugen Schmidt und Illig die Methodik auf Lithium-Ionen-Batterien [Sch11, Ill12]. Eine erstmalige Anwendung der DRT auf PEM-Brennstoffzellen erfolgte durch Weiß et al. im Jahr 2017 [Wei17]. Dabei handelt es sich allerdings mit der Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle (HT-PEM) um eine Spezialform der PEM-Brennstoffzelle. Es sollte folglich an dieser Stelle erwähnt werden, dass zu Beginn der Promotion keine Veröffentlichungen existieren, welche sich mit der DRT-Analyse bei (Niedertemperatur)-PEM-Brennstoffzellen beschäftigten. In der jüngsten Vergangenheit erschienen erste Veröffentlichungen, welche die DRT-Methode auf (Niedertemperatur)-PEM-Brennstoffzellen anwenden [Ger22, Gie22]. Jedoch beschränken sich diese Studien auf den H_2/H_2-Betrieb. Eine DRT-Analyse im Vollzellenbetrieb existierte nicht.

3.3. Modellierung des Strom-/ Spannungsverhaltens

Zur Beschreibung des Strom-/Spannungsverhaltens von PEM-Brennstoffzellen ist die Entwicklung von geeigneten Zellmodellen unerlässlich. Heutige Brennstoffzellenmodelle reichen von einfachen, empirischen Verhaltensmodellen (black box Modelle) [Dau17, Ken06] bis hin zu unterschiedlich stark detaillierten, elementarkinetischen Modellen (white box Modelle) [Sta17, De 15, Hua19]. Erstere beschreiben das Verhalten einer Einzelzelle oder eines Stacks meist mit einer einfachen Übertragungsfunktion ohne physikalischen Bezug und besitzen folglich eine geringe Informationstiefe. White box Modelle hingegen beschreiben die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen in hoher Detailtiefe, teilweise auf atomarer Ebene. Sie benötigen jedoch viele, experimentell oftmals nicht bestimmbare Parameter und sind besonders rechenintensiv.

Weber et al. [Web04a] geben einen umfassenden Überblick über verschiedene PEM-Brennstoffzellenmodelle und gehen auf die Einzelheiten der verschiedenen Ansätze ein. Die einfachste Methode zur Modellierung des Strom-/Spannungsverhaltens basiert auf einer Reihe an analytischen Gleichungen, welche das charakteristische Verhalten verschiedener Verlustmechanismen (ohmsche Verluste, Aktivierungsverluste, Konzentrationsverluste) in zusammengefasster Form wiedergeben, ohne dabei jedoch zwischen den Elektroden zu unterscheiden oder Material- und Zelleigenschaften zu berücksichtigen [Haj11, Kön05, Spr91]. Die Parametrierung dieser Modelle erfolgt in der Regel durch Anfitten an gemessene Strom-/Spannungskennlinien (UI-Kennlinien) [Kim95, Haj11]. Obwohl solche Modelle in der Lage

sind, das UI-Verhalten der Zelle korrekt zu reproduzieren und sinnvolle Ergebnisse bei der Systemmodellierung zu liefern, sind die internen Zustände der Zelle nicht zugänglich [Kön07, Ben13, Sey11]. Detaillierte Modelle, welche die Polymerelektrolytmembran, beide Elektroden sowie die Gasdiffusionslage (GDL) auflösen, können solche Ergebnisse liefern. Zhang et al. [Zha20] haben in einer aktuellen Veröffentlichung zwei solcher Ansätze verglichen, wobei die Elektrode als (i) eine Ebene und als (ii) ein räumlich aufgelöstes Volumenelement betrachtet wird. Während beide Ansätze auf größeren Skalen, d.h. bei der Stromdichteverteilung in großformatigen Zellen oder Stacks, recht ähnliche Ergebnisse liefern, bietet der räumlich aufgelöste Ansatz einen tieferen Einblick in lokale Zustände innerhalb der Zelle. Die Herausforderung im Zusammenhang mit der Parametrierung solcher Modelle wurde kürzlich von Gerling et al. diskutiert [Ger22].

Für eine anwendungsorientierte physikochemisch motivierte Modellierung muss ein angemessener Detaillierungsgrad gewählt werden. Die detaillierte Darstellung der verschiedenen, meist nichtlinearen flächenspezifischen Widerstandsbeträge (engl. *area specific resistance*, ASR) in beiden Elektroden und deren Abhängigkeiten von den Betriebsparametern ist sinnvoll. Ein Modell, das dies berücksichtigt, ermöglicht den Zugang zu internen Zuständen auf einer Elektrode und noch detaillierteren Ebenen und ermöglicht somit die Erkennung von Fehlern [Pet13]. Andererseits sind Vereinfachungen notwendig, um sinnvolle Rechenzeiten zu erhalten. Des Weiteren sollte das Modell auf zugänglichen Parametern beruhen, die sich aus elektrochemischen Messungen genau bestimmen lassen. In früheren Studien wurden am IAM-ET[2] solche Modelle für Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) entwickelt, die eine genaue Prädiktion des Strom-/Spannungsverhaltens im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb mithilfe eines OCV-minus-Verluste-Ansatzes ermöglichen [Leo11, Bea21, Gro21]. Bei der Übertragung dieses Ansatzes auf die PEM-Brennstoffzelle müssen nun eine Reihe von Herausforderungen im Zusammenhang mit der Koexistenz von gasförmigem und flüssigem Wasser sowie dem undefinierten Zustand der Zelle bei OCV überwunden werden.

[2] Institut für angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien

4. Experimentelles

Dieses Kapitel widmet sich der technischen Umsetzung der durchgeführten Experimente. Dies beinhaltet zunächst die detaillierte Beschreibung der analysierten Zellen, das eigens dafür entwickelte Zellgehäuse und dessen Integration in den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Teststand. Im Anschluss wird das Vorgehen einer Zellcharakterisierung sowie die dafür eingesetzten Mess- und Auswerteverfahren erläutert. Insbesondere werden die Aufnahme von UI-Kennlinien und Impedanzspektren, sowie die Analyse mittels der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten vorgestellt. Für die Bewertung von Reproduzierbarkeit und Messdatenqualität der erfassten Impedanzspektren kommt der Kramers-Kronig Validitätstest zum Einsatz.

4.1. Zellaufbau und Präparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 7-Lagen MEAs (engl. *membrane electrode assemblies*) mit einer Aktivfläche von 1 cm^2 untersucht. Diese bestehen aus CCMs (engl. *catalyst coated membranes*) des Typs H500E L2 der Firma GREENERITY[1] und Gasdiffusionslagen (engl. *gas diffusion layer*, GDL) auf Anoden- und Kathodenseite vom Typ SGL 29BC (SGL CARBON).

Am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) wurden zunächst 5-Lagen MEAs (bestehend aus CCM und PVDF-Dichtungsfolie[2], vgl. Abbildung 2.4) präpariert. Das CCM-Material wurde hierzu aus kommerziellen 25 cm^2 MEAs ausgeschnitten und anschließend erneut zwischen zwei PVDF-Dichtungsfolien einlaminiert (siehe Abbildung 4.1). Inmitten beider Dichtungsfolien wird dazu eine Klebeschicht eingebracht. Der Überlappungsbereich von CCM und PVDF-Folien beträgt einige Millimeter (vgl. Abbildung 4.1c). Der Kleber dringt in diesem Bereich in die poröse Struktur der Elektroden ein und stellt eine haftende Verbindung mit der Polymerelektrolytmembran her. Hierdurch wird die Dichtfunktion zwischen den beiden Gasräumen sichergestellt. Die Folien erhöhen zudem die mechanische Stabilität der Zellen und erleichtern somit deren Handhabung. Die PVDF-Folien werden abschließend mit je vier Löcher für die Verschraubung und für die Posi-

[1] Die GREENERITY GMBH wurde am 01. Juli 2006 als SOLVICORE GMBH & CO. KG mit Sitz in Hanau, Deutschland, von den ehemaligen Muttergesellschaften UMICORE und SOLVAY gegründet. Seit 01. Juli 2015 ist TORAY INDUSTRIES, INC. Eigentümer der GREENERITY GMBH.

[2] Polyvinylidenfluorid

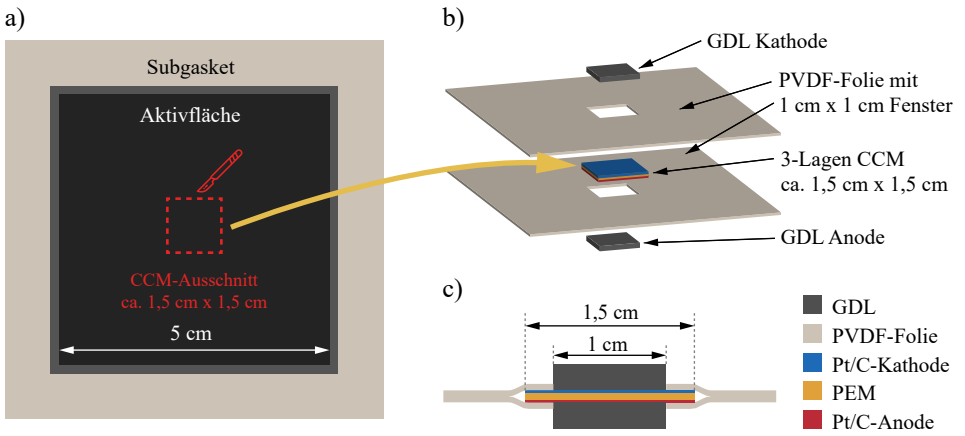


Abbildung 4.1: a) Schematische Draufsicht einer kommerziellen 5-Lagen MEA (GREENERITY H500E L2) mit einer Aktivfläche von 25 cm^2. Aus der Aktivfläche wird ein ca. 1,5 cm^2 x 1,5 cm^2 großer Ausschnitt herausgetrennt. b) Assemblierung des CCM-Ausschnitts mit zwei PVDF-Folien und zwei Gasdiffusionslagen zu einer 7-Lagen MEA mit einer Aktivfläche von 1 cm^2. c) Schematische Querschnittsdarstellung der assemblierten 7-Lagen 1 cm^2-MEA.

tionierung versehen. Die Komplettierung der 7-Lagen MEA mit Aufbringung der GDL auf Anoden- und Kathodenseite erfolgt während des Einbaus im Zellgehäuse (vgl. Abschnitt 4.3). Eine assemblierte 7-Lagen MEA ist in Abbildung 4.2a gezeigt.

Die Platin-Beladungen der eingesetzten CCM betragen 0,4 $mg_{Pt}\,cm^{-2}$ auf der Kathode und 0,2 $mg_{Pt}\,cm^{-2}$ auf der Anode. Abbildung 4.2b zeigt eine REM-Aufnahme der analysierten CCM im Querschnitt (FIB-Schliff[3]), wobei die Dicken der einzelnen Schichten bestimmt wurden (Kathode: ~13 µm, Membran: ~24 µm, Anode: ~10 µm). Die Polymerelektrolytmembran besteht insgesamt aus drei Lagen: Die mittlere Lage hebt sich in der REM-Aufnahme durch einen leicht dunkleren Grauwert ab. Dabei handelt es sich vermutlich um eine Verstärkung der Membran. Verstärkte (engl. *reinforced*) Membranen erhöhen die mechanische Stabilität und reduzieren das Wasserquellverhalten. Die zusätzliche Schicht besteht in der Regel aus ePTFE[4].

Die eingesetzte GDL (SGL 29BC) ermöglicht eine gute Gasdiffusivität und ist damit für den Einsatz bei hohen Stromdichten, hohen relativen Feuchten und geringem Druck prädestiniert, was sie für die Anwendung unter automobilen Rahmenbedingungen eignet [Sch16]. Einseitig ist eine mikroporöse Lage (engl. *micro porous layer*, MPL) aufgebraucht, um gute Kontakteigenschaften zur Katalysatorschicht sicherzustellen. Im unkomprimierten Zustand weist das Substrat eine Dicke von 190 µm auf. Die MPL trägt mit einer Dicke von 45 µm

[3] Mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls (engl. *focused ion beam*, FIB) wird Material auf der Probenoberfläche abgetragen. Anschließend kann ein gewöhnliches Schnittbild mit geringen Höhenunterschieden aufgenommen werden.

[4] Expandiertes Polytetrafluorethylen

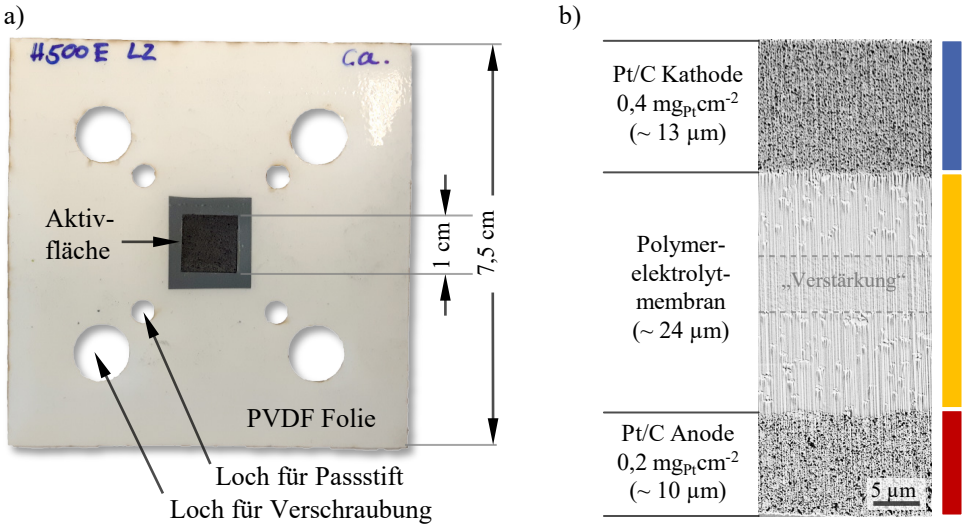


Abbildung 4.2: a) Foto der finalen 7-Lagen MEA bestehend aus kommerzieller CCM (GREENERITY H500E L2), zwei PVDF-Dichtungsfolien und zwei Gasdiffusionslagen (SGL 29BC) mit 1 cm^2 Aktivfläche zur Montage im selbst entwickelten Zellgehäuse (siehe Abbildung 4.4). Zur exakten Positionierung der Aktivfläche auf dem Strömungsfeld stehen entsprechende Positionierungslöcher zur Verfügung. b) REM-Aufnahme der untersuchten CCM im Querschnitt mit Schichtdickenbestimmung von Kathode (blau), Membran (gelb) und Anode (rot). Teile der Grafik wurden in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

zu der Gesamtdicke von 235 µm bei. Im verpressten Zustand bei 1 MPa (Erstverpressung) reduziert sich die Gesamtdicke auf ca. 190 µm [Sch16]. Der PTFE-Anteil beträgt 5 % im Substrat und 23 % in der MPL. Dies begünstigt das Abführen von Flüssigwasser nach außen (vgl. Abschnitt 2.1.3). REM-Aufnahmen der SGL 29BC sowohl von Fasersubstrat als auch MPL wurden bereits im Grundlagenteil gezeigt (siehe Abbildung 2.9).

4.2. Teststand

Um eine sinnvolle Interpretation der Impedanzspektren gewährleisten zu können, werden hohe Anforderungen an den Zellaufbau und die eingesetzte Messtechnik gestellt. Eine eindeutige Zuordnung der identifizierten Verlustprozesse zu den physikalischen Mechanismen erfordert einen homogenen und klar definierten Betriebszustand über die gesamte aktive Zellfläche. Für die Zellcharakterisierung im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein eigens entwickeltes Zell- und Gehäusekonzept auf Basis der am IAM-ET existierenden SOFC-Teststände[5] entwickelt, welche bereits seit über zehn Jahren erfolgreich für Impedanzmessungen eingesetzt werden

[5] SOFC (engl. *solid oxide fuel cell*): Festoxid-Brennstoffzelle

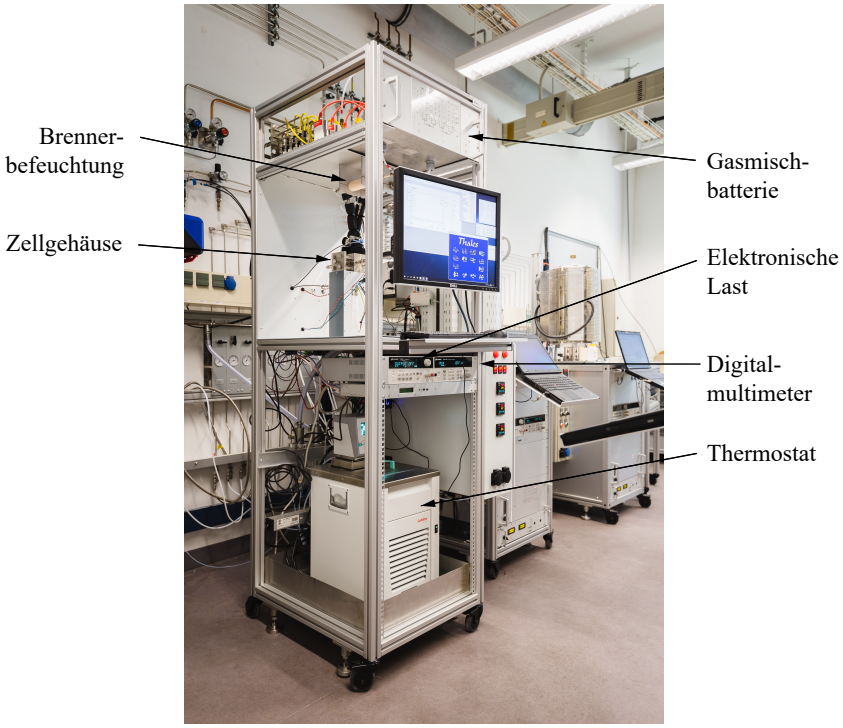


Abbildung 4.3: Teststand zur elektrochemischen Charakterisierung von PEM-Einzelzellen.

[Web01, Klo17]. Der im Zuge dieser Arbeit aufgebaute Teststand samt Komponenten ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

Zellgehäuse Das Zellgehäuse besteht aus je einer Gasverteiler- und Endplatte auf Anoden- und Kathodenseite (Abbildung 4.4a). Die Verspannung wird über die Endplatten erreicht, welche im Betrieb von einem Fluid für die Kühlung/ Heizung der Zelle durchströmt werden. Die Zelle selbst wird wiederum von den Gasverteilerplatten eingeschlossen. Auf der Anode besteht diese aus Edelstahl, kathodenseitig kommt ein elektrisch nicht leitender Kunststoff (PEEK[6]) zum Einsatz. Dadurch wird ein elektrischer Kurzschluss, welcher sich ansonsten über die Verspannschrauben ergeben würde, vermieden. Trotz der geringeren Wärmeleitfähigkeit von PEEK gegenüber Edelstahl ergeben sich aufgrund der hohen thermischen Masse des Zellgehäuses hierdurch keine Einschränkungen bei der Zelltemperierung. PTFE-Folien mit einer Dicke von 150 µm dienen schließlich der Abdichtung zwischen Gasverteilerplatten und Zelle. Das Strömungsfeld der Kathode ist nicht fest mit dem Gehäuse verbunden, sondern

[6] Polyetheretherketon

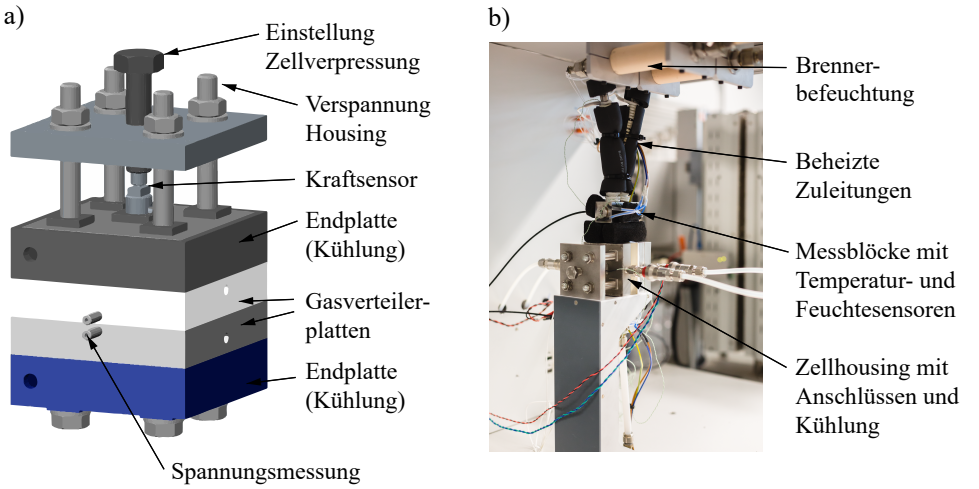


Abbildung 4.4: a) Zellgehäuse mit Gasverteilerplatten, Endplatten für die Kühlung und elektrischen Anschlüssen. b) Einbau des Zellgehäuses am Messstand (um 90° gedreht): Brennkammern für Befeuchtung der Reaktionsgase, beheizte Zuleitungen und Messtechnik.

beweglich gelagert. Über eine Einstellschraube und einen Federmechanismus kann somit eine definierte Kraft auf die Aktivfläche eingestellt werden.

Die Aktivfläche der untersuchten MEAs beträgt lediglich 1 x 1 cm^2 und wird über Strömungsfelder aus reinem Gold kontaktiert (siehe Abbildung 4.5). Die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit von Gold beugt lateralen Stromdichte- und Temperaturgradienten in der Zelle vor und gewährleistet einen geringen Kontaktwiderstand zwischen Strömungsfeld und GDL. Entsprechend zeigten Kurzschlussmessungen einen Widerstandswert von weniger als 1 $m\Omega cm^2$ (Impedanzmessung bei 1 kHz). Des Weiteren kann durch den Einsatz von Gold Korrosion praktisch vollständig ausgeschlossen werden. Die Strömungsfelder sind mit einer parallelen Kanalstruktur (Kanalquerschnitt: 1 x 1 mm^2) ausgestattet (siehe Abbildung 4.5a). Dies resultiert in einen geringen Druckverlust und einer homogenen Gasverteilung. Durch den Einsatz von hohen Stöchiometrien ($\lambda > 10$) während der Messung kann der Gasumsatz entlang der Strömungsrichtung auf ein Minimum reduziert werden. In dem entwickelten Aufbau ist die Anpresskraft der Strömungsfelder auf die GDL (und damit auf die Aktivfläche) unabhängig von der Verpressung der Dichtungen und kann stufenlos in einem Bereich von 0 N bis 200 N eingestellt werden. Die tatsächliche Kraft wird kontinuierlich über einen Kraftsensor erfasst (siehe Abbildung 4.4). Damit sind reproduzierbare Messbedingungen für unterschiedliche Zelldimensionen gewährleistet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Messungen mit einer Anpresskraft von 50 N durchgeführt, was einer Flächenpressung von 1 MPa bezogen auf die Stegfläche des Strömungsfeldes entspricht[7]. Der flächenspezifische

[7] Die Kontaktfläche der Stege entspricht gerade der Hälfte der Aktivfläche. Die mittlere Flächenpressung auf die Aktivfläche beträgt demnach 0,5 MPa.

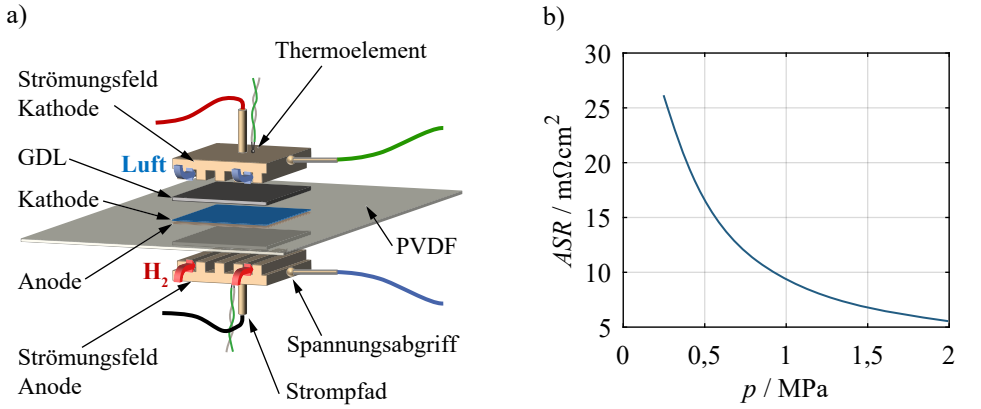


Abbildung 4.5: a) Messaufbau mit Strömungsfeldern aus Gold (Kanalquerschnitt: 1 x 1 mm^2) und Kontaktierung für Vierpunktmessung von 1 cm^2 MEAs. b) Flächenspezifischer elektrischer Widerstand (ASR) der eingesetzten GDL (SGL 29BC) in Abhängigkeit der aufgebrachten Flächenpressung [Sch16]. Teile der Grafik wurden in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

elektrische Widerstand der eingesetzten GDL (SGL 29BC) ist in Abbildung 4.5b als Funktion der Flächenpressung dargestellt. Messtechnisch konnte für eine Flächenpressung von 1 MPa ein ASR-Wert von 8,8 $m\Omega\,cm^2$ ermittelt werden, was mit den Datenblattwerten sehr gut übereinstimmt. Eine höhere Flächenpressung würde zwar einen geringeren Kontaktwiderstand ermöglichen, jedoch wird durch die höhere Kompression der GDL der Porenraum in dieser verringert. Dadurch wird die Zuführung der Reaktanden zur Katalysatorschicht und der Abtransport von Flüssigwasser deutlich verschlechtert. Der gewählte Wert von 1 MPa stellt einen guten Kompromiss dar.

Die elektrische Kontaktierung ist als Vierpunktmessung ausgeführt. Stromführende Leitungen sind dabei fest mit den Strömungsfeldern verbunden, um die notwendigen Stromdichten bereitstellen zu können. Der Spannungsabgriff ist als seitlicher Kontakt auf die Strömungsfelder realisiert (siehe Abbildung 4.5). Damit können diese parallel herausgeführt werden, was sich als günstig für die Impedanzmessung erweist. Thermoelemente befinden sich an der Rückseite der Strömungsfelder und liefern Informationen über die Temperaturen nahe Anode und Kathode.

Elektrische Komponenten Ein Digitalmultimeter (DMM) des Typs KEYSIGHT 34970A erfasst die Zellspannung zwischen Kathode und Anode. Der gewünschte Lastpunkt (Arbeitspunkt) kann mithilfe einer regelbaren, elektronischen Last (KEYSIGHT E3644A) eingestellt werden. Zur Durchführung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie kommt ein Frequenzgangmessgerät (engl. *frequency response analyzer*, FRA) vom Typ ZAHNER Zennium E zum Einsatz, welches die Erfassung des komplexen Innenwiderstandes – also der Impedanz – der Zellen in einem Frequenzbereich von 10 µHz bis 2 MHz ermöglicht. Um Störeinflüsse

und induktive Einkopplungen zu minimieren, sind spannungs- und stromführende Leitungen separat ausgeführt und paarweise verdrillt.

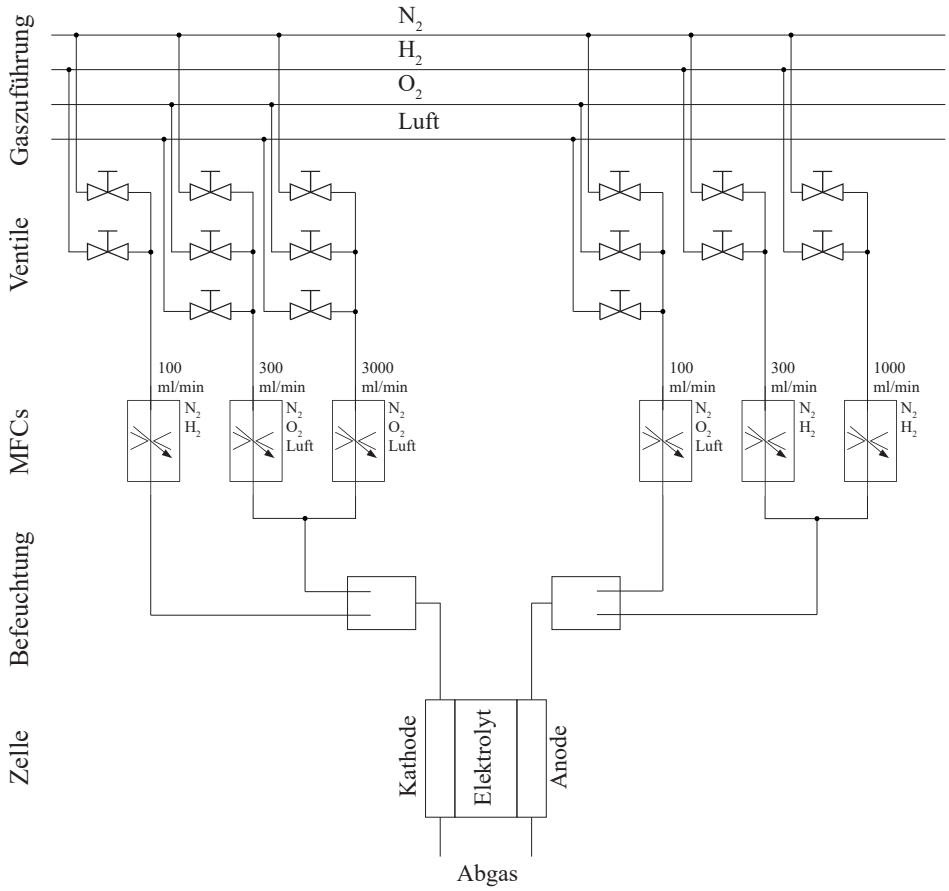


Abbildung 4.6: Konfiguration der Gasmischbatterie an Anode und Kathode, um variable Gaszusammensetzungen aus Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff generieren zu können. Wasserstoff auf der Kathodenseite und Sauerstoff auf der Anodenseite sind zur Brennerbefeuchtung notwendig.

Gasversorgung Die Versorgung der Zellen mit den Betriebsgasen ist über eine Gasmischbatterie (siehe Abbildung 4.6) realisiert, welche variable Zusammensetzungen aus Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff an Anode und Kathode generiert. Die gewünschten Gase werden über Magnetventile zugeschaltet und mithilfe von Massendurchflussreglern (engl. *mass flow controller*, MFC) des Typs BRONKHORST EL-FLOW® Prestige wird die benötigte Gasmenge der jeweiligen Komponente auf den entsprechenden Wert konfiguriert. Die relative Feuchte in Brenngas und Oxidationsmittel wird in katalytischen Brennkammern vor der Zelle

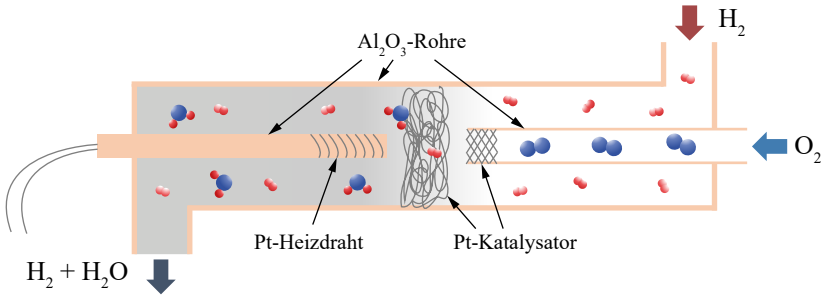


Abbildung 4.7: Katalytische Brennkammer aus Al_2O_3-Rohren zur Generierung der relativen Feuchte. Wasserstoff und Sauerstoff werden an einem Platin-Katalysator zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszone wird mit Hilfe eines Heizdrahts aus Platin auf eine Temperatur über 100 °C aufgeheizt.

erzeugt (siehe Abbildung 4.7). Diese bestehen aus zwei Aluminiumoxid-Rohren (Al_2O_3), wobei im Inneren der Kammer Wasserstoff und Sauerstoff zur Reaktion gebracht werden [Mül98, Klo17]. Um eine unkontrollierte Knallgasreaktion[8] zu vermeiden, wird die Kammer über einen elektrischen Heizdraht an der Stelle der Gaszusammenführung auf über 100 °C erhitzt und mit einem Platin-Katalysator versehen. Der Platin-Katalysator ist in Form einer Netzstruktur am Gasaustritt des inneren Al_2O_3-Rohres angebracht. Die Heizdrahtwicklung besteht ebenfalls aus einem dünnen Platindraht. Im Gegensatz zu dem häufig eingesetzten Bubbler-System[9] kann damit eine hohe Genauigkeit und eine hohe Stabilität über einen weiten Wertebereich erzielt werden. Um ein Auskondensieren bereits vor der Zelle zu verhindern, sind die Zuleitungen thermisch isoliert und mit Hilfe von Heizbändern elektrisch beheizt. Die Temperaturen der Zuleitungen werden dabei auf 10 K über der Zelltemperatur eingestellt. Die relativen Feuchten an Gaseingang und -ausgang (von Kathode und Anode) werden zudem von vier DRIESEN + KERN DKRF-400 Feuchtesensoren überwacht.

Thermische Komponenten Die Regelung der Zelltemperatur erfolgt über ein JULABO F32-ME Thermostat. Dabei wird ein flüssiges Medium in einem Badgefäß temperiert und über die herausgeführten Pumpenanschlüsse in einem Temperierkreislauf durch das Zellgehäuse geleitet. Der Temperaturbereich reicht von −30 °C bis 200 °C, sodass prinzipiell auch Kaltstart-Messungen unter 0 °C durchgeführt werden können. Hierfür muss selbstverständlich ein frostsicheres Kühlmedium verwendet werden. Sämtliche Temperaturen (in der Zelle, an

[8] Unter der Knallgasreaktion versteht man die explosionsartige (exotherme) Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff.

[9] Bubbler-System: Ein Gasgemisch wird durch ein temperaturreguliertes Wasserbad geleitet und nimmt dabei abhängig von Temperatur und Druck eine definierte Menge an Wasserdampf auf.

Zu- und Ableitungen sowie in den Brennkammern) werden über Thermoelemente vom Typ K bzw. Typ S überwacht[10].

Steuerung Die Steuerung des gesamten Messplatzes samt Peripherie erfolgt durch die Software AKSOFC[11], welche ursprünglich für die SOFC-Teststände am IAM-ET programmiert wurde. Sie ermöglicht eine skriptbasierte Ansteuerung der angeschlossenen Geräte (Digitalmultimeter, elektronische Last, Temperaturregler, Impedanzmessgerät, Gasmischbatterie) sowie die Aufzeichnung aller relevanten Betriebsparameter (Temperatur, Gasflüsse, Feuchten, Spannungen, Stromdichten).

4.3. Zellmessungen

Die Montage von präparierten 5-Lagen MEA mit GDL (Typ SGL 29BC) auf Anode und Kathode in das Zellgehäuse ist in Abbildung 4.8 verdeutlicht. Eine exakte Positionierung der GDL ist hierbei von enormer Bedeutung, da bereits kleine Verschiebungen in einer nicht vollflächig kontaktierten Aktivfläche resultieren würden. Der Einbau des Zellgehäuses am Messstand erfolgt anschließend in horizontaler Lage, sodass die MEA senkrecht orientiert ist (siehe Abbildung 4.4b). Dadurch wird sichergestellt, dass sich entstehendes Flüssigwasser nicht im Gehäuse ansammelt, sondern stattdessen ungehindert nach unten abfließen kann.

Der Ablauf einer Zellmessung gliedert sich in vier Phasen, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

i) Inbetriebnahme

ii) Break-In

iii) Referenzmessung & Charakterisierung

iv) Herunterfahren

Die Charakterisierung von PEM-Einzelzellen wurde mittels Aufnahme von UI-Kennlinien und Impedanzspektren unter einer Variation der Betriebsparameter durchgeführt. Referenzmessungen wurden zwischen den Variationen wiederholt, um eine etwaige Degradation der Zelle zu erfassen. Der Ablauf einer vollständigen Einzelzellmessung ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

[10] Ein Thermoelement ist ein Paar elektrischer Leiter aus zwei unterschiedlichen Metallen, die am Ende miteinander verbunden sind und aufgrund des thermoelektrischen Effekts zur Temperaturmessung geeignet sind (Typ K: NiCr-Ni, Typ S: Pt10Rh-Pt).

[11] Programmiert von Prof. Dr.-Ing. Albert Krügel, HS Karlsruhe.

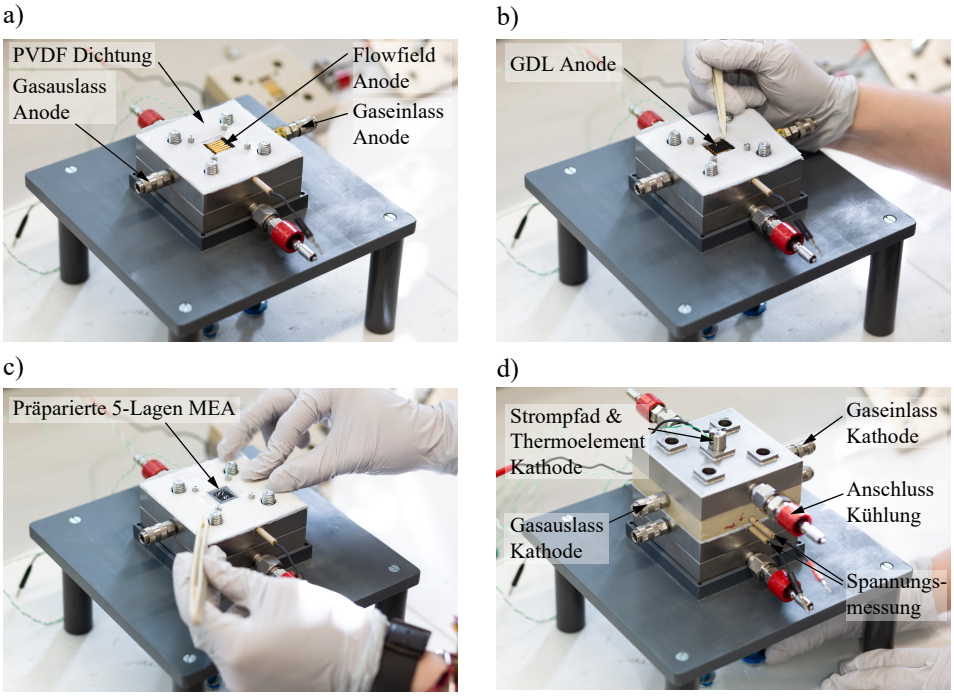


Abbildung 4.8: Einbau der Zelle in das Zellgehäuse: a) End- und Gasverteilerplatte (Anode) liegen in der Halterung, die PTFE-Dichtungsfolie ist bereits aufgelegt, das Strömungsfeld aus Gold (Anode) ist sichtbar. b) Die Anoden-GDL wird aufgelegt und positioniert. c) Mit PVDF-Folie assemblierte 5-Lagen MEA wird aufgelegt und über die Positionierstifte ausgerichtet. Anschließend wird die Kathoden-GDL und eine weitere PTFE-Dichtungsfolie aufgelegt. d) End- und Gasverteilerplatte (Kathode) komplettieren den Zusammenbau. Abschließend wird das Gehäuse über vier Schrauben verspannt.

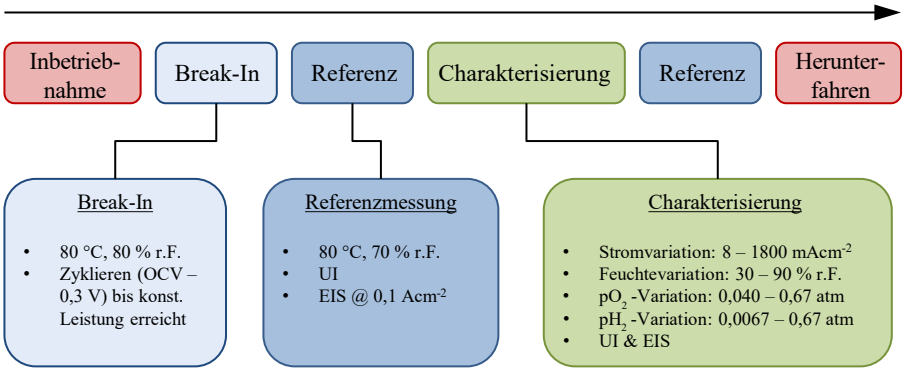


Abbildung 4.9: Ablaufdiagramm einer vollständigen Einzelzellmessung.

4.3.1. Inbetriebnahme

Die Inbetriebnahme mit Verlauf der einzelnen Parameter (Spannung, Stromdichte, Temperaturen und Gasflüsse) ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Zunächst wird die Zelle auf die Betriebstemperatur von 80 °C aufgeheizt. Während der Aufheizphase werden Anode und Kathode mit je 200 mL min^{-1} befeuchtetem Stickstoff ($\varphi = 80\,\%$ r.F.) beaufschlagt (1). Nach Erreichen der Zelltemperatur erfolgt die Aufschaltung der Reaktionsgase (200 mL min^{-1} H_2/Luft) mit einer Feuchte von ebenfalls 80 % r.F. (2). Nach einer kurzen Kontrolle der Leerlaufspannung wird die Zelle anschließend mit der Break-In Prozedur beaufschlagt, welche im folgenden Abschnitt näher erläutert wird (3).

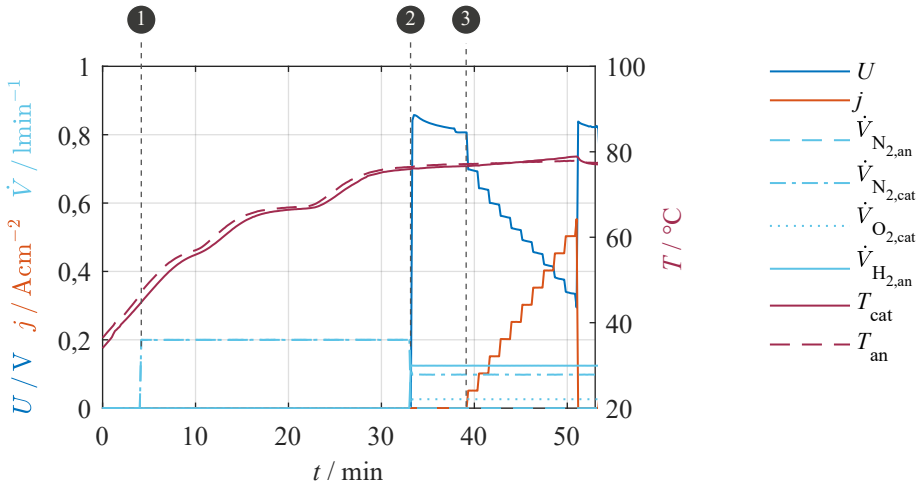


Abbildung 4.10: Aufheizphase mit Überwachung der einzelnen Betriebs- und Zellparameter (Spannung, Stromdichte, Temperatur und Gasflüsse). (1) Beaufschlagung der Zelle mit befeuchtetem Stickstoff ($\varphi = 80\,\%$ r.F.). (2) Nach Erreichen der Betriebstemperatur von 80 °C erfolgt die Umschaltung auf die Reaktionsgase (H_2/Luft, 80 % r.F.). (3) Start der Break-In Prozedur.

4.3.2. Break-In Prozedur

Um die Vergleichbarkeit verschiedener Zellen und die Reproduzierbarkeit von Zellmessungen zu gewährleisten, werden alle Zellen nach der Inbetriebnahme mit einer identischen Einfahrprozedur (engl. *break-in*) beaufschlagt. Dies dient in erster Linie der Ausbildung von Ionenclustern in der Membran und damit der Steigerung der Protonenleitfähigkeit (siehe Abschnitt 2.1.8) [Kus17, Hal03]. Ferner dient die Prozedur der Entfernung von Verunreinigungen auf der Katalysatoroberfläche, die während des Herstellungsprozesses der MEA eingebracht wurden [Lim10]. In der Literatur werden zahlreiche, teils stark unterschiedliche,

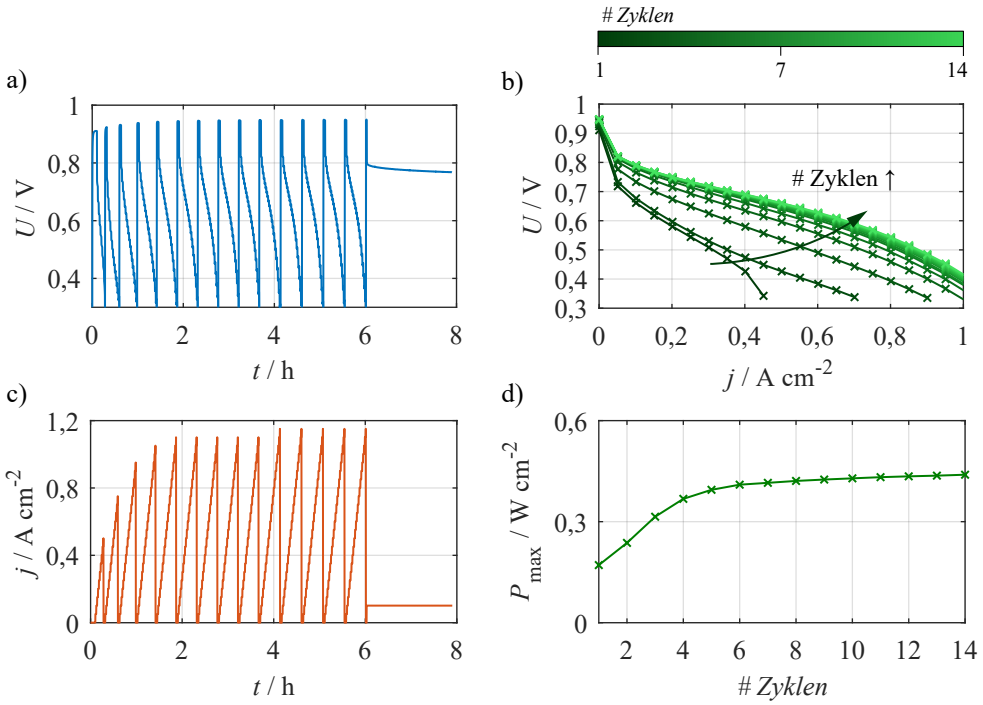


Abbildung 4.11: Einfahrprozedur zur Konditionierung der Zelle. Es werden wiederholt UI-Kennlinien aufgenommen, bis keine Leistungssteigerung mehr erkennbar ist. Nach erfolgter Einfahrprozedur wird ein konstanter Strom von 0,1 A cm^{-2} aufgeprägt. a) Zeitverlauf Spannung, b) UI-Kennlinien, c) Zeitverlauf Stromdichte und d) maximale Leistung als Funktion der Zyklenzahl. Betriebsparameter: $T = 80\,°C$ und $\varphi = 80\,\%$ r.F. (H_2/Luft).

Prozeduren vorgeschlagen. [Tso15, Bez15, Yua11, Yua12, Xu06]. Im Folgenden sollen die zwei am häufigsten eingesetzten Varianten näher betrachtet werden:

- Konstante Spannung / Stromdichte
- Zyklieren zwischen geringen und hohen Zellpotentialen

Die einfachste Variante ist der Betrieb mit konstanter Stromdichte. Hierfür wird die Zelle meist mit einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} für eine Dauer von 10 h bis 24 h beaufschlagt. Nachteilig ist die lange Dauer dieser Einfahrprozedur. Oftmals kann dadurch auch die maximale Leistung der Zelle nicht erreicht werden [Dai14, Bez15]. Des Weiteren gestaltet sich die Umsetzung für verschiedene Zelltypen schwierig. Die Stromdichte von 1 A cm^{-2} kann für manche Zellen schon außerhalb eines sinnvollen Betriebsbereiches ($U < 0{,}3\,V$) liegen, während andere Zellen hierunter noch weit von ihrer Maximalleistung entfernt sind.

Eine andere Variante beschreibt das Zyklieren der Zelle zwischen geringen und hohen Zellpotentialen. Abhängig vom gewählten Protokoll bewegen sich die Werte zwischen 0,3 V bis

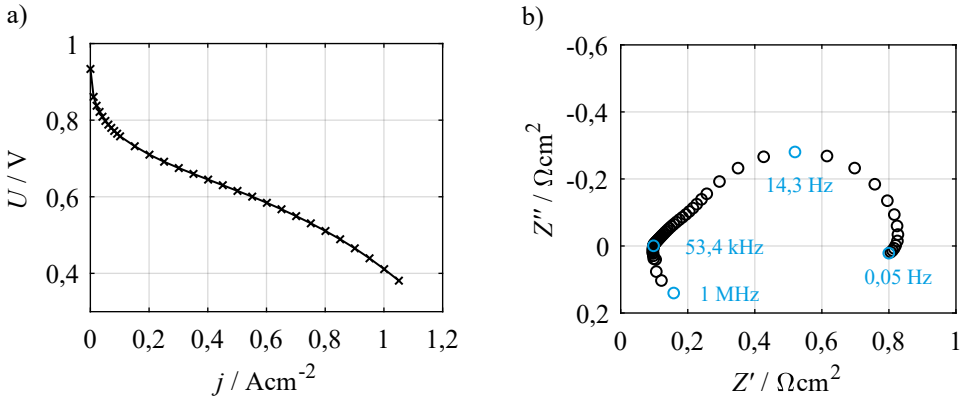


Abbildung 4.12: Referenzmessung der Zelle bei $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$ und $\varphi = 70\,\%$r.F. (H_2/Luft). a) UI-Kennlinie. b) Impedanzspektrum bei einer Belastung von $0{,}1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$.

0,4 V (geringes Potential) und 0,6 V bis 0,8 V (hohes Potential). Die Haltedauern können ebenfalls zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten variieren [Tso15, Yua11, Bez15].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Prozedur gewählt, die sich an der zweiten Variante (Zyklieren zwischen geringen und hohen Zellpotentialen) orientiert. Dazu wurden wiederholt UI-Kennlinien aufgenommen, bis keine Leistungssteigerung mehr erkennbar ist. Diese wurden in 50 mA Schritten aufgezeichnet bis zu einer minimalen Spannung von 0,3 V. In Abbildung 4.11 erkennt man das Ansteigen der maximal entnehmbaren Stromstärke mit jedem Zyklus. Die maximale Leistung steigt während der ersten Zyklen zunächst stark an (vgl. Abbildung 4.11d). Nach fünf Zyklen nimmt die Leistung nur geringfügig zu und ab dem zehnten Zyklus ist praktisch keine weitere Leistungssteigerung mehr zu beobachten. Die Einfahrprozedur ist damit erfolgreich abgeschlossen. Bis zum Start weiterer Messungen wurde die Zelle mit einer konstanten Stromdichte von $0{,}1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ belastet, um Zellpotentiale größer 0,8 V zu vermeiden (siehe Abschnitt 2.1.3).

Referenzmessung Vor Beginn der eigentlichen Messphase wurde eine Referenzmessung durchgeführt. Diese besteht aus der Aufnahme einer UI-Kennlinie und eines Impedanzspektrums bei $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$ und $\varphi = 70\,\%$r.F. (siehe Abbildung 4.12). Das Impedanzspektrum wurde bei einer Belastung von $0{,}1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ aufgenommen. Mithilfe dieser Referenzmessung kann die Reproduzierbarkeit der Zellen überprüft werden und etwaige Fehler beim Einbau direkt aufgedeckt werden. Des Weiteren wurden die Referenzmessungen zwischen den einzelnen Parametervariationen wiederholt, um Alterungseffekte sichtbar zu machen (siehe Abbildung 4.14). Die notwendigen Parameter zur Aufnahme von UI-Kennlinien und Impedanzspektren werden im folgenden Abschnitt definiert.

4.3.3. Zellcharakterisierung

Aufnahme von UI-Kennlinien Bei der Aufnahme von UI-Kennlinien wird die Stromdichte schrittweise erhöht und die Zellspannung für jeden Lastpunkt ermittelt. Folgende Parameter müssen definiert werden:

- **Haltezeit**: Dauer, unter der ein Lastpunkt gehalten wird.
- **Schrittweite**: Abstand zwischen den Lastpunkten.

Bei zu geringen Haltezeiten bleibt der Zelle nicht genügend, um einen stationären Zustand zu erreichen. Wird die Haltezeit zu lange gewählt, wirkt sich dies negativ auf die Dauer der Messung aus. Zudem sollte vermieden werden, die Zelle für längere Zeit bei hohen Potentialen zu betreiben, um Platinoxid-Bildung zu verhindern (siehe Abschnitt 2.1.4). Die Schrittweite sollte möglichst so gewählt werden, dass eine hohe Auflösung bei vertretbarer Messzeit erreicht wird.

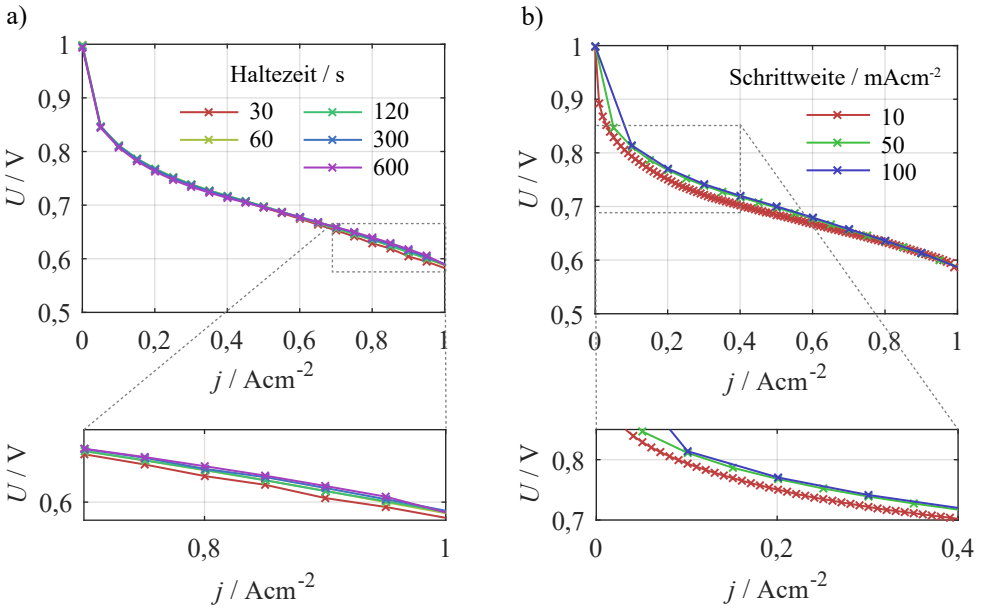


Abbildung 4.13: a) UI-Kennlinien mit Variation der Haltezeiten pro Lastpunkt (von 30 s bis 600 s) bei konstanter Schrittweite von 50 mA cm^{-2}. b) UI-Kennlinien bei variierender Schrittweite (von 10 mA cm^{-2} bis 100 mA cm^{-2}) und konstanter Haltzeit pro Lastpunkt von 60 s. Betriebsparameter: $T = 50\,°C$ und $\varphi = 30\,\%$ r.F. (H_2/O_2).

Sinnvolle Messparameter wurden im Rahmen der Masterarbeit von Jennifer Wenninger ermittelt (siehe Anhang B). Die Haltezeit wurde zwischen 30 s und 600 s und die Schrittweite zwischen 10 mA cm^{-2} und 100 mA cm^{-2} variiert. Die resultierenden UI-Kennlinien sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Bei einer Haltezeit von 30 s ist die Zellspannung im Bereich von

0,7 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$ bis 1,0 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$ im Vergleich zu den übrigen Kennlinien geringer (siehe Abbildung 4.13b). Ein stationärer Zustand konnte nicht erreicht werden, weshalb eine Haltezeit von mindestens 60 s zu empfehlen ist.

Betrachtet man die Variation der Schrittweite (siehe Abbildung 4.13b), so wird deutlich, dass bei Schrittweiten von 50 $\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ bzw. 100 $\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ nur ein geringer Informationsgehalt im Bereich der Aktivierungspolarisation ($0-0{,}1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$) erlangt werden kann. Die Kennlinie mit einem Abstand von 10 $\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ bietet zwar eine deutlich höhere Auflösung, jedoch steigt die Messzeit auf das Fünffache (im Vergleich zu 50 $\mathrm{mA\,cm^{-2}}$) bzw. Zehnfache (im Vergleich zu 100 $\mathrm{mA\,cm^{-2}}$) an. Des Weiteren zeigt die Kurve bis ca. 0,7 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$ etwas geringere Spannungswerte im Vergleich zu den weiteren Kennlinien. Dies lässt sich vermutlich auf eine längere Verweilzeit bei höheren Zellpotentialen und der damit verbundenen Platinoxid-Bildung zurückführen. Der Prozess ist reversibel, die Pt-Oberfläche ist jedoch erst bei hohen Stromdichten wieder vollständig regeneriert.

Als Kompromiss zwischen hoher Auflösung und Messdauer bzw. längerer Verweilzeit bei hohen Potentialen wurde eine Schrittweite von 10 $\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ für den Bereich zwischen Leerlauf und 0,1 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$ gewählt. Damit kann der hohe Spannungsabfall zu Beginn der Kennlinie bestmöglich aufgelöst werden. Für höhere Stromdichten wurde eine gröbere Schrittweite von 50 $\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ gewählt. In beiden Bereichen wurde eine Haltezeit der Lastpunkte von 60 s festgesetzt. Die resultierenden Messparameter sind in Tabelle 4.1 gelistet.

Tabelle 4.1: Messparameter für die Aufnahme von UI-Kennlinien in Abhängigkeit des Stromdichtebereiches.

Messparameter	**Stromdichtebereich**	
	$j \leq 0{,}1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$	$j > 0{,}1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$
Haltezeit / s	60	60
Schrittweite / $\mathrm{mA\,cm^{-2}}$	10	50

Aufnahme von Impedanzspekten Bei der Aufnahme von Impedanzspektren gibt es einige Messparameter, die definiert werden müssen:

- **Konditionierungszeit** Die Konditionierungszeit bestimmt, wie lange die Zelle in einem Betriebszustand betrieben werden muss, ehe sich ein stationärer Zustand eingestellt hat und das Impedanzspektrum aufgenommen werden kann.
- **Anregungsmethode** Man unterscheidet zwischen galvanostatischer (stromgesteuerter), potentiostatischer (spannungsgesteuerter) und pseudo-galvanostatischer Anregung. Bei letzterer Variante erfolgt die Anregung galvanostatisch, also stromgesteuert, jedoch wird die Anregungsamplitude in der Art kontrolliert, dass sich die gewünschte Spannungsamplitude des Antwortsignals einstellt.

- **Anregungsamplitude** Aufgrund des nichtlinearen Verhaltens von Brennstoffzellen ist man stets bestrebt, eine kleine Anregungsamplitude zu wählen. Hierdurch wird eine geringe Auslenkung aus dem Arbeitspunkt erreicht, womit ein quasi-lineares Verhalten sichergestellt werden kann. Eine zu geringe Amplitude resultiert jedoch in einem schwachen Antwortsignal, was deutlich anfälliger gegenüber Störeinflüssen ist. Das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR)[12] sinkt und verringert somit die Qualität der Messdaten.
- **Messpunkte/Dekade** Die Anzahl der Messpunkte pro Dekade bestimmt die Auflösung des Impedanzspektrums. Eine hohe Anzahl an Messpunkten ist wünschenswert, erhöht jedoch die Dauer der Impedanzmessung.
- **Integrationszeit** Die Integrationszeit (-zyklen) gibt an, über welche Zeit (Perioden) das Antwortsignal gemittelt wird, um mögliche Störeinflüsse zu eliminieren. Ein hoher Wert ist erstrebenswert, kann jedoch die Messzeit (insbesondere bei geringen Frequenzen) deutlich erhöhen.

In der Regel wurde ein Frequenzbereich von 50 mHz bis 1 MHz genutzt. Unter bestimmten Randbedingungen wurde der Bereich am unteren Ende bis 5 mHz erweitert. Darüber hinaus ist der Frequenzbereich beim eingesetzten Impedanzmessgerät (ZAHNER Zennium E) aufgrund einer Messbereichsumschaltung in zwei Bereiche aufgeteilt. Die Grenzfrequenz liegt bei 66 Hz. Die oben genannten Messparameter können separat für jeden Frequenzbereich angegeben werden.

Tabelle 4.2: Messparameter für die Aufnahme von Impedanzspektren in Abhängigkeit des gewählten Frequenzbereichs.

Messparameter	**Frequenzbereich**	
	0,05 Hz – 66 Hz	66 Hz – 1 MHz
Konditionierungszeit / min	60	
Anregungsmethode	galvanostatisch	
Anregungsamplitude / mV	12	12
Messpunkte/Dekade	6	11
Integrationszyklen	10	20

Eine detaillierte Evaluation der einzelnen Parameter auf die Qualität der Impedanzspektren und die Messdauer erfolgte in der Masterarbeit von Jennifer Wenninger (siehe Anhang B). Weiterführende Literatur und ein Praxisleitfaden zur Durchführung von Impedanzmessungen ist in [Klo17] aufgeführt. Tabelle 4.2 zeigt die ermittelten Parameter, mit denen die Aufnahme aller Impedanzspektren dieser Arbeit erfolgte. Es sollte erwähnt werden, dass die gelisteten Parameter für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zelltyp ermittelt wurden. Bei

[12] $SNR = 10 \log \left(P_{\text{Signal}} / P_{\text{Rauschen}} \right)$ dB

anderen Zelltypen können aufgrund einer abweichender Dynamik andere Parameter sinnvoll sein, weshalb derartige Messungen vorab wiederholt werden sollten.

4.3.4. Herunterfahren

Nach erfolgter Zellcharakterisierung wird erneut eine Referenzmessung aufgenommen. Anschließend wird die Zelle kurzzeitig in den Leerlauf versetzt. Direkt im Anschluss erfolgt das Abschalten der Reaktionsgase. Es schließt sich ein 5-minütiger Spülvorgang mit Stickstoff auf Anoden- und Kathodenseite an. Abschließend wird das Zellgehäuse auf Raumtemperatur abgekühlt. Wird die Zelle nach längerer Standzeit erneut in Betrieb genommen, so ist die Einfahrprozedur zu wiederholen.

4.4. Bewertung der Messdatenqualität

4.4.1. Reproduzierbarkeit

In Abbildung 4.14 sind die Referenzmessungen verschiedener Zellen des gleichen Typs direkt im Anschluss an die Einfahrprozedur gezeigt. Es wird ersichtlich, dass die Streuung der Zellen gering ist. Die UI-Kennlinien (Abbildung 4.14a) weichen nur im mittleren und hohen Stromdichtebereich einige Millivolt voneinander ab. Der ohmsche Widerstand R_0 ist praktisch deckungsgleich bei allen Zellen (Abbildung 4.14b). Dies spricht für eine gute Reproduzierbarkeit hinsichtlich der eingestellten Verpresskraft, wie in Abschnitt 4.2 vorgestellt. Der Polarisationswiderstand R_{pol} zeigt eine geringe Streuung. Abbildung 4.15 zeigt die Referenzmessungen einer Zelle (#Z_056) direkt nach der Einfahrprozedur (Messung #1) und nach vollständigem Durchlaufen der Zellcharakterisierung (Messung #2). Zwischen beiden Messungen liegt eine Betriebszeit der Zelle von ca. 850 h. Über diese Zeitspanne konnte keine signifikante Alterung der Zelle beobachtet werden. UI-Kennlinien und ohmscher Widerstand R_0 zeigen praktisch keine Änderungen. Der Polarisationswiderstand R_{pol} sinkt sogar etwas im Vergleich zur Eingangsmessung. Die Änderung liegt aber im Rahmen der Streuung zwischen den Zellen (vgl. Abbildung 4.14).

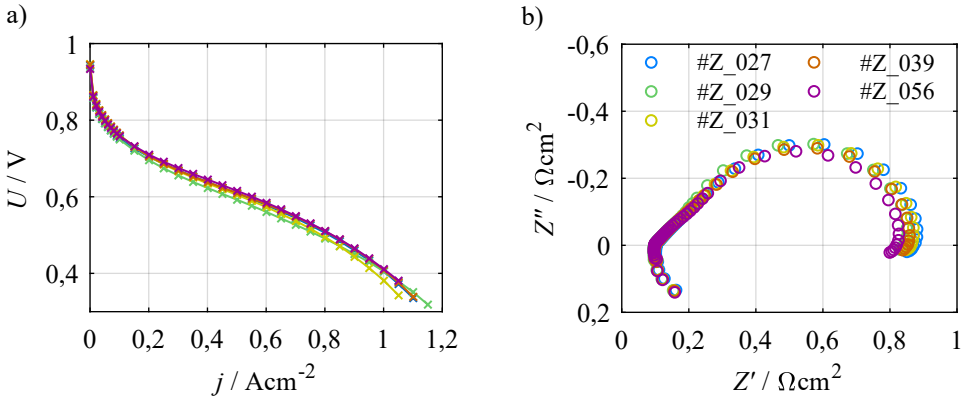


Abbildung 4.14: Referenzmessungen verschiedener Zellen gleichen Typs im Anschluss an die Einfahrprozedur. a) UI-Kennlinien bei $T = 80\,°C$ und $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/Luft). b) Impedanzspektren bei einer Belastung von $0{,}1\,A\,cm^{-2}$.

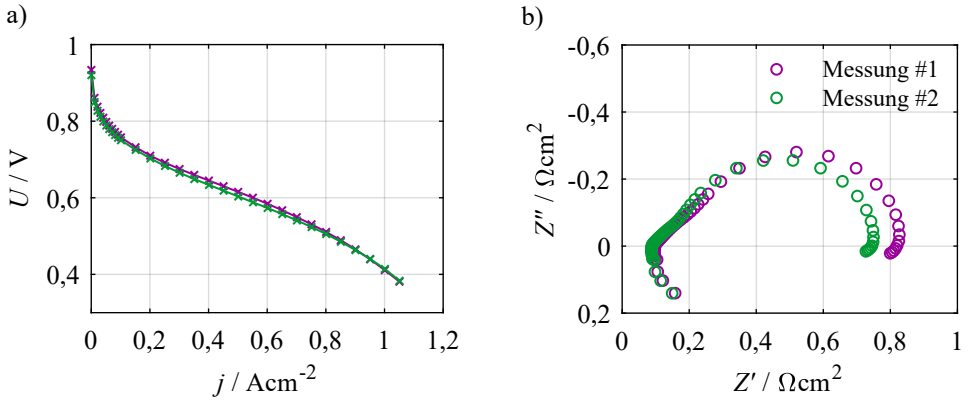


Abbildung 4.15: Referenzmessungen der Zelle #Z_056 zu Beginn und am Ende der Charakterisierung. Zwischen Messung #1 und #2 lag eine Betriebszeit von ca. 850 h. a) UI-Kennlinien bei $T = 80\,°C$ und $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/Luft). b) Impedanzspektren bei einer Belastung von $0{,}1\,A\,cm^{-2}$.

4.4.2. Gültigkeit von Impedanzspektren

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 vorgestellt, erfordert eine physikalisch aussagekräftige Interpretation der Impedanzspektren und eine sinnvolle Weiterverarbeitung der Daten im Rahmen der DRT-Analyse eine herausragende Messdatenqualität. Die Gültigkeit von Impedanzspektren hinsichtlich Linearität, Kausalität und Zeitinvarianz kann im Nachgang der Messung mithilfe des Kramers-Kronig Validitätstests überprüft werden. Folglich wurden alle Impedanzspektren vor der Weiterverarbeitung auf ihre Gültigkeit hin überprüft.

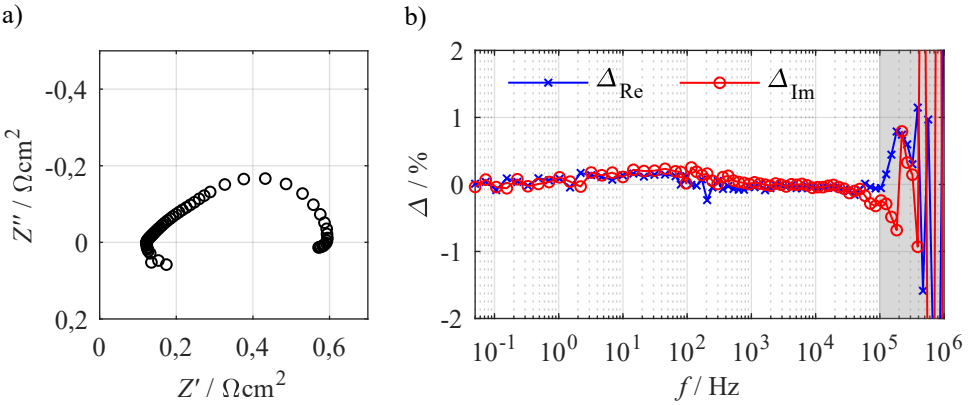


Abbildung 4.16: a) Beispielhaftes Impedanzspektrum der untersuchten Zelle mit hoher Messdatenqualität. b) Frequenzabhängige Kramers-Kronig Residuen von Real- und Imaginärteil. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. und $j = 146\,mA\,cm^{-2}$ ($200\,mL\,min^{-1}$ H_2/O_2).

Abbildung 4.16 zeigt beispielhaft die Residuen für ein typisches Impedanzspektrum mit einer hohen Messdatenqualität. Die Residuen liegen über einen weiten Frequenzbereich unter 0,5 %. Lediglich für $f > 100\,kHz$ ist das Impedanzspektrum fehlerbehaftet. Ursächlich hierfür sind Induktivitäten in der Verkabelung und dem Messaufbau. Dieser Frequenzbereich wird folglich von weiteren Analysen ausgeschlossen. Vergleichbare Impedanzspektren mit hoher Messdatenqualität (und geringen Residuen) konnten für die meisten Betriebszustände ermittelt werden.

Abbildung 4.17 zeigt beispielhaft die Residuen für einen instabilen Betriebspunkt. Es wurde bewusst eine Feuchte von mehr als 100 % r.F. gewählt, um Kondensation von Flüssigwasser zu provozieren. Die Residuen liegen nun fast über den gesamten Frequenzbereich über dem kritischen Wert von 0,5 %, teilweise auch über 2 % in dem interessanten Frequenzbereich bei 10 Hz. Es wird deutlich, dass die zugehörigen Impedanzdaten nicht verwendet werden können.

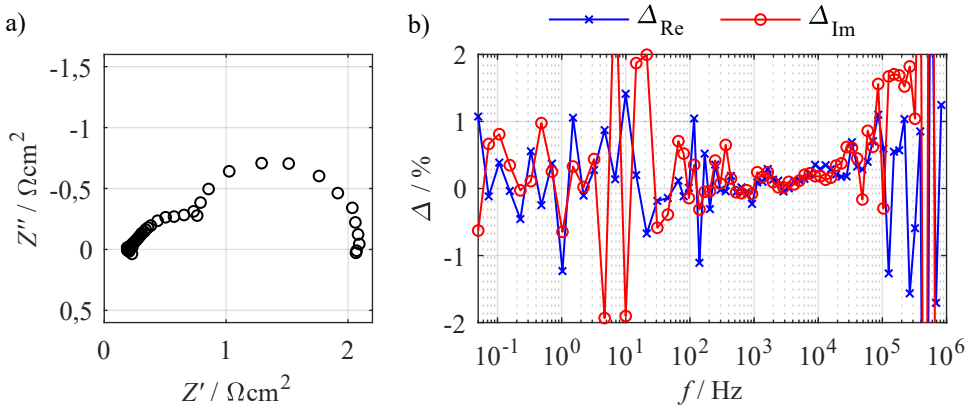


Abbildung 4.17: a) Impedanzspektrum mit geringer Messdatenqualität bei hoher Feuchte $> 100\,\%$ r.F. und geringem Gasfluss ($50\,\mathrm{mL\,min^{-1}}$). b) Frequenzabhängige Kramers-Kronig Residuen von Real- und Imaginärteil. Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$ und $j = 500\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ (H_2/Luft).

4.5. Berechnung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten

Nachdem die Messdaten auf ihre Gültigkeit überprüft worden sind, kann im nächsten Schritt die DRT-Berechnung der Impedanzspektren erfolgen. Die theoretischen Grundlagen dazu wurden bereits in Abschnitt 2.2.3 erarbeitet. Ein wichtiger Parameter bei der Berechnung der DRT stellt der Regularisierungsparameter λ dar. Die Anzahl und Form der identifizierbaren Peaks in der DRT hängen stark von diesem Parameter ab. Daher muss die Wahl von λ sorgfältig vorab bewertet werden, um sinnvolle und aussagekräftige Verteilungsfunktionen für die gegebenen Impedanzdaten zu erhalten und damit keiner Fehlinterpretation hinsichtlich der Anzahl elektrochemischer Prozesse zu unterliegen [IT17]. In Abbildung 4.18a sind die DRT-Berechnungen für verschiedene λ-Werte von 10^{-1} bis 10^{-4} für das Impedanzspektrum aus Abbildung 5.2 (siehe Abschnitt 5.1) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass niedrige Werte zu einer höheren Anzahl an Peaks führen (sowie zu einer schmaleren Form), wohingegen hohe Werte (10^{-1} - 10^{-2}) Prozesse mit nahe beieinander liegenden Zeitkonstanten nicht auflösen können (10 Hz bis 100 Hz). Für ein ideales Spektrum könnte λ beliebig klein gewählt werden, um sämtliche Prozesse abbilden zu können [IT17]. Bei einem realen, gemessenen Spektrum führen zu kleine Werte jedoch zu fehlerhaften Oszillationen der Verteilungsfunktion, die zu physikalischen Fehlinterpretationen führen können [IT17]. Die Ursache liegt in dem der Messung überlagerten Messrauschen. Dieser Effekt kann für $\lambda = 10^{-4}$ beobachtet werden. Eine weitere Bewertungsmöglichkeit der berechneten Verteilungsfunktion ergibt sich aus der Abweichung zwischen der Modellimpedanz der gefitteten Verteilungsfunktion $g(\tau)$ und dem gemessenen Spektrum (Abbildung 4.18b). Es zeigt sich, dass die Residuen mit geringeren λ-Werten abnehmen, jedoch keine weitere Verbesserung für Werte unter 10^{-3} auftritt. Aus

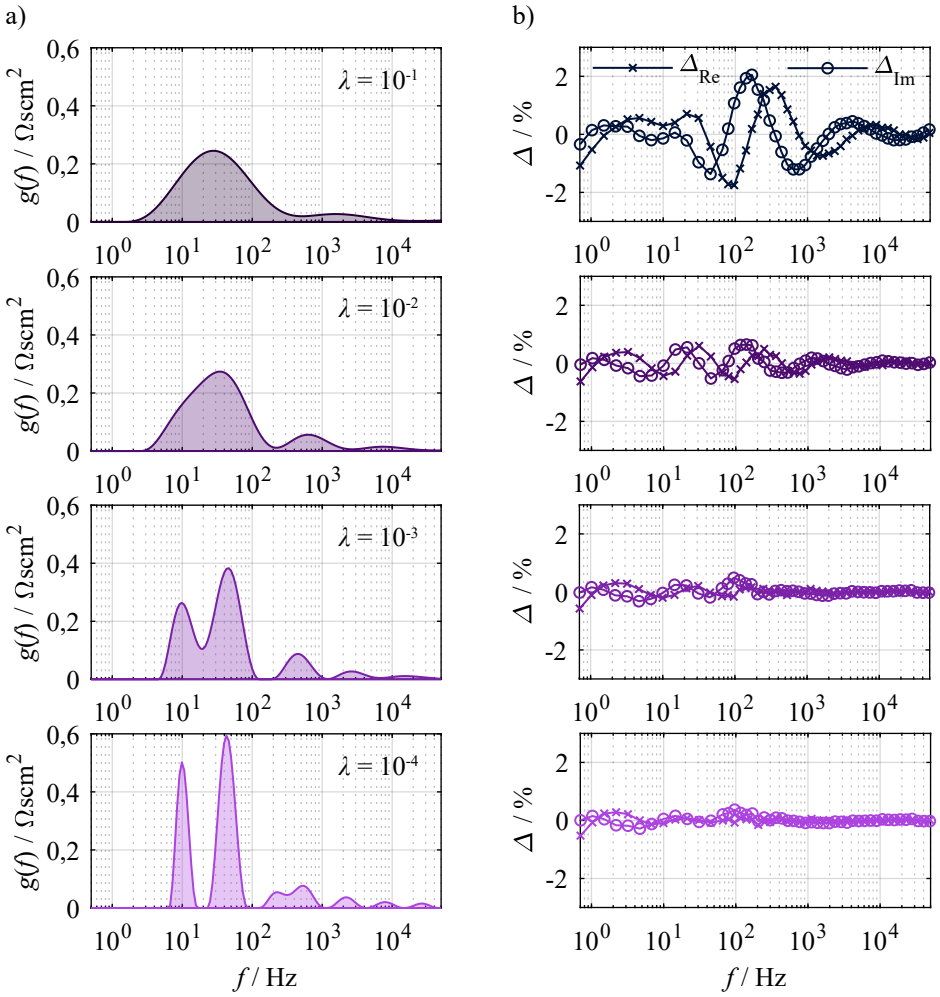


Abbildung 4.18: a) DRT-Berechnungen für verschiedene λ-Werte von 10^{-1} bis 10^{-4}. Kleinere Werte ermöglichen eine bessere Trennung der einzelnen Prozesse, können jedoch zu fehlerhaften Oszillationen führen (10^{-4}). b) Residuen zwischen gemessenem Spektrum und der Modellfunktion der gefitteten Verteilungsfunktion für die entsprechenden λ-Werte. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$r.F. und $j = 382\,mA\,cm^{-2}$ (H_2/Luft). Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein λ-Wert von 10^{-3} für alle DRT-Berechnungen als bestmöglicher Kompromiss zwischen Trennschärfe, geringen Residuen und Vermeidung von unerwünschten Oszillationen festgesetzt.

5. Analyse von Verlustprozessen

Dieses Kapitel widmet sich der Identifikation der im Betrieb auftretenden internen Verlustprozesse einer PEM-Brennstoffzelle sowie der Zuordnung zu den zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen mithilfe der in Abschnitt 4.3 vorgestellten Mess- und Auswertemethoden (elektrochemische Impedanzspektroskopie und DRT-Analyse).

Zunächst erfolgt eine theoretische Betrachtung der Transportpfade und elektrochemischen Reaktionen einer PEM-Brennstoffzelle. Anschließend wird das Vorgehen einer Impedanzanalyse an einem beispielhaften Impedanzspektrum durchgeführt. Dabei wird zunächst die Messdatenqualität mithilfe des Kramers-Kronig Validitätstests beurteilt. Es folgt eine Aufteilung der im Spektrum identifizierbaren Merkmale in ohmsche Verluste und Polarisationsverluste. Der Polarisationsanteil kann unter Verwendung der DRT-Analyse in fünf Prozesse mit charakteristischen Zeitkonstanten aufgespalten werden.

Anschließend erfolgt eine umfassende Zellcharakterisierung über einen weiten Betriebsbereich. Die erstmals im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte, umfangreiche DRT-Analyse der aufgenommenen Impedanzspektren ermöglicht die Identifikation der im Betrieb auftretenden Verlustprozesse hinsichtlich ihrer charakteristischen Zeitkonstanten. Anhand einer gezielten und systematischen Variation der Betriebsparameter lassen sich die identifizierten Verlustprozesse den zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen zuordnen. Dabei gelingt auch eine erste Bewertung, in welchem Maße die an Anode und Kathode ablaufenden Prozesse zu den Gesamtverlusten beitragen. Die Ergebnisse wurden in [Hei18] veröffentlicht.

5.1. Prozessidentifikation und -zuordnung mittels DRT

Im Folgenden wird nun auf die Identifikation und Zuordnung der einzelnen Verlustmechanismen anhand der vorgestellten Messmethoden eingegangen. Eine Visualisierung der individuellen Transportpfade in den jeweiligen Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle sowie der elektrochemischen Reaktionen an Anode und Kathode ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die verlustbehafteten Transportmechanismen lassen sich in folgende Kategorien unterteilen:

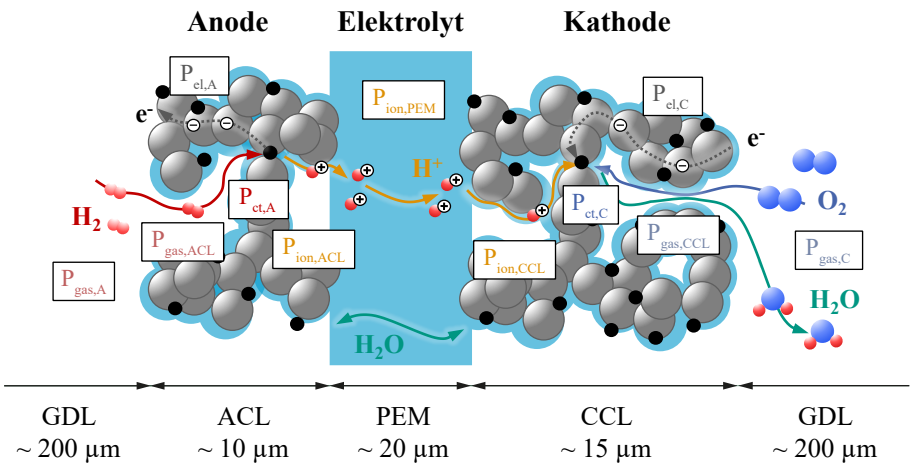


Abbildung 5.1: Schichtaufbau einer PEM-Brennstoffzelle bestehend aus Gasdiffusionsschichten und Katalysatorschichten (jeweils Anode und Kathode) und der Polymerelektrolytmembran. Dargestellt sind die ionischen und elektronischen Transportpfade und der Gastransport sowie die elektrochemischen Reaktionen an den Dreiphasengrenzen. ACL: Anoden-Katalysatorschicht (engl. *anode catalyst layer*). CCL: Kathoden-Katalysatorschicht (engl. *cathode catalyst layer*). Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

i) **Ionischer Transport:** Der Transport von Protonen im Ionomer findet hauptsächlich in der Polymerelektrolytmembran statt ($P_{\text{ion,PEM}}$). Darüber hinaus ist den Katalysatorschichten ebenfalls ein gewisser Anteil des Ionomers zugesetzt, um den Protonentransport und damit die Reaktion auch in membranfernen Regionen zu ermöglichen. Hier kann zwischen ionischem Transport in der Katalysatorschicht der Anode ($P_{\text{ion,ACL}}$) und der Kathode ($P_{\text{ion,CCL}}$) unterschieden werden. Aufgrund individueller Schichtdicken und Ionomeranteilen können diese unterschiedlich stark ausgeprägt sein.

ii) **Elektronischer Transport:** Der Transport von Elektronen ist durch die endliche Leitfähigkeit des Kohlenstoffs in den Gasdiffusions- und den Katalysatorschichten limitiert ($P_{\text{el,A/C}}$).

iii) **Gastransport:** (Diffusiver) Gastransport tritt sowohl in den offenporigen Gasdiffusionschichten ($P_{\text{gas,A/C}}$) wie auch in den kompakteren Katalysatorschichten auf ($P_{\text{gas,ACL/CCL}}$).

Ferner sind die **elektrochemischen Ladungstransferreaktionen** an den Dreiphasengrenzen verlustbehaftet. Dabei gilt: $P_{\text{ct,C}}$ beschreibt die Sauerstoffreduktion (ORR) und $P_{\text{ct,A}}$ die Wasserstoffoxidation (HOR). Darüber hinaus ermöglicht die Membran einen Austausch von Wasser zwischen den Gasräumen. Dieser Effekt tritt zwar nicht direkt als Verlust auf, kann aber Einfluss auf die Gaszusammensetzung und die Feuchte an Anode und Kathode haben und ist deshalb indirekt mit den elektrochemischen Reaktionen verknüpft [Pec10, Ji09].

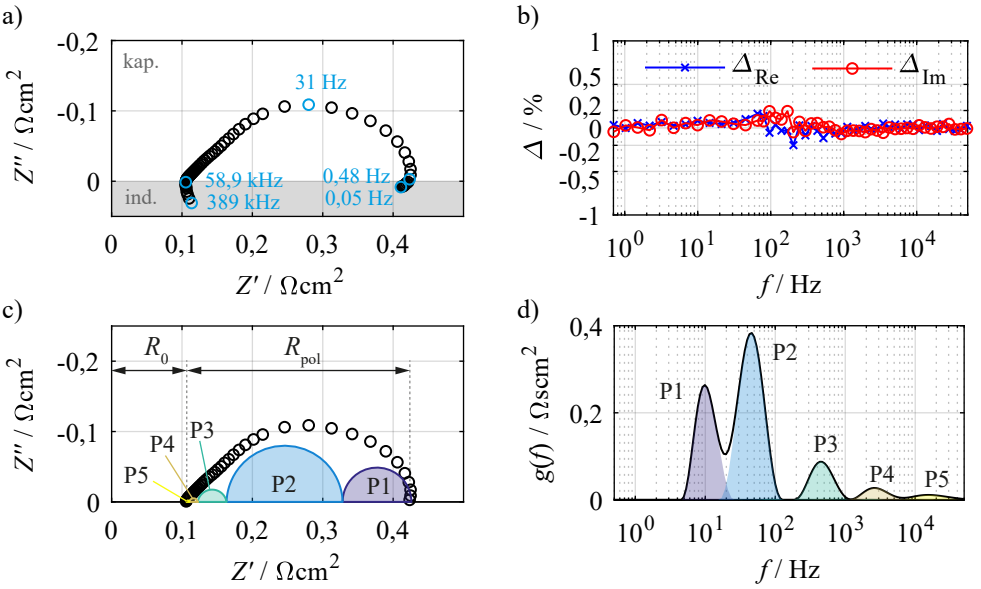


Abbildung 5.2: a) Impedanzspektrum bei $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$r.F. und $j = 382\,mA\,cm^{-2}$ (H_2/Luft). b) Kramers-Kronig Residuen. c) Impedanzspektrum mit Trennung von ohmschen Verlusten R_0 und Polarisationsverlusten R_{pol}. d) Berechnete DRT mit Darstellung verschiedener Polarisationsanteile (P1 - P5). Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

Ziel dieses Kapitels ist es nun im Folgenden, die einzelnen Prozesse zu identifizieren und den entsprechenden Mechanismen korrekt zuzuordnen sowie ihren Beitrag zu den Gesamtverlusten zu quantifizieren.

Impedanzanalyse Abbildung 5.2a zeigt ein typisches Impedanzspektrum einer PEM-Brennstoffzelle bei 80 °C, 70 % r.F. und 382 mA cm^{-2}. Der abgebildete Frequenzbereich reicht von 50 mHz bis 389 kHz. Zwischen 0,5 Hz und 60 kHz zeigt die Impedanz ein kapazitives Verhalten (negativer Imaginärteil). Für Frequenzen $f > 60\,kHz$ wird das Spektrum induktiv (positiver Imaginärteil). Dieses Verhalten ist auf den Messaufbau und die Kabelführung zurückzuführen. Zusätzlich können niederfrequente, induktive Effekte für $f < 0{,}5\,Hz$ beobachtet werden, welche in Abschnitt A.1 näher betrachtet werden. Hier steht jedoch der kapazitive Teil des Spektrums im Fokus der nachfolgenden Analysen. Die Residuen von Real- und Imaginärteil zwischen Kramers-Kronig konformem Modell (siehe Abschnitt 2.2.2) und dem Spektrum liegen für den betrachteten Frequenzbereich unter 0,2 % (Abbildung 5.2b). Die Ortskurvendarstellung ermöglicht die direkte Betrachtung von ohmschen Verlusten R_0 und der Summe der Polarisationsverluste R_{pol} (Abbildung 5.2c). R_0 ist definiert als der hochfrequente Schnittpunkt ($\omega \to \infty$) der Impedanzkurve mit der reellen Achse. R_{pol} beschreibt die Differenz aus niederfrequentem Schnittpunkt ($\omega \to 0$) und hochfrequentem Schnittpunkt ($\omega \to \infty$)

der Impedanzkurve mit der reellen Achse. Für eine exakte Bestimmung von R_0 ist jedoch eine sorgfältige Analyse der Messdaten hinsichtlich hochfrequenter, induktiver Störeinflüsse durchzuführen, da diese zu fehlerhaften Werten von R_0 führen können. R_0 beinhaltet den elektronischen Transport in Elektroden, Gasdiffusionsschichten und Strömungsfeldern von Anode und Kathode sowie den Protonentransport in der Polymerelektrolytmembran, wobei letzterer die ohmschen Verluste dominiert. Eine Quantifizierung der genannten Transportverluste erfolgt in Kapitel 6.

Eine Identifikation einzelner Polarisationsverluste lässt sich anhand der reinen Ortskurvendarstellung nicht durchführen (es ist lediglich ein gestauchter Halbkreis zu erkennen), weshalb in Abbildung 5.2d die zugehörige DRT-Analyse gezeigt ist. Die DRT-Darstellung ermöglicht eine Trennung von fünf Polarisationsanteilen (P1 - P5) mit individuellen charakteristischen Frequenzen (9,87 Hz, 46,2 Hz, 434 Hz, 2,56 kHz und 15,1 kHz). Darüber hinaus ist der flächenspezifische Widerstand (engl. *area specific resistance*, ASR) jedes Prozesses als (farbige) Fläche unter der Kurve abgebildet. Zur Veranschaulichung ist jeder Prozess zudem als idealer RC-Halbkreis in der Ortskurve abgebildet. Wie unschwer zu erkennen ist, ermöglicht die DRT-Analyse eine klare Trennung einzelner elektrochemischer Verlustprozesse mit eindeutiger Zuordnung zu zugrundeliegenden Zeitkonstanten.

Parametervariation Eine Zuordnung der zuvor identifizierten fünf Polarisationsprozesse (P1 - P5) zu den zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen erfolgt durch eine systematische und umfassende Variation der Betriebsparameter (Stromdichte, relative Feuchte, Gaszusammensetzung). Dabei wird jeweils nur ein Parameter variiert, während die übrigen Parameter konstant gehalten werden. Dies lässt entsprechende Rückschlüsse auf den Ursprung der einzelnen Prozesse zu. Der untersuchte Wertebereich ist in Tabelle 5.1 gelistet.

Tabelle 5.1: Übersicht der Betriebsparameter und deren Variationsbereiche.

Parameter	Wertebereich
Stromdichte j	$8\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ bis $1800\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$
relative Feuchte φ	30 % bis 90 % r.F.
O_2-Partialdruck pO_2	0,040 atm bis 0,67 atm
H_2-Partialdruck pH_2	0,0067 atm bis 0,67 atm

5.1.1. Einfluss der Stromdichte

Die PEM-Brennstoffzelle stellt ein hochgradig nichtlineares System dar. Betrachtet man eine typische UI-Kennlinie (Abbildung 5.3a,b), so zeigt sich bei geringen Stromdichten ($j < 0{,}1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$) zunächst ein sehr starker Spannungseinbruch bei geringer Erhöhung der

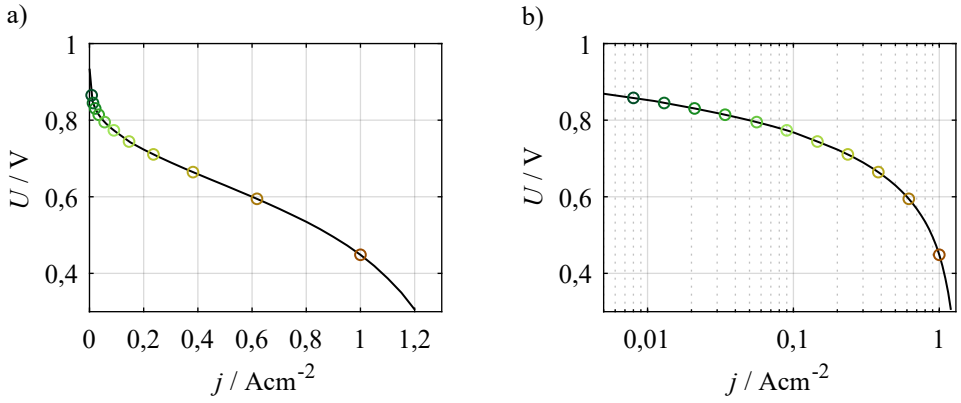


Abbildung 5.3: UI-Kennlinie einer kommerziellen CCM vom Typ GREENERITY H500E L2 mit einer Aktivfläche von 1 cm^2; aufgenommen bei $T = 80\,°C$ und $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/Luft). In den farblich markierten Arbeitspunkten (8, 13, 21, 34, 56, 90, 146, 236, 382, 618 und 1000 $mA\,cm^{-2}$) wurden Impedanzspektren aufgenommen. a) Lineare Skalierung und b) logarithmische Skalierung der horizontalen Achse. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

Stromdichte. Bei mittleren Stromdichten (0,1 $A\,cm^{-2}$ bis 0,8 $A\,cm^{-2}$) beginnt die Kennlinie in einen linearen Bereich überzugehen, um dann bei hohen Stromdichten ($j > 0{,}8\,A\,cm^{-2}$) erneut stärker abzufallen. Damit einhergehend ändert sich der differentielle Widerstand r, welcher der negativen Steigung der Kennlinie entspricht, kontinuierlich über den gesamtem Stromdichtebereich.

$$r = -\frac{\partial U}{\partial j} \tag{5.1}$$

Wird nur ein kleiner Bereich von einigen Millivolt um einen Arbeitspunkt herum betrachtet, so kann ein quasi-lineares Verhalten in diesem angenommen werden und der Innenwiderstand R_i in diesem Arbeitspunkt bestimmt werden. R_i entspricht dabei gerade dem Betrag der Impedanz für den Fall $\omega \to 0$:

$$R_\mathrm{i} = -\frac{\Delta U}{\Delta j} = \lim_{\omega \to 0} |\underline{Z}(\omega)| \tag{5.2}$$

Um jedoch das Verhalten der Zelle über den gesamten Stromdichtebereich beschreiben zu können, genügt es nicht, die Zelle lediglich in einem Arbeitspunkt zu analysieren. Stattdessen ist es notwendig, das elektrochemische Verhalten (abgebildet im Impedanzspektrum) in verschiedenen Punkten entlang der UI-Kennlinie zu untersuchen (Abbildung 5.3a). Aus diesem Grund wurden Impedanzen in einem weiten Stromdichtebereich von 8 $mA\,cm^{-2}$ (nahe OCV) bis 1,0 $A\,cm^{-2}$ aufgenommen (Tabelle 5.2).

Um eine hohe Auflösung im Bereich geringer Stromdichten zu ermöglichen, wurden die Stützstellen für die Impedanzmessungen entlang der Kennlinie mit einer logarithmischen Verteilung definiert (siehe Abbildung 5.3b). Die Messungen (Kennlinie und Impedanzspek-

Tabelle 5.2: Übersicht der untersuchten Betriebspunkte im Rahmen einer Stromdichtevariation von 8 mA cm^{-2} bis 1,0 A cm^{-2} bei Betrieb mit H_2/Luft.

T / °C	j / mA cm^{-2}	φ / % r.F.	$pO_{2,cat}$ / atm	$pN_{2,cat}$ / atm	$pH_{2,an}$ / atm
	8				
	13				
↑	21	↑	↑	↑	↑
	34				
	56				
80	90	70	0,14	0,53	0,67
	146				
	236				
↓	382	↓	↓	↓	↓
	618				
	1000				

tren) wurden zunächst bei einer konstanten Temperatur (80 °C) und einer konstanten relativen Feuchte (70 % r.F.) durchgeführt. Die Elektroden wurden dabei mit befeuchteter Luft und befeuchtetem Wasserstoff versorgt. Auf Messungen im Leerlauf wurde aus zweierlei Gründen verzichtet (siehe Abschnitt 2.1.3): (i) Die Bildung von Platinoxid wird bei hohen Kathodenpotentialen begünstigt, was zu einer Änderung der Reaktionskinetik des Platinkatalysators führt und in instabilen Messbedingungen resultiert [Ari15]. (ii) Die Sauerstoffreduktion (ORR) dominiert die gesamte Polarisation bei geringen Stromdichten, weshalb kleinere Prozesse ohnehin nicht aufgelöst werden können [Kul16, Zha06].

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die Ergebnisse zunächst in zwei Teilbereiche in Abhängigkeit der Stromdichten unterteilt: Abbildung 5.4 zeigt die Impedanzspektren und zugehörigen DRT-Berechnungen für Stromdichten von 8 mA cm^{-2} bis 90 mA cm^{-2} (Aktivierungsbereich). Entsprechend zeigt Abbildung 5.5 Impedanzspektren und zugehörige DRT-Berechnungen für Stromdichten von 90 mA cm^{-2} bis 1000 mA cm^{-2} (ohmscher und diffusionslimitierter Bereich). Zwei wesentliche Aspekte lassen sich direkt aus den Impedanzdaten erkennen: (i) Der gemessene ohmsche Widerstand R_0 ist unabhängig von der Stromdichte. (ii) Der Polarisationswiderstand R_{pol} zeigt eine starke Abhängigkeit von der Stromdichte (von 5,22 Ω cm^2 bei 8 mA cm^{-2} bis 0,495 Ω cm^2 bei 1,0 A cm^{-2}).

Eine detaillierte Analyse ergibt sich durch die DRT-Berechnung, welche die Trennung der bereits in Abbildung 5.2 genannten fünf kapazitiven Polarisationsprozesse (P1 - P5) ermöglicht. Im Bereich niedriger Stromdichten (Abbildung 5.5b) wird die gesamte Polarisation klar durch den Prozess P2 dominiert. Darüber hinaus zeigt P2 eine starke Abnahme mit zunehmender Stromdichte und eine Änderung der charakteristischen Frequenz von ~2 Hz (bei 8 mA cm^{-2}) bis ~15 Hz (bei 90 mA cm^{-2}). Die starke Abhängigkeit von P2 und der

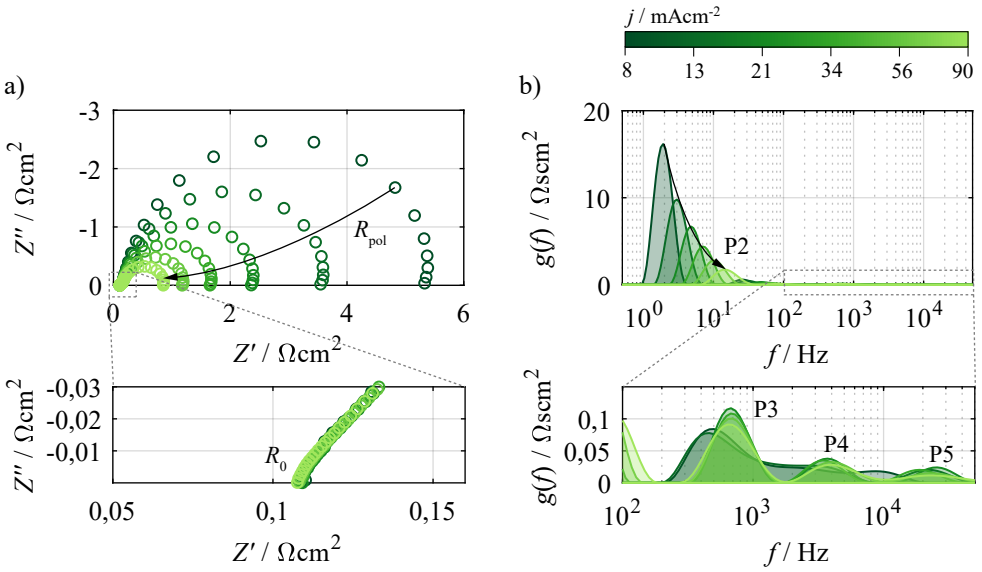


Abbildung 5.4: Variation der Stromdichte von 8 mA cm^{-2} bis 90 mA cm^{-2} bei $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/Luft). a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

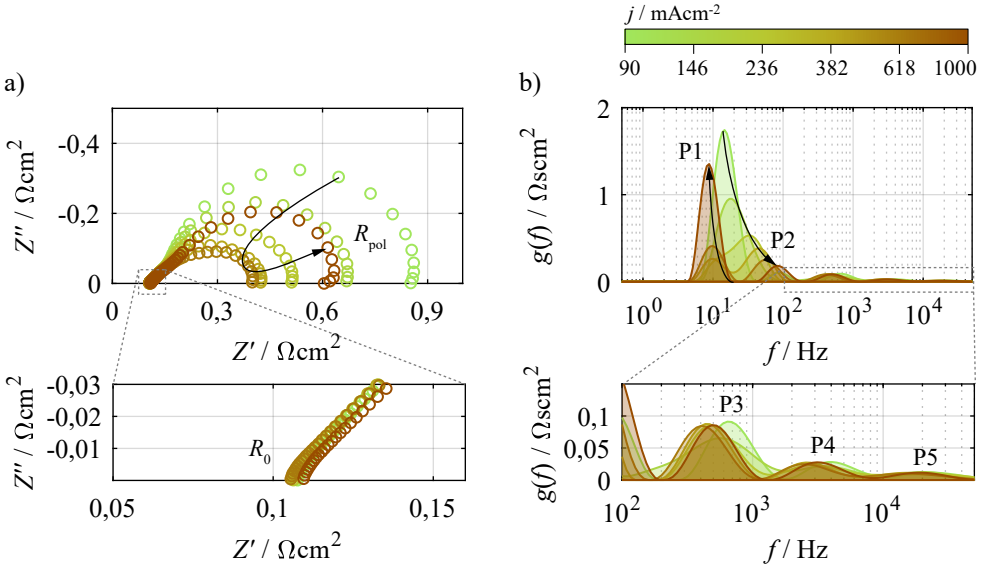


Abbildung 5.5: Variation der Stromdichte von 90 mA cm^{-2} bis 1000 mA cm^{-2} bei $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/Luft). a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

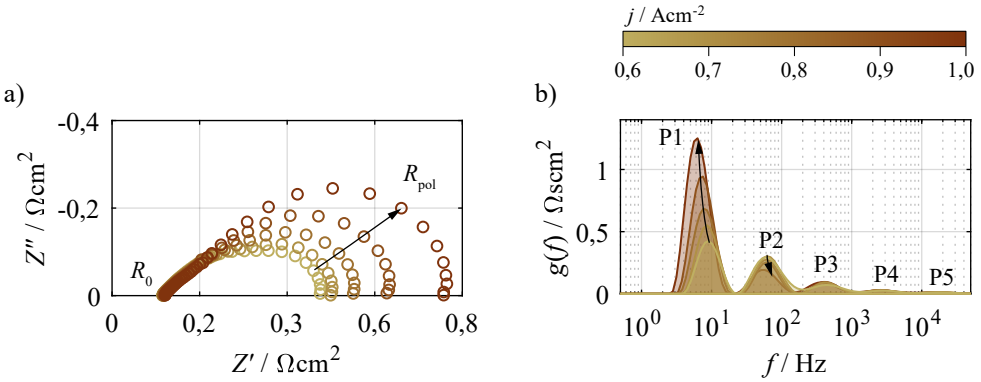


Abbildung 5.6: Variation der Stromdichte von 0,6 A cm^{-2} bis 1,0 A cm^{-2} bei $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/Luft). a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs.

schwindende Einfluss bei höheren Stromdichten lässt auf einen Zusammenhang mit einer Ladungstransferreaktion schließen, welcher mit der Butler-Volmer Gleichung beschrieben werden kann (siehe Gleichung 2.25 in Abschnitt 2.1.5). Welcher Elektrode P2 zugeordnet werden kann, wird in Abschnitt 5.1.3 näher untersucht. P2 wird gefolgt von drei kleineren Peaks P3 (~500 Hz), P4 (~3 kHz) und P5 (~30 kHz), die bei höheren Frequenzen auftreten. Diese zeigen nahezu keine Abhängigkeit von der Stromdichte. Eine Kopplung von Ladungstransferreaktion mit dem Protonentransport im Ionomer der Katalysatorschicht sowie die komplexen Reaktionsmechanismen der ORR könnten zu diesen Nebenpeaks P3 bis P5 führen. Betrachtet man nun den Bereich mittlerer und hoher Stromdichten (Abbildung 5.5b), so zeigt sich eine weitere Abnahme von P2 und eine Verschiebung bis zu einer Frequenz von ~200 Hz (bei 1,0 A cm^{-2}). Zudem wird ein weiterer Prozess P1 bei geringen Frequenzen (zwischen ~8 Hz und ~10 Hz) sichtbar. Eine detaillierte Analyse des Zellverhaltens zwischen 0,6 A cm^{-2} und 1,0 A cm^{-2} ist in Abbildung 5.6 gezeigt. P1 steigt mit Erhöhung der Stromdichte an und dominiert die Polarisation bei hohen Stromdichten (1,0 A cm^{-2}). Diese Abhängigkeit und die charakteristische Zeitkonstante lässt auf einen Gasdiffusionsprozess schließen.

Tabelle 5.3: Übersicht der untersuchten Betriebspunkte im Rahmen einer Stromdichtevariation von 1,0 A cm^{-2} bis 1,8 A cm^{-2} bei Betrieb mit H_2/O_2.

T / °C	j / A cm^{-2}	φ / % r.F.	$pO_{2,cat}$ / atm	$pN_{2,cat}$ / atm	$pH_{2,an}$ / atm
↑	1,0 1,2	↑	↑	↑	↑
80	1,4	70	0,67	0,00	0,67
↓	1,6 1,8	↓	↓	↓	↓

Um auch Punkte höherer Stromdichte untersuchen zu können, war es notwendig die Zelle mit reinem (befeuchteten) Sauerstoff zu betreiben. Dies ermöglichte eine Steigerung der maximal erreichbaren Stromdichte auf knapp 2,0 A cm^{-2}. Eine Übersicht der Messpunkte ist in Tabelle 5.3 aufgeführt. Abbildung 5.7 zeigt die Impedanzspektren und zugehörigen DRTs im Hochstrombereich zwischen 1,0 A cm^{-2} und 1,8 A cm^{-2}. In diesem Bereich sind nur kleine Änderungen an Impedanz und DRT sichtbar. Erneut zeigt sich ein Ansteigen des Diffusionsprozesses P1, wenngleich dieser deutlich geringer ausgeprägt ist im Vergleich zum Betrieb mit Luft. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei P1 um die Sauerstoffdiffusion handelt, da ein höherer Sauerstoffanteil die damit einhergehenden Verluste verringert. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 5.1.3 näher erläutert. Ferner ist ein Nebenpeak von P1 mit höherer Frequenz identifizierbar. Eine Trennung von P2 und P3 ist in diesem Szenario schwierig, da sich die charakteristischen Frequenzen beider Prozesse angenähert haben und nun auch in der DRT überlappen. Man erkennt jedoch, dass die linke Flanke von P3 mit Erhöhung der Stromdichte absinkt, sodass P2 in diesem Frequenzbereich vermutet werden kann. Überraschend ist nun, dass P3 den größten Verlustanteil in diesem Betriebspunkt darstellt.

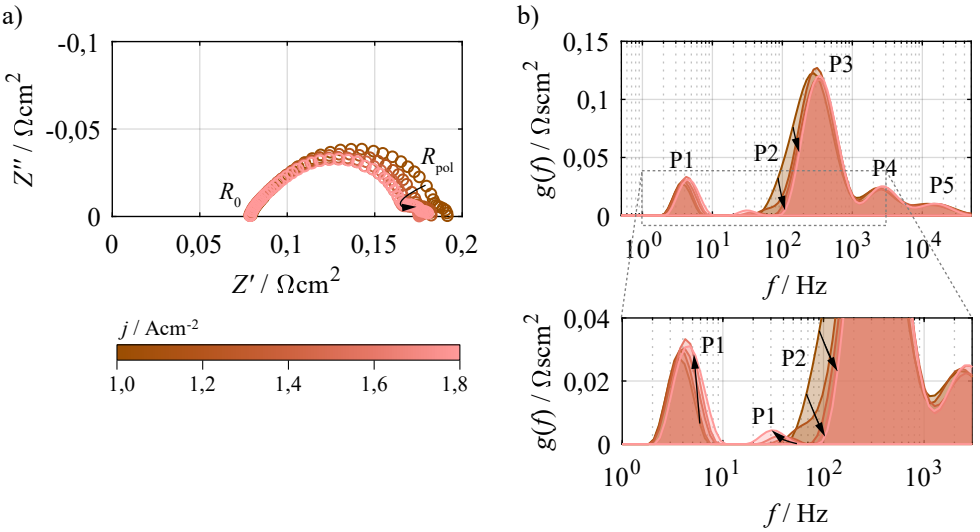


Abbildung 5.7: Variation der Stromdichte von 1,0 A cm^{-2} bis 1,8 A cm^{-2} bei $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/O_2). a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs.

Im Rahmen der Stromdichtevariation konnte gezeigt werden, dass die DRT-Analyse das Vorhandensein von mehreren Polarisationsprozessen mit ähnlichen Frequenzen aufschlüsseln kann, die in der reinen Impedanzdarstellung überlappen. Auffällig ist zudem, dass einige Prozesse ein gegenläufiges Verhalten zeigen. So steigt beispielsweise P1 bei höheren Stromdichten an während P2 absinkt.

5.1.2. Einfluss der relativen Feuchte

Da die relative Luftfeuchtigkeit einen der wichtigsten Betriebsparameter sowohl für einen stabilen Betrieb als auch für eine hohe Leistungsdichte von PEM-Brennstoffzellen darstellt, wurden Experimente über einen weiten Bereich von 30 % r.F. bis 90 % r.F. durchgeführt. Messungen mit weniger als 30 % r.F. wurden vermieden, um die Membran durch zu starkes Austrocknen nicht zu beschädigen. Des Weiteren wurden Messungen bei 100 % r.F. nicht ausgewertet aufgrund von Instabilitäten während der Messung, die durch Flüssigwasser in den porösen Schichten von Gasdiffusions- und Katalysatorschichten sowie in den Gaskanälen verursacht wurden. Temperatur (80 °C) und Sauerstoffpartialdruck (0,55 atm) wurden konstant gehalten. Der Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks ist aufgrund der niedrigen Anodenpolarisation unkritisch und kann vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 5.1.3).

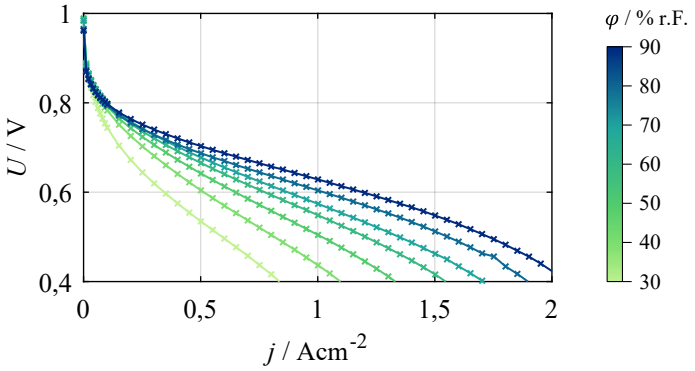


Abbildung 5.8: UI-Kennlinien von 30 % r.F. bis 90 % r.F. bei $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$ und $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}} = 0{,}55\,\mathrm{atm}$.

Abbildung 5.8 bestätigt den deutlichen Einfluss der Feuchte auf die Leistungsfähigkeit der Zelle, dargestellt in Form von UI-Kennlinien. Eine Erhöhung der Befeuchtung der Betriebsgase von 30 % r.F. auf 90 % r.F. ermöglicht eine Steigerung der maximal entnehmbaren Stromdichte auf mehr als den doppelten Wert im gezeigten Betriebspunkt. Um den Einfluss der Feuchte auf sämtliche zuvor identifizierten Verlustprozesse zu untersuchen, wurden Impedanzanalysen in unterschiedlichen Messpunkten durchgeführt. Eine geringe Stromdichte von $34\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ wurde gewählt, um den Einfluss auf den Prozess P2 zu untersuchen. Eine hohe Stromdichte von $618\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ wurde gewählt, um den Einfluss auf P1 sichtbar zu machen. Die Messpunkte können der Tabelle 5.4 entnommen werden.

Abbildung 5.9 zeigt den Einfluss der Feuchte bei einer geringen Stromdichte von $34\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$, Abbildung 5.10 bei einer hohen Stromdichte von $618\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$. Es zeigt sich ein Einfluss der Feuchte sowohl auf den gemessenen ohmschen Widerstand als auch auf den Polarisationswiderstand. Die deutliche Abnahme des ohmschen Widerstandes R_0 (von $322\,\mathrm{m\Omega\,cm^2}$ bei 30 % r.F. zu $54\,\mathrm{m\Omega\,cm^2}$ bei 90 % r.F.) kann mit einer höheren Protonenleitfähigkeit der Membran erklärt werden. Aufgrund einer höheren Befeuchtung der Reaktionsgase ergibt

Tabelle 5.4: Übersicht der untersuchten Betriebspunkte im Rahmen einer Feuchtevariation von 30 % r.F. bis 90 % r.F. bei Betrieb mit $pO_{2,cat} = 0{,}55$ atm.

T / °C	j / mA cm^{-2}	φ / % r.F.	$pO_{2,cat}$ / atm	$pN_{2,cat}$ / atm	$pH_{2,an}$ / atm
		30		0,31	0,86
↑	↑	40	↑	0,26	0,81
		50		0,21	0,76
80	34; 618	60	0,55	0,17	0,72
		70		0,12	0,67
↓	↓	80	↓	0,071	0,62
		90		0,024	0,57

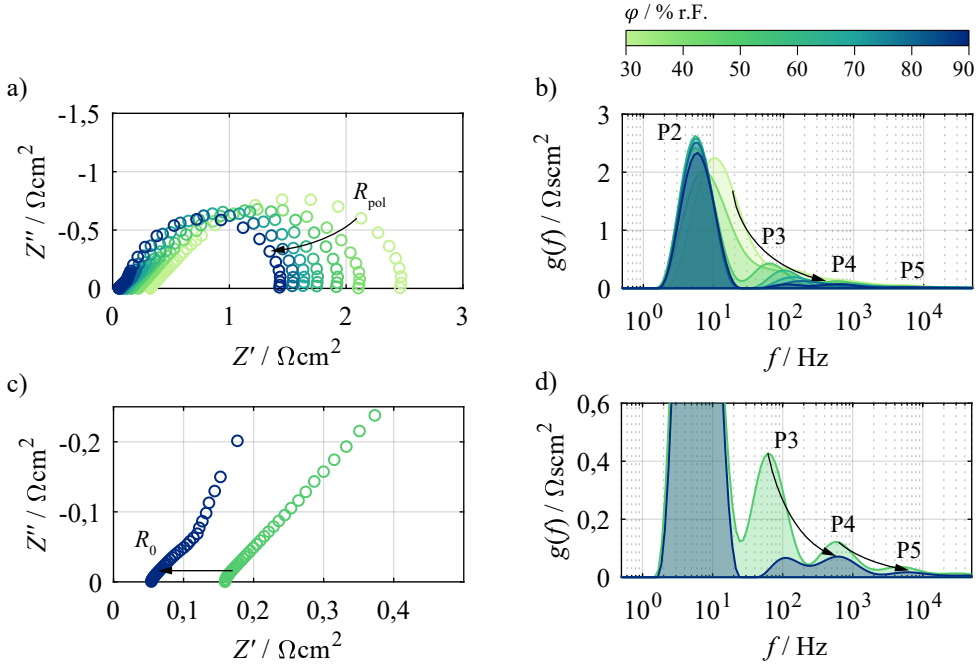


Abbildung 5.9: Variation der relativen Feuchte von 30 % r.F. bis 90 % r.F. bei $T = 80\,°C$, $pO_{2,cat} = 0{,}55$ atm und $j = 34\,mA\,cm^{-2}$. a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

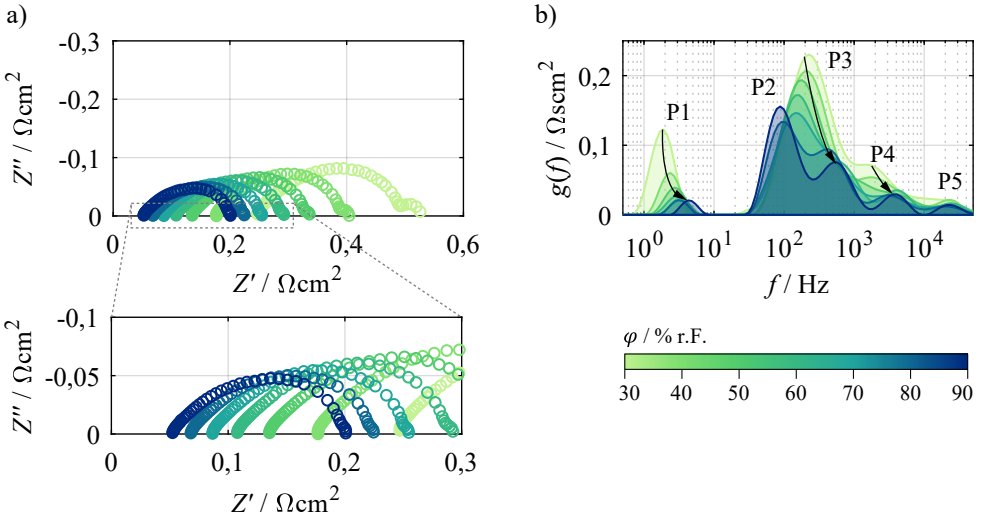


Abbildung 5.10: Variation der relativen Feuchte von 30 % r.F. bis 90 % r.F. bei $T = 80\,°C$, $pO_{2,cat} = 0{,}55\,atm$ und $j = 618\,mA\,cm^{-2}$. a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

sich eine stärkere Absorption von Wasser in die Membran, welche wiederum die ionische Leitfähigkeit beeinflusst [Web04b, Spr91].

P2 ist unabhängig von der relativen Feuchte und bleibt konstant (Abbildung 5.9b). Allerdings zeigen die Nebenpeaks P3 bis P5 eine starke Abnahme bei Erhöhung der Feuchte, während diese nicht von der Stromdichte beeinflusst wurden. Diese führt zu der These, dass es sich bei P3 bis P5 um Prozesse handelt, die mit dem Protonentransport in der Katalysatorschicht korrelieren. In Abbildung 5.9c,d ist eine Detailansicht für die Feuchten von 50 % r.F. und 90 % r.F. gegeben. Hier wird deutlich, dass sich auch die Form der Impedanz abhängig von der Befeuchtung ändert. Ausgehend von dem hochfrequenten Schnittpunkt des Spektrums mit der reellen Achse zeigt sich ein 45°-Anstieg, ehe die Form in einen Halbkreis übergeht. Dieser 45°-Anstieg ist bei geringen Feuchten stärker ausgeprägt als bei hohen Feuchten. Vergleicht man dies mit der DRT-Darstellung, so kann man ableiten, dass P3 bis P5 mit diesem Verhalten korreliert werden können. Dieses Verhalten konnte auch in [Ney07a, Liu09] gezeigt werden. Ferner untersuchten Dierickx et al. den Einfluss von Ionenleitfähigkeit und Ladungstransferwiderstand auf die DRT mithilfe eines Kettenleitermodellansatzes [Die18]. Es konnte gezeigt werden, dass der niederfrequente Prozess (hier P2) mit dem Ladungstransfer zusammenhängt, wohingegen die höherfrequenten Nebenpeaks durch die ionische Leitfähigkeit der Elektrode beeinflusst werden.

Darüber hinaus zeigt Abbildung 5.10 die Impedanz und DRT-Analysen für hohe Stromdichten ($618\,mA\,cm^{-2}$). Der Einfluss der Feuchtigkeit auf den ohmschen Widerstand sticht hier aufgrund des geringeren Polarisationswiderstandes noch stärker heraus. Des Weiteren ist

der Gasdiffusionsprozess P1 identifizierbar. Dieser zeigt auch eine Abhängigkeit von der Feuchte, was sich mithilfe einer Änderung des effektiven Diffusionskoeffizienten aufgrund der geänderten Gaszusammensetzung erklären lässt. Nun lässt sich keine klare Abgrenzung zwischen dem 45°-Anstieg und dem darauffolgenden Halbkreis mehr erkennen. Dies liegt daran, dass sich die Zeitkonstanten beider Prozesse nun stark angenähert haben und in der Folge P2 und P3 überlappen. Es ist jedoch weiterhin zu erkennen, dass P3 bis P5 mit einem Anstieg der Feuchte entsprechend abnehmen. In diesem Betriebspunkt zeigt sich zudem die stärkere Bedeutung der Prozesse P3 bis P5 in Relation zu P2, welcher für geringe Stromdichten die gesamte Polarisation dominierte. Es wird deutlich, dass eine geringe ionische Leitfähigkeit der Katalysatorschicht (z.B. aufgrund zu geringer Feuchte der Reaktionsgase oder eines zu geringen Ionomeranteils in der Elektrode) einen leistungsbegrenzenden Faktor im Bereich hoher Stromdichten darstellen kann.

5.1.3. Einfluss der Gaszusammensetzung

Um die identifizierten Prozesse P1 bis P5 den entsprechenden Elektroden zuzuordnen, wurden Variationen des Sauerstoffpartialdrucks an der Kathode (0,040 atm bis 0,67 atm) und des Wasserstoffpartialdrucks an der Anode (0,027 atm bis 0,67 atm) durchgeführt. Ein Sauerstoffpartialdruck von 0,67 atm entspricht dem Betrieb mit befeuchtetem, reinen Sauerstoff, wohingegen ein Partialdruck von 0,14 atm dem Betrieb mit befeuchteter Luft entspricht (21 % O_2). Es wurde jeweils nur ein Parameter variiert, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Ein Überblick ist in Tabelle 5.5 gegeben.

Abbildung 5.11 zeigt den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Leistungsfähigkeit der Zelle. Auch hier kann erneut eine starke Leistungsabhängigkeit beobachtet werden: Ein höherer Sauerstoffpartialdruck äußert sich in einer höheren Leistungsfähigkeit über den gesamten Stromdichtebereich. Im Vergleich zur Feuchtevariation zeigt sich zudem bereits ein deutlicher Einfluss auf die Leerlaufspannung: Geringere Sauerstoffpartialdrücke resultieren in einer geringeren Leerlaufspannung.

Tabelle 5.5: Übersicht der untersuchten Betriebspunkte im Rahmen einer O_2-Partialdruckvariation von 0,040 atm bis 0,67 atm bei Betrieb mit $T = 80\,°C$ und $\varphi = 70\,\%$r.F..

T / °C	j / mA cm^{-2}	φ / % r.F.	$pO_{2,cat}$ / atm	$pN_{2,cat}$ / atm	$pH_{2,an}$ / atm
↑	↑	↑	0,040	0,63	↑
			0,080	0,59	
80	34 / 618	70	0,14	0,53	0,67
			0,23	0,44	
↓	↓	↓	0,40	0,27	↓
			0,67	0,00	

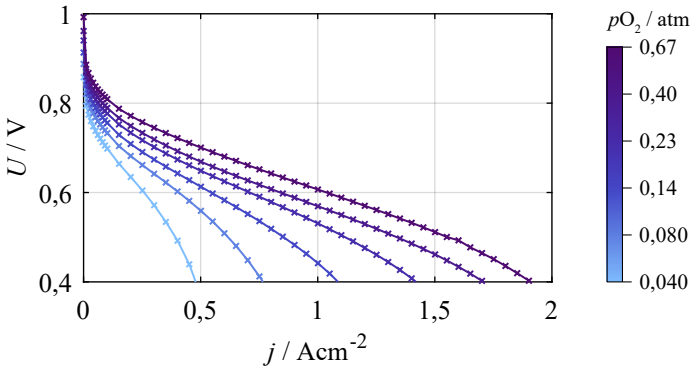


Abbildung 5.11: UI-Kennlinien von $pO_{2,cat} = 0{,}040\,\text{atm}$ bis $pO_{2,cat} = 0{,}67\,\text{atm}$ bei $T = 80\,°\text{C}$ und $\varphi = 70\,\%$ r.F..

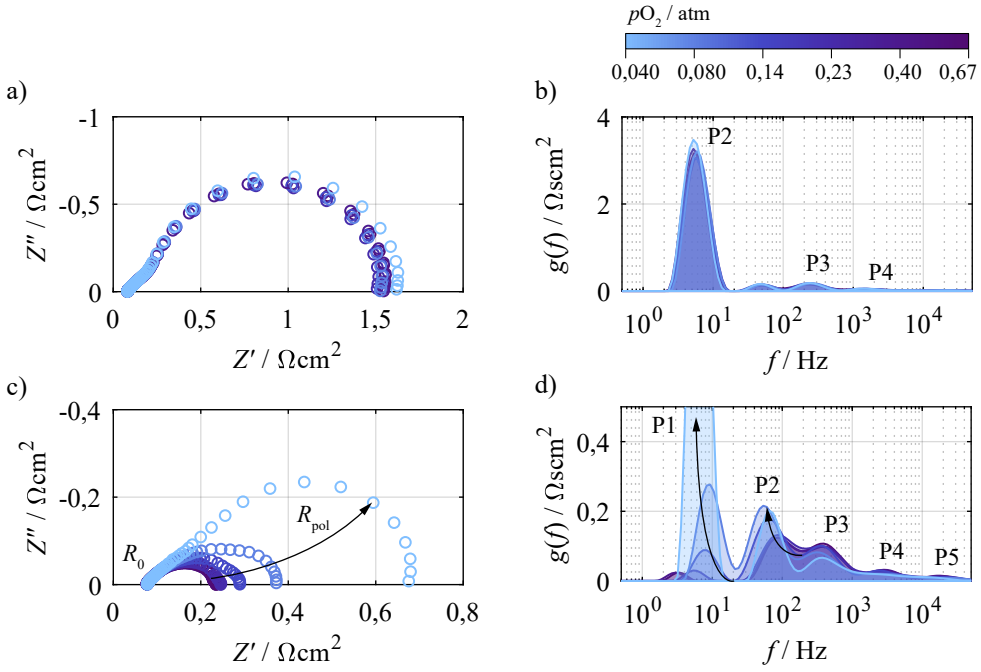


Abbildung 5.12: Variation des O_2-Partialdrucks von 0,040 atm bis 0,67 atm bei $T = 80\,°\text{C}$, $pH_{2,an} = 0{,}67\,\text{atm}$ und $\varphi = 70\,\%$ r.F.. a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs bei $j = 34\,\text{mA}\,\text{cm}^{-2}$. c) Impedanzspektren und d) zugehörige DRTs bei $j = 618\,\text{mA}\,\text{cm}^{-2}$. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

In Abbildung 5.12a,b sind die Impedanzen bzw. DRT-Analysen bei einer Stromdichte von $j = 34\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ abgebildet. Es wird ersichtlich, dass die Variation der Sauerstoffpartialdrucks keine Änderung des ohmschen Widerstands oder des Polarisationswiderstands bewirkt. Auch in der DRT ist keine Änderungen der einzelnen elektrochemischen Verlustprozesse zu erkennen. Lediglich für den geringsten Partialdruck von 0,040 atm zeigt sich ein geringfügiges Ansteigen des Polarisationswiderstands. Die DRT-Betrachtung kann diese Änderung im Frequenzbereich von P2 zuordnen. Untersuchungen für höhere Stromdichten ($j = 618\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$, Abbildung 5.12c,d) ermöglichen zudem, auch den Einfluss auf P1 zu untersuchen, welcher nur bei hohen Stromdichten erkennbar wird. Es wird deutlich, dass P1 stark vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusst wird und bei einem Absenken des Partialdrucks erheblich ansteigt. Dies bestätigt die Zuordnung von P1 zur Gasdiffusion von Sauerstoff in der Gasdiffusionsschicht bzw. der Katalysatorschicht der Kathode. Ferner zeigt sich bei höheren Stromdichten, dass auch P2 vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusst wird. Dies legt nahe, dass es sich hierbei um die Sauerstoffreduktion (ORR) an der Kathode handelt, da diese bei einer Unterversorgung mit Sauerstoff schlechter abläuft.

Eine Identifizierung und Auftrennung der Anodenprozesse im H_2/Luft-Betrieb ist aufgrund der dominierenden und überlagerten Kathodenprozesse nicht möglich. Um die Anodenprozesse sichtbar zu machen, wurden deshalb Messungen im symmetrischen H_2/H_2-Betrieb (*Protonenpumpe*) durchgeführt (siehe Abschnitt 2.1.6) [Hut09]. Die resultierende Zellimpedanz wurde um den Faktor 0,5 skaliert, um lediglich die Anodenhalbzelle zu erhalten. Es ist zu beachten, dass dadurch ebenfalls nur der halbe Elektrolytwiderstand abgebildet wird ($R_0/2$). Ferner ist zu beachten, dass der Skalierungsfaktor von 0,5 lediglich einen Richtwert bildet, da die Pt-Beladungen der jeweiligen Elektroden unterschiedlich sind ($0{,}4\,\mathrm{mg_{Pt}\,cm^{-2}}$ an der Kathode bzw. $0{,}2\,\mathrm{mg_{Pt}\,cm^{-2}}$ an der Anode). Dennoch ist diese Annahme in erster Näherung gültig, um die korrekte Größenordnung der Anodenprozesse zu erhalten. Tabelle 5.6 listet die untersuchten Betriebspunkte im Rahmen einer H_2-Partialdruckvariation auf. Sämtliche Messungen fanden im Leerlauf statt.

Abbildung 5.13 zeigt, dass die Anodenprozesse deutlich kleiner sind als die Kathodenprozesse. In der Folge spielen die Anodenprozesse lediglich eine untergeordnete Rolle bei der Gesamtzellimpedanz, insbesondere bei hohen Wasserstoffpartialdrücken. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [Wag09, Hut09]. Betrachtet man die DRT-Analyse der Anodenimpedanz (Abbildung 5.13b), so können drei Prozesse (P1A - P3A) separiert werden. Erneut ist der niederfrequenteste der identifizierten Prozesse (P1A) mit der Gasdiffusion korreliert. P2A und P3A können folglich vorläufig der Wasserstoffoxidation (HOR) und dem Protonentransport im Ionomer der Katalysatorschicht der Anode zugeschrieben werden. Obwohl P2A und P3A im selben Frequenzbereich liegen wie P3, P4 und P5, so stimmen ihre absoluten Werte jedoch nicht überein. Eine komplette Zuordnung dieser in der Vollzelle erkennbaren Prozesse zu der Anode wäre folglich nicht korrekt. Stattdessen ist es wichtig, die überlagerte Anodenimpedanz in diesem Frequenzbereich zu berücksichtigen.

Tabelle 5.6: Übersicht der untersuchten Betriebspunkte im Rahmen einer H_2-Partialdruckvariation von 0,0067 atm bis 0,67 atm bei Betrieb mit $T = 80\,°C$ und $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/H_2).

T / °C	j / mA cm^{-2}	φ / % r.F.	$pH_{2,an}$ / atm	$pN_{2,an}$ / atm
			0,0067	0,6633
			0,013	0,657
↑	↑	↑	0,027	0,643
			0,040	0,63
80	0	70	0,080	0,59
			0,14	0,53
			0,23	0,44
↓	↓	↓	0,40	0,27
			0,67	0,00

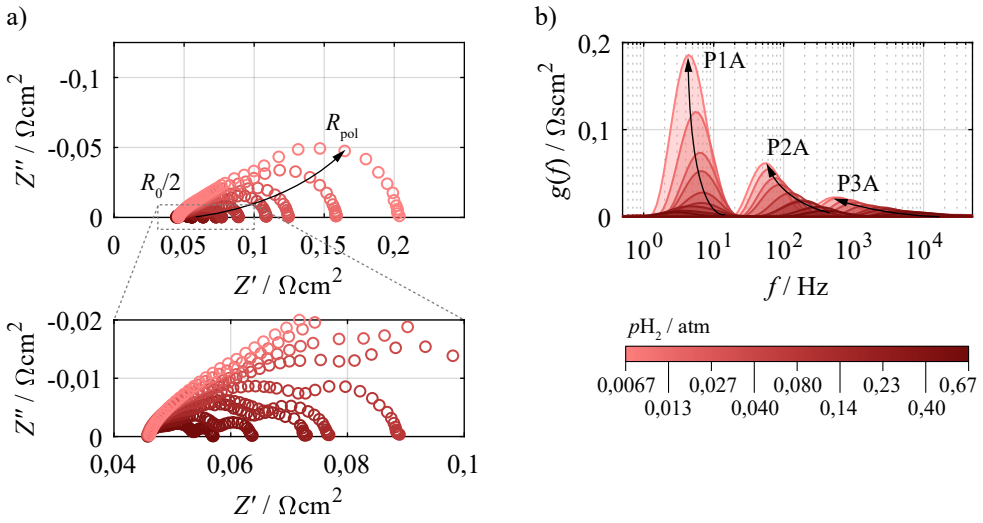


Abbildung 5.13: Variation des H_2-Partialdrucks von 0,0067 atm bis 0,67 atm bei $T = 80\,°C$ und $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/H_2-Betrieb). a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

5.1.4. Elektrodenzuordnung

Nun ist es möglich, die Anteile der Anode bzw. der Kathode an der Gesamtpolarisation zu bestimmen. Abbildung 5.14 zeigt die Impedanz bzw. DRT der untersuchten Zelle für eine mittlere Stromdichte von 382 mA cm^{-2} (80 °C, 70 % r.F.). Darüber hinaus sind die Halbzellenimpedanzen der Anode (rot) bzw. Kathode (blau) abgebildet. Obwohl die Anodenimpedanz im Leerlauf (und die Vollzelle unter Last) gemessen wurden, so ist ein Vergleich immer noch gültig, da die Anodenkinetik (mit der Ausnahme von sehr hohen Stromdichten) in guter Näherung als linear betrachtet werden kann [Hut09]. Es sollte beachtet werden, dass die Darstellung der komplett separierten Halbzellimpedanzen in Abbildung 5.14a nur der Veranschaulichung dient. Tatsächlich überschneiden sich die Impedanzen der beiden Elektroden in ihren charakteristischen Frequenzen. Die Trennung in der Ortskurvendarstellung dient demnach lediglich zur besseren Quantifizierung der Anoden- und Kathodenbeiträge.

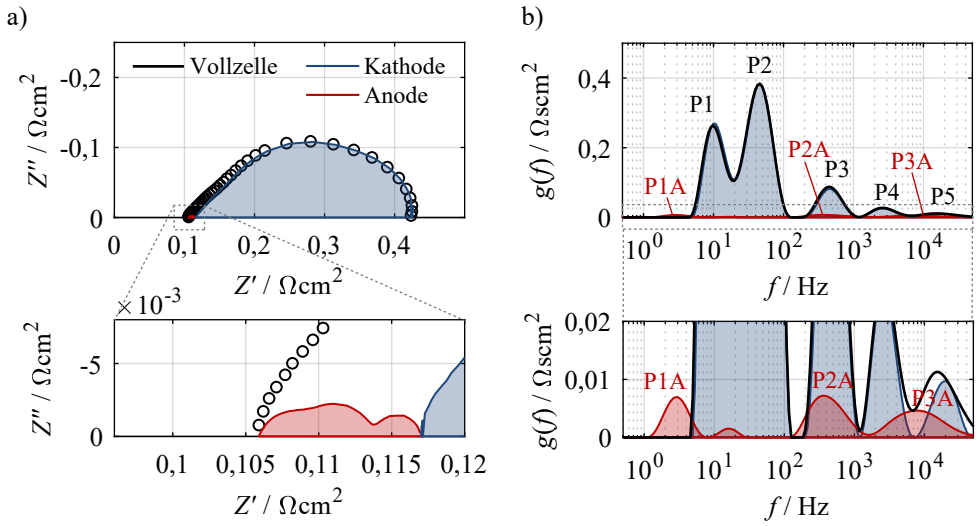


Abbildung 5.14: Zuordnung von Anoden- und Kathodenprozessen. a) Impedanzspektrum, b) DRT bei $T = 80\,°C$, $j = 382\,mA\,cm^{-2}$ und 70 % r.F. (H_2/Luft). Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

Es wird deutlich, dass die Anodenprozesse nur einen sehr geringen Anteil (4 %) zu der Gesamtpolarisation beiträgt, sofern die Zelle mit reinem (befeuchteten) Wasserstoff betrieben wird. Für sehr geringe Wasserstoffpartialdrücke steigt die Bedeutung der Anodenverluste jedoch. Für einen Partialdruck von bspw. $pH_2 = 0{,}0027\,atm$ betragen die Anodenverluste 20 % (siehe Abbildung 5.15). Es kann also festgehalten werden, dass bei ausreichender Versorgung mit Wasserstoff und unter normalen Betriebsbedingungen die Anodenverluste nur in einem sehr geringen Maße zu den Gesamtverlusten der Zelle beitragen.

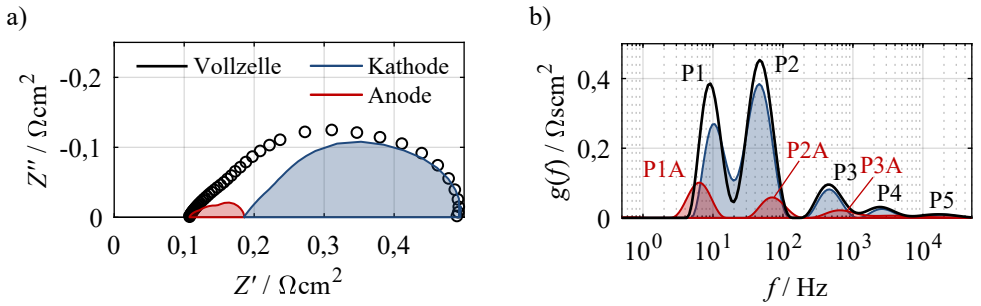


Abbildung 5.15: Zuordnung von Anoden- und Kathodenprozessen bei Betrieb mit abgesenktem H_2-Partialdruck. a) Impedanzspektrum, b) DRT bei $T = 80\,°C$, $j = 382\,mA\,cm^{-2}$, 70 % r.F. und $pO_{2,cat} = 0{,}14\,atm$ / $pH_{2,an} = 0{,}027\,atm$. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei18] übernommen.

5.2. Zusammenfassung der Prozesszuordnung

In diesem Kapitel wurde eine umfangreiche Charakterisierung einer PEM-Brennstoffzelle durchgeführt. Es kam eine CCM des Typs GREENERITY H500E L2 zum Einsatz. Auf Anoden- und Kathodenseite wurden Gasdiffusionslagen vom Typ SGL 29BC verwendet. Mithilfe einer systematischen Betriebsparametervariation und der Analyse der Impedanzspektren mit der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten konnten mehrere Polarisationsprozesse identifiziert und den physikalischen Mechanismen zugeordnet werden. Die Erkenntnisse der Analyse sind im Folgenden aufgelistet:

- Die DRT-Analyse ermöglicht die Identifikation von Polarisationsprozessen hinsichtlich flächenspezifischem Widerstand und charakteristischen Zeitkonstanten.
- Die systematische und umfangreiche Variation von Betriebsparametern erlaubt eine Zuordnung der Polarisationsprozesse zu den physikalischen Mechanismen.
- Es konnten insgesamt fünf Polarisationsprozesse an der Kathode (P1 – P5) sowie drei Polarisationsprozesse an der Anode (P1A – P3A) identifiziert werden. Die Anodenprozesse sind im normalen Zellbetrieb (d.h. H_2/Luft) aufgrund ihrer geringen Intensität und der Überlagerung von Kathodenprozessen im selben Frequenzbereich nicht separierbar, weswegen diese nur im H_2/H_2-Betrieb aufgelöst werden können.
- Die Polarisationsprozesse sind auf die Gasdiffusion, die Ladungstransferreaktionen und den Protonentransport in der Katalysatorschicht (jeweils an Anode und Kathode) zurückzuführen.
- Es konnte gezeigt werden, dass einzelne elektrochemische Prozesse nicht isoliert betrachtet werden können. Stattdessen sind die Zusammenhänge zwischen einzelnen Mechanismen oftmals von gegenseitiger Beeinflussung der variierten Parameter geprägt.

Eine Übersicht der identifizierten Prozesse mit deren charakteristischen Frequenzen, den Betriebsparameterabhängigkeiten sowie der Zuordnung zu den physikalischen Mechanismen ist in Tabelle 5.7 gezeigt.

Tabelle 5.7: Tabellarische Zusammenfassung der identifizierten Verlustprozesse, dem Frequenzbereich der charakteristischen Frequenzen, der Abhängigkeit von den Betriebsparametern und dem physikalischen Ursprung.

Prozess	Frequenz	Abhängigkeit	Physikalischer Ursprung
R_0	-	φ	Protonentransport in der Membran & Elektronentransport in GDL und Katalysatorschichten.
P1	2 Hz – 10 Hz	j, φ, $pO_{2,cat}$	Gasdiffusion von Sauerstoff in GDL.
P2	2 Hz – 90 Hz	j, $pO_{2,cat}$	Ladungstransferreaktion an der Kathode (ORR).
P3	20 Hz – 400 Hz	φ	Protonentransport im Ionomer der CCL.
P4	2 kHz – 4 kHz		
P5	~20 kHz		
P1A	2 Hz – 10 Hz	$pH_{2,an}$	Gasdiffusion von Wasserstoff in GDL.
P2A	50 Hz – 500 Hz	$pH_{2,an}$	Ladungstransferreaktion an der Anode (HOR) & Protonentransport im Ionomer der ACL.
P3A	500 Hz – 10 kHz		

Für die Praxis des Brennstoffzellenbetriebs können folgende Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Im normalen Betriebsfenster einer PEM-Brennstoffzelle sind die Anodenverluste zu vernachlässigen. Die Kathodenprozesse dominieren die Polarisation. Verluste an der Anode werden relevant, wenn mit sehr geringen H_2-Partialdrücken oder sehr niedrigen Platin-Beladungen gearbeitet wird.
- Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) ist dominant in nahezu jedem Betriebspunkt, insbesondere für geringe Stromdichten.
- Diffusionsverluste wirken als begrenzender Faktor bei hohen Stromdichten oder geringem O_2-Partialdruck. Letzteres ist praxisrelevant, wenn ein Stack mit geringen Stöchiometrien betrieben wird und am Ende der Aktivfläche eine Unterversorgung mit Sauerstoff auftritt. Bei einem Betrieb mit reinem Sauerstoff sind die Diffusionsverluste zu vernachlässigen.

- Das Verhalten im Hochstrombereich (~2 $A\,cm^{-2}$) ist komplex. Das Design der Elektrode (Kathode) ist hier maßgeblich relevant für das Erreichen hoher Strom- und Leistungsdichten. Ionische Transportverluste in der Katalysatorschicht oder die O_2-Diffusivität im Ionomer können entscheidend sein.

6. Modellierung des Impedanzverhaltens

In diesem Kapitel erfolgt eine Quantifizierung der zuvor ermittelten Verlustprozesse. Dafür werden verschiedene Ersatzschaltbildmodelle (u.a. Randles-ESB, Kettenleitermodell) vorgestellt und verglichen. Nach Wahl eines geeigneten Modells werden die Messdaten an dieses unter Anwendung der CNLS-Methode angefittet. Abschließend können die Verlustanteile aller Prozesse über einen weiten Betriebsbereich bewertet und leistungsbegrenzende Faktoren bestimmt werden. Hieraus können Optimierungen hinsichtlich Zelldesign und Betriebsstrategie abgeleitet werden. Die Ergebnisse wurden in [Hei19] veröffentlicht.

Ein Ersatzschaltbildmodell besteht typischerweise aus elektrotechnischen Grundelementen sowie komplexeren Impedanzfunktionen, wie bereits in Abschnitt 2.3 vorgestellt. Mittels CNLS-Fit wird das Modell an die vorhandenen Messdaten angepasst. Die Modellabweichungen in Form von relativen Residuen sind dabei ein Maß für die Güte des Modells. Aus den gefitteten Werten der einzelnen Elemente lassen sich schließlich die Verlustbeiträge extrahieren und quantifizieren. Damit diese Verlustbeiträge korrekt ermittelt werden können, ist es unabdingbar vorab ein geeignetes Ersatzschaltbildmodell zu erstellen, welches die mittels DRT-Analyse identifizierten Prozesse entsprechend berücksichtigt.

Im Folgenden werden verschiedene Ersatzschaltbildmodelle eingeführt und auf ihre Eignung zur Beschreibung der Impedanzspektren einer PEM-Brennstoffzelle evaluiert. Da unter normalen Betriebsbedingungen (Betrieb mit H_2/Luft) die Anodenprozesse im Spektrum nicht aufgelöst werden können (siehe Abschnitt 5.1.4), liegt der Fokus im Folgenden auf der Beschreibung der Kathodenreaktionen. Die Polarisationswiderstandsbeiträge der Anode können vernachlässigt werden, da sie unter den betrachteten Bedingungen weniger als 4 % des Polarisationswiderstandes der Zelle ausmachen (vgl. Abschnitt 5.1.4).

6.1. Vergleich verschiedener Impedanzmodelle und Wahl eines geeigneten Modellansatzes

Ein bekanntes Basismodell zur Beschreibung von elektrochemischen Systemen bildet das Randles-Modell (siehe Abschnitt 2.3.2). Es besteht aus einem ohmschen Widerstand R_0, einem RQ-Element $\underline{Z}_{\mathrm{RQ}}$ und einem Warburg-Element $\underline{Z}_{\mathrm{W}}$ (siehe Abbildung 6.1a). Die DRT-Analyse

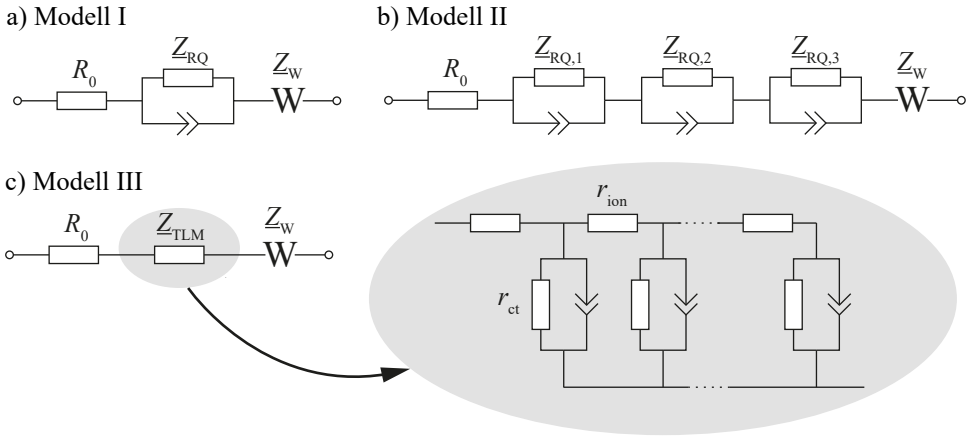


Abbildung 6.1: Ersatzschaltbildmodelle zur Analyse der Impedanzdaten und Quantifizierung einzelner Verlustprozesse. a) Modell I: Einfaches Randles-Modell mit einem ohmschen Widerstand R_0, einem RQ-Element $\underline{Z}_{RQ}$ und einem Warburg-Element $\underline{Z}_W$. b) Modell II: Erweitertes Randles-Modell mit drei RQ-Elementen. c) Modell III: Kettenleitermodell mit dem Impedanzelement $\underline{Z}_{TLM}$ zur Berücksichtigung der porösen Struktur der Elektrode.

in Abschnitt 5.1 ermöglichte die Trennung von insgesamt fünf Polarisationsprozessen, die mit lediglich einem RQ-Element und einem Warburg-Element nicht abgebildet werden können. Es liegt daher nahe, das Randles-Modell dahingehend zu erweitern, dass alle Polarisationsprozesse berücksichtigt werden können. Eine Möglichkeit ist hierbei, mehrere RQ-Elemente hinzuzufügen. Eine hohe Anzahl zusätzlicher Elemente würde das Fitergebnis grundsätzlich verbessern, jedoch sinkt mit einer hohen Anzahl an Elementen auch deren physikalische Interpretierbarkeit sowie die Stabilität des Fits. Ein Kompromiss ist dabei die Verwendung von drei RQ-Elementen und einem Warburg-Element, um die vier dominanten Prozesse (P1 - P4) in der DRT-Analyse abbilden zu können. P5 ist unter den meisten Betriebsbedingungen sehr schwach ausgeprägt und nur bedingt identifizierbar, weshalb für diesen Prozess auf ein weiteres RQ-Element verzichtet wird. Das resultierende, vorgeschlagene Ersatzschaltbildmodell II ist in Abbildung 6.1b abgebildet.

Eine weitere, elegante Lösung, die poröse Struktur einer Elektrode zu berücksichtigen, ist die Verwendung eines Kettenleitermodellansatzes (siehe Abschnitt 2.3.3). Dieses Modell besteht grundsätzlich aus einem elektrischen und einem ionischen Transportpfad, welche mittels Sprossen über die Ladungstransferreaktion verbunden sind. Im hier betrachteten Fall kann der elektrische Transportpfad vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 2.3.3). Das zugehörige Gesamtmodell ist in Abbildung 6.1c dargestellt.

Abbildung 6.2 zeigt einen Vergleich aller drei angewandten Impedanzmodelle. In der ersten Zeile sind die gemessenen Impedanzspektren abgebildet (80 °C, 382 mA cm^{-2}, 70 % r.F., H_2/Luft). Die orangefarbene Linie repräsentiert den CNLS-Fit an das jeweilige Modell und zeigt eine gute Übereinstimmung für alle drei Modellvarianten. Ein detaillierterer Vergleich

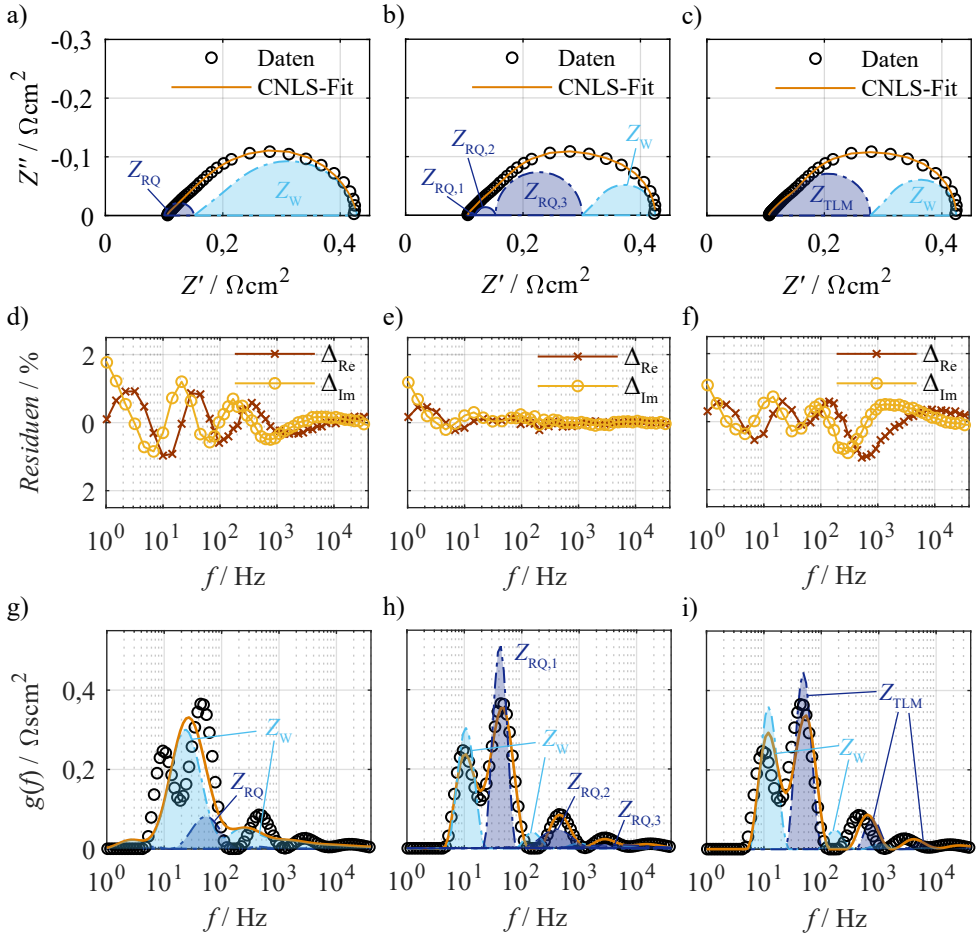


Abbildung 6.2: Vergleich der drei angewandten Impedanzmodelle. Linke Spalte: Modell I mit einem RQ-Element, mittlere Spalte: Modell II mit drei RQ-Elementen, rechte Spalte: Modell III mit einem Kettenleiteransatz um die poröse Struktur der Elektrode zu berücksichtigen. a,b,c) Gemessene und mithilfe der Impedanzmodelle simulierte Impedanzspektren. d,e,f) Abweichungen zwischen Modell und Messdaten anhand relativer Residuen für Real- und Imaginärteil. g,h,i) Berechnete DRTs für Messung und Simulation unter Berücksichtigung und Darstellung der Teil-DRTs einzelner Modellelemente. Die gezeigten Daten wurden bei $T = 80\,°\mathrm{C}$, $j = 146\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ und 70 % r.F. (H_2/Luft) aufgenommen. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei19] übernommen.

der Fitqualität der einzelnen Modelle ist über die Modellresiduen gegeben (Abbildung 6.2, zweite Zeile). Die geringsten Abweichungen konnten mit Modell II erzielt werden, was sich mit der höchsten Anzahl an unabhängigen Modellparametern erklären lässt. Modell I sowie Modell III weisen recht ähnliche Residuen auf. Betrachtet man nun die DRT-Analyse der aufgenommenen Spektren und die berechneten Teil-DRTs der einzelnen ESB-Elemente (Abbildung 6.2, dritte Zeile), so zeigen sich deutliche Unterschiede: Modell I ist nicht in der Lage, die einzelnen Beiträge zu den Polarisationsverlusten korrekt abzubilden. Die Prozesse P1 und P2 (mit ihren charakteristischen Frequenzen von ~10 Hz und ~50 Hz) können mit dem Modell nicht nachgebildet werden. Stattdessen erzeugt das Modell lediglich einen Prozess mit einer Frequenz von ca. 25 Hz. Darüber hinaus ergibt sich eine deutliche Überschätzung des Gasdiffusionswiderstandes, welcher durch ein FLW-Element (Finite-Length Warburg-Element, vgl. Abschnitt 2.3) modelliert wird. In der Literatur ergeben sich ähnliche Fehler, wenn ein entsprechendes ESB zum Einsatz kommt [Xie04]. Die Modelle II und III erreichen jedoch eine bessere Übereinstimmung von identifizierten Prozessen und simulierten Teil-DRTs und sind damit besser geeignet für eine genaue Beschreibung der zugrunde liegenden Prozesse. Beide Modelle sind in der Lage, die identifizierten Prozesse korrekt abzubilden (auch im Hinblick auf die charakteristischen Frequenzen).

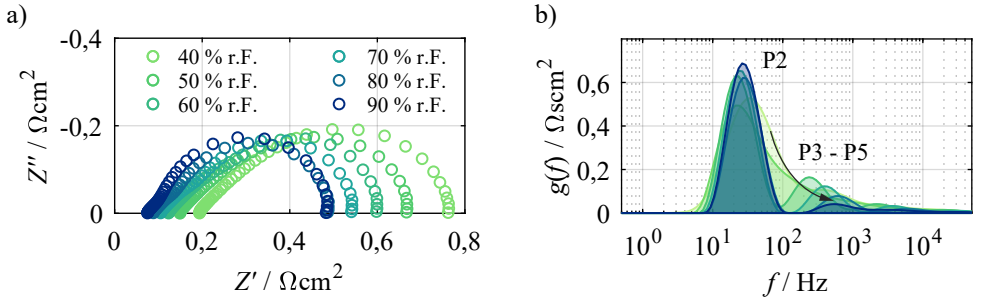


Abbildung 6.3: a) Impedanzspektren und b) berechnete DRTs für eine Feuchtevariation von 40 % r.F. bis 90 % r.F. bei $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $j = 146\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ (H_2/O_2). Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei19] übernommen.

Um nun die Unterschiede sowie die Vor- und Nachteile der Modelle II und III gegenüberzustellen, wird ein Datensatz an Impedanzspektren mit unterschiedlicher relativer Feuchte betrachtet. Abbildung 6.3 zeigt die gemessenen Impedanzspektren und berechneten DRTs für relative Feuchten von 40 % r.F. bis 90 % r.F. ($T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $j = 146\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$, H_2/O_2). Es wird deutlich, dass sich eine Änderung der relativen Feuchte stark auf die Nebenpeaks bei mittleren bis hohen Frequenzen (50 Hz bis 50 kHz) auswirkt, welche zuvor dem Protonentransport in der Katalysatorschicht zugewiesen wurden (siehe Abschnitt 5.1.2). Gleichzeitig wird der Hauptpeak P2 bei ~25 Hz kaum beeinflusst, welcher die Ladungstransferreaktion der Kathode repräsentiert. Der niederfrequente Prozess P1 bei ~10 Hz, welcher die Gasdiffusion beschreibt, ist in diesem Fall nicht sichtbar. Aufgrund des Betriebs mit reinem (befeuchtetem) Sauerstoff sind die Diffusionsverluste gering und nicht auflösbar.

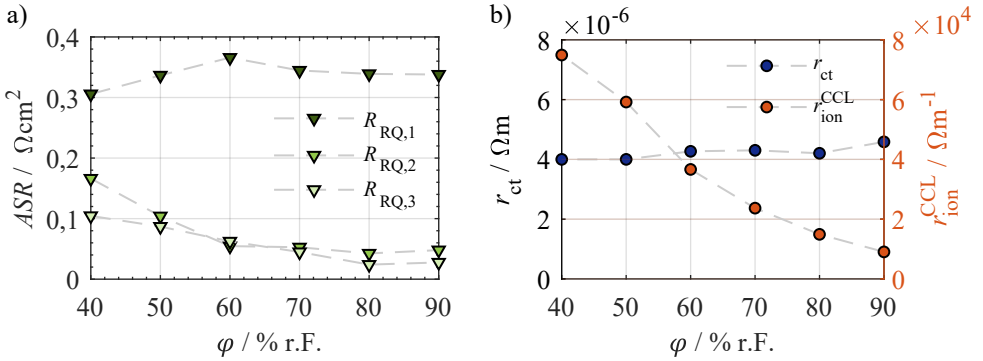


Abbildung 6.4: a) Ermittelte Modellparamater (ASR) $R_{\mathrm{RQ},1}$, $R_{\mathrm{RQ},2}$ und $R_{\mathrm{RQ},3}$ für Modell II in Abhängigkeit der relativen Feuchte. b) Längenspezifischer Ladungstransferwiderstand r_{ct} und längenspezifischer ionischer Widerstand $r_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ als Funktion der relativen Feuchte unter Verwendung von Modell III. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei19] übernommen.

Abbildung 6.4a zeigt die ermittelten Modellparameter als flächenspezifische Widerstände (engl. *area specific resistance*, ASR) unter Verwendung von Modell II (3RQ-Modell). In diesem Fall beschreibt $R_{\mathrm{RQ},1}$ den Hauptpeak bei ~25 Hz, während $R_{\mathrm{RQ},2}$ und $R_{\mathrm{RQ},3}$ die Nebenpeaks bei höheren Frequenzen darstellen. Aus dem Kettenleitermodellansatz (Modell III) erhält man direkt die Werte des längenspezifischen Ladungstransferwiderstandes r_{ct} und des längenspezifischen ionischen Transportwiderstandes $r_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}} = \chi_1$ in der Katalysatorschicht (Abbildung 6.4b).

Ein direkter Vergleich zwischen den Modellen anhand der ermittelten Widerstandswerte gestaltet sich zunächst schwierig, da diese einerseits als Absolutgrößen (Modell II) und andererseits als längenspezifische Werte vorliegen (Modell III). Mit der Katalysatorschichtdicke L und der Fläche A lassen sich die (flächennormierten) absoluten Widerstandswerte R_{ct} und $R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ für Modell III wie folgt berechnen:

$$R_{\mathrm{ct}} = \frac{r_{\mathrm{ct}} \cdot A}{L} \tag{6.1}$$

$$R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}} = r_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}} \cdot L \cdot A \tag{6.2}$$

Der längenspezifische Ladungstransderwiderstand r_{ct} wird dabei in der Einheit $\Omega\,\mathrm{m}$ und der längenspezifische ionische Transportwiderstand $r_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ in $\Omega\,\mathrm{m}^{-1}$ angegeben. Damit ergeben sich die Einheiten für die flächennormierten absoluten Größen R_{ct} und $R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ zu $\Omega\,\mathrm{m}^2$. Der gesamte Polarisationswiderstand kann allerdings nicht durch simples Aufsummieren von R_{ct} und $R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ bestimmt werden, sondern ist generell aus dem Impedanzausdruck in Gleichung 2.93 (siehe Abschnitt 2.3) zu berechnen. Unter Voraussetzung des Tafel-Bereichs (vgl. Gleichung 2.27 in Abschnitt 2.1.5) und hoher Katalysatorausnutzung kann

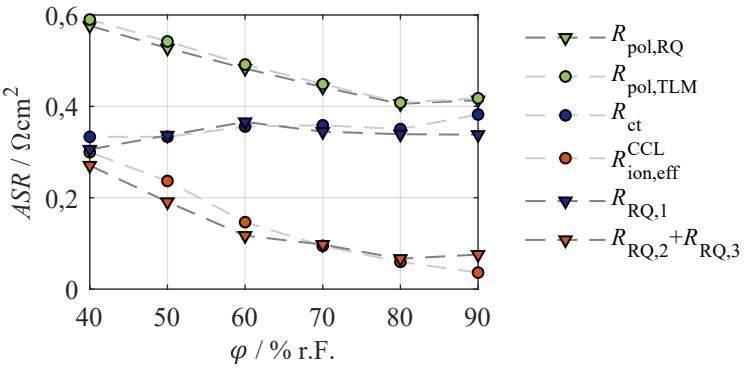


Abbildung 6.5: Absolute flächennormierte Widerstandswerte für Modell II ($R_{\mathrm{pol,RQ}}$, $R_{\mathrm{RQ,1}}$, $R_{\mathrm{RQ,2}} + R_{\mathrm{RQ,3}}$) und Modell III ($R_{\mathrm{pol,TLM}}$, R_{ct}, $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$) in Abhängigkeit der relativen Feuchte.

jedoch ein effektiver ionischer Widerstand in der Katalysatorschicht $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ bestimmt werden [Mal11, Ney07a, Ogi12]:

$$R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}} = \frac{1}{3} \cdot r^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion}} \cdot L \cdot A \tag{6.3}$$

Damit gilt schließlich [Ney07a, Ney07b]:

$$R_{\mathrm{pol,TLM}} = R_{\mathrm{ct}} + R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}} \tag{6.4}$$

Ein Vergleich der resultierenden Polarisationswiderstände aus Modell II und Modell III erfolgt in Abbildung 6.5. Zunächst wird ersichtlich, dass der gesamte Polarisationswiderstand beider Modelle ($R_{\mathrm{pol,RQ}}$ und $R_{\mathrm{pol,TLM}}$) nahezu identisch ist. Geringe Unterschiede (vor allem im Bereich geringer relativer Feuchten) lassen sich vermutlich auf unterschiedliche Fitqualitäten zurückführen (siehe Abbildung 6.2). Ferner wird deutlich, dass $R_{\mathrm{RQ,1}}$ und R_{ct} (welche die Ladungstransferreaktion an der Kathode repräsentieren) keine klare Feuchteabhängigkeit zeigen. Beide Widerstandswerte sind nahezu konstant über den abgebildeten Bereich relativer Feuchten. Dies ist in gutem Einklang mit der gezeigten DRT in Abbildung 6.3b (Prozess P2). Schließlich zeigt sich auch eine Übereinstimmung des effektiven ionischen Widerstands $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ mit der Summe aus $R_{\mathrm{RQ,2}}$ und $R_{\mathrm{RQ,3}}$. Die Widerstandswerte sinken mit Erhöhung der relativen Feuchte.

Die Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, dass die beiden vorgeschlagen Modelle II und III bei makelloser Parametrierung die Widerstandswerte der physikalischen Mechanismen korrekt modellieren können. An dieser Stelle sollte jedoch angemerkt werden, dass das Modell II mehr Freiheitsgrade besitzt und damit bei der Fitting Prozedur leichter zu fehlerhaften Zuordnungen der Modellelemente zu den Prozessen führen kann. Gleichzeitig können Größe und Position der DRT-Peaks präziser wiedergegeben werden. Andererseits besitzt das Modell III (Kettenleitermodell) zusätzlich den Vorteil, dass ein direkter und eindeutiger Zusammenhang zwischen den erhaltenen Modellparametern und den physikalischen Prozessen besteht.

Folglich basiert die folgende Quantifizierung der Verlustprozesse auf der konsequenten Anwendung von Modell III. Das CNLS-Fit Verfahren wird vom DRT-Ansatz unterstützt, indem letzterer sinnvolle Startwerte hinsichtlich charakteristischen Frequenzen liefert.

6.2. Modellfit und Quantifizierung der einzelnen Verluste

Zur Bestimmung der individuellen Verlustprozesse und deren Widerstandsbeiträge wurde das zuvor ausgewählte Kettenleitermodell auf einen umfangreichen Satz von Impedanzdaten angewandt, welche über einen weiten Bereich von Betriebsbedingungen aufgenommen wurden. Folgende flächenspezifische Widerstandswerte können nun für jeden Betriebspunkt bestimmt werden:

i) Der ohmsche Widerstand R_0, der die ionischen Transportverluste in der Membran und die Beiträge aller elektrischen Transportverluste in allen Zellkomponenten vereint

ii) Der Ladungstransferwiderstand R_{ct} der Sauerstoffreduktion auf Kathodenseite (vgl. Gleichung 6.1)

iii) Der effektive ionischen Transportwiderstand $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ in der Katalysatorschicht der Kathode (vgl. Gleichung 6.3)

iv) Der Widerstand des Warburg-Elements R_{W}, welcher die Gasdiffusionsverluste in den porösen Medien der Gasdiffusionsschicht und der Katalysatorschicht beschreibt.

Abbildung 6.6 zeigt einen Überblick über sämtliche ermittelten ASR-Werte in Abhängigkeit der Stromdichte j von $8\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ bis $1000\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ und der relativen Feuchte φ von 40 % r.F. bis 90 % r.F. (Abbildung 6.6a) bzw. des Sauerstoffpartialdrucks $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}}$ von 0,14 atm bis 0,67 atm (Abbildung 6.6b). Die z-Achse (ASR-Wert) ist dabei mit einer logarithmischen Skalierung versehen, um die hohe Differenz zwischen den einzelnen Widerstandswerten (mehr als zwei Dekaden) sinnvoll abbilden zu können. Zunächst ist zu erkennen, dass der Ladungstransferwiderstand R_{ct} eine deutliche Abnahme mit Erhöhung der Stromdichte j zeigt. Dieses Verhalten gilt unabhängig von den weiteren Betriebsparametern (relative Feuchte und Sauerstoffpartialdruck). Bei hohen Stromdichten ist zudem eine Abhängigkeit des Ladungstransferwiderstandes von der relativen Feuchte zu erkennen: R_{ct} steigt mit Erhöhung der relativen Feuchte leicht an. Die ionischen Widerstände R_0 und $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ zeigen eine deutliche Abnahme bei Erhöhung der relativen Feuchte. Die Abhängigkeit beider Prozesse von der relativen Feuchte ist zudem unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei geringer Feuchte weist $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ höhere Widerstandswerte auf als R_0, unter hoher Feuchte verhält es sich entsprechend umgekehrt, mit einem Schnittpunkt der Kurven bei ca. 70 % r.F. Eine Abhängigkeit der Widerstände R_0 und $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ vom Sauerstoffpartialdruck ist nicht zu beobachten. Der Gasdiffusionswiderstand R_{W} ist nicht über den gesamten Betriebsbereich auflösbar. Erst für

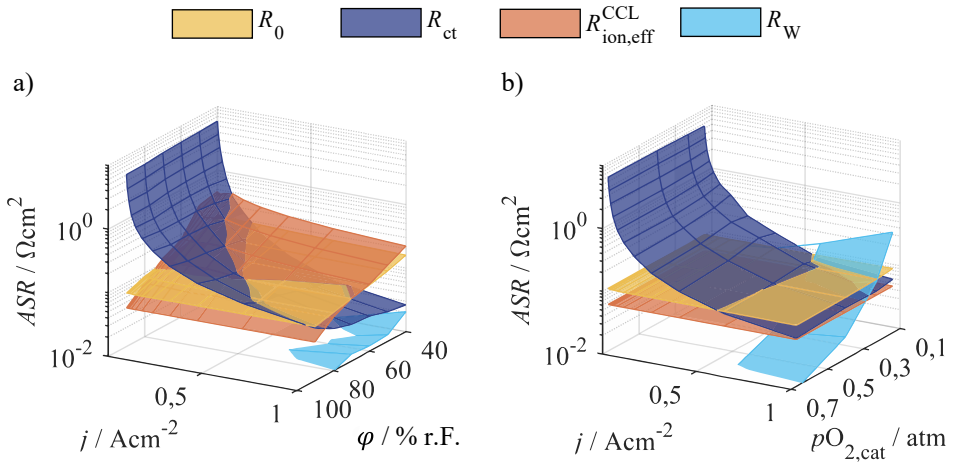


Abbildung 6.6: Flächenspezifische Widerstandswerte (ASR) für i) ohmschen Widerstand R_0, ii) Ladungstransferwiderstand R_{ct}, iii) ionischen Transportwiderstand $R^{CCL}_{ion,eff}$ und iv) Diffusionswiderstand R_W. a) ASR-Werte in Abhängigkeit der Stromdichte j (von 8 mA cm^{-2} bis 1000 mA cm^{-2}) und der relativen Feuchte φ (von 40 % r.F. bis 90 % r.F.) bei $pO_{2,cat} = 0{,}55$ atm. b) ASR-Werte in Abhängigkeit der Stromdichte j (von 8 mA cm^{-2} bis 1000 mA cm^{-2}) und des Sauerstoffpartialdrucks $pO_{2,cat}$ (von 0,14 atm bis 0,67 atm) bei $\varphi = 70$ % r.F. Die Werte wurden mit dem CNLS-Fit-Verfahren unter Verwendung von ESB-Modell III (TLM) ermittelt. Alle Messungen wurden bei $T = 80\,°C$ durchgeführt. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

Stromdichten oberhalb 0,6 A cm^{-2} kann R_W ermittelt werden, wenngleich die Widerstandswerte meist auf niedrigem Niveau verbleiben. Allerdings zeigt R_W eine starke Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und steigt unter geringen Partialdrücken (bei gleichzeitig hohen Stromdichten) sehr stark an.

Die einzelnen Widerstandswerte werden im Folgenden im Detail analysiert. Abbildung 6.7 gibt einen genaueren Einblick in den Verlauf der ermittelten Widerstandswerte unter Variation der Stromdichte j (siehe Abbildung 6.7a-c) und relativer Feuchte φ (siehe Abbildung 6.7d-f). Wie bereits erwähnt, zeigt R_{ct} eine deutliche Abnahme bei Erhöhung der Stromdichte j. Der Werte erstrecken sich von 5,87 Ω cm^2 (bei 8 mA cm^{-2} und 70 % r.F.) bis 48,2 mΩ cm^2 (bei 1 A cm^{-2} und 70 % r.F., vgl. Abbildung 6.7b.) über einen Bereich von mehr als zwei Größenordnungen. Die Dominanz von R_{ct} ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur, wonach die Sauerstoffreduktion als vorherrschender Verlustmechanismus bei geringen Stromdichten bekannt ist [Kul16, Res15, Kul13]. Andererseits lässt sich nur ein geringer Einfluss der relativen Feuchte φ auf den Ladungstransferwiderstand R_{ct} erkennen. Für geringe Stromdichten (bei 8 mA cm^{-2}, vgl. Abbildung 6.7d) ist R_{ct} praktisch konstant und steigt bei hohen Stromdichten ($j = 1$ A cm^{-2}) von 26,3 mΩ cm^2 bei 40 % r.F. auf 66,9 mΩ cm^2 bei 90 % r.F. an (vgl. Abbildung 6.7f).

Im Gegensatz dazu zeigen R_0 und $R^{CCL}_{ion,eff}$ eine stark ausgeprägte Feuchteabhängigkeit. R_0 überspannt einen Bereich von 196 mΩ cm^2 (bei 8 mA cm^{-2} und 40 % r.F.) bis 68,9 mΩ cm^2 (bei

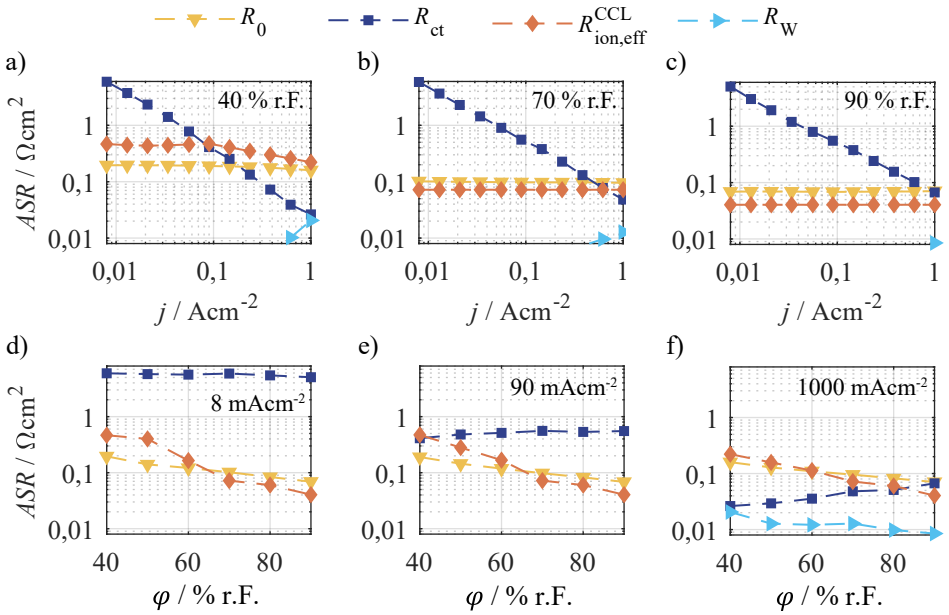


Abbildung 6.7: Flächenspezifische Widerstandswerte (ASR) für i) ohmschen Widerstand R_0, ii) Ladungstransferwiderstand R_{ct}, iii) ionischen Transportwiderstand $R^{CCL}_{ion,eff}$ und iv) Diffusionswiderstand R_W in Abhängigkeit der Stromdichte j (von 8 mA cm^{-2} bis 1000 mA cm^{-2}; a) 40 % r.F., b) 70 % r.F., c) 90 % r.F.) und der relativen Feuchte φ (von 40 % r.F. bis 90 % r.F.; d) 8 mA cm^{-2}, e) 90 mA cm^{-2}, f) 1000 mA cm^{-2}). Die Werte wurden mit dem CNLS-Fit-Verfahren unter Verwendung von ESB-Modell III (TLM) ermittelt. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $pO_{2,cat} = 0{,}55$ atm.

8 mA cm^{-2} und 90 % r.F., vgl. Abbildung 6.7d). Ferner zeigt $R^{CCL}_{ion,eff}$ einen noch stärker betonten Abfall von 465 mΩ cm^2 (bei 8 mA cm^{-2} und 40 % r.F.) bis 40,4 mΩ cm^2 (bei 8 mA cm^{-2} und 90 % r.F.). Während R_0 unter geringer Feuchte im Vergleich zu $R^{CCL}_{ion,eff}$ niedrigere Werte annimmt, so dreht sich dieses Verhalten bei höherer relativer Feuchte um. Beide Kurven schneiden sich bei 60 % r.F. bis 70% r.F. R_0 ist hauptsächlich und $R^{CCL}_{ion,eff}$ ausschließlich mit dem Protonentransport verknüpft. Mit höheren relativen Feuchten (und damit höherem Wassergehalt im Ionomer der Polymerelektrolytmembran bzw. der Katalysatorschicht) steigt die Leitfähigkeit entsprechend an, was in einem verminderten Widerstandswert resultiert (vgl. dazu Abbildung 2.20 im Grundlagenteil). Die unterschiedlich ausgeprägte Abhängigkeit von der relativen Feuchte (von R_0 und $R^{CCL}_{ion,eff}$) deutet auf die Verwendung verschiedener Ionomermaterialien in Polymerelektrolytmembran und Katalysatorschicht hin. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 7.1.2 ausführlich behandelt.

Während R_0 und $R^{CCL}_{ion,eff}$ für mittlere und hohe relative Feuchten praktisch unabhängig von der Stromdichte sind, so zeigt sich für geringe Feuchten ein messbarer Einfluss der Stromdichte. Bis ca. 100 mA cm^{-2} bleiben beide Werte konstant und sinken für höhere Stromdichten leicht ab (siehe Abbildung 6.7a). Bei einer relativen Feuchte von 40 % r.F. sinkt R_0 von

190 mΩcm^2 bei 90 mAcm^{-2} auf 160 mΩcm^2 bei 1 Acm^{-2}. $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ zeigt auch hier einen höheren Gradienten und fällt von 472 mΩcm^2 bei 90 mAcm^{-2} auf 222 mΩcm^2 bei 1 Acm^{-2}. Dies deutet auf eine Zunahme der Leitfähigkeit in der Polymerelektrolytmembran und im Ionomer der Katalysatorschicht hin. Dies lässt sich mit einer Steigerung des Wassergehalts in diesen Materialien erklären, was sich durch die Wasserproduktion aufgrund der Zellreaktion begründen lässt. Bei hohen relativen Feuchten ist das Ionomer bereits sehr stark gesättigt und ein weiter steigender Wassergehalt hat nur eine geringfügige Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge. Der Effekt ist deshalb bei hoher relativer Feuchte nicht identifizierbar. $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ zeigt auch hier eine stärkere Abhängigkeit, da die Wasserproduktion direkt in der Katalysatorschicht der Kathode stattfindet und damit einen unmittelbaren Einfluss darauf hat.

Die Gasdiffusionsverluste, welche in R_{W} zusammengefasst sind, sind generell nur für hohe Stromdichten ($\geq$ 0,6 Acm^{-2}) identifizierbar und stabilisieren sich insgesamt auf einem geringen Niveau ($\leq$ 21 mΩcm^2 bei 1 Acm^{-2}, siehe Abbildung 6.7f). Dies lässt sich auf einen Betrieb mit einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck von $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}} = 0{,}55$ atm zurückführen. Eine klare Feuchteabhängigkeit ist nicht zu erkennen, R_{W} sinkt lediglich leicht von 20,6 mΩcm^2 (bei 40 % r.F. und 1 Acm^{-2}) auf 8,5 mΩcm^2 (bei 90 % r.F. und 1 Acm^{-2}).

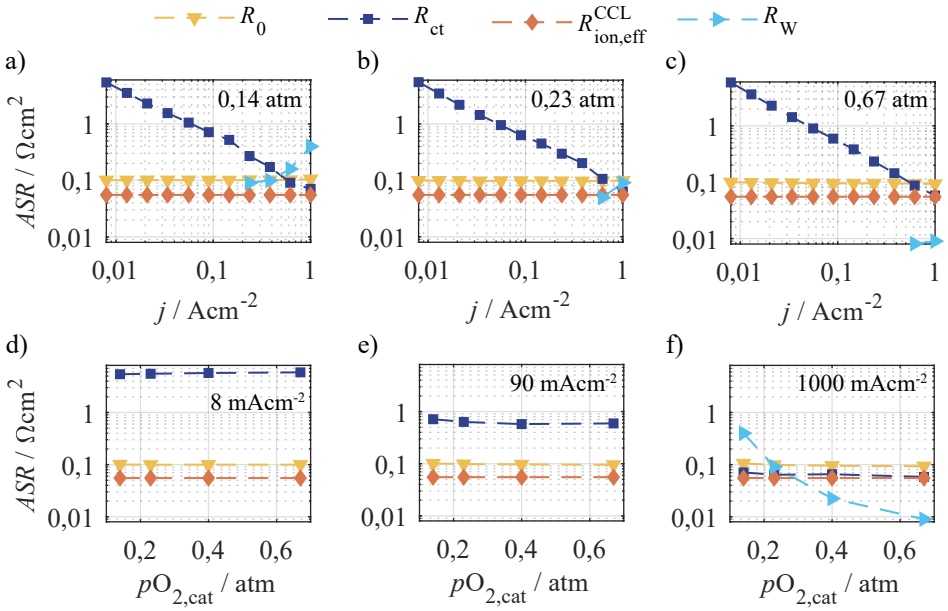


Abbildung 6.8: Flächenspezifische Widerstandswerte (ASR) für i) ohmschen Widerstand R_0, ii) Ladungstransferwiderstand R_{ct}, iii) ionischen Transportwiderstand $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ und iv) Diffusionswiderstand R_{W} in Abhängigkeit der Stromdichte j (von 8 mAcm^{-2} bis 1000 mAcm^{-2}; a) 0,14 atm, b) 0,23 atm, c) 0,67 atm) und des Sauerstoffpartialdrucks $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}}$ (von 0,14 atm bis 0,67 atm; d) 8 mAcm^{-2}, e) 90 mAcm^{-2}, f) 1000 mAcm^{-2}). Die Werte wurden mit dem CNLS-Fit-Verfahren unter Verwendung von ESB-Modell III (TLM) ermittelt. Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\varphi = 70\,\%$ r.F.

Abbildung 6.8 zeigt eine detaillierte Analyse der ermittelten ASR-Werte als Funktion der Stromdichte j (siehe Abbildung 6.8a-c) und des Sauerstoffpartialdrucks $pO_{2,cat}$ (siehe Abbildung 6.8d-f). Der Ladungstransferwiderstand R_{ct} zeigt erneut eine starke Abnahme mit Erhöhung der Stromdichte j. Für 0,14 atm (siehe Abbildung 6.8a) sinkt R_{ct} von 5,42 $\Omega\,cm^2$ (bei 8 $mA\,cm^{-2}$) bis 70,8 $m\Omega\,cm^2$ (bei 1 $A\,cm^{-2}$) und zeigt damit einen vergleichbaren Verlauf wie in Abbildung 6.7. Eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck kann nicht festgestellt werden (vgl. Abbildung 6.8c-f). R_0 und $R^{CCL}_{ion,eff}$ sind wie erwartet praktisch unabhängig von der Stromdichte j wie auch vom Sauerstoffpartialdruck $pO_{2,cat}$. Da die Messungen bei 70 % r.F. durchgeführt wurden, ist auch kein Einfluss auf R_0 und $R^{CCL}_{ion,eff}$ bei hohen Stromdichten zu erkennen, wie dies bei 40 % r.F. der Fall ist. Der Gasdiffusionswiderstand R_W zeigt hingegen eine deutliche Abhängigkeit sowohl von der Stromdichte j wie auch vom Sauerstoffpartialdruck $pO_{2,cat}$ und ist erneut ausschließlich für höhere Stromdichten identifizierbar. Bei einer Stromdichte von 1 $A\,cm^{-2}$ steigt R_W von 9,0 $m\Omega\,cm^2$ (bei 0,67 atm; Betrieb mit Sauerstoff) auf 400 $m\Omega\,cm^2$ (bei 0,14 atm; Betrieb mit Luft). Für 1 $A\,cm^{-2}$ und 0,14 atm übertrifft R_W sogar alle anderen Widerstandsbeiträge. Es ist bekannt, dass niedrige Sauerstoffpartialdrücke bzw. hohe Stromdichten hohe Diffusionsverluste verursachen [Xie04].

Bedeutung für die Praxis Im Folgenden werden nun einige beispielhafte, praxisrelevante Betriebspunkte gezeigt, um die Abhängigkeiten der ermittelten ASR-Werte von den Betriebsparametern weiter aufzuschlüsseln und um die individuellen Anteile an den Gesamtverlusten zu illustrieren. In Abbildung 6.9 ist der Einfluss der Stromdichte j gezeigt, Abbildung 6.10 zeigt den Einfluss der relativen Feuchte φ und Abbildung 6.11 die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $pO_{2,cat}$. Alle Diagramme beinhalten die Darstellung der bereits zuvor gezeigten vier Widerstandsbeiträge R_0, R_{ct}, $R^{CCL}_{ion,eff}$ und R_W.

Abbildung 6.9a zeigt die ASR-Werte für den Betrieb mit Luft, wohingegen Abbildung 6.9b die entsprechenden Werte für den Betrieb mit Sauerstoff darstellt. Die abgebildeten Stromdichten reichen von 90 $mA\,cm^{-2}$ bis 1000 $mA\,cm^{-2}$. Abbildung 6.9a,b sind als gestapelte Balkendiagramme ausgeführt. Dies ermöglicht die Summe aller Widerstandsbeiträge sowie den Beitrag der individuellen Widerstände direkt zu bewerten. In Abbildung 6.9a wird ersichtlich, dass der Gesamtwiderstand mit Erhöhung der Stromdichte zunächst abfällt, anschließend jedoch erneut ansteigt. Der Gasdiffusionswiderstand R_W ist hier das treibende Element, welches den Gesamtwiderstand wachsen lässt. Vergleicht man den Verlauf mit Abbildung 6.9b, so ist dieser nahezu identisch was die Anteile R_0, R_{ct} und $R^{CCL}_{ion,eff}$ betrifft. Allerdings ist R_W hier sehr gering und in der DRT nicht identifizierbar. Der Ladungstransferwiderstand dominiert folglich den Polarisationswiderstand, weshalb letzterer mit Erhöhung der Stromdichte stetig abfällt.

Abbildung 6.9c zeigt die prozentualen Anteile der Verlustprozesse in ausgewählten Betriebspunkten (90 $mA\,cm^{-2}$, 382 $mA\,cm^{-2}$ und 1000 $mA\,cm^{-2}$; Betrieb mit Luft, $\varphi = 70\,\%$r.F., $T = 80\,°C$). Für einen Betriebspunkt bei einer geringen Stromdichte (90 $mA\,cm^{-2}$) dominiert der Ladungstransferwiderstand R_{ct} die Verluste mit 82 %. Ohmsche Verluste (R_0: 12 %) und ionische Transportverluste in der Katalysatorschicht ($R^{CCL}_{ion,eff}$: 6 %) leisten nur einen geringen

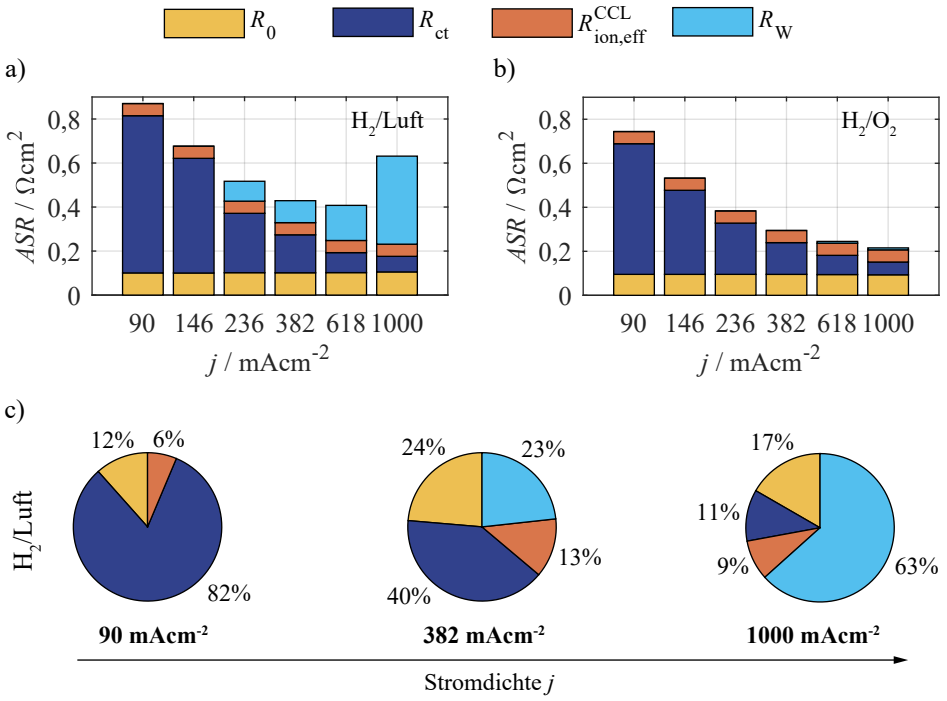


Abbildung 6.9: Flächenspezifische Widerstandswerte (ASR) für i) ohmschen Widerstand R_0, ii) Ladungstransferwiderstand R_{ct}, iii) ionischen Transportwiderstand $R^{CCL}_{ion,eff}$ und iv) Diffusionswiderstand R_W in Abhängigkeit der Stromdichte j (von 90 mA cm^{-2} bis 1000 mA cm^{-2}) bei $\varphi = 70\,\%$ r.F. und $T = 80\,^{\circ}$C. a) H_2/Luft. b) H_2/O_2. c) Tortendiagramme mit prozentualer Aufschlüsselung der individuellen ASR-Werte für 90 mA cm^{-2}, 382 mA cm^{-2} und 1000 mA cm^{-2} (H_2/Luft). Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei19] übernommen.

Beitrag. Wird die untersuchte Zelle bei hoher Last betrieben (1000 mA cm^{-2}) so verschieben sich die Verhältnisse komplett und der Gasdiffusionswiderstand R_W stellt mit 63 % den größten Anteil. R_0 leistet einen Beitrag von 17 %, gefolgt von R_{ct} (11 %) und $R^{CCL}_{ion,eff}$ (9 %).

In Abbildung 6.10 sind die ASR-Werte als Funktion der relativen Feuchte φ abgebildet ($T = 80\,^{\circ}$C, $pO_{2,cat} = 0{,}55$ atm). Abbildung 6.10a zeigt die Werte für eine Stromdichte von 90 mA cm^{-2} und Abbildung 6.10b für eine Stromdichte von 1000 mA cm^{-2}. In beiden Fällen ist eine Abnahme des Gesamtwiderstandes mit Erhöhung der relativen Feuchte φ zu erkennen. Die individuellen Widerstandsbeiträge zeigen jedoch teilweise ein anderes Verhalten: R_{ct} steigt zu höheren relativen Feuchten leicht an, R_0 und $R^{CCL}_{ion,eff}$ sinken hingegen deutlich ab. In Abbildung 6.10c,d sind die prozentualen Verlustanteile für 40 % r.F., 70 % r.F. und 90 % r.F. (jeweils 90 mA cm^{-2} und 1 A cm^{-2}) gezeigt. Wird die relative Feuchte der Betriebsgase von 90 % r.F. auf 40 % r.F. abgesenkt, so steigen die prozentualen Anteile von R_0 und $R^{CCL}_{ion,eff}$, während der Anteil von R_{ct} sinkt. Im Falle einer geringen Stromdichte von 90 mA cm^{-2} steigt R_0 auf 18 % und $R^{CCL}_{ion,eff}$ auf 44 %, R_{ct} sinkt auf 38 %. Bei hohen Stromdichten verschieben

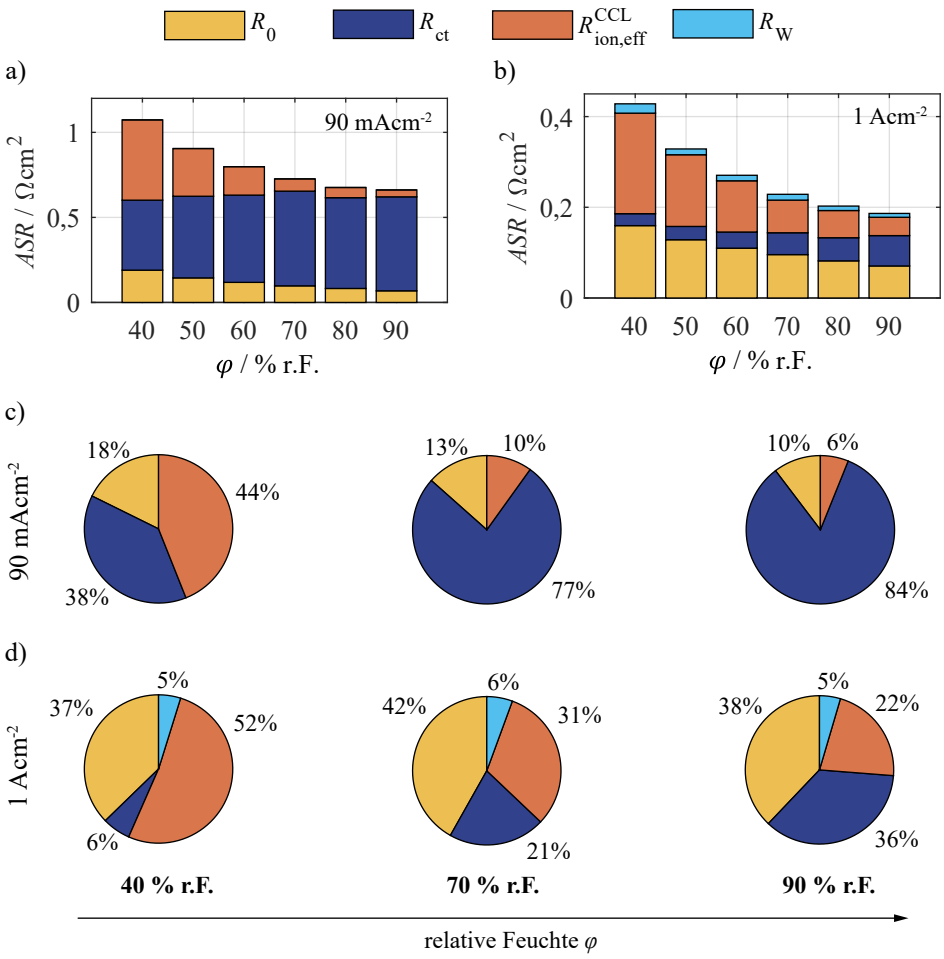


Abbildung 6.10: Flächenspezifische Widerstandswerte (ASR) für i) ohmschen Widerstand R_0, ii) Ladungstransferwiderstand R_{ct}, iii) ionischen Transportwiderstand $R^{CCL}_{ion,eff}$ und iv) Diffusionswiderstand R_W in Abhängigkeit der relativen Feuchte φ (von 40 % r.F. bis 90 % r.F.) bei $pO_{2,cat} = 0{,}55$ atm und $T = 80\,°C$. a) $j = 90\,mA\,cm^{-2}$. b) $j = 1\,A\,cm^{-2}$. c) Tortendiagramme mit prozentualer Aufschlüsselung der individuellen ASR-Werte für 40 % r.F., 70 % r.F. und 90 % r.F. bei $90\,mA\,cm^{-2}$. d) Tortendiagramme mit prozentualer Aufschlüsselung der individuellen ASR-Werte für 40 % r.F., 70 % r.F. und 90 % r.F. bei $1\,A\,cm^{-2}$. Teile der Grafik wurden in adaptierter Form aus [Hei19] übernommen.

sich die Anteile noch stärker in Richtung der ohmschen Verluste und dem Protonentransport in der Katalysatorschicht. Für $j = 1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ ergeben sich die Werte für R_0 zu 37 % und $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ zu 52 %. R_{ct} fällt auf 6 % und R_{W} schlägt mit 5 % zu Buche. R_0 und $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ verursachen also bei 40 % r.F. und $1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ gemeinsam fast 90 % der Verluste. Dies verdeutlicht erneut, dass eine hohe Befeuchtung essentiell für einen leistungsfähigen Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle ist.

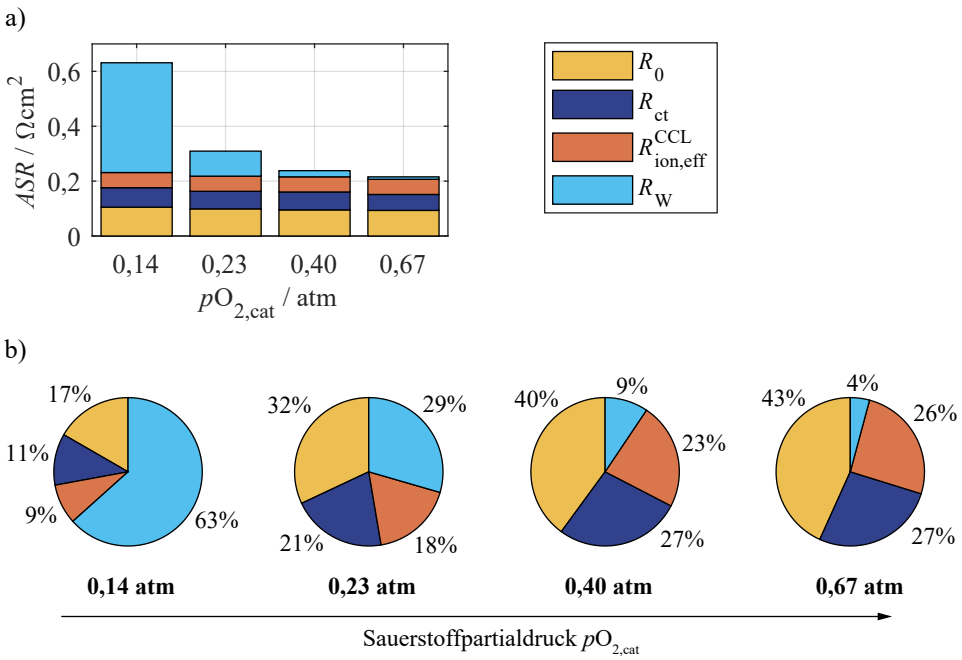


Abbildung 6.11: a) Flächenspezifische Widerstandswerte (ASR) für i) ohmschen Widerstand R_0, ii) Ladungstransferwiderstand R_{ct}, iii) ionischen Transportwiderstand $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ und iv) Diffusionswiderstand R_{W} in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}}$ (von 0,14 atm bis 0,67 atm) bei $\varphi = 70\,\%$ r.F., $j = 1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ und $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$. b) Tortendiagramme mit prozentualer Aufschlüsselung der individuellen ASR-Werte für 0,14 atm, 0,23 atm, 0,40 atm und 0,67 atm. Teile der Grafik wurden in adaptierter Form aus [Hei19] übernommen.

Abschließend sind in Abbildung 6.11 die ASR-Werte in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}}$ gezeigt. Die relative Feuchte beträgt 70 % r.F. und die Temperatur 80 °C. Da der Gasdiffusionswiderstand R_{W} nur bei hohen Stromdichten zu identifizieren ist, wurde für den Vergleich eine Stromdichte von $j = 1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ gewählt. Abbildung 6.11a zeigt die Widerstandswerte für Sauerstoffpartialdrücke von 0,14 atm bis 0,67 atm. Dabei wird deutlich, dass der Gesamtwiderstand mit Erhöhung von $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}}$ sinkt. Dies ist ausschließlich auf den Anteil des Gasdiffusionswiderstandes R_{W} zurückzuführen. Die Absolutwerte von R_0, R_{ct} sowie $R^{\mathrm{CCL}}_{\mathrm{ion,eff}}$ sind für alle Partialdrücke identisch. In Abbildung 6.11b sind für alle gezeigten Sauerstoffpartialdrücke die entsprechenden prozentualen Verlustanteile aufgelistet. Es wird erneut deutlich, dass ein Betrieb mit Luft ($p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}} = 0{,}14\,\mathrm{atm}$) hohe Diffusionsverluste verur-

sacht. Der Anteil des Diffusionswiderstandes R_W liegt hier bei 63 %. R_0 (17 %), R_{ct} (11 %) und $R^{CCL}_{ion,eff}$ (9 %) stellen deutlich geringere Werte dar. Erhöht man den Sauerstoffpartialdruck um das ca. 1,6-fache auf 0,23 atm, so sinkt der Anteil von R_W auf etwa die Hälfte (29 %). Bei Betrieb mit reinem Sauerstoff statt Luft ($pO_{2,cat} = 0{,}67\,atm$) sinkt der Anteil von R_W deutlich auf lediglich 4 %. Die Gasdiffusion stellt in diesem Fall keinen leistungsbegrenzenden Faktor mehr dar. Die übrigen Verlustanteile ergeben sich zu 43 % (R_0), 27 % (R_{ct}) und 26 % ($R^{CCL}_{ion,eff}$).

Als Ergebnis können folgende Punkte festgehalten werden:

- Der **Ladungstransferwiderstand** R_{ct} dominiert den Gesamtwiderstand bei geringen Stromdichten, zeigt jedoch einen starken Abfall bei höheren Stromdichten. Zwischen $8\,mA\,cm^{-2}$ und $1\,A\,cm^{-2}$ verringert sich R_{ct} um mehr als zwei Größenordnungen. Dieses Verhalten lässt sich mit der Butler-Volmer Gleichung erklären (siehe Gleichung 2.25 in Abschnitt 2.1.5).

- Der **Gasdiffusionswiderstand** R_W ist nur bei hohen Stromdichten und geringen Sauerstoffpartialdrücken relevant. Ein geringer Partialdruck (etwa am Ende eines Gaskanals nachdem bereits ein hoher Anteil des vorhandenen Sauerstoffs umgesetzt wurde) gepaart mit einer hohen Last lässt die Gasdiffusion zum leistungsbegrenzenden Faktor werden. Bei Betrieb mit reinem Sauerstoff (anstatt Luft) kann R_W vernachlässigt werden. Für die Anwendung im Automobil ist allerdings nur die Verwendung von Luft (bzw. abgereicherte Luft am Ende des Gaskanals) relevant. Ein höherer Sauerstoffpartialdruck kann allenfalls im Druckbetrieb erfolgen, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurde.

- Die **ohmschen Verluste** R_0 sowie die **ionischen Transportverluste in der Katalysatorschicht** $R^{CCL}_{ion,eff}$ spielen eine wichtige Rolle, stagnieren aber beide für hohe relative Feuchten auf einem geringen Widerstandswert. Sofern die PEM-Brennstoffzelle allerdings im Betrieb nicht ausreichend befeuchtet wird, steigen R_0 und $R^{CCL}_{ion,eff}$ stark an, womit diese den Hauptteil der Verluste darstellen.

Die Analyse mittels Ersatzschaltbildmodell und CNLS-Fit bestätigt im Wesentlichen die Erkenntnisse aus Kapitel 5. Es wird erneut deutlich, dass vor allem der Ladungstransferwiderstand einen großen Anteil an den Verlusten darstellt. Jedoch können auch die ionischen Transportverluste in der Elektrode eine maßgebliche Rolle spielen. Letztlich lassen sich die leistungslimitierenden Faktoren vor allem auf die Kathode und deren Reaktions- und Transportprozesse zurückführen. Entsprechend lässt sich leicht nachvollziehen, dass die Optimierung der Elektrodenstruktur ein enormes Potential für eine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit von PEM-Brennstoffzellen birgt. Es wird empfohlen, dass in weiteren Arbeiten ein dedizierter Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur der Elektrode, den eingesetzten Materialien und der Elektrodenimpedanz bzw. der Leistungsfähigkeit hergestellt wird. Dies würde schließlich ein modellbasiertes Design einer Elektrode ermöglichen. Ein erster simulativer Einfluss wichtiger Parameter auf die Impedanz ist in Abschnitt A.2 gezeigt.

Ferner sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass mithilfe der Impedanzanalyse die differentiellen Widerstände der einzelnen Verlustprozesse in einem gegebenen Arbeitspunkt ermittelt werden. Dadurch kann das Kleinsignalverhalten der PEM-Brennstoffzelle beschrieben werden. Um jedoch die Überspannung bei einer gegebenen Stromdichte und damit die resultierende Zellspannung zu bestimmen, müssen die nichtlinearen Zusammenhänge in einem Kennlinienmodell berücksichtigt werden, wodurch schließlich das Großsignalverhalten der PEM-Brennstoffzelle simuliert werden. Dieser Schritt erfolgt im nachfolgenden Kapitel.

7. Modellierung des Strom-/ Spannungsverhaltens

Wie bereits in Kapitel 3 ausführlich betrachtet, findet sich in der Literatur eine Vielzahl verschiedener Brennstoffzellenmodelle. Diese reichen von simplen, empirischen (black box) Modellen bis hin zu hochkomplexen, physikalischen (white box) Modellen. Erstere beschreiben das Brennstoffzellenverhalten meist mit einer einfachen Übertragungsfunktion ohne physikalischen Bezug und besitzen damit eine geringe Informationstiefe. Auf der anderen Seite ermöglichen sie kurze Rechenzeiten und eine einfache Parametrierung. Physikalische Modelle hingegen beschreiben die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen in hohem Detailgrad. Sie benötigen oft viele Modellparameter und sind hierdurch sehr rechenintensiv.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein physikalisch motiviertes (grey box) Modell entwickelt, welches die Vorteile der genannten Modellansätze (black box und white box Modelle) vereint und die Nachteile vermeidet. Die wesentlichen angestrebten Eigenschaften sind:

- Einfache Modellstruktur mit möglichst **geringer Komplexität** und **geringem Rechenbedarf**.
- Gewährung des Einblicks in die **physikalischen Vorgänge** der Brennstoffzelle: Sämtliche identifizierten und **relevanten Verlustprozesse** werden entsprechend (separat) berücksichtigt und quantifiziert.
- Bestimmung der benötigten **Modellparameter aus eigenen (Impedanz-)Messungen** der untersuchten Zelle.

7.1. Modellentwicklung und Parameterbestimmung

Die Modellentwicklung ist in aufeinanderfolgende Schritte unterteilt, welche nun im Folgenden vorgestellt werden. In Kapitel 5 wurden hierzu in einem ersten Schritt die DRTs von Impedanzspektren, welche unter gezielt variierten Betriebsbedingungen gemessen wurden, analysiert, um die Peaks in den DRTs mit den physikochemischen Prozessen in der Zelle zu korrelieren. Danach wurde in Kapitel 6 ein geeignetes Ersatzschaltbildmodell (ESB)

entwickelt, das die (oft gekoppelten) Prozesse in porösen Elektroden in linearisierter Form wiedergibt. Da die gemessenen Impedanzspektren direkt mit Material- und Grenzflächeneigenschaften korrelieren, können die gefitteten ESB-Parameter auf Größen wie Austauschstromdichten oder effektive Diffusionskoeffizienten übertragen werden, die in nichtlinearen Großsignalmodellen benötigt werden. Basierend auf den Erkenntnissen und den evaluierten Parametern wurde ein nichtlineares, 0-dimensionales, stationäres Zellmodell erstellt. Im Folgenden werden nun die Modellgleichungen und die Verfahren zur Bestimmung der notwendigen Modellparameter vorgestellt. Im Anschluss erfolgt eine Modellvalidierung anhand eines Vergleichs von simulierten und gemessenen UI-Kennlinien. Zuletzt werden die Anwendungsmöglichkeiten des Modells aufgezeigt. Die Ergebnisse wurden in [Hei23] veröffentlicht.

7.1.1. Modellierung der Zellspannung

Leerlaufspannung Wie bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben, kann eine tatsächliche Leerlaufbedingung im realen Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle nicht vorgefunden werden [Kul16]. Hintergrund ist die Wasserstoffdiffusion (sog. H_2-Crossover) durch die Polymerelektrolytmembran von Anode zu Kathode, wobei das Zellpotential letzterer Elektrode herabgesetzt wird [Zha06]. Die an einer realen Zelle vorliegende Leerlaufspannung ist somit nicht stabil und reproduzierbar messbar, weshalb sie sich nicht als Modellparameter eignet. Stattdessen wird an dieser Stelle auf die theoretische Leerlaufspannung U_{th} zurückgegriffen. Diese kann mithilfe der Nernst-Gleichung wie folgt beschrieben werden [Haj11]:

$$U_{\mathrm{th}}(T) = U_0(T) - \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{p\mathrm{H_2O_{cat}}}{p\mathrm{H_{2,an}} \cdot \sqrt{p\mathrm{O_{2,cat}}}}\right) \tag{7.1}$$

In Gleichung 7.1 beschreibt $p\mathrm{O_{2,cat}}$ den Sauerstoffpartialdruck an der Kathode, $p\mathrm{H_{2,an}}$ den Wasserstoffpartialdruck an der Anode, $p\mathrm{H_2O_{cat}}$ den Partialdruck von Wasser an der Kathode und T die absolute Temperatur in Kelvin. Die theoretische Zellspannung unter Standardbedingungen $U_0(T)$ kann mithilfe der freien Standard-Reaktionsenthalpie ΔG^0 bestimmt werden (siehe Gleichung 2.20).

Arbeitsspannung Wie bereits in Abschnitt 2.1.5 erläutert, reduziert sich die Zellspannung unter Last aufgrund interner Verlustmechanismen. Die Arbeitsspannung U_{a} ergibt sich zu:

$$U_{\mathrm{a}} = U_{\mathrm{th}} - (\eta_{\mathrm{ohm}} + \eta_{\mathrm{act,cat}} + \eta_{\mathrm{act,an}} + \eta_{\mathrm{conc,cat}} + \eta_{\mathrm{conc,an}}) \tag{7.2}$$

Hierbei stellt η_{ohm} die Überspannung aufgrund ohmscher Verluste dar. $\eta_{\mathrm{act,cat/an}}$ und $\eta_{\mathrm{conc,cat/an}}$ beschreiben die Überspannungen aufgrund von Aktivierungs- bzw. Diffusionspolarisationsverlusten an Kathode bzw. Anode. Im Folgenden wird auf die Modellierung der einzelnen Verlustüberspannungen eingegangen.

7.1.2. Ohmsche Verluste

Ohmsche Verluste treten aufgrund einer begrenzten elektrischen wie ionischen Leitfähigkeit in den einzelnen Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle auf. Die Details wurden bereits in Abschnitt 2.1.5 ausführlich besprochen. Zur Vollständigkeit sei der Zusammenhang zwischen Stromdichte j und ohmscher Überspannung η_{ohm} in Form des Ohmschen Gesetzes erneut gezeigt:

$$\eta_{\mathrm{ohm}} = j \cdot \sum_k R_k = j \cdot R_{\mathrm{ohm}} \tag{7.3}$$

R_{ohm} vereint dabei sämtliche ionischen und elektronischen Widerstände. Darunter sind die ionischen Widerstände in der Polymerelektrolytmembran $R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}}$ und der Katalysatorschicht $R_{\mathrm{ion,eff}}^{\mathrm{CCL}}$ sowie die Summe aller elektrischen Widerstände R_{el}. Letztere beinhaltet sämtliche Kontaktwiderstände und ferner die elektrischen Transportverluste in den Elektroden, den Gasdiffusionsschichten und den Strömungsfeldern auf Anoden- und Kathodenseite. Die Bestimmung der jeweiligen Anteile anhand eines Impedanzspektrums ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Es gilt:

$$R_{\mathrm{ohm}} = R_{\mathrm{el}} + R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}} + R_{\mathrm{ion,eff}}^{\mathrm{CCL}} \tag{7.4}$$

mit

$$R_{\mathrm{el}} + R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}} \equiv R_0 \tag{7.5}$$

wobei R_0 direkt aus dem Impedanzspektrum ermittelt werden kann (siehe Abbildung 7.1). Der effektive ionische Widerstand der Katalysatorschicht $R_{\mathrm{ion,eff}}^{\mathrm{CCL}}$ kann wiederum aus dem Parametersatz des Kettenleitermodells ermittelt werden (siehe Gleichung 6.3).

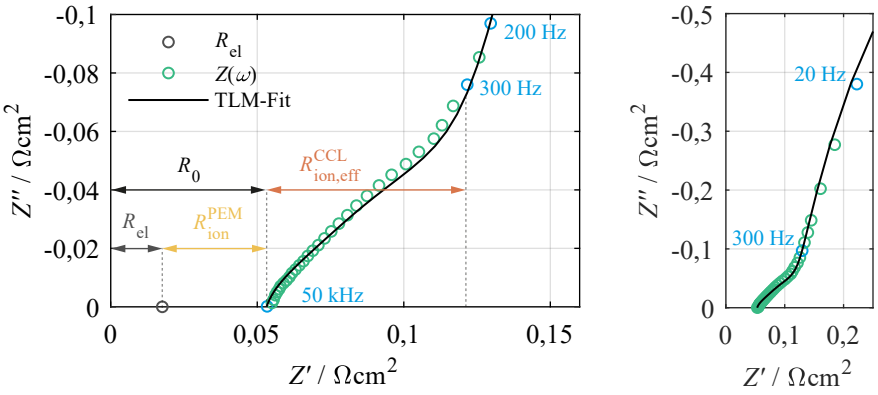


Abbildung 7.1: Impedanzdaten $Z(\omega)$ und TLM-Fit mit Darstellung der individuellen ohmschen Komponenten R_{el}, $R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}}$ und $R_{\mathrm{ion,eff}}^{\mathrm{CCL}}$. Betriebsparameter: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\varphi = 90\,\%$ r.F., $j = 13\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ (H_2/O_2).

Mithilfe von Impedanzmessungen unter einer breiten Variation der Betriebsparameter konnte eine deutliche Abhängigkeit der ionischen Widerstände $R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}}$ und $R_{\mathrm{ion,eff}}^{\mathrm{CCL}}$ von der relativen Feuchte φ sowie der Temperatur T festgestellt werden (siehe Abschnitt 5.1.2). Die elek-

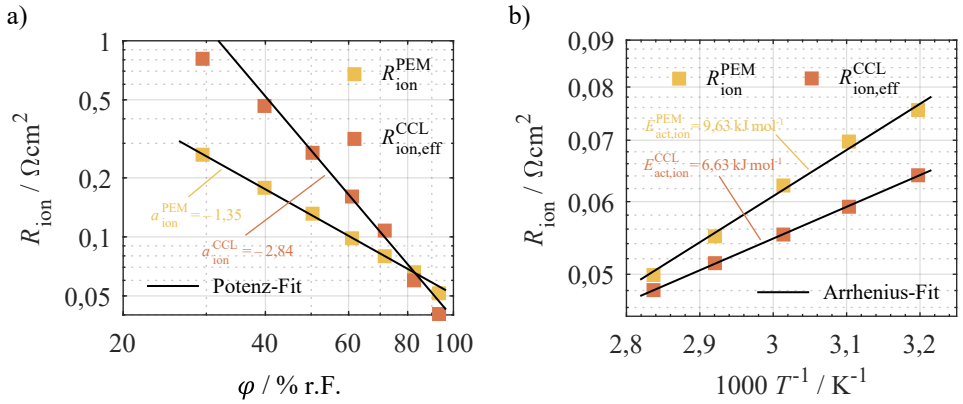


Abbildung 7.2: Aus dem CNLS-Fit ermittelte ionische Widerstände R_{ion}^{PEM} und $R_{ion,eff}^{CCL}$ als Funktion a) der relativen Feuchte φ (bei $T = 80\,°C$) und b) der inversen Temperatur T^{-1} (bei $\varphi = 90\,\%$ r.F.). Zur Beschreibung der Feuchteabhängigkeit ist ein Potenz-Ansatz gezeigt. Die Temperaturabhängigkeit wird mit einem Arrhenius-Ansatz modelliert (vgl. Gleichungen 7.6 und 7.7). Resultierende Parameter: $E_{act,ion}^{PEM} = 9{,}63\,kJ\,mol^{-1}$, $E_{act,ion}^{CCL} = 6{,}63\,kJ\,mol^{-1}$, $a_{ion}^{PEM} = -1{,}35$ und $a_{ion}^{CCL} = -2{,}84$.

trische Komponente R_{el} konnte ferner zu $17{,}6\,m\Omega\,cm^2$ (bei einer Verpresskraft von 50 N) bestimmt werden und kann als konstant angenommen werden (siehe Abschnitt 4.2 bzw. Abbildung 4.5).

In Abbildung 7.2 sind die aus dem CNLS-Fit ermittelten ionischen Widerstände der Polymerelektrolytmembran R_{ion}^{PEM} bzw. der Katalysatorschicht $R_{ion,eff}^{CCL}$ als Funktion der relativen Feuchte φ und der Temperatur T dargestellt (siehe Abschnitt 6.2). Für temperaturaktivierte Transportprozesse, wie es bei dem Protonentransport der Fall ist, kann im Allgemeinen ein Arrhenius-Ansatz[1] zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit verwendet werden [Cap95, Sán06]. Zur Beschreibung der Feuchteabhängigkeit wurde ein Potenz-Ansatz gewählt [Ger21]. Hierdurch ergibt sich für R_{ion}^{PEM} bzw. $R_{ion,eff}^{CCL}$:

$$R_{ion}^{PEM} = R_{ion}^{PEM,ref} \cdot (a_{H_2O})^{a_{ion}^{PEM}} \cdot \exp\left[\frac{E_{act,ion}^{PEM}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \tag{7.6}$$

$$R_{ion,eff}^{CCL} = R_{ion}^{CCL,ref} \cdot (a_{H_2O})^{a_{ion}^{CCL}} \cdot \exp\left[\frac{E_{act,ion}^{CCL}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \tag{7.7}$$

In Gleichung 7.6 und Gleichung 7.7 beschreibt T die absolute Temperatur in Kelvin, $E_{act,ion}^{PEM/CCL}$ die Aktivierungsenergien in $kJ\,mol^{-1}$ und a_{H_2O} die Aktivität des Wassers. $R_{ion}^{PEM/CCL,ref}$ stellen

[1] Benannt nach dem schwedischen Physiker und Chemiker Svante August Arrhenius (* 19. Februar 1859 – † 02. Oktober 1927).

materialspezifische Vorfaktoren dar und $a_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM/CCL}}$ sind die Exponenten zur Beschreibung der Feuchteabhängigkeit. T_{ref} stellt die Referenztemperatur von $80\,^{\circ}\mathrm{C} = 353{,}15\,\mathrm{K}$ dar.

Die Aktivierungsenergien ergeben sich zu $E_{\mathrm{act,ion}}^{\mathrm{PEM}} = 9{,}63\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ (0,0998 eV) für den Protonentransport in der Polymerelektrolytmembran und $E_{\mathrm{act,ion}}^{\mathrm{CCL}} = 6{,}63\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ (0,0687 eV) für den Protonentransport im Ionomer der Katalysatorschicht. Die Aktivierungsenergie von Nafion® wird typischerweise in einem Bereich von $9\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bis $40\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ angegeben [Sán06, Smi04, Pau14]. Zudem lässt sich anhand der Aktivierungsenergie der vorherrschende Mechanismus für den Protonentransport identifizieren: Für den Grotthuß-Mechanismus (vgl. Abschnitt 2.1.8) werden Werte von $14\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bis $40\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ genannt [Smi04]. Paul et al. [Pau14] berichten von Aktivierungsenergien im Bereich von $9\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bis $14\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ für den Vehikel-Mechanismus. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte liegen am unteren Ende des angegebenen Bereichs. Dies spricht für den Vehikel-Mechanismus als vorherrschenden Transportmechanismus. Sone et al. [Son07] fanden im Gegensatz zu Nafion® tendenziell geringere Werte für eine verstärkte Gore-Select® Membran. Gerling et al. [Ger21] veröffentlichten unlängst vergleichbare Werte ($E_{\mathrm{act,ion}}^{\mathrm{PEM}} = 7{,}0\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ und $E_{\mathrm{act,ion}}^{\mathrm{CCL}} = 9{,}4\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$) für eine GORE PRIMEA® MEA. Die geringere Aktivierungsenergie von verstärkten Polymerelektrolytmembranen könnte mit deren Aufbau zusammenhängen. Die zusätzliche Verstärkungsschicht (vgl. Abbildung 4.2) könnte den Protonentransport sowie das Feuchte- und Temperaturverhalten beeinflussen [Coo11].

Die Feuchteabhängigkeit dieses ionischen Widerstandes in der Polymerelektrolytmembran lässt sich mit dem Wert $a_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}} = -1{,}35$ beschreiben. Gerling et al. [Ger21] fanden vergleichbare Werte für Polymerelektrolytmembran ($-1{,}44$) und Katalysatorschicht ($-1{,}53$). Für den ionischen Widerstand der Katalysatorschicht wurde in dieser Arbeit jedoch eine deutlich stärkere Feuchteabhängigkeit gefunden, was sich in dem Wert $a_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}} = -2{,}84$ widerspiegelt. Dies deutet auf den Einsatz unterschiedlicher Ionomermaterialien (möglicherweise verschiedene Äquivalentgewichte) in Polymerelektrolytmembran und Katalysatorschicht hin. Die Feuchteabhängigkeit soll im Folgenden mit weiteren, bekannten Elektrolytmaterialien aus der Literatur verglichen werden. Typischerweise wird hierbei nicht der ionische Widerstand R_{ion}, sondern die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} angegeben. Für die Polymerelektrolytmembran berechnet sich diese zu:

$$\sigma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}} = \frac{L_{\mathrm{PEM}}}{R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}}} \tag{7.8}$$

wobei $L_{\mathrm{PEM}} = 24\,\mu\mathrm{m}$ die Dicke der Polymerelektrolytmembran und $R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}}$ den flächenspezifischen Widerstand in $\Omega\,\mathrm{cm^2}$ beschreibt. Die effektive ionische Leitfähigkeit der Elektrode $\sigma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ kann direkt aus dem Parametersatz des Kettenleitermodells bestimmt werden:

$$\sigma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}} = \frac{1}{r_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}} \cdot A} \tag{7.9}$$

wobei $r_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ den längenspezifischen ionischen Widerstand in $\Omega\,\mathrm{m^{-1}}$ und A die Flächennormierung (hier: $1\,\mathrm{cm^2}$) darstellt.

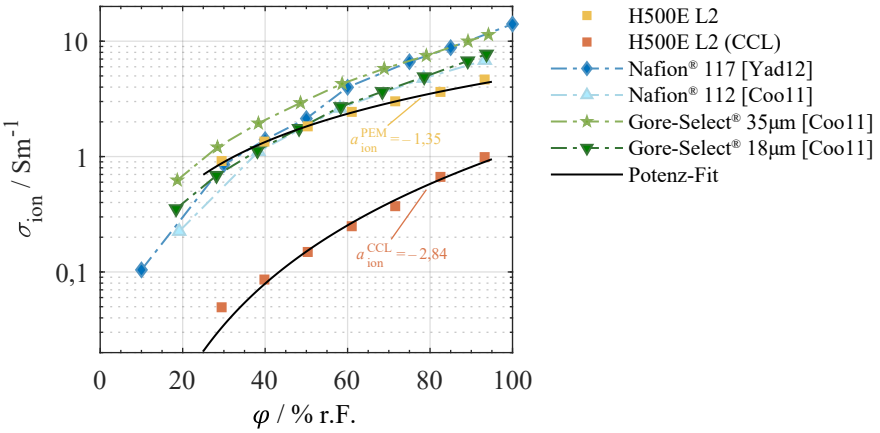


Abbildung 7.3: Ionische Leitfähigkeit σ_{ion} verschiedener Elektrolytmaterialien in Abhängigkeit der relativen Feuchte φ: H500E L2 (PEM und CCL aus eigener Messung, siehe Abbildung 7.2), Nafion® 117 [Yad12], Nafion® 112 [Coo11], Gore-Select® 35 µm [Coo11], Gore-Select® 18 µm [Coo11]. Fit der eigenen Daten unter Verwendung eines Potenz-Ansatzes (vgl. Gleichungen 7.6 und 7.7).

Die ionische Leitfähigkeiten des untersuchten Materials sowie entsprechende Werte aus der Literatur sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Die Leitfähigkeitswerte der verwendeten Polymerelektrolytmembran liegen zwischen 0,91 und 4,7 S m^{-1} (für 30 % r.F. bzw. 90 % r.F.) und damit eine Größenordnung über der effektiven Leitfähigkeit der CCL (0,049 bis 0,91 S m^{-1}).

Bekannte Elektrolytmaterialien (Nafion® 117 [Yad12], Nafion® 112 [Coo11] und Gore-Select® 18 µm/ 35 µm [Coo11]) weisen vergleichbare Leitfähigkeitswerte für geringe Feuchten auf: Bei 30 % r.F. liegen die Literaturangaben zwischen 0,5 S m^{-1} (Nafion® 112) und 1,2 S m^{-1} (Gore-Select® 35 µm). Bei hohen relativen Feuchten (90 % r.F.) sind Werte zwischen 6,8 S m^{-1} (Nafion® 112) und 11,4 S m^{-1} (Nafion® 117 / Gore-Select® 35 µm) angegeben. Diese liegen damit durchweg höher als die Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials der untersuchten H500E L2 (4,7 S m^{-1}). Wie bereits erwähnt, lässt sich dieser Sachverhalt möglicherweise auf verschiedene Äquivalentgewichte zurückführen. Es ist bekannt, dass Ionomere mit kurzen Seitenketten und damit geringeren Äquivalentgewichten eine höhere Leitfähigkeit aufweisen [Kre08]. Eine weitere Ursache könnte die enthaltene Verstärkungsschicht der untersuchten Polymerelektrolytmembran sein (siehe Abbildung 4.2b), welche die ionische Leitfähigkeit beeinflussen könnte [Coo11]. Insbesondere die Feuchteabhängigkeit von Nafion® 117 ist wiederum vergleichbar mit den Werten der Katalysatorschicht der H500E L2. Wenngleich hierdurch kein Beweis erbracht wurde, dass es sich um dieselben Materialien handelt, so zeigen diese doch ein vergleichbares Verhalten. Aus diesem Grund lässt sich das Verhältnis aus σ_{ion}^{CCL} und σ_{ion}^{PEM} über den Strukturparameter ψ_{ion} beschreiben [Gau17, Joo17]:

$$\psi_{ion} = \frac{\sigma_{ion}^{CCL}}{\sigma_{ion}^{PEM}} = \frac{\varepsilon_{ion}}{\tau_{ion}} = 0{,}0704 \tag{7.10}$$

Es ergibt sich ein über die Betriebsbedingungen gemittelter Wert von $\psi_{\text{ion}} = 0{,}0704$.

Schließlich ergeben sich die Vorfaktoren (definiert bei 100 % r.F. und 80 °C) zu $R_{\text{ion}}^{\text{PEM,ref}} = 50{,}8\,\text{m}\Omega\,\text{cm}^2$ und $R_{\text{ion}}^{\text{CCL,ref}} = 38{,}4\,\text{m}\Omega\,\text{cm}^2$. Für den gesamten ohmschen Widerstand R_{ohm} folgt somit:

$$\begin{aligned} R_{\text{ohm}} = {} & 17{,}6\,\text{m}\Omega\,\text{cm}^2 \\ & + 50{,}8\,\text{m}\Omega\,\text{cm}^2 \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^{-1{,}35} \cdot \exp\left[\frac{9{,}63\,\text{kJ mol}^{-1}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \\ & + 38{,}4\,\text{m}\Omega\,\text{cm}^2 \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^{-2{,}84} \cdot \exp\left[\frac{6{,}63\,\text{kJ mol}^{-1}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \end{aligned} \quad (7.11)$$

mit $T_{\text{ref}} = 80\,°\text{C} = 353{,}15\,\text{K}$.

Eine Zusammenfassung aller Parameter erfolgt am Ende dieses Kapitels in Tabelle 7.2.

7.1.3. Aktivierungsverluste

Die Aktivierungspolarisation beschreibt die elektrochemischen Verlustmechanismen, die an der Dreiphasengrenze stattfinden, an welcher ionische und elektronische Phase sowie Gasphase aufeinandertreffen (siehe Abschnitt 2.1.5). Der Zusammenhang zwischen Aktivierungsüberspannung und Stromdichte kann mithilfe der Butler-Volmer Gleichung beschrieben werden, welche bereits im Grundlagenteil eingeführt wurde (siehe Abschnitt 2.1.5 bzw. Gleichung 2.25). Zur Vollständigkeit sei die Butler-Volmer Gleichung hier erneut gezeigt:

$$j = j_{0,\text{cat/an}} \left[\exp\left(\alpha_{\text{cat/an}} \frac{nF}{RT} \cdot \eta_{\text{act,cat/an}}\right) - \exp\left(-(1 - \alpha_{\text{cat/an}}) \frac{nF}{RT} \cdot \eta_{\text{act,cat/an}}\right)\right] \quad (7.12)$$

Hierbei beschreibt $\eta_{\text{act,cat/an}}$ die Überspannungen der jeweiligen Elektrode und $j_{0,\text{cat/an}}$ die entsprechenden Austauschstromdichten, die bei einer Überspannung von $\eta_{\text{act}} = 0$ zwischen den Elektroden fließen. n gibt die Anzahl der ausgetauschten Elektronen an und $\alpha_{\text{cat/an}}$ beschreibt den Ladungstransferkoeffizient der Kathode bzw. Anode.

Theoretische Betrachtung zur Bestimmung der Butler-Volmer Parameter Die Austauschstromdichten $j_{0,\text{cat}}$ und $j_{0,\text{an}}$ sowie die Ladungstransferkoeffizienten α_{cat} und α_{an} der Kathoden- (ORR) und Anodenreaktion (HOR) müssen messtechnisch ermittelt werden. Um ein Verständnis des Einflusses beider Parameter (Austauschstromdichte und Ladungstransferkoeffizient) auf die Butler-Volmer Gleichung zu entwickeln, wurden zunächst Simulationen mit einer Variation beider Parameter durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss auf die Über-

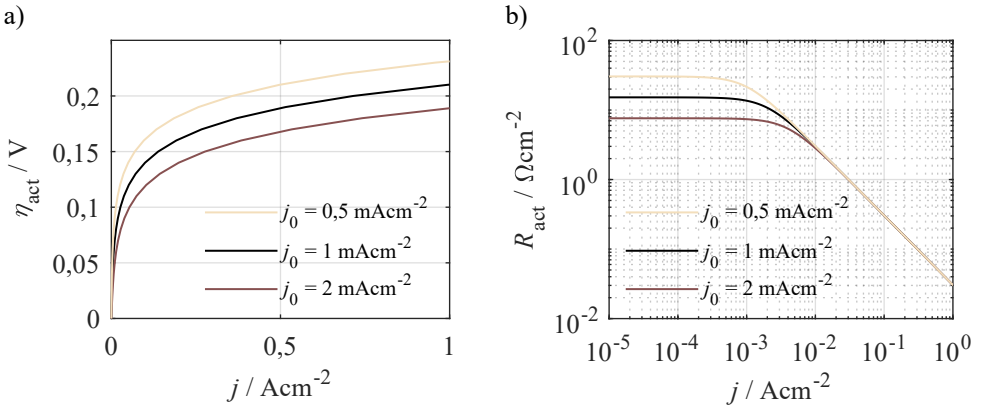


Abbildung 7.4: Simulation des Butler-Volmer Verhaltens für verschiedene Austauschstromdichten ($j_0 = 0{,}5$, 1 und $2\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ bei $\alpha = 0{,}5$). a) Einfluss auf die Überspannung η_{act}. b) Einfluss auf den differentiellen Widerstand R_{act}.

spannung η_{act} und den differentiellen Widerstand R_{act} untersucht. Letzterer berechnet sich zu:

$$R_{act} = \frac{\partial \eta_{act}}{\partial j} \tag{7.13}$$

Abbildung 7.4 zeigt den Einfluss verschiedener Austauschstromdichten ($j_0 = 0{,}5$, 1 und $2\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$) auf die Überspannung η_{act} und den den differentiellen Widerstand R_{act}. Geringere Austauschstromdichten resultieren in einer höheren Überspannung, jedoch bleibt die Steigung der Kurve für größere Überspannungen identisch. j_0 beeinflusst die Steigung der Kurve lediglich in einem engen Bereich um den Nullpunkt ($j < 2 \cdot j_0$). Dies hat zur Folge, dass die Ermittlung von j_0 anhand von Impedanzdaten ausschließlich im Leerlauf oder im Bereich geringer Stromdichten ($j < 2 \cdot j_0$) möglich ist, schließlich stellt die gemessene Impedanz den differentiellen Widerstand eines Systems im gegebenen Arbeitspunkt dar [Leo10]. Der entsprechende Widerstand der Aktivierungspolarisation R_{act} kann in diesem Fall wie folgt bestimmt werden (Herleitung siehe Abschnitt 2.1.5):

$$R_{act} = \frac{\partial \eta_{act}}{\partial j} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{j_0} \quad \text{für } \frac{j}{j_0} < 2 \tag{7.14}$$

Daraus folgt für die Austauschstromdichte j_0:

$$j_0 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{R_{act}} \quad \text{für } \frac{j}{j_0} < 2 \tag{7.15}$$

In Abbildung 7.5 ist der Einfluss verschiedener Ladungstransferkoeffizienten ($\alpha = 0{,}3$, 0,5 und 0,7) auf die Überspannung η_{act} und den differentiellen Widerstand R_{act} gezeigt. Es wird deutlich, dass sowohl der Absolutwert der Überspannung als auch die Steigung der

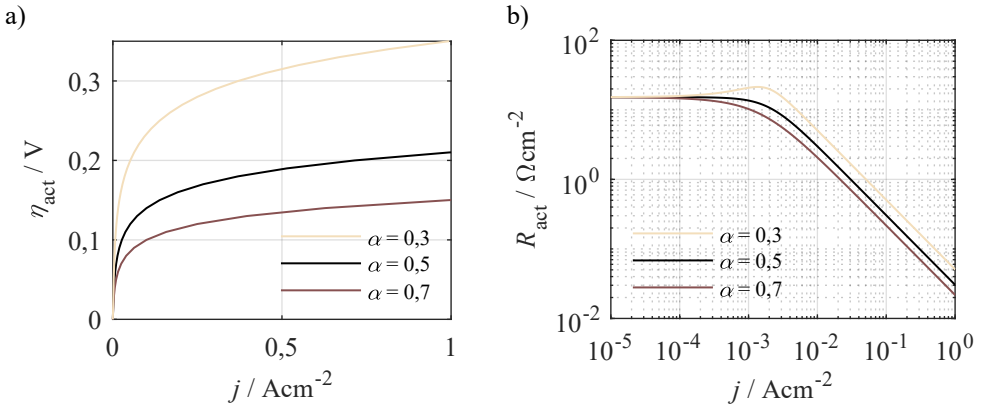


Abbildung 7.5: Simulationen des Butler-Volmer Verhaltens für verschiedene Ladungstransferkoeffizienten ($\alpha =$ 0,3, 0,5 und 0,7) bei $j_0 = 1\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$. a) Einfluss auf die Überspannung η_{act}. b) Einfluss auf den differentiellen Widerstand R_{act}.

Tabelle 7.1: Bestimmung von Austauschstromdichte j_0 und Ladungstransferkoeffizient α anhand von Impedanzdaten für verschiedene Stromdichtebereiche.

Parameter	**linearer Bereich** $j/j_0 < 2$	**Tafel-Bereich** $j/j_0 > 4$
Austauschstromdichte j_0	$j_0 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{R_{act}}$	-
Ladungstransferkoeffizient α	-	$\alpha = \frac{1}{R_{act}} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{j}$

Kurve (im Bereich großer Überspannungen) von α abhängt. Darüber hinaus ist die Steigung im Bereich geringer Stromdichten konstant. Folglich kann der Parameter α mithilfe von Impedanzmessungen nur unter Last (für $j/j_0 > 4$) bestimmt werden (Tafel-Bereich). In diesem Fall ergibt sich (siehe Abschnitt 2.1.5):

$$R_{act} = \frac{\partial \eta_{act}}{\partial j} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{j} \quad \text{für } \frac{j}{j_0} > 4 \tag{7.16}$$

Für den Ladungstransferkoeffizienten α folgt daraus:

$$\alpha = \frac{1}{R_{act}} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{j} \quad \text{für } \frac{j}{j_0} > 4 \tag{7.17}$$

Eine Übersicht zur Bestimmung von Austauschstromdichte j_0 und Ladungstransferkoeffizient α ist in Tabelle 7.1 gezeigt.

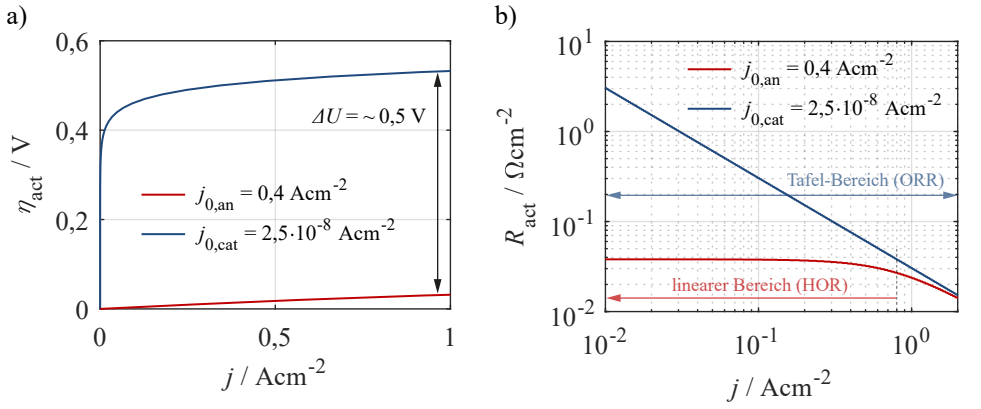


Abbildung 7.6: Simulation des Butler-Volmer Verhaltens für die ORR und die HOR mit den Austauschstromdichten $j_{0,\mathrm{cat}} = 2{,}5 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ und $j_{0,\mathrm{an}} = 0{,}4\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ ($\alpha_{\mathrm{cat}} = \alpha_{\mathrm{an}} = 0{,}5$). a) Überspannung η_{act}. b) Differentieller Widerstand R_{act} mit Identifikation von linearem Bereich und Tafel-Bereich.

Nun gilt es zu erörtern, für welche realen Stromdichten die genannten Gültigkeitsbereiche $j/j_0 < 2$ bzw. $j/j_0 > 4$ in der Praxis zutreffen. Die Austauschstromdichten für Anode und Kathode unterscheiden sich typischerweise um mehrere Größenordnungen, weshalb eine allgemeingültige Aussage hier nicht getroffen werden kann. Stattdessen ist eine individuelle Betrachtung der Aktivierungspolarisation von Anode und Kathode erforderlich. In der Literatur werden Werte für die ORR von $j_{0,\mathrm{cat}} = 2{,}5 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ (80 °C, $p\mathrm{O}_2 = 1\,\mathrm{atm}$) und für die HOR von $j_{0,\mathrm{an}} = 0{,}235 - 0{,}6\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ (80 °C) angegeben [Ney06, Ney07b]. Abbildung 7.6 zeigt die Simulation der Aktivierungsüberspannung η_{act} sowie des differentiellen Widerstands R_{act} für die beispielhaften Werte von $j_{0,\mathrm{cat}} = 2{,}5 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ und $j_{0,\mathrm{an}} = 0{,}4\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ (angelehnt an die genannten Literaturwerte). Die Überspannungen von Anode und Kathode unterscheiden sich bei $j = 1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ deutlich um etwa 0,5 V. Zudem wird ersichtlich, dass sich das Verhalten der differentiellen Widerstände in einem praxisrelevantem Stromdichtebereich (ca. $10\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ bis maximal $2\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$, vgl. Kapitel 5) stark unterscheidet. Der differentielle Widerstand der ORR zeigt praktisch über den gesamten Bereich eine antiproportionale Abhängigkeit von der Stromdichte (Tafel-Gleichung). Dem gegenüber bleibt der differentielle Widerstand der HOR über einen weiten Wertebereich konstant und nimmt erst bei höheren Stromdichten leicht ab.

Bestimmung der Butler-Volmer Parameter für die Kathode

Ladungstransferkoeffizient der Kathode Impedanzmessungen wurden bei Stromdichten von mindestens $8\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ durchgeführt (siehe Abschnitt 5.1.1). Im Falle der Sauerstoffreduktionsreaktion der Kathode (ORR) besitzt die Tafel-Gleichung folglich Gültigkeit für den gesamten untersuchten Stromdichtebereich (siehe Abbildung 7.6). Der Ladungstrans-

ferkoeffizient α_{cat} lässt sich schließlich anhand Impedanzmessungen unter Last bestimmen (siehe Gleichung 7.17). Neben dem Ladungstransferkoeffizient wird in der Literatur jedoch häufig die Tafel-Steigung b zur Beschreibung der Reaktionskinetik der ORR angegeben. Diese kann durch Umstellen der Tafel-Gleichung (siehe Gleichung 2.27) direkt aus dem Ladungstransferwiderstand R_{ct} berechnet werden:

$$b = \ln(10) \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{RT}{nF} = \ln(10) \cdot R_{ct} \cdot j = 2{,}303 \cdot R_{ct} \cdot j \tag{7.18}$$

Die Tafel-Steigung b in $\mathrm{mVdec^{-1}}$ gibt den Wert an, mit welchem die Überspannung erhöht werden muss, um die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10 zu steigern. In der Literatur werden für die ORR meist zwei Tafel-Steigungen abhängig des Potentialbereichs angegeben [Hol12a, Hua18]. Dies wird mit den unterschiedlichen Reaktionswegen der ORR begründet, welche in den jeweiligen Potentialbereichen vorherrschen (vgl. Gleichungen 2.8 bis 2.10 in Abschnitt 2.1.3). So wird die Tafel-Steigung bei 80 °C für die ORR an einem reinen Platin-Katalysator mit $60\,\mathrm{mVdec^{-1}}$ (geringe Stromdichten) bzw. $120\,\mathrm{mVdec^{-1}}$ (hohe Stromdichten) angegeben [Hol12a, Hua18]. Darüber hinaus werden von Couturier et al. [Cou87] auch sehr geringe Werte von lediglich $45\,\mathrm{mVdec^{-1}}$ für den gesamten Stromdichtebereich genannt. Savadogo et al. [Sav04] fanden zudem Werte zwischen $70\,\mathrm{mVdec^{-1}}$ und $95\,\mathrm{mVdec^{-1}}$ für verschiedene Pd-Legierungen. Ferner ist bekannt, dass auch der Protonentransport in der CCL zu einer scheinbaren Verdopplung der Tafel-Steigung im Hochstrombereich führen kann [Eik98, Kul14].

Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch eine einheitliche Tafel-Steigung für den gesamten Potentialbereich gefunden werden. Dies konnte mithilfe der DRT-Analyse und Ersatzschaltbildmodellierung erreicht werden, welche eine dedizierte Bestimmung des Ladungstransferwiderstandes R_{ct} ohne die Überlagerung weiterer Verlustmechanismen (u.a. Protonentransport in der CCL) ermöglichen (siehe Abbildung 7.7).

Abbildung 7.7 zeigt den Ladungstransferwiderstand R_{ct} als Funktion der Stromdichte j in doppel-logarithmischer Darstellung. Die Modellfunktion (Tafel-Gleichung) erscheint somit als Gerade. Zum Vergleich ist auch der gesamte Polarisationswiderstand der Elektrode $R_{pol,TLM}$ abgebildet, welcher sowohl den Ladungstransferwiderstand als auch den Protonentransport in der CCL beinhaltet. Es wird deutlich, dass $R_{pol,TLM}$ nicht mit einer einheitlichen Tafel-Steigung über den gesamten Stromdichtebereich beschrieben werden kann. Für höhere Stromdichten wären höhere Tafel-Steigungen notwendig, was auch in Literaturdaten beobachtet werden kann [Hol12a, Hua18]. Stattdessen wird deutlich, dass der reine Ladungstransferwiderstand R_{ct} über den gesamten Stromdichtebereich mit einer einzigen Tafel-Steigung ($110\,\mathrm{mVdec^{-1}}$, bei 80 °C und 70 % r.F.) beschrieben werden kann. Die in verschiedenen Arbeiten [Hol12a, Hua18] gefundene Variation der Tafel-Steigung ist demnach mit einer zu stark vereinfachten Impedanzmodellierung zu erklären.

Die Tafel-Steigung bleibt über einen weiten Betriebsbereich weitestgehend konstant. Es konnte lediglich eine geringe Feuchteabhängigkeit festgestellt werden (siehe Abbildung 7.7b). Die ermittelten Werte liegen zwischen $93\,\mathrm{mVdec^{-1}}$ (bei 90 % r.F.) und $111\,\mathrm{mVdec^{-1}}$ (bei

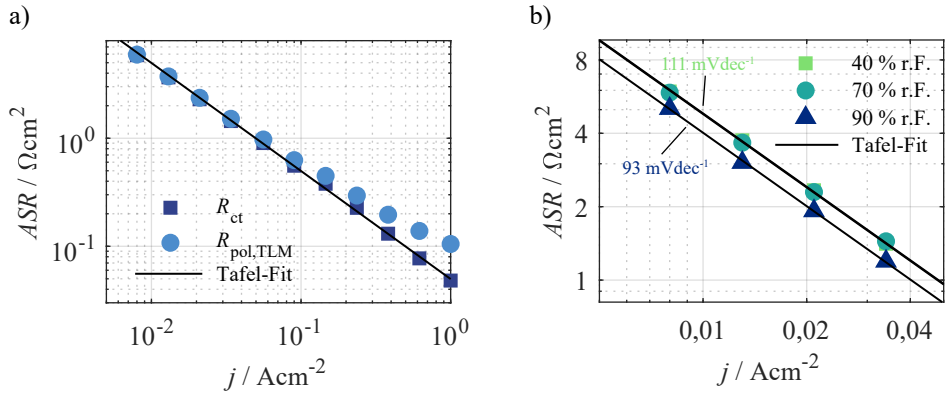


Abbildung 7.7: a) Ladungstransferwiderstand R_{ct} mit Fit der Tafel-Gleichung und gesamter Polarisationswiderstand der Elektrode $R_{pol,TLM}$ als Funktion der Stromdichte j (bei 80 °C und 70 % r.F.). b) Ladungstransferwiderstand R_{ct} mit Fit der Tafel-Gleichung für verschiedene relative Feuchten (40 % r.F., 70 % r.F. und 90 % r.F. bei 80 °C). Die ermittelten Tafel-Steigungen liegen zwischen 93 mVdec^{-1} und 111 mVdec^{-1}. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei19] übernommen.

40 % r.F.). Die ermittelten Werte sind somit vergleichbar mit Literaturwerten hinsichtlich hoher Stromdichten [Hol12a].

Austauschstromdichte der Kathode Zur Ermittlung der Austauschstromdichte $j_{0,cat}$ wären Impedanzmessungen im Leerlauf notwendig, jedoch sind diese bei einer PEM-Brennstoffzelle nicht sinnvoll durchführbar. Zum einen besteht aufgrund des hohen Zellpotentials die Neigung zur Bildung von Platinoxid (siehe Abschnitt 2.1.4). Ferner wird die Elektrode bereits durch geringe Leckströme (z.B. H_2-Crossover, elektronische Restleitfähigkeit) polarisiert [Zha06]. Aufgrund der geringen Austauschstromdichte der ORR wird dabei bereits der lineare Bereich verlassen. Ein tatsächlicher Leerlaufzustand existiert demnach nicht [Kul16]. Zur Bestimmung von $j_{0,cat}$ muss folglich eine alternative Vorgehensweise gefunden werden.

In der Literatur werden verschiedene Möglichkeiten genannt, um $j_{0,cat}$ aus Kennliniendaten zu erhalten. Eine detaillierte Bewertung findet sich in Abschnitt A.3. In allen Varianten wird hierbei die Butler-Volmer Gleichung an die Aktivierungsüberspannung der Kathode gefittet. Der im Rahmen dieser Arbeit gewählte Ansatz nutzt die Verfügbarkeit aller anderen Verluste, die aus den Fitergebnissen der Impedanzspektren ermittelt werden konnten (vgl. UI-Fit III in Abschnitt A.3).

Abbildung 7.8 zeigt das Vorhgehen zur Ermittlung von $j_{0,cat}$ anhand eines beispielhaften Betriebspunktes ($T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. und H_2/Luft). Von der theoretischen Leerlaufspan-

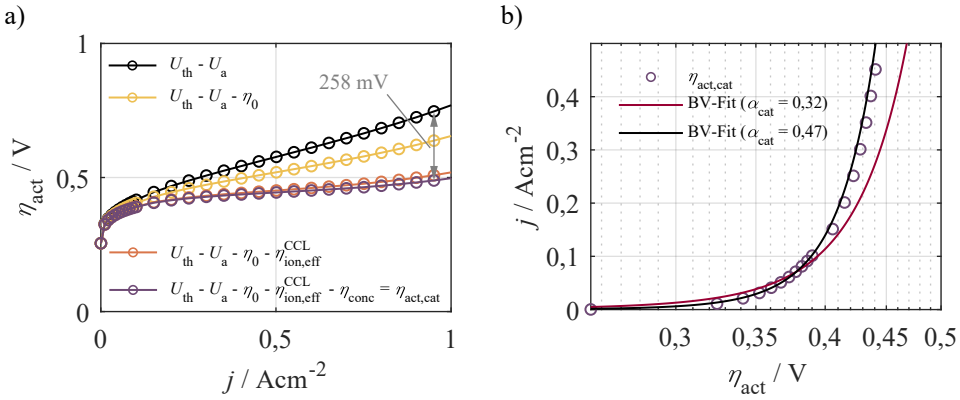


Abbildung 7.8: a) Überspannung einer realen Messung $U_{th} - U_a$ mit schrittweiser Subtraktion verschiedener Verlustüberspannungen (ohmsche Verluste und Diffusionsverluste). $U_{th} - U_a - \eta_0 - \eta^{CCL}_{ion,eff} - \eta_{conc}$ repräsentiert die Aktivierungsüberspannung $\eta_{act,cat}$ (wobei $\eta_0 + \eta^{CCL}_{ion,eff} = \eta_{ohm}$). b) Butler-Volmer Fit an die Aktivierungsüberspannung $\eta_{act,cat}$ für $\alpha_{cat} = 0{,}32$ bzw. $\alpha_{cat} = 0{,}47$. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/Luft).

nung U_{th} werden die Arbeitsspannung U_a, sämtliche ohmschen Überspannungen (η_0 und $\eta^{CCL}_{ion,eff}$) und schließlich die Konzentrationsüberspannung η_{conc} subtrahiert:

$$\eta_{act,cat} = U_{th} - U_a - \eta_0 - \eta^{CCL}_{ion,eff} - \eta_{conc} \tag{7.19}$$

Wichtig zu erwähnen ist zudem, dass neben den elektronischen Verlusten und den ionischen Verlusten in der Polymerelektrolytmembran, welche im Impedanzspektrum kumuliert als R_0 erscheinen, auch die ionischen Verluste in der Katalysatorschicht $R^{CCL}_{ion,eff}$ subtrahiert wurden (siehe Abbildung 7.8a). Die Butler-Volmer Gleichung wird anschließend an die von den übrigen Verlusten bereinigte Aktivierungsüberspannung $\eta_{act,cat}$ gefittet (siehe Abbildung 7.8b). Dazu wurde in der Regel ein Stromdichtebereich von $0\,A\,cm^{-2}$ bis $0{,}1\,A\,cm^{-2}$ genutzt. Hierdurch konnte ausgeschlossen werden, dass eine Sauerstoffverarmung in der Elektrode (wie sie bei hohen Stromdichten auftritt) das Fitergebnis verfälscht.

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass $\eta_{act,cat}$ hierbei auch zusätzliche Verluste aus der Differenz zwischen theoretischer Leerlaufspannung U_{th} und tatsächlich messbarer Leerlaufspannung U_{OCV} beinhaltet, obwohl diese nicht direkt auf die Ladungstransferreaktion der Kathode zurückzuführen sind. Ferner sei angemerkt, dass $j_{0,cat}$ durch Anfitten der resultierenden Überspannung an Kennliniendaten ermittelt wird, weshalb die Parametrierung des Modells nicht mehr ausschließlich anhand von Impedanzdaten erfolgt.

Der Fit mit dem zuvor ermittelten Ladungstransferkoeffizient $\alpha_{cat} = 0{,}32$ (entspricht $b = 110\,mVdec^{-1}$, vgl. Abbildung 7.7) liefert kein zufriedenstellendes Ergebnis. Ursächlich hierfür könnte sein, dass die Impedanzspektren eine lange Haltezeit in den entsprechenden Last- bzw. Potentialzuständen erfordern. Die Messungen bei hohen Zellpotentialen

könnten aufgrund von Platinoxid-Bildung die Messergebnisse beeinflussen und zu fehlerhaften Parametern führen. Stattdessen wurde in einem zweiten Versuch sowohl die Austauschstromdichte als auch der Ladungstransferkoeffizient gefittet, wodurch sich Werte von $j_{0,\mathrm{cat}} = 5{,}18 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ und $\alpha_{\mathrm{cat}} = 0{,}47$ ergeben. Damit konnte die Aktivierungsüberspannung deutlich besser beschrieben werden. Um eine hohe Fitstabilität in allen Betriebszuständen zu gewährleisten, wurde im Folgenden der Ladungstransferkoeffizient auf den Standardwert von $\alpha_{\mathrm{cat}} = 0{,}5$ gesetzt [Ney06].

Bestimmung der Butler-Volmer Parameter für die Anode

Ladungstransferkoeffizient der Anode Eine Bestimmung des Ladungstransferkoeffizienten der Anode α_{an} ist problematisch, da hierfür sehr hohe Stromdichten angelegt werden müssten. Stattdessen wurde an dieser Stelle auf Literaturdaten zurückgegriffen und $\alpha_{\mathrm{an}} = 0{,}5$ verwendet [Stü21].

Austauschstromdichte der Anode Im Falle der Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) zeigt sich: Der lineare Bereich besitzt eine Gültigkeit über einen weiten Stromdichtebereich und verliert lediglich für hohe Stromdichten (in gezeigtem Beispiel ab $0{,}8\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$) seine Validität (siehe Abbildung 7.6). Daraus folgt, dass die Austauschstromdichte $j_{0,\mathrm{an}}$ aus Impedanzmessungen im Leerlauf oder für geringe Lastströme ermittelt werden kann. Aufgrund der Dominanz der ORR im regulären H_2/Luft-Betrieb eignet sich die Verwendung des symmetrischen H_2/H_2-Betriebes (siehe Abschnitt 2.1.6) zur Analyse von $j_{0,\mathrm{an}}$, wobei die Zelle auf beiden Elektroden mit Wasserstoff beaufschlagt wird. Die resultierende Zellimpedanz ist in Abbildung 7.9 dargestellt.

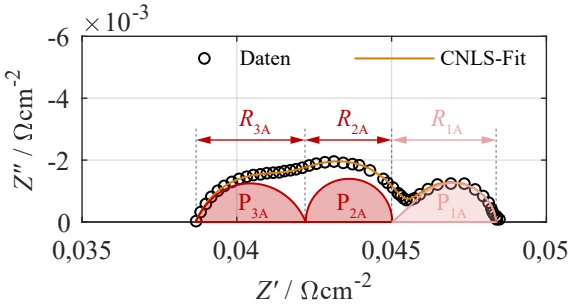


Abbildung 7.9: Impedanzdaten und CNLS-Fit der Anodenhalbzelle mit Darstellung der individuellen Polarisationsprozesse P1A – P3A. Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\varphi = 70\,\%$ r.F., H_2/H_2.

Aufgrund der unterschiedlichen Pt-Beladung der Elektroden wurde die Impedanz mit dem Faktor $0{,}4\,\mathrm{mg\,cm^{-2}}/(0{,}2\,\mathrm{mg\,cm^{-2}} + 0{,}4\,\mathrm{mg\,cm^{-2}}) = 2/3$ multipliziert, um die Impedanz der

Anodenhalbzelle gemäß der Pt-Beladung zu erhalten. Die Summe der Polarisationswiderstände R_{2A} und R_{3A} im mittleren bzw. hohen Frequenzbereich bildet den Widerstand der Aktivierungspolarisation:

$$R_{\mathrm{act,an}} \equiv R_{2A} + R_{3A} \tag{7.20}$$

Für die Austauschstromdichte $j_{0,\mathrm{an}}$ folgt somit:

$$j_{0,\mathrm{an}} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{R_{\mathrm{act,an}}} \tag{7.21}$$

In obigem Beispiel ergibt sich ein Wert von $j_{0,\mathrm{an}} = 1{,}39\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ bei $80\,^{\circ}\mathrm{C}$ und $p\mathrm{H_2} = 0{,}67\,\mathrm{atm}$.

Abhängigkeit der Austauschstromdichten von Partialdruck, relativer Feuchte und Temperatur

Im Folgenden wird nun die Abhängigkeit der Austauschstromdichten $j_{0,\mathrm{an}}$ und $j_{0,\mathrm{cat}}$ von Wasserstoff- bzw. Sauerstoffpartialdruck, relativer Feuchte sowie Temperatur untersucht.

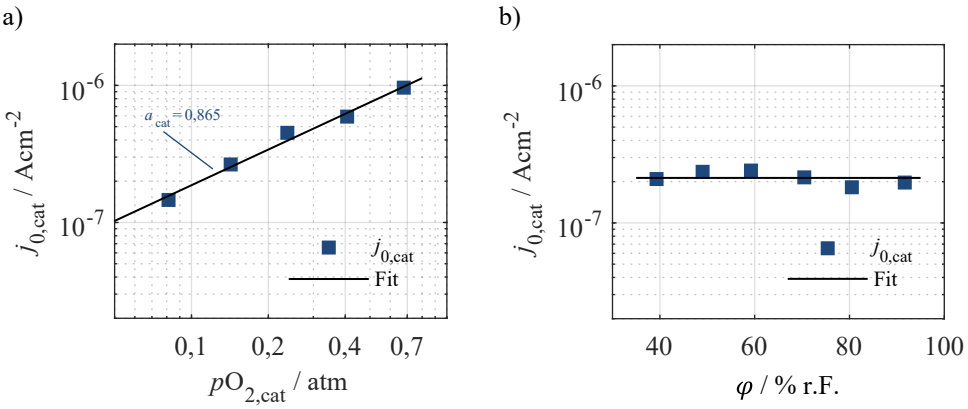


Abbildung 7.10: Austauschstromdichte der Kathode $j_{0,\mathrm{cat}}$ als Funktion a) des Sauerstoffpartialdrucks $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}}$ (bei 70 % r.F.) und b) der relativen Feuchte φ (bei Betrieb mit Luft: $p\mathrm{O_2} = 0{,}14\,\mathrm{atm}$). In beiden Fällen betrug die Temperatur 80 °C. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

Abbildung 7.10 zeigt $j_{0,\mathrm{cat}}$ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}}$ und der relativen Feuchte φ. Zur Beschreibung der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit wurde ein Potenz-Ansatz gewählt [Ney06, Par92]. Ferner wurde eine Abhängigkeit von der relativen Feuchte erwartet, da diese als Reaktionsprodukt der ORR die Austauschstromdichte $j_{0,\mathrm{cat}}$ erwartungsgemäß beeinflussen sollte. Allerdings ist die Feuchteabhängigkeit nur sehr schwach ausgeprägt, folgt keinem klaren Trend und wurde folglich nicht berücksichtigt. Vergleichbare

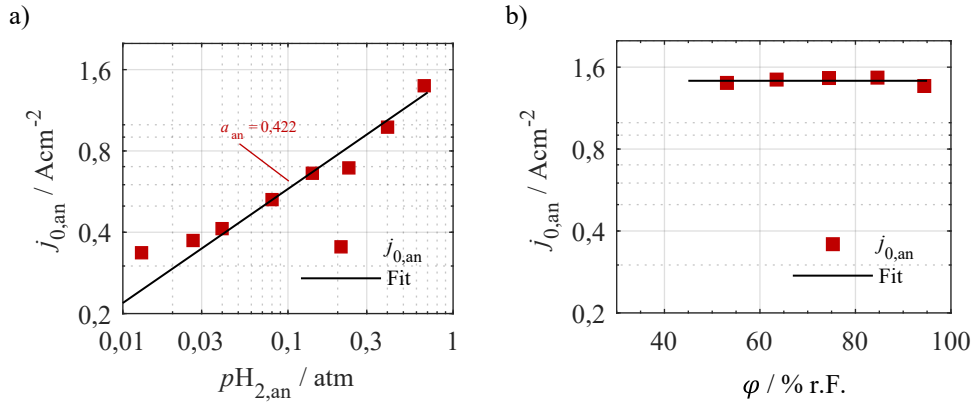


Abbildung 7.11: Austauschstromdichte der Anode $j_{0,an}$ als Funktion a) des Wasserstoffpartialdrucks $pH_{2,an}$ (bei 70 % r.F.) und b) der relativen Feuchte bei H_2/H_2 ($pH_2 = 0{,}67$ atm). In beiden Fällen betrug die Temperatur 80 °C. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

Ergebnisse konnten in der Literatur gefunden werden [Ney05, Liu09, Ger22]. Die Temperaturabhängigkeit wurde mithilfe eines Arrhenius-Ansatzes beschrieben (siehe Abbildung 7.12a). Es ergibt sich somit für die Austauschstromdichte $j_{0,cat}$:

$$j_{0,cat} = j_{0,cat}^{ref} \cdot (pO_{2,cat})^{a_{cat}} \cdot \exp\left[-\frac{E_{act,cat}}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \tag{7.22}$$

Man erhält den Exponenten zur Beschreibung der Partialdruckabhängigkeit $a_{cat} = 0{,}865$, die Aktivierungsenergie $E_{act,cat} = 63{,}9\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ und den Vorfaktor $j_{0,cat}^{ref} = 1{,}38 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ (bei $pO_2 = 1$ atm und 80 °C).

Somit ergibt sich:

$$j_{0,cat} = 1{,}38 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{A\,cm^{-2}} \cdot (pO_{2,cat})^{0{,}865} \cdot \exp\left[-\frac{63{,}9\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \tag{7.23}$$

mit $T_{ref} = 80\,°\mathrm{C} = 353{,}15\,\mathrm{K}$.

Die Partialdruck- und Feuchteabhängigkeit von $j_{0,an}$ ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Zur Beschreibung der Partialdruckabhängigkeit wurde ebenfalls ein Potenz-Ansatz gewählt. Eine klare Feuchteabhängigkeit konnte hier überdies nicht gefunden werden, weshalb auf eine Berücksichtigung verzichtet wurde. Dies kann an dieser Stelle leicht nachvollzogen werden, da die relative Feuchte nicht an der HOR beteiligt ist. Die Temperaturabhängigkeit ist erneut in einem Arrhenius-Ansatz berücksichtigt (siehe Abbildung 7.12b). Analog ergibt sich für die

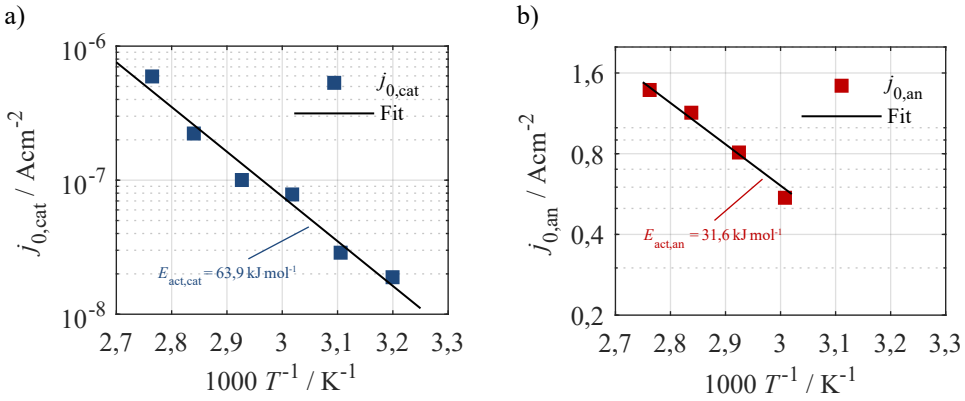


Abbildung 7.12: Temperaturabhängigkeit der a) kathodischen Austauschstromdichte $j_{0,cat}$ (bei $pO_2 = 0{,}51\,\text{atm}$) und b) der anodischen Austauschstromdichte $j_{0,an}$ (bei $pH_2 = 0{,}51\,\text{atm}$) mit Bestimmung der Aktivierungsenergien $E_{act,cat}$ und $E_{act,an}$. Die relative Feuchte betrug in beiden Fällen 70 % r.F. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

Austauschstromdichte der Anode $j_{0,an}$:

$$j_{0,an} = j_{0,an}^{ref} \cdot (pH_{2,an})^{a_{an}} \cdot \exp\left[-\frac{E_{act,an}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \tag{7.24}$$

Entsprechend dem Vorgehen auf der Kathodenseite erhält man: $j_{0,an}^{ref} = 1{,}53\,\text{A cm}^{-2}$, $a_{an} = 0{,}422$ und $E_{act,an} = 31{,}6\,\text{kJ mol}^{-1}$. Damit folgt:

$$j_{0,an} = 1{,}53\,\text{A cm}^{-2} \cdot (pH_{2,an})^{0{,}422} \cdot \exp\left[-\frac{31{,}6\,\text{kJ mol}^{-1}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \tag{7.25}$$

7.1.4. Diffusionsverluste

Diffusionsverluste entstehen bei hohen Stromdichten aufgrund einer Unterversorgung der Elektroden mit Reaktionsgasen. Die entsprechenden Diffusionsüberspannungen an Anode und Kathode $\eta_{conc,an/cat}$ können wie folgt beschrieben werden (für die Herleitung auf Basis des Fickschen Gesetzes siehe Abschnitt 2.1.5):

$$\eta_{conc,an} = -\frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(1 - \frac{RT \cdot L_{an}}{2F \cdot \psi_{an} \cdot pH_{2,an} \cdot D_{mol,H_2} \cdot p_0} \cdot j\right) \tag{7.26}$$

$$\eta_{\mathrm{conc,cat}} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(1 + \frac{RT \cdot L_{\mathrm{cat}}}{2F \cdot \psi_{\mathrm{cat}} \cdot p\mathrm{H_2O}_{\mathrm{cat}} \cdot D_{\mathrm{mol,H_2O}} \cdot p_0} \cdot j\right) - \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(1 - \frac{RT \cdot L_{\mathrm{cat}}}{4F \cdot \psi_{\mathrm{cat}} \cdot p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}} \cdot D_{\mathrm{mol,O_2}} \cdot p_0} \cdot j\right) \quad (7.27)$$

Die Diffusionsverluste der Anode werden in der Literatur meist vernachlässigt (z.B. bei [Haj11, Web04a]), sollen im Rahmen dieser Arbeit jedoch auch vollständig berücksichtigt werden. Hintergrund ist, dass die Diffusionsverluste an der Anode bei geringen H_2-Partialdrücken stark ansteigen und damit in derselben Größenordnung liegen können wie der Polarisationswiderstand der Kathode (vgl. Abbildung 7.13). Durch die Berücksichtigung der Anodendiffusionsverluste wird eine korrekte Prädiktion der Zellspannung auch bei sehr hohen Stromdichten bzw. geringen H_2-Partialdrücken ermöglicht.

Den differentiellen Widerstand der Diffusionsüberspannungen $R_{\mathrm{conc,an/cat}}$ erhält man durch Ableiten von Gleichung 7.26 und Gleichung 7.27 nach der Stromdichte j:

$$R_{\mathrm{conc,an}} = \frac{\mathrm{d}\eta_{\mathrm{conc,an}}}{\mathrm{d}j} = \frac{(RT)^2}{2F} \cdot \frac{L_{\mathrm{an}}}{2F \cdot \psi_{\mathrm{an}} \cdot p\mathrm{H}_{2,\mathrm{an}} \cdot D_{\mathrm{mol,H_2}} \cdot p_0 - RT \cdot L_{\mathrm{an}} \cdot j} \quad (7.28)$$

$$R_{\mathrm{conc,cat}} = \frac{\mathrm{d}\eta_{\mathrm{conc,cat}}}{\mathrm{d}j} = \frac{(RT)^2}{2F} \cdot \frac{L_{\mathrm{cat}}}{2F \cdot \psi_{\mathrm{cat}} \cdot p\mathrm{H_2O}_{\mathrm{cat}} \cdot D_{\mathrm{mol,H_2O}} \cdot p_0 + RT \cdot L_{\mathrm{cat}} \cdot j} + \frac{(RT)^2}{4F} \cdot \frac{L_{\mathrm{cat}}}{4F \cdot \psi_{\mathrm{cat}} \cdot p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}} \cdot D_{\mathrm{mol,O_2}} \cdot p_0 - RT \cdot L_{\mathrm{cat}} \cdot j} \quad (7.29)$$

wobei der effektive molare Diffusionskoeffizient D_i^{eff} dem Produkt aus Strukturparameter der porösen Schichten ψ und molarem Diffusionskoeffizient der jeweiligen Gaskomponente $D_{\mathrm{mol},i}$ entspricht (siehe Gleichung 2.44):

$$\psi \cdot D_{\mathrm{mol},i} = D_i^{\mathrm{eff}} \quad (7.30)$$

L_{an} und L_{cat} beschreiben die Dicken der Diffusionsschichten auf Anoden- und Kathodenseite. Es wird davon ausgegangen, dass die Gasdiffusion hauptsächlich in der GDL von Anode bzw. Kathode stattfindet, da diese im Vergleich zu den Katalysatorschichten deutlich dicker ist. Für die eingesetzte GDL wurde ein Wert von $L_{\mathrm{an}} = L_{\mathrm{cat}} = 190\,\mu\mathrm{m}$ bei einer Verpressung von 1 MPa angenommen [Sch16]. Für beide Elektroden wurde der identische GDL-Typ eingesetzt. Der mittlere Porenradius zur Bestimmung der Knudsen-Diffusion (vgl. Gleichung 2.47) beträgt 421 nm [EK12].

In Gleichung 7.26 und Gleichung 7.27 ist somit der Strukturparameter $\psi = \psi_{\mathrm{an}} = \psi_{\mathrm{cat}}$ messtechnisch zu bestimmen. Dazu wurden Messungen unter Variation des H_2- bzw. O_2-Partialdrucks durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Die $p\mathrm{H_2}$-Messungen wurden im Leerlauf (H_2/H_2-Betrieb) durchgeführt, die $p\mathrm{O_2}$-Messungen wurden

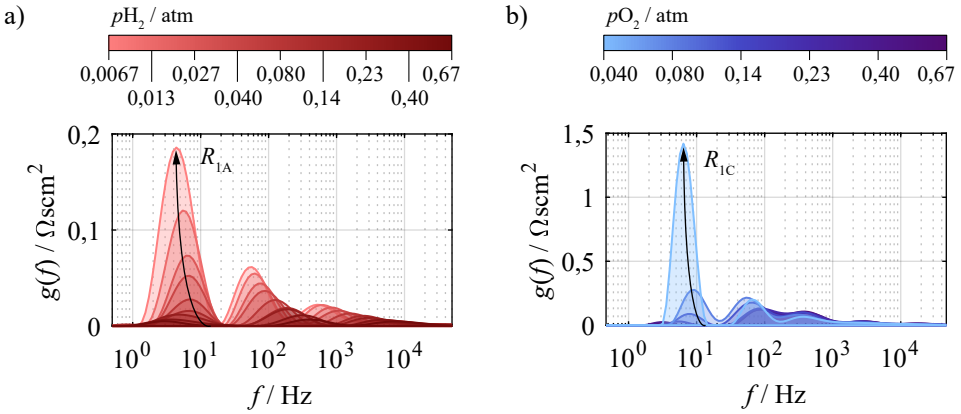


Abbildung 7.13: a) DRT-Analyse unter Variation des H_2-Partialdrucks im Leerlauf (H_2/H_2-Betrieb) bei 80 °C und 70 % r.F. b) DRT-Analyse unter Variation des O_2-Partialdrucks bei 80 °C, 70 % r.F. und 0,618 A cm^{-2}. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

unter Last gemessen (H_2/O_2-Betrieb). Im Leerlauf vereinfacht sich der Ausdruck für $R_{\text{conc,an}}$ folglich zu:

$$R_{\text{conc,an}}|_{j=0} = \frac{(RT)^2}{2F} \cdot \frac{L_{\text{an}}}{2F \cdot \psi_{\text{an}} \cdot p\text{H}_{2,\text{an}} \cdot D_{\text{mol,H}_2} \cdot p_0} \tag{7.31}$$

Die Gasdiffusion konnte in Kapitel 5 bereits den Prozessen P1A und P1C zugewiesen werden. Es gilt:

$$R_{\text{conc,an}} \equiv R_{1\text{A}} \tag{7.32}$$

$$R_{\text{conc,cat}} \equiv R_{1\text{C}} \tag{7.33}$$

Die resultierenden Widerstandswerte für $R_{\text{conc,an}}$ und $R_{\text{conc,cat}}$ sind in Abbildung 7.14 als Funktion des Partialdrucks geplottet. Der Fit der Messwerte an Gleichung 7.29 und Gleichung 7.31 liefert die Strukturparameter $\psi_{\text{cat}} = 0{,}0429$ und $\psi_{\text{an}} = 0{,}0417$. Die Werte sind praktisch identisch, was aufgrund der identischen GDL auf Anode und Kathode leicht nachvollziehbar scheint. Eine Mittelwertbildung liefert $\psi = 1/2 \cdot (\psi_{\text{an}} + \psi_{\text{cat}}) = 0{,}0423$. Jedoch wird auch ersichtlich, dass das Modell die Messung nicht vollständig beschreiben kann. Insbesondere im Lastfall sind deutliche Abweichungen der Messwerte zu erkennen (vgl. Messpunkt bei $pO_{2,\text{cat}} = 0{,}24$ atm). Mögliche Ursachen werden in Abschnitt 7.2 behandelt.

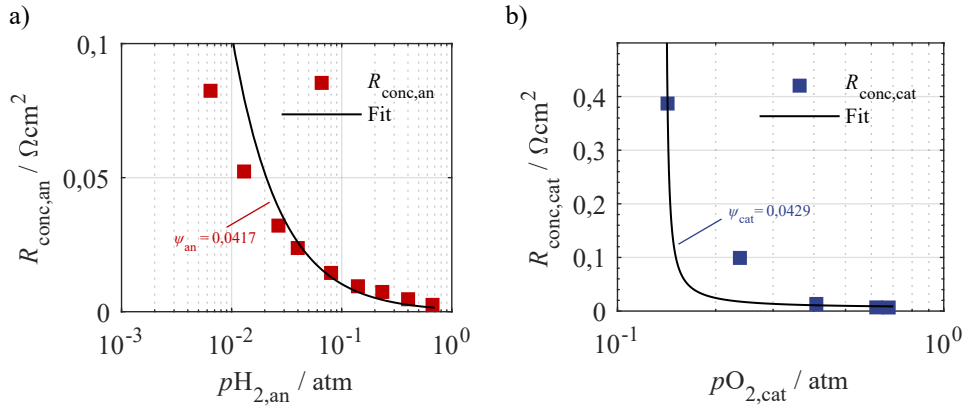


Abbildung 7.14: Diffusionswiderstand a) $R_{conc,an}$ und b) $R_{conc,cat}$ als Funktion des Partialdrucks. Die Daten aus dem CNLS-Fit wurden an die Modellfunktionen aus Gleichung 7.31 und Gleichung 7.29 gefittet. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. bei OCV (Anode) bzw. 0,618 A cm^{-2} (Kathode). Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

7.1.5. Überblick ermittelter Modellparameter

Die in diesem Abschnitt aus Messungen ermittelten Modellparameter sowie die aus der Literatur übernommenen Parameter sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die Parameter lassen sich in vier Kategorien unterteilen:

- **GDL**: R_{el}, $\psi_{an/cat}$, $L_{an/cat}$, $\bar{r}_{pore}$
- **PEM und Ionomer**: a_{ion}^{PEM}, $R_{ion}^{PEM,ref}$, $E_{act,ion}^{PEM}$, a_{ion}^{CCL}, $R_{ion}^{CCL,ref}$, $E_{act,ion}^{CCL}$
- **ORR**: a_{cat}, $j_{0,cat}^{ref}$, $E_{act,cat}$, α_{cat}
- **HOR**: a_{an}, $j_{0,an}^{ref}$, $E_{act,an}$, α_{an}

Tabelle 7.2: Tabellarische Zusammenfassung aller Modellparameter.

Parameter	Wert	Einheit	Bedeutung	Herkunft
R_{el}	17,6	$\mathrm{m\Omega\,cm^2}$	elektrischer Widerstand	EIS
$\psi_{\mathrm{an/cat}}$	0,0423	-	Strukturparameter GDL	EIS
$L_{\mathrm{an/cat}}$	190	µm	Dicke GDL (Anode/Kathode)	[Sch16]
$\bar{r}_{\mathrm{pore}}$	421	nm	mittlerer Porenradius GDL	[EK12]
$a_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}}$	$-1{,}35$	-	Exponent (Feuchteabhängigkeit)	EIS
$R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM,ref}}$	50,8	$\mathrm{m\Omega\,cm^2}$	Vorfaktor (100 % r.F., 80 °C)	EIS
$E_{\mathrm{act,ion}}^{\mathrm{PEM}}$	9,63	$\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	Aktivierungsenergie	EIS
$a_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$	$-2{,}84$	-	Exponent (Feuchteabhängigkeit)	EIS
$R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL,ref}}$	38,4	$\mathrm{m\Omega\,cm^2}$	Vorfaktor (100 % r.F., 80 °C)	EIS
$E_{\mathrm{act,ion}}^{\mathrm{CCL}}$	6,63	$\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	Aktivierungsenergie	EIS
a_{cat}	0,865	-	Exponent (pO_2-Abhängigkeit)	EIS & UI
$j_{0,\mathrm{cat}}^{\mathrm{ref}}$	$1{,}38 \cdot 10^{-6}$	$\mathrm{A\,cm^{-2}}$	Vorfaktor (1 atm, 80 °C)	EIS & UI
$E_{\mathrm{act,cat}}$	63,9	$\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	Aktivierungsenergie	EIS & UI
α_{cat}	0,5	-	Ladungstransferkoeffizient	[Ney06]
a_{an}	0,422	-	Exponent (pH_2-Abhängigkeit)	EIS
$j_{0,\mathrm{an}}^{\mathrm{ref}}$	1,53	$\mathrm{A\,cm^{-2}}$	Vorfaktor (1 atm, 80 °C)	EIS
$E_{\mathrm{act,an}}$	31,6	$\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	Aktivierungsenergie	EIS
α_{an}	0,5	-	Ladungstransferkoeffizient	[Stü21]

7.2. Simulation und Validierung von UI-Kennlinien

Der folgende Abschnitt umfasst die Validierung der vom Modell vorhergesagten UI-Kennlinien mit den experimentell ermittelten Daten. Die Simulationen erfolgten mit dem in Abschnitt 7.1 vorgestellten Modell und den in Tabelle 7.2 gelisteten Modellparametern. Der Vergleich von Simulations- und Messdaten wird anhand verschiedener Betriebspunkte durchgeführt. Diese umfassen eine Variation von relativer Feuchte der Reaktionsgase, Temperatur und Sauerstoffpartialdruck an der Kathode, was im Folgenden diskutiert wird.

Feuchteabhängigkeit Die relative Feuchte der Reaktionsgase hat einen starken Einfluss auf einen stabilen und leistungsfähigen Betrieb von PEM-Brennstoffzellen (vgl. Abschnitt 5.1). Eine korrekte Modellprädiktion der Zellspannung in Abhängigkeit der relativen Feuchte ist deshalb von hoher Bedeutung.

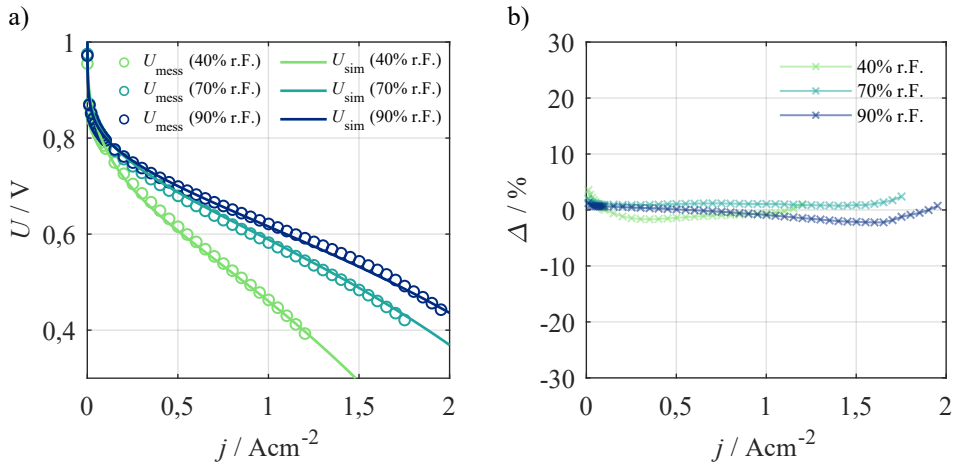


Abbildung 7.15: a) Vergleich von gemessenen Spannungen U_{mess} und vom Kennlinien-Modell prädizierten Spannungen U_{sim} in Abhängigkeit der Stromdichte für die relativen Feuchten von 40 % r.F., 70 % r.F. und 90 % r.F. b) Prozentualer Fehler Δ zwischen Messdaten und Simulation in Abhängigkeit der Stromdichte. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°\text{C}$ (H_2/O_2). Teile der Grafik wurden in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

Abbildung 7.15a zeigt die gemessenen und vom Modell prädizierten UI-Kennlinien für drei relative Feuchten (40 % r.F., 70 % r.F. und 90 % r.F.). Es wird deutlich, dass die Leistungsfähigkeit mit Erhöhung der Feuchte stark ansteigt. Erhöht man beispielsweise die relative Feuchte von 40 % auf 90 % r.F. bei einer Stromdichte von $1\,\text{A}\,\text{cm}^{-2}$, so kann eine um ca. 150 mV höhere Zellspannung erreicht werden. Ursächlich hierfür ist die starke Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von Polymerelektrolytmembran und Ionomermaterial in den Elektroden. Es wird deutlich, dass diese Abhängigkeiten vom Modell sehr gut abgebildet werden können und somit für alle relativen Feuchten (40 % r.F., 70 % r.F. und 90 % r.F.) und über den gesamten Stromdichtebereich eine hohe Modellgenauigkeit erreicht wird. Der relative Fehler beträgt über den gesamten Stromdichtebereich weniger als 3,6 % (siehe Abbildung 7.15b). Einige exemplarische Strom-/Spannungspaare ($j = 0{,}2$, 0,8 und $1{,}4\,\text{A}\,\text{cm}^{-2}$) sind in Tabelle 7.3 gelistet. In diesen Betriebspunkten ist der relative Fehler geringer als 2 %. Die absolute Abweichung der prädizierten Zellspannung ist nicht größer als 11 mV. Daraus kann geschlossen werden, dass der Modellansatz korrekt gewählt wurde und die Modellparameter zur Beschreibung der Feuchteabhängigkeit (Exponenten $a_{\text{ion}}^{\text{PEM}}$, $a_{\text{ion}}^{\text{CCL}}$ und Vorfaktoren $R_{\text{ion}}^{\text{PEM,ref}}$, $R_{\text{ion}}^{\text{CCL,ref}}$) korrekt ermittelt wurden.

Tabelle 7.3: Prädizierte Spannungswerte U_{sim} für die Stromdichten $j = 0{,}2$, 0,8 und 1,4 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$ und die Abweichung Δ von den Messdaten U_{mess}.

Parameter	$\varphi = 40\,\%$ r.F.	$\varphi = 70\,\%$ r.F.	$\varphi = 90\,\%$ r.F.
U_{mess} (0,2 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$) / V	0,726	0,756	0,762
U_{sim} (0,2 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$) / V	0,717	0,763	0,766
Δ (0,2 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$) / %	-1,15	0,90	0,54
U_{mess} (0,8 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$) / V	0,524	0,620	0,651
U_{sim} (0,8 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$) / V	0,519	0,627	0,648
Δ (0,8 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$) / %	-0,90	1,14	-0,44
U_{mess} (1,4 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$) / V	-	0,505	0,560
U_{sim} (1,4 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$) / V	-	0,509	0,549
Δ (1,4 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$) / %	-	0,75	-1,99

Temperaturabhängigkeit Das Modellverhalten in Bezug auf verschiedene Betriebstemperaturen wird hier für 40 °C, 60 °C und 80 °C untersucht (siehe Abbildung 7.16a). Relative Feuchte ($\varphi = 70\,\%$ r.F.) und Partialdrücke der Reaktionsgase ($p\mathrm{O_{2,cat}} = p\mathrm{H_{2,an}} = 0{,}507\,\mathrm{atm}$) wurden konstant gehalten. Der Einfluss der Temperatur auf die Zellspannung ist deutlich schwächer ausgeprägt als der Einfluss der relativen Feuchte. Wird die Temperatur von 80 °C auf 60 °C gesenkt, ist nur ein geringer Spannungsunterschied festzustellen (ca. 15 mV bei 1 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$). Dieser Zusammenhang wird auch vom Modell korrekt prädiziert. Der Fehler für die UI-Kennlinien bei 60 °C und 80 °C verharrt über einen weiten Stromdichtebereich (bis 1 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$) auf einem sehr geringen Niveau ($\leq 1{,}5\,\%$), steigt jedoch zu hohen Stromdichten auf 6,7 % an (siehe Abbildung 7.16b). Hohe Stromdichten resultieren in einer gesteigerten Verlustleistung und somit auch in einem höheren Temperatureintrag in die Zelle. Obwohl die Temperatur an den Messstellen rückseitig der Strömungsfelder während einer Messung praktisch als konstant angesehen werden kann (vgl. Abschnitt 4.2), so gilt dies möglicherweise nicht in den innersten Schichten der Zelle (Polymerelektrolytmembran, Katalysatorschichten). Eine Berücksichtigung von Temperaturgradienten innerhalb der Zelle sollte deshalb in zukünftigen Arbeiten sorgfältig geprüft werden.

Im Betriebspunkt bei 40 °C gibt es jedoch generell höhere Abweichungen zu verzeichnen. Bis zu einer Stromdichte von ca. 0,6 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$ ist die Modellprädiktion sehr gut, für höhere Stromdichten wird die Zellspannung allerdings überschätzt (siehe Abbildung 7.16a). Die gemessene Spannung bricht hier abrupt ein, der relative Fehler steigt auf 30 % an (siehe Abbildung 7.16b). Dieser plötzliche Spannungseinbruch ist sehr wahrscheinlich auf eine Flutung der porösen Strukturen mit Flüssigwasser zurückzuführen [Dee13, Li08]. Aufgrund der geringen Betriebstemperatur von lediglich 40 °C kann die Luft weniger Wasserdampf auf-

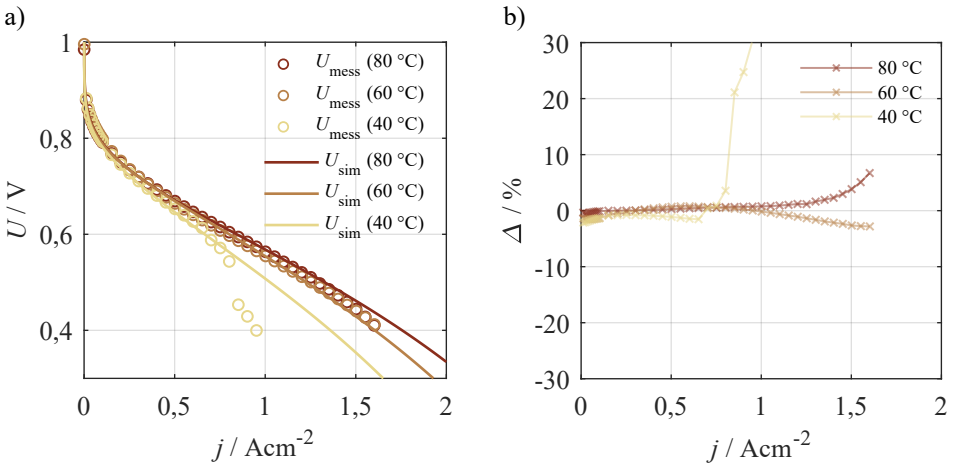


Abbildung 7.16: a) Vergleich von gemessenen Spannungen U_{mess} und vom Kennlinien-Modell prädizierten Spannungen U_{sim} in Abhängigkeit der Stromdichte für die Temperaturen 40 °C, 60 °C und 80 °C. b) Prozentualer Fehler Δ zwischen Messdaten und Simulation in Abhängigkeit der Stromdichte. Betriebsbedingungen: $\varphi = 70\,\%$ r.F. und $pO_{2,\text{cat}} = pH_{2,\text{an}} = 0{,}507$ atm. Teile der Grafik wurden in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

nehmen, der Sättigungsdampfruck ist eher erreicht und es kommt zur Kondensation und somit zur Flutung (vgl. dazu Abschnitt 2.1.7). Die Abbildung dieser so genannten Zweiphasenströmung[2] ist in dem vorliegenden 0D-Modell nicht berücksichtigt. Die Literatur liefert Ansätze zur Beschreibung der Zweiphasenströmung [Li08, Nat03]. Dafür sind zwei- bzw. dreidimensionale, nicht isotherme Modelle notwendig, die in ihrer Komplexität und dem notwendigen Rechenaufwand nicht dem Ziel dieser Arbeit eines möglichst simplen Modells entsprechen [Nat03, Pas04, Son06, He00]. In zukünftigen Arbeiten könnte untersucht werden, ob bzw. wie die Zweiphasenströmung auch in ein 0D-Modell integriert werden kann. Mit Ausnahme von Betriebszuständen mit Flüssigwasserbildung ist jedoch eine gute Modellvorhersage gegeben, die entsprechenden Parameter zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit (Aktivierungsenergien $E_{\text{act,ion}}^{\text{PEM}}$, $E_{\text{act,ion}}^{\text{CCL}}$, $E_{\text{act,cat}}$ und $E_{\text{act,an}}$) wurden somit korrekt bestimmt.

Partialdruckabhängigkeit Abschließend wird der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks der Kathode (0,041 atm, Betrieb mit Luft bei 0,14 atm und Betrieb mit Sauerstoff bei 0,68 atm) auf die prädizierten UI-Kennlinien betrachtet (siehe Abbildung 7.17a). Die übrigen Betriebsparameter wurden erneut konstant gehalten ($T = 80\,°\text{C}$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. und $pH_{2,\text{an}} = 0{,}68$ atm). Der Aktivierungsbereich der Kennlinie (0 - 1 $\text{A}\,\text{cm}^{-2}$) wird maßgeblich vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusst. Ein geringerer Partialdruck resultiert in einer Parallelverschiebung der Kennlinie in diesem Bereich zu geringeren Spannungen. Dies wird von der Simulation mit

[2] Die Zweiphasenströmung ist eine Strömung, in der zwei verschiedene Aggregatzustände eines Stoffes oder zweier verschiedener Stoffe nebeneinander vorhanden sind. Dabei handelt es sich meist um eine flüssige und eine gasförmige Phase.

einem Fehler von weniger als 1,7 % im Aktivierungsbereich (Stromdichte bis 0,1 A cm^{-2}) mit hoher Genauigkeit abgebildet (siehe Abbildung 7.17b). Hieraus kann geschlossen werden, dass die zugehörigen Butler-Volmer Parameter (a_{cat}, $j^{\mathrm{ref}}_{0,\mathrm{cat}}$, α_{cat}) korrekt ermittelt wurden.

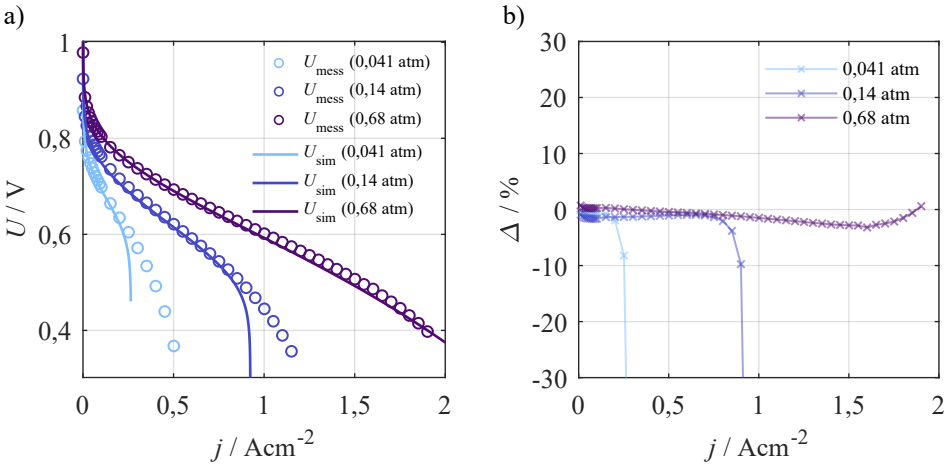


Abbildung 7.17: a) Vergleich von gemessenen Spannungen U_{mess} und vom Kennlinien-Modell prädizierten Spannungen U_{sim} in Abhängigkeit der Stromdichte für die Sauerstoffpartialdrücke an der Kathode von 0,041 atm, 0,14 atm (Betrieb mit Luft) und 0,68 atm (Betrieb mit Sauerstoff). b) Prozentualer Fehler Δ zwischen Messdaten und Simulation in Abhängigkeit der Stromdichte. Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. und $p\mathrm{H}_{2,\mathrm{an}} = 0{,}68\,\mathrm{atm}$. Teile der Grafik wurden in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

Ferner ist zu erkennen, dass geringe Sauerstoffpartialdrücke in einer verminderten Grenzstromdichte[3] resultieren (siehe Abbildung 7.17a). Dies führt im Fall von geringen Partialdrücken (0,041 atm) zu einem signifikanten Spannungsabfall bei vergleichsweise niedrigen Stromdichten ($j < 0{,}5\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$). Zunächst wurde der im vorigen Abschnitt ermittelte Strukturparameter $\psi_{\mathrm{cat}} = 0{,}0423$ für die Simulation verwendet. Abbildung 7.17a zeigt jedoch, dass der gemessene Spannungsabfall im Bereich der Grenzstromdichte (d.h. für geringe Zellpotentiale von weniger als 0,5 V) nicht mit ausreichend hoher Genauigkeit abgebildet werden kann (zumindest für Fälle mit geringen Partialdrücken $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}} \leq 0{,}14\,\mathrm{atm}$). Der Fehler steigt in diesem Bereich exorbitant an (siehe Abbildung 7.17b). Für eine detaillierte Betrachtung dieses Sachverhalts sind die gemessenen und simulierten UI-Kennlinien für $p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}} = 0{,}14\,\mathrm{atm}$ in Abbildung 7.18a erneut separat gezeigt. Die Tatsache, dass die Zellspannung im Bereich der Grenzstromdichte unterschätzt wird, legt die Vermutung nahe, dass der Wert für den Strukturparameter höher sein sollte als in dem vorigen Abschnitt der Arbeit ermittelt. Bereits in Abschnitt 7.1.4 wurden Schwierigkeiten bei der Ermittlung von ψ_{cat} unter Last ersichtlich (vgl. Abbildung 7.14). Das Ficksche Diffusionsmodell sieht hier lediglich eine eindimensionale Diffusion senkrecht vom Gaskanal zur Katalysatorschicht vor. Durch das Eindringen der Stege des Strömungsfeldes in die Gasdiffusionslage ergeben sich Bereiche

[3] Als Grenzstromdichte wird der Zustand bezeichnet, für den mehr Reaktanden (O_2 oder H_2) benötigt werden, als per Diffusion nachgeliefert werden können.

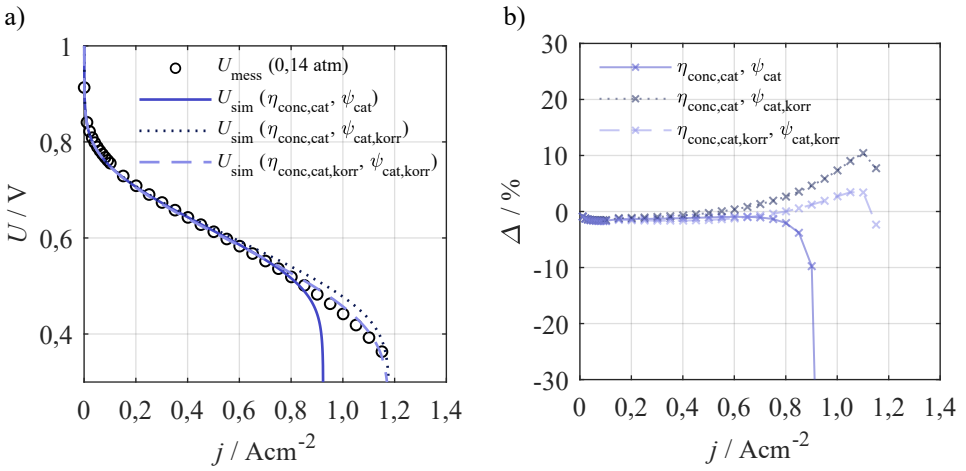


Abbildung 7.18: a) Vergleich von gemessener Spannung U_{mess} und vom Kennlinien-Modell prädizierten Spannungen U_{sim} in Abhängigkeit der Stromdichte für $pO_{2,cat} = 0{,}14\,\text{atm}$ und verschiedenen Modellparametrierungen ($\psi_{cat} = 0{,}0423$, $\psi_{cat,korr} = 0{,}055$ und $\eta_{conc,cat,korr} = 2 \cdot \eta_{conc,cat}$). b) Prozentualer Fehler Δ zwischen Messdaten und Simulation in Abhängigkeit der Stromdichte. Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. und $pH_{2,an} = 0{,}68\,\text{atm}$.

in der GDL mit höherer Verpressung und geringerer Porosität (unter den Stegen) [Töt14]. In diesem Bereich ist die Diffusion der Reaktionsgase zur Katalysatorschicht gehemmt. Um diese Bereiche der Katalysatorschicht mit Reaktionsgasen zu versorgen, kann eine Querdiffusion unter den Stegen (in der GDL oder Katalysatorschicht) erfolgen [Ras16]. Dies würde gleichzeitig die Grenzstromdichte erhöhen, kann jedoch mit der 0-dimensionalen Modellstruktur nicht berücksichtigt werden. Entsprechende Unzulänglichkeiten eines 0D-Modells zur Beschreibung des Spannungsverhaltens im diffusionsbestimmten Bereich wurden bereits für die Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) festgestellt [Leo10]. Es wird zudem argumentiert, dass bei geringen Sauerstoffpartialdrücken die Eindringtiefe des ionischen Stroms in der Katalysatorschicht ansteigt [Leo10]. Dadurch verkürzt sich die effektive Diffusionslänge der Sauerstoffmoleküle vom Gaskanal zur Reaktionszone in der Katalysatorschicht, wodurch die Grenzstromdichte ansteigt. Ferner bedeutet dies, dass eine strikte Trennung von Ladungstransferreaktion und Gasdiffusion im Bereich der Grenzstromdichte nicht zulässig ist. Jedoch liegen die Einzelzellspannungen beim Betrieb von Brennstoffzellen-Stacks in der Praxis typischerweise über 0,6 V, der kritische Bereich der Grenzstromdichte wird also nicht erreicht [Elr17, Spi17, EH 22, Hor D]. In diesem praxisrelevanten Zellspannungsbereich ($U \geq 0{,}6\,\text{V}$) zeigt das vorgestellte Modell eine hohe Genauigkeit.

Obwohl diese Sachverhalte in zukünftigen Arbeiten sorgfältig adressiert werden sollten, wird hier eine vorläufige, empirische Lösung vorgeschlagen, um die Genauigkeit auch im Bereich der Grenzstromdichte weiter zu erhöhen [Leo10]. Ein Wert von $\psi_{cat,korr} = 1{,}3 \cdot \psi_{cat} = 0{,}055$ kann die gemessene Kennlinie und insbesondere den Bereich der Grenzstromdichte besser abbilden (siehe Abbildung 7.18a) und resultiert in einem Fehler von weniger als

10 % über den gesamten Stromdichtebereich (siehe Abbildung 7.18b). Allerdings zeigt die simulierte UI-Kennlinie nun eine etwas zu hohe Zellspannung im Bereich von 0,6 bis 0,4 V. Durch Multiplizieren der Diffusionsüberspannung der Kathode $\eta_{\mathrm{conc,cat}}$ mit einem Faktor von zwei ($\eta_{\mathrm{conc,cat,korr}} = 2 \cdot \eta_{\mathrm{conc,cat}}$) wird schließlich eine gute Übereinstimmung zwischen simulierter und gemessener Kennlinie erreicht [Leo10]. Der relative Fehler über den gesamten Stromdichtebereich liegt bei weniger als 3,5 % (siehe Abbildung 7.18b).

7.3. Simulation der individuellen Verlustanteile

Das in Abschnitt 7.1 eingeführte und parametrierte Modell ermöglicht neben der Simulation von Strom-/Spannungskennlinien auch die Aufschlüsselung und Quantifizierung der Verlustbeiträge der individuellen elektrochemischen Prozesse. So können zunächst die einzelnen Überspannungen η_{ohm} (ohmsche Verluste), $\eta_{\mathrm{act,cat}}$ (Aktivierungspolarisation Kathode), $\eta_{\mathrm{act,an}}$ (Aktivierungspolarisation Anode), $\eta_{\mathrm{conc,cat}}$ (Diffusionspolarisation Kathode) und $\eta_{\mathrm{conc,an}}$ (Diffusionspolarisation Anode) in Abhängigkeit der Stromdichte j berechnet werden (siehe Abbildung 7.19a). Darüber hinaus zeigt Abbildung 7.19b die Verlustleistungen P_{ohm}, $P_{\mathrm{act,cat}}$, $P_{\mathrm{act,an}}$, $P_{\mathrm{conc,cat}}$ und $P_{\mathrm{conc,an}}$, welche von den elektrochemischen Prozessen hervorgerufen werden.

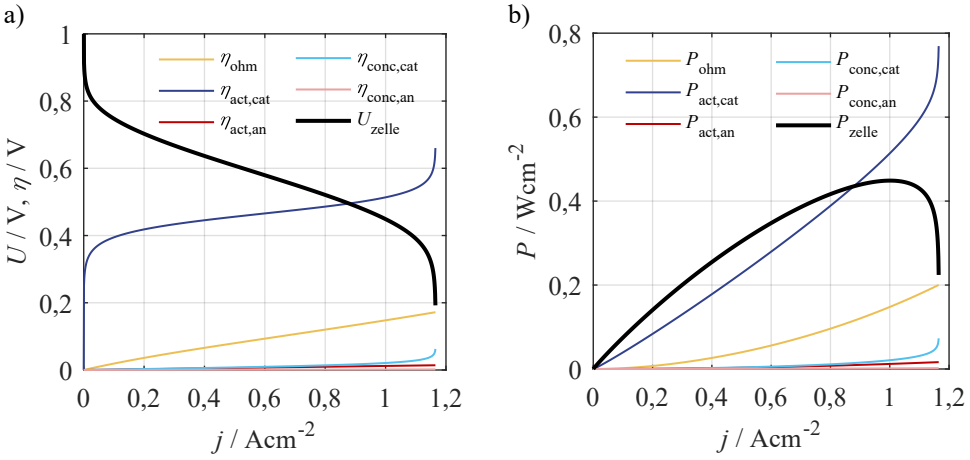


Abbildung 7.19: a) Simulation von Zellspannung U_{zelle} und individuellen Überspannungen η_{ohm}, $\eta_{\mathrm{act,cat}}$, $\eta_{\mathrm{act,an}}$, $\eta_{\mathrm{conc,cat}}$ und $\eta_{\mathrm{conc,an}}$ in Abhängigkeit der Stromdichte j. b) Simulation von Zellleistung P_{zelle} und der einzelnen Verlustleistungen P_{ohm}, $P_{\mathrm{act,cat}}$, $P_{\mathrm{act,an}}$, $P_{\mathrm{conc,cat}}$ und $P_{\mathrm{conc,an}}$ in Abhängigkeit der Stromdichte j. Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/Luft). Teile der Grafik wurden in adaptierter Form aus [Hei23] übernommen.

In Abbildung 7.19a,b wird ersichtlich, dass die Aktivierungsüberspannung der Kathode $\eta_{\mathrm{act,cat}}$ die Verluste über den gesamten Stromdichtebereich stark dominiert, die Überspannung beträgt über einen weiten Bereich 0,4 V bis 0,5 V. Die übrigen Verlustanteile stellen deutlich

geringere Beiträge mit weniger als 0,2 V. Die ohmsche Überspannung η_{ohm} gewinnt mit zunehmender Stromdichte an Bedeutung und steigt auf einen Wert von maximal 0,18 V an. $\eta_{act,an}$, $\eta_{conc,cat}$ und $\eta_{conc,an}$ tragen nur einen geringen Anteil zu den Gesamtverlusten bei und sind lediglich für höhere Stromdichten überhaupt auflösbar.

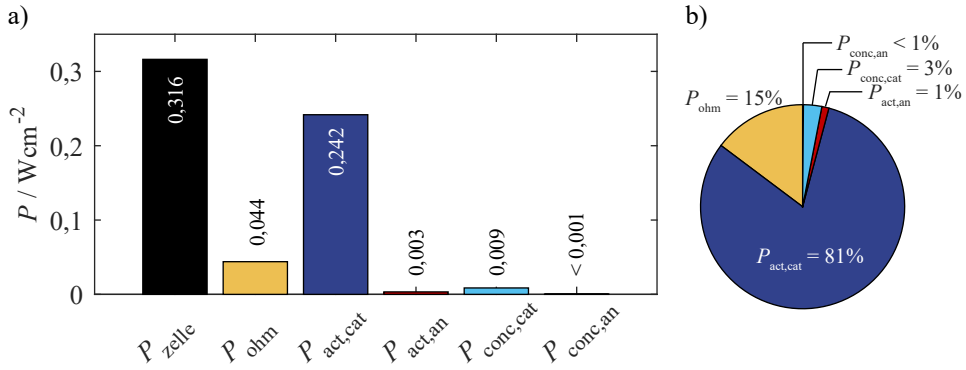


Abbildung 7.20: a) Quantifizierte Zellleistung P_{zelle} und Verlustleistungen P_{ohm}, $P_{act,cat}$, $P_{act,an}$, $P_{conc,cat}$ und $P_{conc,an}$ bei einer Zellspannung von 0,6 V. b) Prozentuale Anteile der Verlustleistungen P_{ohm}, $P_{act,cat}$, $P_{act,an}$, $P_{conc,cat}$ und $P_{conc,an}$. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/Luft).

Eine Quantifizierung der Zellleistung bzw. der Verlustleistungen bei einer Spannung von 0,6 V ist in Abbildung 7.20a gegeben. Die Zellleistung beträgt 0,316 W cm^{-2} bei $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. (H_2/Luft) und einer Zellspannung von 0,6 V. Die Verluste der elektrochemischen Prozesse summieren sich auf 0,298 W cm^{-2}, wobei erneut die Aktivierungspolarisation der Kathode mit 0,242 W cm^{-2} hervorsticht. In Abbildung 7.20b sind die prozentualen Anteile der Verlustleistungen dargestellt. Die Aktivierungsverluste der Kathode tragen damit zu 81 % und die ohmschen Verluste zu 15 % bei.

Im Folgenden wird nun der Einfluss der Betriebsparameter auf die Zusammensetzung der Verlustüberspannung untersucht. Dazu werden die relative Feuchte und der Sauerstoffpartialdruck variiert. Die simulierten UI-Kennlinien mit Darstellung der einzelnen Überspannungen sind in Abbildung 7.21a-f dargestellt. Abbildung 7.21a zeigt den Betrieb mit Sauerstoff, Abbildung 7.21b den Betrieb mit Luft und Abbildung 7.21c den Betrieb mit einem geringem Sauerstoffpartialdruck von $pO_{2,cat} = 0{,}126\,atm$ (entspricht der Sauerstoffkonzentration am Ausgang eines Kanals/Stacks bei Stöchiometrie $\lambda_{cat} = 2{,}5$). In allen drei Fällen (Abbildung 7.21a-c) zeichnet sich ein nahezu identisches Bild ab: Die Aktivierungsüberspannung der Kathode $\eta_{act,cat}$ ist weiterhin für alle Fälle dominant, die ohmschen Verluste folgen dahinter. Die Diffusionsüberspannung der Kathode $\eta_{conc,cat}$ gewinnt bei geringen Sauerstoffpartialdrücken (im Bereich der Grenzstromdichte) an Relevanz (vgl. Abbildung 7.21b,c). Abbildung 7.21d-f zeigt den Einfluss der relativen Feuchte (100 % r.F., 70 % r.F. und 40 % r.F.) auf die Überspannungen. Bei verminderter Feuchte (40 % r.F.) steigt die ohmsche Überspannung η_{ohm} stark an (vgl. Abbildung 7.21f) und nähert sich für Stromdichten von 2 A cm^{-2}

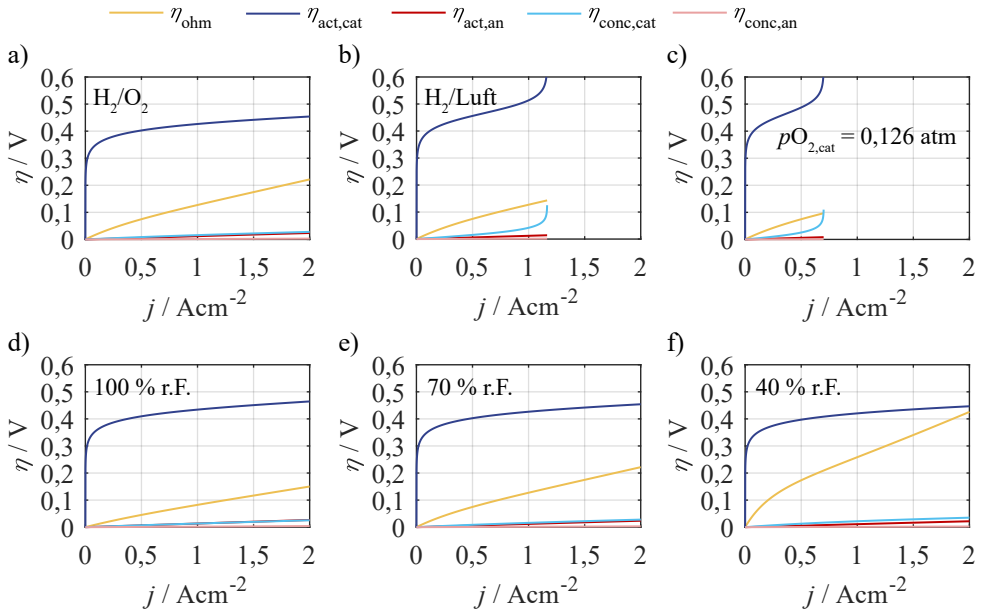


Abbildung 7.21: Individuelle Überspannungen η_{ohm}, $\eta_{act,cat}$, $\eta_{act,an}$, $\eta_{conc,cat}$ und $\eta_{conc,an}$ in Abhängigkeit der Stromdichte j. a) H_2/O_2-Betrieb. b) H_2/Luft-Betrieb. c) Betrieb mit H_2 und einem geringen Sauerstoffpartialdruck von $pO_{2,cat} = 0{,}126\,\text{atm}$ (entspricht der Sauerstoffkonzentration am Ausgang eines Kanals/Stacks bei Stöchiometrie $\lambda_{cat} = 2{,}5$). Weitere Bedingungen: $T = 80\,^\circ\text{C}$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. d) 100 % r.F. e) 70 % r.F. f) 40 % r.F. Weitere Bedingungen: $T = 80\,^\circ\text{C}$, H_2/O_2.

an $\eta_{act,cat}$ an. Die übrigen Überspannungen verharren jedoch auf nahezu dem identischen niedrigen Niveau.

Eine Analyse der Verluste bei hohen Stromdichten nahe der Grenzstromdichte zeigt zudem, dass das starke Absinken der Zellspannung nicht ausschließlich auf die Diffusionsverluste $\eta_{conc,cat}$ zurückzuführen ist. Es ergibt sich ein weitaus deutlicherer Anstieg der Aktivierungsverluste $\eta_{act,cat}$, welcher von der Sauerstoffverarmung an der Katalysatorschicht abgeleitet werden kann. Dies hat einen direkten Einfluss auf die Austauschstromdichte $j_{0,cat}$ und ist durch die O_2-Partialdruckabhängigkeit in Gleichung 7.22 berücksichtigt.

Es kann somit festgehalten werden, dass die Aktivierungsüberspannung der Kathode $\eta_{act,cat}$ in praktisch allen gezeigten Betriebspunkten den größten Anteil an den Verlusten hat.

7.4. Optimierung der Leistungsfähigkeit

Nachdem das Modell anhand von UI-Kennlinien in Abschnitt 7.2 für PEM-Einzelzellen validiert wurde, bietet der physikalisch motivierte Modellierungsansatz nun die Möglichkeit, die Zellparameter (Geometrie-, Mikrostruktur und Elektrochemieparameter) gezielt zu variieren, um die Leistungsfähigkeit der in Abschnitt 7.1 analysierten Zelle zu steigern. Eine Übersicht der variierten Parameter ist in Tabelle 7.4 gegeben.

Tabelle 7.4: Überblick über variierte Zellparameter im Rahmen einer Leistungsoptimierung.

Parameter	Beschreibung
$L_{\mathrm{an/cat}}$	Schichtdicke der GDL im verpressten Zustand
R_{el}	Elektrischer (Kontakt-)widerstand
$\psi_{\mathrm{an/cat}}$	Strukturparameter der GDL im verpressten Zustand
$\bar{r}_{\mathrm{pore}}$	Mittlerer Porenradius der GDL im verpressten Zustand
$R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM,ref}}$	Ionischer Widerstand der Polymerelektrolytmembran
$R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL,ref}}$	Ionischer Widerstand der Katalysatorschicht
$j_{0,\mathrm{cat}}^{\mathrm{ref}}$	Austauschstromdichte der Kathodenreaktion (ORR)
$j_{0,\mathrm{an}}^{\mathrm{ref}}$	Austauschstromdichte der Anodenreaktion (HOR)

Im ersten Schritt wird hierzu eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, die aufzeigt, welche Parameter die Leistungsfähigkeit maßgeblich beeinflussen. Dabei werden die in Tabelle 7.4 gelisteten Parameter in einem Bereich von zwei Dekaden variiert. Ausgehend von dem ermittelten Referenzwert in Abschnitt 7.1 werden die Parameter mit den Faktoren 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 und 10 verwendet. Im Anschluss wird eine gezielte Optimierung der Parameter unter Berücksichtigung von technischen Zielsetzungen vorgenommen.

7.4.1. Sensitivitätsanalyse

Abbildung 7.22 zeigt den Einfluss der Modellparameter $L_{\mathrm{an/cat}}$ (Schichtdicke der GDL, Abbildung 7.22a), $\psi_{\mathrm{an/cat}}$ (Strukturparameter, Abbildung 7.22b), r_{pore} (mittlerer Porenradius, Abbildung 7.22c) und R_{el} (elektrischer Kontaktwiderstand, Abbildung 7.22d) auf die simulierten UI-Kennlinien. Analog dazu ist die Verlustleistung bei einer Zellspannung von 0,6 V in Abbildung 7.23a-d demonstriert.

Die Parameter $L_{\mathrm{an/cat}}$, $\psi_{\mathrm{an/cat}}$ und r_{pore} beeinflussen im Wesentlichen die Grenzstromdichte (siehe Abbildung 7.22a-c). Eine Erhöhung von $L_{\mathrm{an/cat}}$ bzw. eine Verringerung von $\psi_{\mathrm{an/cat}}$ und r_{pore} resultiert in einem starken Spannungseinbruch bereits bei geringen Stromdichten. Die Leistungsdichte reduziert sich dadurch um bis zu 75 % (siehe Abbildung 7.23a,b). Umgekehrt sind bei Optimierung dieser drei Parameter (innerhalb der untersuchten Rahmenbedingungen)

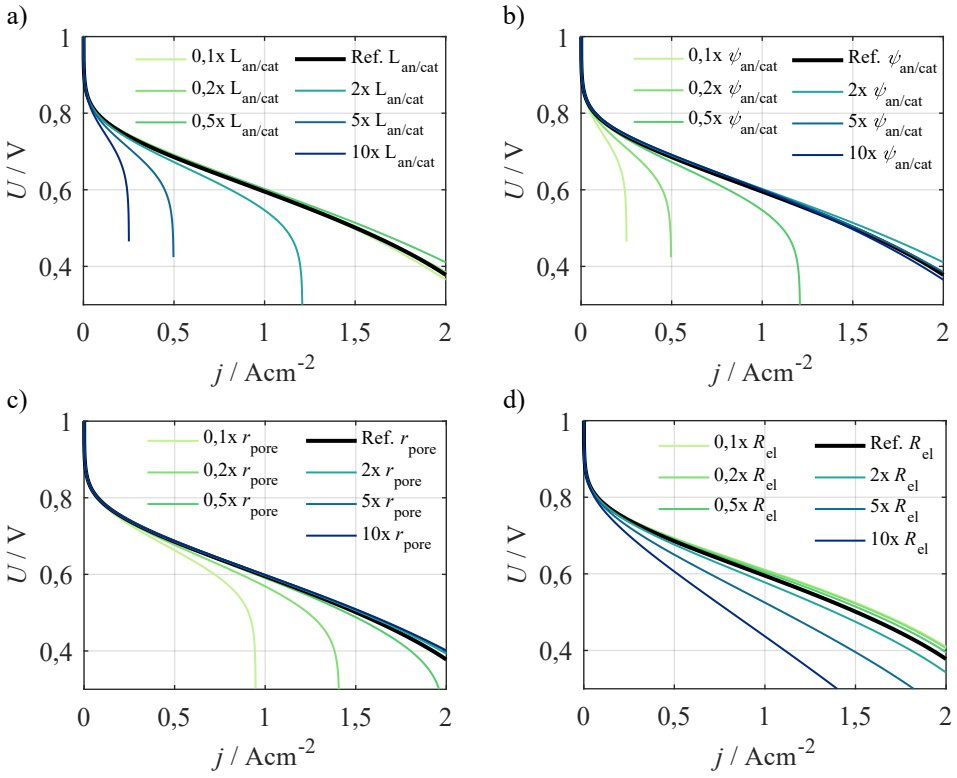


Abbildung 7.22: Simulierte UI-Kennlinien unter Variation der Modellparameter a) $L_{an/cat}$, b) $\psi_{an/cat}$, c) r_{pore} und d) R_{el} um die Faktoren 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 und 10 ausgehend von den in Abschnitt 7.1 bestimmten Referenzwerten (schwarz). Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 100\,\%$ r.F., $H_2/pO_{2,cat} = 0{,}525\,atm$.

nur geringe Leistungssteigerungen von wenigen Prozent erreichbar (1,9 % bis 4,1 %, vgl. Abbildung 7.23a-c).

Für den elektrischen Kontaktwiderstand R_{el} zeigt sich ein anderes Verhalten: Wird der Wert auf ein Zehntel des Startwertes verringert, so ergibt sich eine Leistungssteigerung von 9,8 % (siehe Abbildung 7.23d). Umgekehrt ist auch eine Erhöhung des Wertes mit starken Leistungseinbußen verknüpft.

In einem zweiten Schritt wurde der Einfluss der Modellparameter $R_{ion}^{PEM,ref}$ (ionischer Widerstand der Polymerelektrolytmembran), $R_{ion}^{CCL,ref}$ (ionischer Widerstand der Katalysatorschicht), $j_{0,cat}^{ref}$ (Austauschstromdichte der Kathode) und $j_{0,an}^{ref}$ (Austauschstromdichte der Anode) auf UI-Kennlinien und Zellleistungen (bei 0,6 V) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.24 respektive Abbildung 7.25 zu sehen.

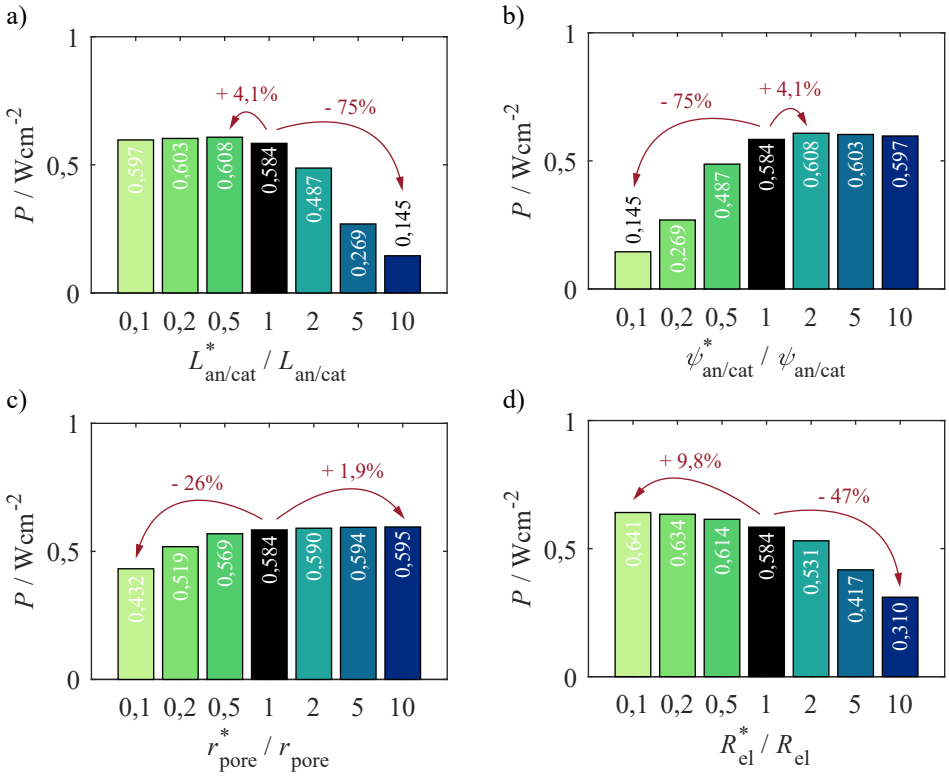


Abbildung 7.23: Simulierte Zellleistung bei einer Spannung von 0,6 V unter Variation der Modellparameter a) $L_{an/cat}$, b) $\psi_{an/cat}$, c) r_{pore} und d) R_{el} um die Faktoren 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 und 10 ausgehend von den in Abschnitt 7.1 bestimmten Referenzwerten (schwarz). Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 100\,\%$ r.F., $H_2/pO_{2,cat} = 0{,}525$ atm.

Den bedeutendsten Einfluss zeigt eine Änderung des ionischen Widerstands der Polymerelektrolytmembran $R_{ion}^{PEM,ref}$ (vgl. Abbildung 7.24a). Eine Reduktion des Wertes auf ein Zehntel würde einer Leistungssteigerung von 45 % gleichkommen, eine Erhöhung auf den zehnfachen Wert würde wiederum die Leistung um 71 % mindern (siehe Abbildung 7.25a). Die Bedeutung des ionischen Widerstands der Katalysatorschicht $R_{ion}^{CCL,ref}$ fällt schwächer aus: Hier wäre nur eine Leistungssteigerung von 9,9 % zu erwarten.

Zusätzlich zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Austauschstromdichte der Kathode $j_{0,cat}^{ref}$. Im Gegensatz zu den ionischen Widerständen wird hier der komplette Bereich der Kennlinie beeinflusst (siehe Abbildung 7.24c). Es erfolgt praktisch ein Parallelverschieben der Kennlinie zu höheren bzw. geringeren Zellspannungen. Dies ist also ein besonders wirksamer Hebel, um die Leistungsfähigkeit auch im Bereich geringer Stromdichten deutlich anzuheben. Für den Vergleichspunkt von 0,6 V ergibt sich zudem eine Erhöhung der Leistungsdichte um 39 % bei einer Änderung der Austauschstromdichte auf das Zehnfache (siehe Abbildung 7.25c). Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass $j_{0,cat}$ bedingt durch das

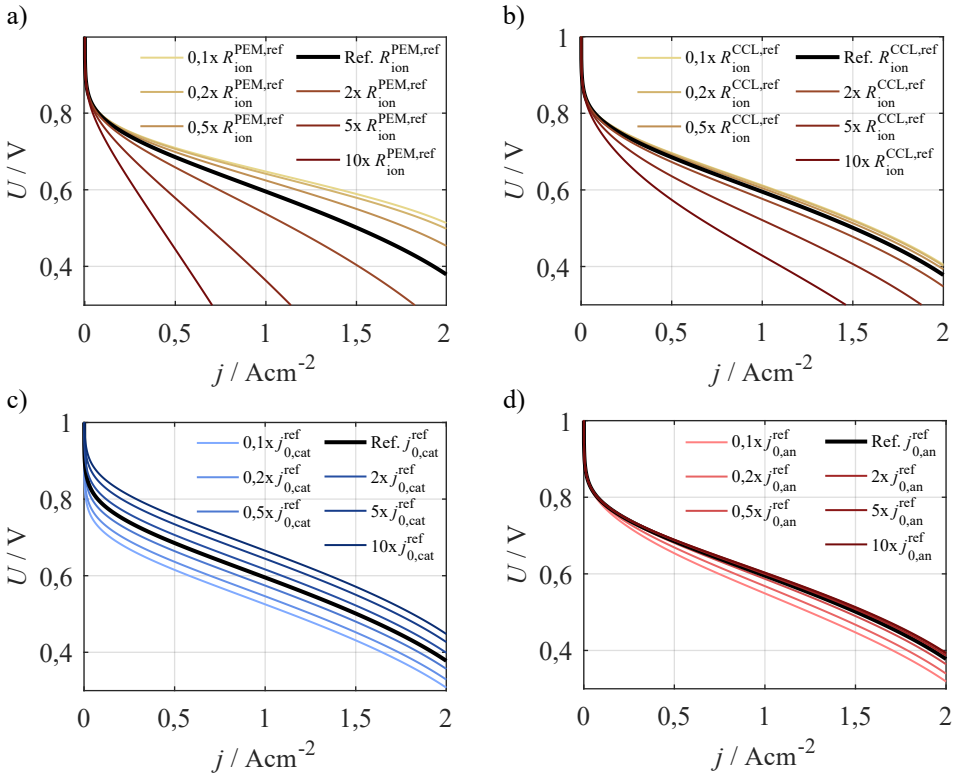


Abbildung 7.24: Simulierte UI-Kennlinien unter Variation der Modellparameter a) $R_{\text{ion}}^{\text{PEM,ref}}$, b) $R_{\text{ion}}^{\text{CCL,ref}}$, c) $j_{0,\text{cat}}^{\text{ref}}$ und d) $j_{0,\text{an}}^{\text{ref}}$ um die Faktoren 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 und 10 ausgehend von den in Abschnitt 7.1 bestimmten Referenzwerten (schwarz). Betriebsbedingungen: $T = 80\,°\text{C}$, $\varphi = 100\,\%$ r.F., $\text{H}_2/p\text{O}_{2,\text{cat}} = 0{,}525\,\text{atm}$.

Parametrierungsverfahren in Abschnitt 7.1.3 auch Anteile enthält, die nicht direkt mit der ORR verknüpft sind (z.B. H_2-Crossover) und eine Vergrößerung um das Zehnfache ggf. nicht möglich ist. Der Einfluss der Austauschstromdichte der Anode $j_{0,\text{an}}^{\text{ref}}$ hingegen fällt insgesamt gering aus (siehe Abbildung 7.24d). Hierdurch sind nur geringe Leistungssteigerungen von 4,8 % zu erwarten.

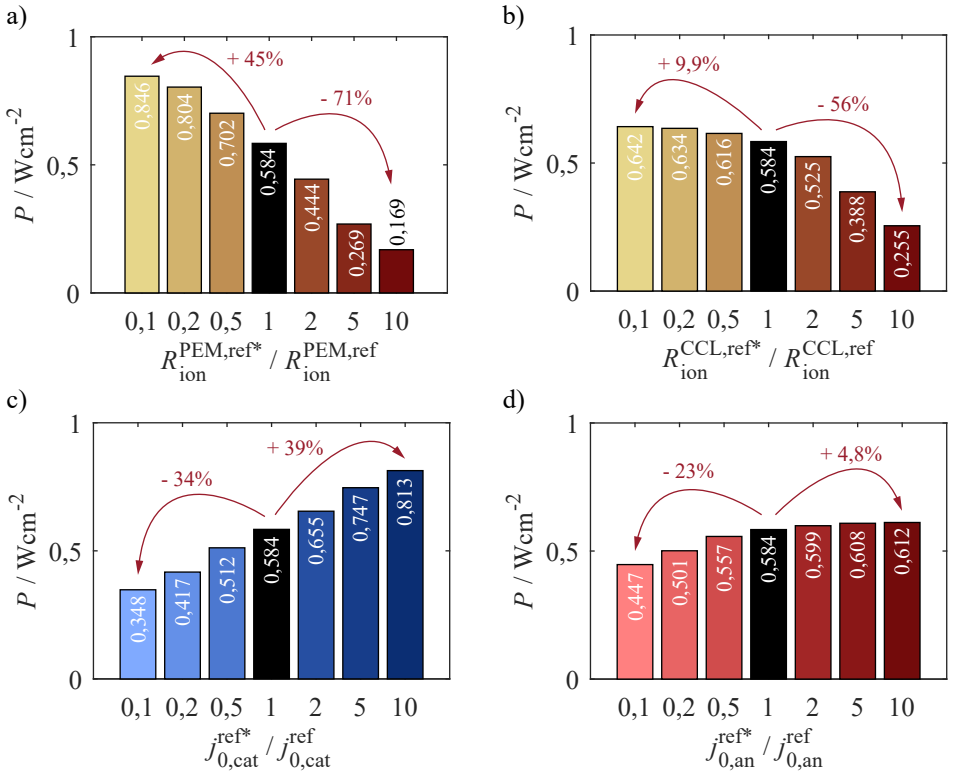


Abbildung 7.25: Simulierte Zellleistung bei einer Spannung von 0,6 V unter Variation der Modellparameter a) $R_{\text{ion}}^{\text{PEM,ref}}$, b) $R_{\text{ion}}^{\text{CCL,ref}}$, c) $j_{0,\text{cat}}^{\text{ref}}$ und d) $j_{0,\text{an}}^{\text{ref}}$ um die Faktoren 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 und 10 ausgehend von den in Abschnitt 7.1 bestimmten Referenzwerten (schwarz). Betriebsbedingungen: $T = 80\,°\text{C}$, $\varphi = 100\,\%$ r.F., $\text{H}_2/p\text{O}_{2,\text{cat}} = 0{,}525\,\text{atm}$.

7.4.2. Gezielte Leistungsoptimierung

Im vorigen Abschnitt konnte mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse ermittelt werden, welche Zellparameter den größten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zelle besitzen. Dies sind im Wesentlichen der ionische Widerstand der Polymerelektrolytmembran $R_{\text{ion}}^{\text{PEM,ref}}$ sowie die Austauschstromdichte der Kathode $j_{0,\text{cat}}^{\text{ref}}$. Jedoch sollten für eine zielgerichtete Zelloptimierung auch die übrigen Parameter berücksichtigt werden, um sämtliches Optimierungspotential auszuschöpfen. Im Folgenden wird das Zelldesign nun in drei Schritten hinsichtlich (i) Membran-/ Ionomerwiderständen, (ii) Katalysatoraktivität und (iii) Gasdiffusionslage optimiert.

i) Reduktion von Membran- und Ionomerwiderständen Die Polymerelektrolytmembran hat primär die Aufgabe, den Protonentransport zwischen Anode und Kathode zu gewähren, während gleichzeitig die beiden Gasräume voneinander getrennt werden. Es ist somit leicht

nachvollziehbar, dass eine geringere Schichtdicke in kürzeren Transportpfaden und damit zu einem geringeren Widerstand und geringeren Verlusten führt. Die Schichtdicke der Membran im untersuchten Aufbau konnte mit Hilfe von REM-Aufnahmen zu 24 µm bestimmt werden (siehe Abbildung 4.2 in Abschnitt 4.1). Aktuell kommerziell verfügbare Gore-Select® Membrane werden bereits in einer Schichtdicke von lediglich 8 µm angeboten [W. 22]. Es wird angenommen, dass eine weitere Reduktion der Schichtdicke auf 5 µm möglich erscheint, wobei gleichzeitig die mechanische Stabilität und Gasdichtigkeit gewährleistet werden kann [Luo21].

Ferner kann der ionische Widerstand der Katalysatorschicht durch a) Reduktion der Katalysatorschichtdicke [Xia21, Özd20], b) Erhöhung des Ionomeranteils in der Katalysatorschicht [Qi21, Lee18] oder c) Einsatz eines Materials mit verbesserter Leitfähigkeit [Kus17, Li20] verringert werden. Dabei müssen selbstverständlich auch weitere Eigenschaften der Elektrode (Elektronentransport, Gastransport, elektrochemisch aktive Oberfläche) berücksichtigt werden. Qi et al. [Qi21] haben beispielsweise nachgewiesen, dass eine Änderung des I/C-Verhältnisses (engl. *Ionomer-to-Carbon*) von 0,6 auf 1,5 die effektive ionische Leitfähigkeit um mehr als das Zehnfache erhöht (von 0,0018 $\mathrm{S\,cm^{-1}}$ auf 0,023 $\mathrm{S\,cm^{-1}}$ bei 100 % r.F.). Gleichzeitig werden durch eine Erhöhung des Ionomeranteils jedoch die O_2-Diffusionseigenschaften in der Elektrode eingeschränkt. Diese Herausforderung kann wiederum gemeistert werden, indem neuartige Ionomermaterialien mit einer optimierten O_2-Diffusivität eingesetzt werden [Rol18]. Ferner können Materialien mit einer höheren ionischen Leitfähigkeit eingesetzt werden. Kurzkettige Ionomere mit geringerem Äquivalentgewicht erreichen eine um ca. 10 % höhere ionische Leitfähigkeit im Vergleich zu den langkettigen Varianten [Li20]. Es wird an dieser Stelle abgeschätzt, dass sich der effektive ionische Widerstand in der Katalysatorschicht durch eine Kombination der zuvor genannten Optimierungsmöglichkeiten um den Faktor fünf reduzieren lässt, ohne Nachteile bezüglich der genannten, weiteren Elektrodeneigenschaften in Kauf nehmen zu müssen.

ii) Steigerung der Katalysatoraktivität Wie bereits in den vorigen Abschnitten aufgezeigt wurde, ist die katalytische Aktivität von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit von PEM-Brennstoffzellen. Dies kann durch eine Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche erfolgen. Jüngste Publikationen weisen den Weg in Richtung Einsatz von Platin-Legierungen sowie der Generierung und Optimierung von Platin-Nanopartikeln [Møl21]. Auf Basis aktueller Veröffentlichungen [Nan20] wird angenommen, dass eine Erhöhung der katalytischen Aktivität von Kathode und Anode um den Faktor fünf gelingen kann.

iii) Optimierung der Gasdiffusionslage Abschließend wird der Fokus auf die Optimierung der Gasdiffusionslage gelegt. Hier wird eine Halbierung der Schichtdicke sowie des elektrischen Kontaktwiderstandes angenommen. Aktuelle Entwicklungen zeigen bereits einen Trend zu dünneren Schichtdicken [Fre19]. Ferner wir abgeschätzt, dass eine Verdopplung des Strukturparameters und des mittleren Porenradius möglich ist. Dies könnte mit offenporigeren Strukturen erreicht werden [EK12].

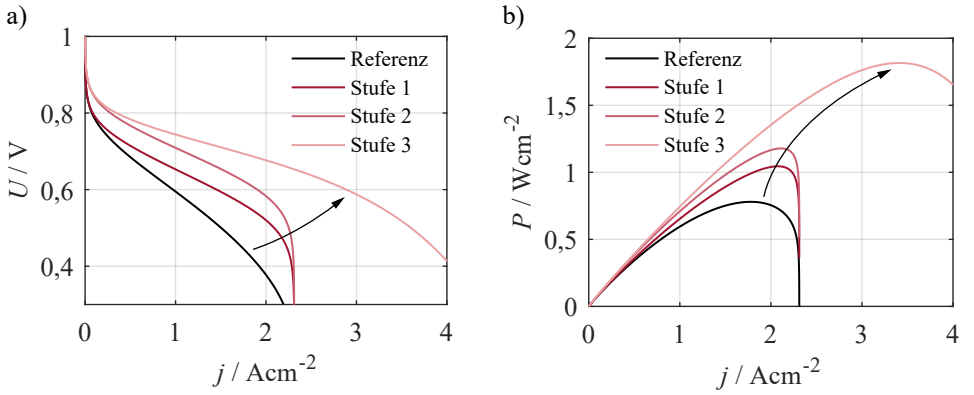


Abbildung 7.26: Schrittweise Optimierung der Zellparameter. Stufe 1: Reduktion der Schichtdicke der Polymerelektrolytmembran auf 5 µm und Reduktion von ionischem Widerstand in der Katalysatorschicht auf 20%. Stufe 2: Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche in den Elektroden (Anode und Kathode) um den Faktor 5. Stufe 3: Optimierung der Gasdiffusionslage: Reduktion der Schichtdicke und des Kontaktwiderstandes um den Faktor 2, Erhöhung des Strukturparameters und des mittleren Porenradius um den Faktor 2. a) UI-Kennlinien. b) Leistungsdichte. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 100\,\%$ r.F., $H_2/pO_{2,cat} = 0{,}525$ atm.

Die Ergebnisse der einzelnen Optimierungsschritte sind in Abbildung 7.26a,b (Zellspannung und Leistungsdichte in Abhängigkeit der Stromdichte) gezeigt. Während Stufe 1 und 2 vor allem im geringen und mittleren Stromdichtebereich Optimierungspotential freilegen, so wird mit Stufe 3 vor allem der Bereich hoher Stromdichten deutlich verbessert. Die Leistungsdichte bei einer Zellspannung von 0,6 V lässt sich insgesamt von $0{,}584\,W\,cm^{-2}$ (Referenz) auf $1{,}73\,W\,cm^{-2}$ (Stufe 3) steigern. Das United States DoE[4] hat für 2025 das Entwicklungsziel ausgegeben, eine Leistungsdichte von $0{,}3\,W\,cm^{-2}$ bei einer Zellspannung von 0,8 V und eine maximale Leistungsdichte von $1{,}8\,W\,cm^{-2}$ zu erzielen [Wan20, Uni17]. Die maximale Leistungsdichte könnte mit Hilfe der gezeigten Parameteroptimierungen erreicht werden ($P_{max} = 1{,}82\,W\,cm^{-2}$), die Leistungsdichte bei 0,8 V liegt mit $P_{0,8\,V} = 0{,}28\,W\,cm^{-2}$ knapp unter dem angestrebten Wert (vgl. Abbildung 7.26a,b).

Für eine Stromdichte von $2\,A\,cm^{-2}$ ist in Abbildung 7.27 eine Aufschlüsselung der individuellen Überspannungen für die in Abbildung 7.26 dargestellten Optimierungsschritte (Referenz, Stufe 1, Stufe 2, Stufe 3) abgebildet. Durch die Reduktion von Membran- und Ionomerwiderständen in der Stufe 1 konnten die ohmschen Verluste η_{ohm} von 214 mV auf 72 mV gesenkt werden. Die Stufe 2 (Steigerung der katalytischen Aktivität) erreichte eine Verminderung der Aktivierungsüberspannung der Kathode $\eta_{act,cat}$ von 518 mV auf 469 mV und der Aktivierungsüberspannung der Anode $\eta_{act,an}$ von 18 mV auf 3,7 mV. Es zeigt sich erneut, dass die Aktivierungsüberspannung der Kathode den größten Anteil an den Verlusten trägt. Selbst bei einer Erhöhung der Austauschstromdichte der Kathode um den Faktor fünf verharrt die entsprechende Überspannung bei über 400 mV. Allerdings sollte erneut erwähnt

[4] United States Department of Energy (Energieministerium der Vereinigten Staaten)

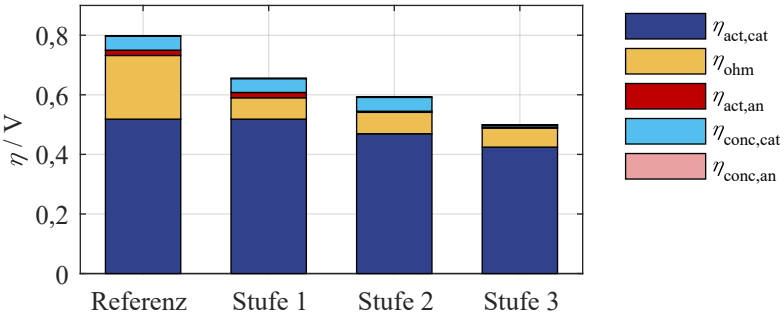


Abbildung 7.27: Darstellung der individuellen Überspannungen bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} für die in Abbildung 7.26 dargestellten Optimierungsschritte (Referenz, Stufe 1, Stufe 2, Stufe 3). Abgebildet sind ohmsche Verluste η_{ohm}, Aktivierungsverluste an der Kathode $\eta_{\text{act,cat}}$ bzw. Anode $\eta_{\text{act,an}}$ und Diffusionsverluste an der Kathode $\eta_{\text{conc,cat}}$ bzw. Anode $\eta_{\text{conc,an}}$. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°\text{C}$, $\varphi = 100\,\%$ r.F., $\text{H}_2/p\text{O}_{2,\text{cat}} = 0{,}525\,\text{atm}$.

werden, dass darin auch die Differenz zwischen theoretischer und tatsächlicher Leerlaufspannung enthalten ist (siehe Abschnitt 7.1.3). Im letzten Schritt (Stufe 3: Optimierung der Gasdiffusionslage) kann die Diffusionsüberspannung der Kathode $\eta_{\text{conc,cat}}$ von 47 mV auf 7,2 mV abgesenkt werden. Gleichzeitig hat dieser Optimierungsschritt auch einen geringen Einfluss auf die ohmschen Verluste (Verbesserung der Kontakteigenschaften) und die Aktivierungsverluste der Kathode (Vermeidung von Sauerstoffverarmung in der Elektrode). Hierdurch reduziert sich schließlich η_{ohm} auf 64 mV und $\eta_{\text{act,cat}}$ auf 424 mV. In allen Fällen liegt die Diffusionsüberspannung der Anode $\eta_{\text{conc,an}}$ bei weniger als 2 mV und ist praktisch nicht auflösbar.

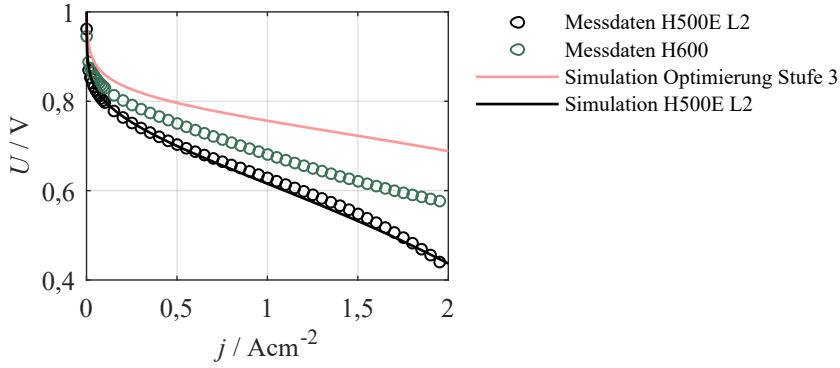


Abbildung 7.28: Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten MEA (GREENERITY H500E L2 mit SGL 29BC) mit einer Weiterentwicklung des Herstellers (GREENERITY H600) und alternativer GDL (FREUDENBERG H15CX483). Ferner sind die Simulationsergebnisse für die H500E L2 (schwarz) und die Optimierung Stufe 3 aus Abbildung 7.26 (grün) eingezeichnet. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°\text{C}$, $\varphi = 94\,\%$ r.F., $\text{H}_2/p\text{O}_{2,\text{cat}} = 0{,}58\,\text{atm}$.

In Abbildung 7.28 wird die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten MEA des Typs GREENERITY H500E L2 (mit GDL SGL 29BC) mit einer vom Hersteller weiterentwickelten CCM (GREENERITY H600) vergleichen. Ferner wurde eine alternative GDL (FREUDENBERG H15CX483) verwendet. Darüber hinaus sind die Simulationsergebnisse für die Referenzzelle (H500E L2) und für die Optimierung nach Stufe 3 aus Abbildung 7.26 abgebildet. Es wird ersichtlich, dass aktuelle MEAs bereits eine deutlich sichtbare Leistungssteigerung im Vergleich zur untersuchten H500E L2 aufweisen und damit näher an das Entwicklungsziel des United States DoE heranrücken. Dennoch sind noch weitere Optimierungen erforderlich, um die angestrebten 1,8 W cm^{-2} zu erzielen.

7.5. Elektrochemisches 1D-Modell für PEM-Brennstoffzellen-Stacks

Das in Abschnitt 7.1 entwickelte und parametrierte 0D-Modell zeigt eine hohe Genauigkeit zur Beschreibung des stationären Strom-/Spannungsverhaltens einer differentiellen (kleinformatigen) PEM-Brennstoffzelle. Brennstoffzellen-Stacks werden jedoch mit großformatigen Zellen (geometrische Fläche > 200 cm^2) aufgebaut und mit einem realen Gasumsatz betrieben. Dadurch ergeben sich Gradienten hinsichtlich Gaszusammensetzung und relativer Feuchte entlang des Gaskanals. Dies wiederum resultiert in einer Stromdichte- und Temperaturverteilung.

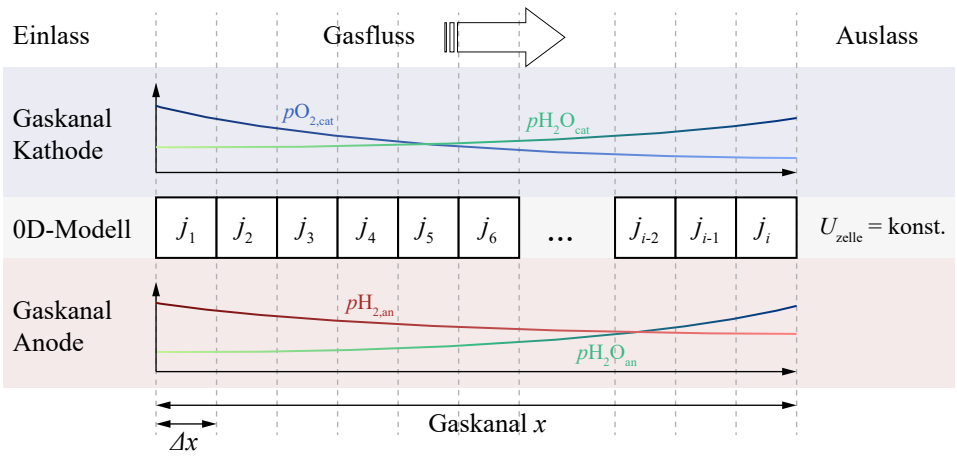


Abbildung 7.29: Schematische Darstellung des 1D-Modells, welches entlang des Gaskanals x diskretisiert ist und in jedem einzelnen Element Δx das 0D-Modell berechnet. Aufgrund einer Parallelschaltung der einzelnen Elemente wird eine konstante Spannung angenommen. Somit ergeben sich für jedes Element individuelle Stromdichten j_1 bis j_i. Es handelt sich um einen *co-flow* Betrieb (vgl. Abbildung 2.11 im Grundlagenkapitel). Grafik nach [Klo09].

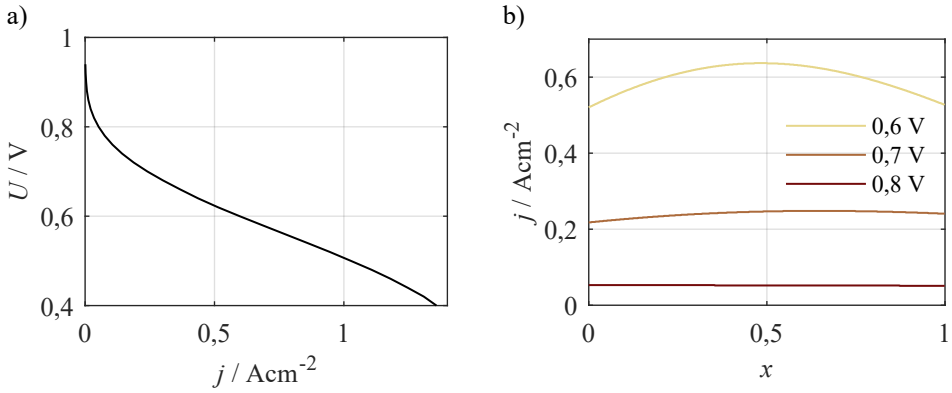


Abbildung 7.30: a) Simulierte UI-Kennlinie und b) simulierte Stromdichteverteilung entlang des Gaskanals x (normiert) für verschiedene Zellspannungen (0,6 V, 0,7 V und 0,8 V) in einem Stackaufbau mit realen Gasumsätzen ($\lambda_{\mathrm{cat}} = 2{,}5$, $\lambda_{\mathrm{an}} = 1{,}5$). Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\varphi = 50\,\%$ r.F., $\mathrm{H_2}/p\mathrm{O_{2,cat}} = 0{,}525\,\mathrm{atm}$.

Zur Berücksichtigung dieses Sachverhaltes wird ein 1D-Modell eingeführt, welches den Stack entlang des Gaskanals diskretisiert und das 0D-Modell in jedem einzelnen Segment unter den gegebenen Randbedingungen löst (siehe Abbildung 7.29). Der Modellaufbau basiert auf den Veröffentlichungen von Klotz et al. [Klo09] und Leonide [Leo10]. Hierdurch ist es möglich eine UI-Kennlinie einer Stackebene für die in Abschnitt 7.1 untersuchte Zelle zu simulieren. Es werden Stöchiometrien von $\lambda_{\mathrm{cat}} = 2{,}5$ und $\lambda_{\mathrm{an}} = 1{,}5$ angenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.30a dargestellt ($T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\varphi = 50\,\%$ r.F., $\mathrm{H_2}/p\mathrm{O_{2,cat}} = 0{,}525\,\mathrm{atm}$). Darüber hinaus ermöglicht die Diskretisierung die Stromdichteverteilung entlang des Gaskanals zu berechnen. Dies ist für drei verschiedene Zellspannungen (0,6 V, 0,7 V und 0,8 V) in Abbildung 7.30b gezeigt. Während die Stromdichte bei hohen Zellspannungen (0,8 V) entlang des Gaskanals praktisch konstant bleibt, so prägt sich für geringe Zellspannungen (0,6 V) ein signifikanter Verlauf aus. Die höchste Stromdichte stellt sich in der Mitte des Gaskanals ein und fällt zum Einlass bzw. Auslass hin ab. Die relative Feuchte am Einlass ist mit 50 % r.F. vergleichsweise gering. Aufgrund der Wasserproduktion durch die Zellreaktion steigt die relative Feuchte (an der Kathode) entlang des Gaskanals weiter an. Damit sinken die ohmschen Widerstände der Membran und Katalysatorschicht und hierdurch steigt die entnehmbare Stromdichte bei gegebener Zellspannung von 0,6 V. Gegen Ende des Gaskanals ist ein Großteil des in der Luft vorhandenen Sauerstoffs bereits umgesetzt. Dadurch sinkt der Sauerstoffpartialdruck ab, was das Abfallen der Stromdichte am Auslass des Gaskanals erklärt.

In Abbildung 7.31 ist eine Simulation von UI-Kennlinien (Abbildung 7.31a) sowie der Stromdichteverteilung (Abbildung 7.31b) entlang des Gaskanals für eine Stöchiometrievariation ($\lambda_{\mathrm{cat}} = 1{,}5$, 2,5 und 3,5) bei einer Zellspannung von 0,6 V gezeigt. Es wird deutlich, dass eine geringere Stöchiometrie von $\lambda_{\mathrm{cat}} = 1{,}5$ in einer geringeren Grenzstromdichte resultiert (siehe Abbildung 7.31a). Gleichzeitig verschiebt sich der Punkt maximaler Stromdichte in Richtung Gaseinlass (siehe Abbildung 7.31b). Eine Erhöhung der Stöchiometrie ($\lambda_{\mathrm{cat}} = 3{,}5$)

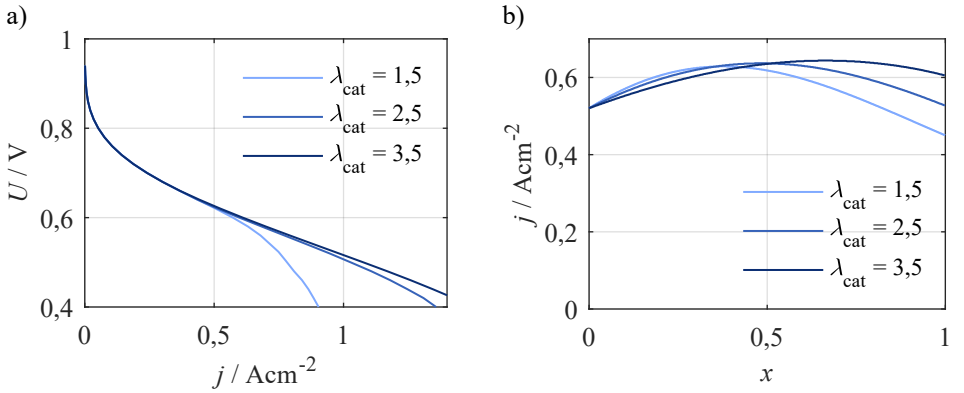


Abbildung 7.31: a) Simulierte UI-Kennlinien und b) simulierte Stromdichteverteilung entlang des Gaskanals x (normiert) für verschiedene Kathodenstöchiometrien (1,5, 2,5 und 3,5) bei einer Zellspannung von 0,6 V. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 50\,\%$ r.F., $\lambda_{an} = 1{,}5$, $H_2/pO_{2,cat} = 0{,}525$ atm.

führt zwar zu einer geringen Verbesserung der Zellspannung im Bereich hoher Stromdichten (siehe Abbildung 7.31a). Aus systemtechnischer Sicht sind hohe Stöchiometrien allerdings nur bedingt sinnvoll, da hiermit auch ein hoher Anteil an Reaktionsgasen ungenutzt an der Zelle vorbeiströmt.

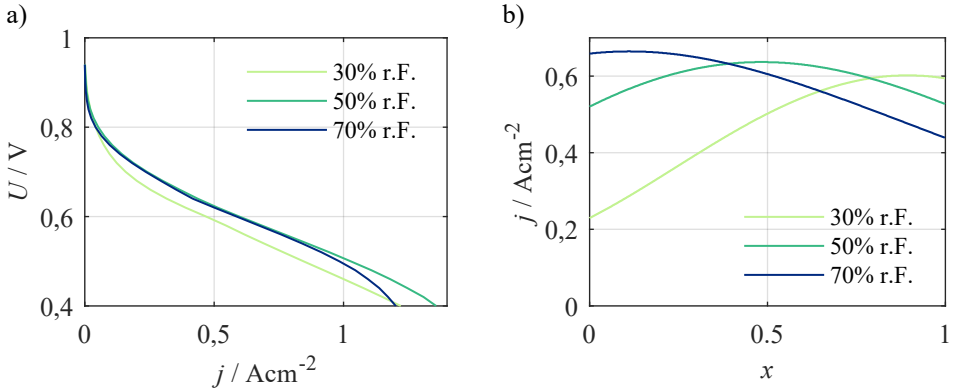


Abbildung 7.32: a) Simulierte UI-Kennlinien und b) simulierte Stromdichteverteilung entlang des Gaskanals x (normiert) für verschiedene relative Feuchten am Einlass (30 % r.F., 50 % r.F. und 70 % r.F.) bei einer Zellspannung von 0,6 V. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\lambda_{cat} = 2{,}5$, $\lambda_{an} = 1{,}5$, $H_2/pO_{2,cat} = 0{,}525$ atm.

Der Einfluss verschiedener Einlassfeuchten (30 % r.F., 50 % r.F. und 70 % r.F., symmetrische Befeuchtung auf Anode und Kathode) auf UI-Kennlinie und Stromdichteverteilung (bei 0,6 V) ist in Abbildung 7.32a,b gezeigt. Geringe relative Feuchten (30 % r.F.) resultieren dabei wie erwartet in einer Verminderung der Zellspannung (Abbildung 7.32a). Weiterhin ist die entnehmbare Stromdichte am Einlass des Gaskanals aufgrund der hohen ionischen

Widerstände deutlich geringer (Abbildung 7.32b). Eine Erhöhung der relativen Feuchte der Reaktionsgase führt zunächst zu einer Leistungssteigerung, jedoch ist für 70 % r.F. die Grenzstromdichte eher erreicht (Abbildung 7.32a). Das Maximum der Stromdichte verschiebt sich bei höheren relativen Feuchten in Richtung des Gaskanaleinlasses (Abbildung 7.32b).

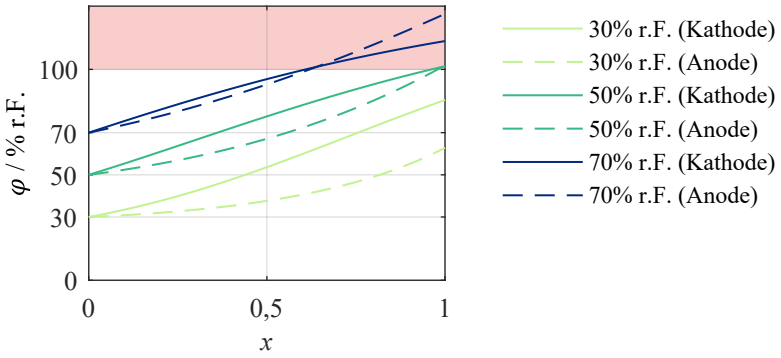


Abbildung 7.33: Änderung der relativen Feuchte φ entlang des Gaskanals für verschiedene Eingangsfeuchten (30 % r.F., 50 % r.F. und 70 % r.F., symmetrische Befeuchtung von Anode und Kathode) bei einer Zellspannung von 0,6 V. Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\lambda_{\mathrm{cat}} = 2{,}5$, $\lambda_{\mathrm{an}} = 1{,}5$, $\mathrm{H_2}/p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}} = 0{,}525\,\mathrm{atm}$. Der Bereich $\varphi > 100\,\%$ r.F. ist rot gekennzeichnet, hier ist mit einer Flüssigwasserbildung zu rechnen.

Ferner kann auch die Veränderung der relativen Feuchte entlang des Gaskanals betrachtet werden. Abbildung 7.33 zeigt den Feuchteverlauf für drei verschiedene Eingangsfeuchten (30 % r.F., 50 % r.F. und 70 % r.F., symmetrische Befeuchtung von Anode und Kathode). Es wird deutlich, dass sowohl Kathoden- als auch Anodenfeuchte entlang des Gaskanals stark ansteigen. Für die Kathode ist dies leicht nachvollziehbar aufgrund der dortigen Wasserproduktion durch die Zellreaktion. Interessanterweise steigt auch die Anodenfeuchte in ähnlichem Maße an. Hintergrund ist die geringe Anodenstöchiometrie ($\lambda_{\mathrm{an}} = 1{,}5$), wodurch 67 % des Wasserstoffs umgesetzt werden. Der Anteil an Wasserdampf steigt somit im Verhältnis zum Gesamtvolumen, womit die relative Feuchte ebenfalls zunimmt. Bei einer Eingangsfeuchte von 70 % r.F. übersteigt die relative Feuchte die Grenze von 100 % r.F. ab einer Gaskanallänge von ca. 60 %. Ab diesem Punkt ist mit einer Kondensation in Form von Flüssigwasser im Gaskanal zu rechnen (bei den gegebenen Randbedingungen). Die Auswirkungen der Flüssigwasserbildung auf die Strom-/Spannungskennlinie kann im Modell in der jetzigen Form jedoch nicht abgebildet werden. Das Modell sollte an dieser Stelle in zukünftigen Arbeiten weiterentwickelt werden. Des Weiteren sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Simulationsergebnisse in Abbildung 7.33 keinen Wassertransport in der Polymerelektrolytmembran berücksichtigen und somit nur eine erste qualitative Bewertung des Feuchteverlaufs erlauben. Für eine detaillierte Betrachtung sollte ein entsprechendes Wassertransportmodell implementiert werden. Ein erster Vorschlag zur Umsetzung dieses Sachverhalts ist in Abschnitt A.4 gezeigt.

Aufgrund der Tatsache, dass das in Abschnitt 7.1 entwickelte 0D-Zellmodell in jedem diskreten Segment entlang des Gaskanals berechnet wird, ergibt sich auch die Möglichkeit, sämtliche im Modell berücksichtigen elektrochemischen Verlustprozesse entsprechend aufzuschlüsseln.

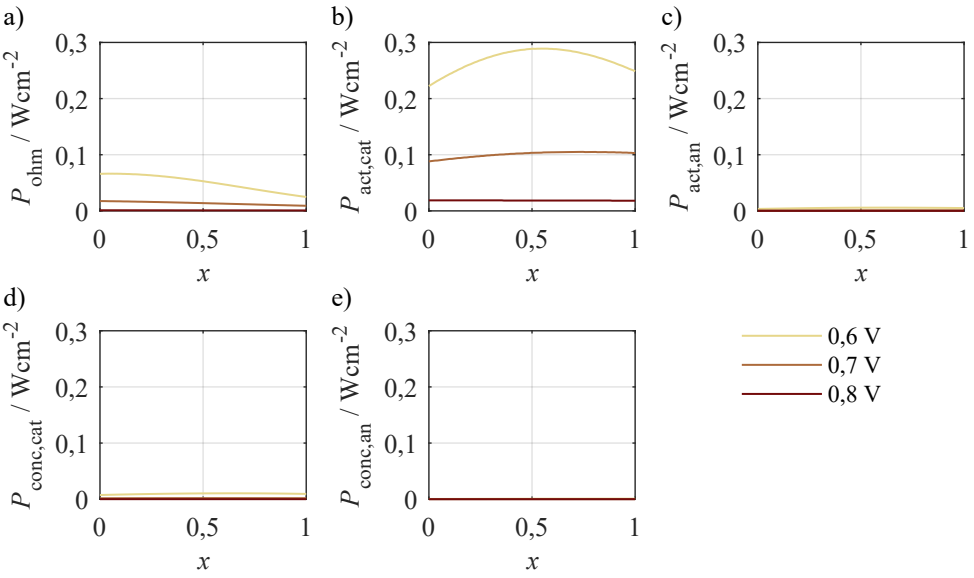


Abbildung 7.34: Simulierte Verlustleistungsverteilungen bei verschiedenen Zellspannungen (0,6 V, 0,7 V und 0,8 V) entlang des Gaskanals x. a) Ohmsche Verluste P_{ohm}, b) Aktivierungsverluste Kathode $P_{act,cat}$, c) Aktivierungsverluste Anode $P_{act,an}$, d) Diffusionsverluste Kathode $P_{conc,cat}$, e) Diffusionsverluste Anode $P_{conc,an}$. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 50\,\%$ r.F., $\lambda_{cat} = 2{,}5$, $\lambda_{an} = 1{,}5$, $H_2/pO_{2,cat} = 0{,}525\,atm$.

Abbildung 7.34 zeigt sämtliche Verlustleistungen (P_{ohm}, $P_{act,cat}$, $P_{act,an}$, $P_{conc,cat}$ und $P_{conc,an}$) für verschiedene Zellspannungen (0,6 V, 0,7 V und 0,8 V) entlang des Gaskanals. Während die Aktivierungspolarisation der Kathode in der Mitte des Kanals die höchste Verlustleistung verursacht (Abbildung 7.34b), so sind die ohmschen Verluste am Einlass am höchsten (Abbildung 7.34a). Dies lässt sich, wie bereits erwähnt, darauf zurückführen, dass die Feuchte entlang des Gaskanals zunimmt und damit die ohmschen Widerstände (dominiert durch die ionischen Verluste) reduziert werden. $P_{act,an}$ und $P_{conc,cat}$ verharren auf niedrigem Niveau und steigen zum Auslass leicht an (siehe Abbildung 7.34c,d), während $P_{conc,an}$ praktisch nicht auflösbar ist.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein physikalisch motivierter Modellansatz entwickelt, parametriert und validiert, welcher in der Lage ist, das stationäre Strom-/Spannungsverhalten einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle) zu prädizieren. Dieses 0D-Modell besitzt eine geringe Komplexität und erfordert damit einen geringen Rechenbedarf. Gleichzeitig sind jedoch alle im Betrieb auftretenden Verlustprozesse separat berücksichtigt und quantifiziert. So werden die verschiedenen Verluste in Elektrolyt, Elektroden und Gasdiffusionslagen berechnet, woraus die Strom-/Spannungskennlinien (UI-Kennlinien) für beliebige Betriebsbedingungen simuliert werden können. Somit gewährt das Modell zu jedem Betriebszustand einen Einblick in die internen physikalischen Vorgänge der Brennstoffzelle.

Zur Identifikation aller relevanten Verlustprozesse wurde eine systematische und umfangreiche DRT-Analyse durchgeführt. Die Wahl und Parametrierung eines geeigneten Ersatzschaltbildmodells zur Beschreibung der Zellimpedanz ermöglichte anschließend die exakte Bestimmung der flächenspezifischen Widerstände aller Prozesse in einem weiten Betriebsbereich. Die Modellentwicklung und -parametrierung erfolgte schließlich auf Basis der zuvor ermittelten und quantifizierten Widerstandswerte der Ersatzschaltbildelemente. Der vorliegende Satz an Modellparametern ist gültig für die analysierte Zelle. Für einen neuen Zelltyp kann jedoch innerhalb weniger Wochen durch Anwendung eines etablierten Messverfahrens ein neuer Parametersatz ermittelt werden.

Zur Entwicklung dieses Modells waren mehrere Schritte notwendig, auf die im Folgenden nochmal detailliert eingegangen wird.

Impedanzmesstechnik Wie bereits erwähnt, bilden die Impedanzmessungen die Grundlage für die Modellentwicklung und -parametrierung, weshalb im Rahmen dieser Arbeit ein entsprechender Messaufbau zur hochauflösenden Charakterisierung von PEM-Brennstoffzellen aufgebaut wurde. Dieser basiert auf der am Institut etablierten Messtechnik für die Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC), wurde jedoch an die besonderen Herausforderungen einer PEM-Brennstoffzelle angepasst. Somit konnte den für die Analyse mittels Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) notwendigen, hohen Anforderungen an die Messdatenqualität Sorge getragen werden. Umgesetzt wurde der Messaufbau mit einer sehr geringen Aktivfläche von 1 cm^2 in Verbindung mit einem Geradkanal-Strömungsfeld. Dieses ist aus Gold gefertigt und weist damit eine hohe thermische wie elektrische Leitfähigkeit auf. Die voran genannten Eigenschaften in Kombination mit hohen Gasflüssen ($\lambda > 10$) beugen lateralen Gradienten hinsichtlich Stromdichte, Temperatur und Gaszusammensetzung vor. Dadurch

können klar definierte Betriebsbedingungen über der gesamten Zellfläche eingestellt werden. Mit diesem Aufbau war es somit erstmals möglich, das Zellverhalten und die auftretenden Verlustmechanismen gezielt in Abhängigkeit der Betriebsparameter zu untersuchen. Eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen wird zudem über eine individuell einstellbare Anpresskraft auf die Aktivfläche sichergestellt, welche unabhängig der Verpressung der Dichtung ist.

Prozessidentifikation mittels DRT-Analyse Unter Verwendung des entwickelten Messaufbaus wurde eine umfangreiche elektrochemische Charakterisierung einer PEM-Brennstoffzelle durchgeführt. Dazu kam eine katalysatorbeschichtete Membran (CCM) vom Typ GREENERITY H500E L2 zum Einsatz. Auf Anoden- und Kathodenseite wurden Gasdiffusionslagen des Typs SGL 29BC verwendet. Mithilfe einer systematischen Betriebsparametervariation und der nachfolgenden Analyse der Impedanzdaten mittels DRT konnten mehrere Polarisationsprozesse identifiziert sowie deren charakteristischen Zeitkonstanten ermittelt werden. Anschließend wurden die Prozesse den physikalischen Mechanismen zugewiesen. Insgesamt konnten fünf Polarisationsprozesse (P1 - P5) an der Kathode und drei Polarisationsprozesse an der Anode (P1A - P3A) identifiziert werden. Die Anodenprozesse sind im normalen Vollzellenbetrieb aufgrund ihrer geringen Ausprägung und der Überlagerung von Kathodenprozessen im selben Frequenzbereich nicht separierbar, weshalb diese nur im H_2/H_2-Betrieb aufgelöst werden können. Die Polarisationsprozesse sind auf die Gasdiffusion, die Ladungstransferreaktionen und den Protonentransport in den Katalysatorschichten zurückzuführen und im Folgenden noch einmal detailliert aufgelistet:

- **P1** (2 Hz – 10 Hz): Gasdiffusion von Sauerstoff in der Kathoden-Gasdiffusionslage (GDL)
- **P2** (2 Hz – 90 Hz): Ladungstransferreaktion an der Kathode (ORR)
- **P3** (20 Hz – 400 Hz) & **P4** (2 kHz – 4 kHz) & **P5** (20 kHz): Protonentransport im Ionomer der Kathoden-Katalysatorschicht (CCL)
- **P1A** (2 Hz – 10 Hz): Gasdiffusion von Wasserstoff in der Anoden-Gasdiffusionslage (GDL)
- **P2A** (50 Hz – 500 Hz) & **P3A** (500 Hz – 10 kHz): Ladungstransferreaktion an der Anode (HOR) und Protonentransport im Ionomer der Anoden-Katalysatorschicht (ACL)

Die Anodenverluste spielen im realen Betrieb eine untergeordnete Rolle und sind deshalb meist zu vernachlässigen. Verluste an der Anode werden jedoch relevant, wenn mit sehr geringen H_2-Partialdrücken oder sehr niedrigen Platin-Beladungen auf der Anode gearbeitet wird. Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) konnte in den allermeisten Betriebszuständen und insbesondere bei geringen bis mittleren Stromdichten als der dominanteste Verlustprozess ermittelt werden. Die Diffusionsverluste hingegen wirken erst bei sehr hohen Stromdichten oder geringen O_2-Partialdrücken als leistungsbegrenzender Faktor. Letzteres wird z.B. relevant, wenn ein Stack mit geringen Stöchiometrien betrieben wird und es am Ende der Aktivfläche zu einer Unterversorgung mit Sauerstoff kommt. Wird ein Betrieb mit reinem

Sauerstoff angestrebt, so sind die Diffusionsverluste weitestgehend zu vernachlässigen. Im Bereich hoher Stromdichten ($> 2\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$) zeigt sich zudem, dass vor allem das Zusammenwirken und die gegenseitige Beeinflussung einzelner Komponenten und Betriebsparameter von großer Bedeutung für die Erzielung hoher Leistungsdichten ist. Eine große Rolle spielt dabei das Elektrodendesign (hauptsächlich der Kathode) und insbesondere die ionischen Transportverluste im Ionomer der Katalysatorschicht sowie die Sauerstoffdiffusivität im Ionomer.

Impedanzmodellierung Nach der Identifikation der auftretenden Verlustprozesse wurde ein geeignetes Ersatzschaltbildmodell (ESB) zur Beschreibung des Impedanzverhaltens entwickelt. Dabei wurde in der PEM-Brennstoffzellenmodellierung ein neuer Ansatz verfolgt: Sowohl ESB als auch die Startparameter für den CNLS-Fit (engl. *complex non-linear least squares*) wurden aus der DRT-Analyse abgeleitet. Es wurden zunächst verschiedene Ersatzschaltbildmodelle auf ihre Eignung hin evaluiert. Für die Kathode wurde schließlich ein Kettenleitermodell verwendet, welches in der Lage ist, die Impedanz einer porösen Elektrodenstruktur zu berücksichtigen, wohingegen auf der Anode ein einfacheres Modell bestehend aus einer Serienschaltung von RQ-Elementen eingesetzt wird. Anschließend wurden die individuellen Verlustbeiträge mithilfe eines CNLS-Fits an die Impedanzdaten quantifiziert. Dabei wurde die DRT im Fitting Prozess als zusätzliches Gütemaß verwendet.

Folgende Erkenntnisse konnten gewonnen werden: Die ohmschen Verluste (maßgeblich dominiert durch die ionischen Transportverluste in der Polymerelektrolytmembran) sowie die ionischen Transportverluste in der Katalysatorschicht spielen eine zentrale Rolle bei geringen oder moderaten relativen Feuchten, nehmen jedoch bei hohen Feuchten ab. Der kumulierte, flächenspezifische Widerstand aller ionischen Transportverluste beträgt $0{,}38\,\Omega\,\mathrm{cm^2}$ bei 40 % r.F. bzw. $0{,}11\,\Omega\,\mathrm{cm^2}$ bei 90 % r.F. (80 °C, $1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$). Der Ladungstransferwiderstand der Kathode dominiert die Gesamtimpedanz hauptsächlich bei geringen Stromdichten, zeigt jedoch einen starken Abfall bei höheren Stromdichten. Zwischen $8\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ und $1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ verringert sich der Wert von $5{,}9\,\Omega\,\mathrm{cm^2}$ auf $0{,}048\,\Omega\,\mathrm{cm^2}$ und damit um mehr als zwei Größenordnungen (80 °C, 70 % r.F.). Der Gasdiffusionswiderstand der Kathode verharrt über einen weiten Betriebsbereich (bei geringen und mittleren Stromdichten sowie einer ausreichend hohen Sauerstoffversorgung) auf sehr geringem Niveau. Für hohe Stromdichten kann er auf $0{,}40\,\Omega\,\mathrm{cm^2}$ anwachsen und damit einen leistungsbegrenzenden Faktor darstellen (80 °C, 70 % r.F.).

Modellierung des stationären Strom-/Spannungsverhaltens Im letzten Schritt wurde schließlich das 0D-Modell zur Prädiktion des stationären Strom-/Spannungsverhaltens entwickelt, parametriert und an Messdaten validiert. Der gewählte Modellansatz wurde ursprünglich für die SOFC konzipiert und im Rahmen dieser Arbeit auf die PEM-Brennstoffzelle übertragen. Dabei mussten einige Hindernisse überwunden werden, die sich aus den spezifischen Eigenschaften der PEM-Brennstoffzelle ergeben. Während bei der SOFC ein Großteil der Impedanzmessungen unter Leerlaufbedingungen durchgeführt werden kann, ist dieser Betrieb-

spunkt bei PEM-Brennstoffzellen grundsätzlich zu vermeiden. Dementsprechend mussten neue Ansätze zur Bestimmung der Kathoden-Austauschstromdichte sowie für die Berechnung der effektiven Gasdiffusionskoeffizienten gefunden werden. Im Falle der Austauschstromdichte geschah dies über einen Fit an die aus gemessenen UI-Kennlinien berechneten Kathodenüberspannungen. Aufgrund dieses Verfahrens beinhaltet die Austauschstromdichte der Kathode auch weitere Effekte, welche sich in der Differenz zwischen theoretischer und gemessener Leerlaufspannung äußern, jedoch nicht direkt mit der Sauerstoffreduktionsreaktion zusammenhängen (z.B. H_2-Crossover). Für den Strukturparameter konnten übereinstimmende Werte aus den Vollzell-Impedanzspektren bei hohen Stromdichten sowie aus den symmetrischen H_2/H_2-Messungen gefunden werden.

Abschließend erfolgte eine Validierung des Modells anhand eines Vergleichs von simulierten mit gemessenen UI-Kennlinien. Die Simulationen zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den gemessen Daten über einen weiten Bereich der untersuchten Betriebsbedingungen (Variationen der Temperatur, des Sauerstoffpartialdrucks und der relativen Feuchte). Insbesondere in dem anwendungstechnisch relevanten Bereich von 0,6 V bis 0,8 V liegt der prozentuale Fehler über alle Betriebsbedingungen hinweg unter 2 %. Die Kopplung von Transportprozessen und Elektrochemie - wie der beobachtete Anstieg der Aktivierungsverluste aufgrund von Sauerstoffverarmung in der Kathode - wird in den Simulationen korrekt abgebildet. Ein verbleibendes Problem für die Anwendung des Modells ergibt sich aus dem Vorhandensein von flüssigem Wasser, dessen Auswirkungen das Modell in seiner derzeitigen Form nicht berücksichtigen kann.

Anwendung des Modells Das Modell ermöglicht die individuelle Berechnung der i) ohmschen Verluste, der ii) Aktivierungsverluste (getrennt an Anode und Kathode) sowie iii) der Diffusionsverluste (ebenfalls getrennt nach Anode und Kathode) für einen beliebigen Betriebspunkt. So können ferner die individuellen Überspannungen und die Verlustleistungen der einzelnen Prozesse separat simuliert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivierungsüberspannung der Kathode in praktisch allen relevanten Betriebspunkten den größten Anteil an den Verlusten hat.

Des Weiteren wurde mithilfe von Simulationen untersucht, welche Zellparameter (Geometrie-, Mikrostruktur- und Elektrochemieparameter) die Leistungsfähigkeit maßgeblich beeinflussen. Im Anschluss wurde eine gezielte und technisch realisierbare Optimierung der Parameter vorgenommen. Dies wurde in mehreren Schritten durchgeführt:

1. Reduktion der Membran- und Ionomerwiderstände
2. Steigerung der Katalysatoraktivität
3. Optimierung der Gasdiffusionslage

Mithilfe dieser Schritte konnte eine Leistungssteigerung bei einer Zellspannung von 0,6 V von 0,584 $\mathrm{W\,cm^{-2}}$ (untersuchte Zelle) auf 1,73 $\mathrm{W\,cm^{-2}}$ prognostiziert werden, was einer Steigerung von 296 % gleichkommt. Dies verdeutlicht das enorme Optimierungspotential bei

PEM-Brennstoffzellen und verfehlt das Entwicklungsziel des United States DoE (Energieministerium der Vereinigten Staaten) für 2025 von $1{,}8\,\mathrm{W\,cm^{-2}}$ nur knapp. Es sollte jedoch klar erwähnt werden, dass es sich hierbei um eine simulative Abschätzung handelt und eine technische Umsetzbarkeit im Einzelnen geprüft werden muss.

Abschließend wurde ein segmentiertes 1D-Modell vorgestellt, welches den Stack entlang des Gaskanals diskretisiert und das 0D-Modell in jedem einzelnen Segment unter den gegebenen Randbedingungen löst. Die ermöglicht zudem eine UI-Kennlinie einer Stackebene sowie die Stromdichteverteilungen entlang des Gaskanals zu simulieren.

Ausblick

Betriebszustände bei denen die Bildung von Flüssigwasser auftritt, konnten bislang nicht korrekt simuliert werden. Diese sind jedoch im Betrieb aktueller Brennstoffzellensysteme nicht vollständig zu vermeiden, weshalb eine entsprechende Berücksichtigung im Modell erforderlich ist. In weiteren Arbeiten sollten daher Effekte wie die Deaktivierung von Katalysatoroberfläche oder Veränderung der Porosität und Tortuosität aufgrund von Flüssigwasser in den Poren berücksichtigt werden. Hierzu sind einige messtechnische Herausforderungen zu meistern, da in diesen Betriebszuständen keine sauberen Impedanzen gemessen werden können und folglich andere Methoden und Möglichkeiten gefunden werden müssen.

Des Weiteren kann vor allem bei dünnen Membranen ein starker Wasseraustausch zwischen Anode und Kathode stattfinden, was die Gaszusammensetzungen und die Feuchtebedingungen an den Elektroden aber auch die Leitfähigkeit der Polymerelektrolytmembran maßgeblich beeinflusst. Folglich stellt auch die Implementierung und Parametrierung eines Wassertransportmodells eine notwendige Erweiterung dar. Ein erster Vorschlag ist in Abschnitt A.4 aufgeführt.

Ferner sollte eine detaillierte Modellierung der Leerlaufspannung und eine separate Berücksichtigung von parasitären Effekten erfolgen, welche in der Differenz zwischen theoretischer und tatsächlich messbarer Leerlaufspannung resultieren (u.a. H_2-Crossover). Dies kann jedoch nicht aus der Zellimpedanz extrahiert werden, weshalb hier weitere Messmethoden eingesetzt werden müssten.

Ein weiterer Aspekt ist die Weiterentwicklung des segmentierten 1D-Modells sowie die Kopplung mit einem thermischen Modell. Nach erfolgter Validierung könnten damit großformatige Zellen und Stacks mit einem überschaubaren Rechenaufwand modelliert werden. Gleichzeitig würde auch hier die physikalische Interpretierbarkeit und damit die Quantifizierung der Verlustanteile in jedem Segment bestehen bleiben, was dieses Modell zu einem mächtigen Werkzeug für die Auslegung von Brennstoffzellenstacks und die Entwicklung von zugehörigen Betriebsstrategien werden ließe.

Ein letzter Punkt ist die Erweiterung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Impedanzmodells. Es könnten Mikrostruktur- und Materialparameter einer Elektrode (Porosität, Tortuosität, Ionomer/Kohlenstoff-Verhältnis, elektrochemisch aktive Oberfläche) in das Modell integriert werden. Dazu wären Mikrostrukturanalysen und die Kenntnis über die eingesetzten Materialien und Werkstoffe notwendig. Ein entsprechend validiertes Modell könnte hier aufwändige Versuchsreihen mit verschiedensten Elektrodenzusammensetzungen überflüssig machen und ein modellbasiertes, rein simulatives Design einer katalysatorbeschichteten Membran bzw. Elektrode für einen gegebenen Anwendungsfall ermöglichen.

A. Anhang

A.1. Induktive Polarisationsprozesse

In Abschnitt 5.1 wurde beschrieben, dass im Impedanzspektrum einer PEM-Brennstoffzelle unter bestimmten Voraussetzungen induktive Impedanzwerte auftreten können (d.h. Imaginärteil größer 0). Abhängig vom Frequenzbereich sind diese unterschiedlichen Ursprungs: Induktive Effekte im hochfrequenten Bereich ($f > 60\,\mathrm{kHz}$) wurden dabei bereits dem Messaufbau und der Verkabelung zugeschrieben und werden nicht als interne Mechanismen der Brennstoffzelle gewertet (vgl. Abschnitt 5.1). Dem gegenüber stehen die niederfrequenten, induktiven Spektrumsanteile, welche bei Frequenzen $f < 1\,\mathrm{Hz}$ unter bestimmten Randbedingungen auftreten. Ein Beispiel mit besonders stark ausgeprägtem induktiven Anteil in diesem Frequenzbereich ist in Abbildung A.1 dargestellt.

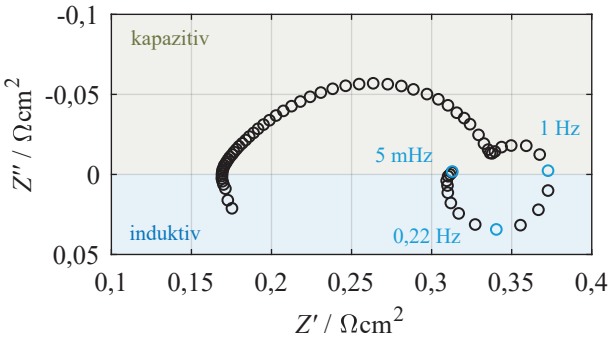


Abbildung A.1: Impedanzspektrum mit stark ausgeprägtem induktiven Anteil und Illustration von kapazitivem (grün) und induktivem (blau) Wertebereich in der Ortskurvendarstellung. Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\varphi = 30\,\%$ r.F. und $j = 0{,}9\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ (H_2/O_2).

Im Folgenden werden die messtechnische Voraussetzungen zur Erfassung des Phänomens, die physikalischen Ursachen sowie die Auswirkungen auf das Zellverhalten diskutiert. Die Untersuchungen wurden im Rahmen der Masterarbeit von Anne Schiefer (siehe Anhang B) durchgeführt. Die Arbeit wurde in geringerem Umfang in [Sch20] veröffentlicht. Die gezeigten Ergebnisse basieren auf dieser Veröffentlichung, werden jedoch im Folgenden ausführlicher diskutiert.

A.1.1. Einfluss auf das transiente Spannungsverhalten

Zunächst soll anhand eines Simulationsbeispiels gezeigt werden, wie sich ein niederfrequenter induktiver Prozess, der im Impedanzspektrum als Halbkreis mit positivem Imaginärteil auftritt, auf das transiente Spannungsverhalten einer Brennstoffzelle auswirkt. Im Vergleich dazu soll auch ein konventionelles Impedanzspektrum mit ausschließlich kapazitiven Prozessen betrachtet werden. Es werden die zwei folgenden Fälle unterschieden:

i) Konventionelles Impedanzspektrum mit rein kapazitivem Verhalten: Es wurde ein Modell bestehend aus einem ohmschen Widerstand R_0 und einem RC-Element (siehe Gleichung 2.85) gewählt (ESB(R+RC), siehe Abbildung A.2a). Die Impedanz ergibt sich zu:

$$\underline{Z}_{\mathrm{ESB(R+RC)}}(\omega) = R_0 + \frac{R_1}{1+\mathrm{j}\omega R_1 C} \tag{A.1}$$

ii) Kapazitives und induktives Verhalten: Ein induktiver Prozess lässt sich im einfachsten Fall mithilfe einer Parallelschaltung aus Widerstand und Induktivität abbilden (siehe Abschnitt 2.3.1). Der Impedanzausdruck für das RL-Glied lautet:

$$\underline{Z}_{\mathrm{RL}}(\omega) = \frac{\mathrm{j}\omega RL}{R+\mathrm{j}\omega L} \tag{A.2}$$

Zur Beschreibung von kapazitiven und induktiven Polarisationsprozessen in einem Spektrum kann aus elektrotechnischer Sicht eine Reihenschaltung von RC-Element und RL-Element verwendet werden. Der Impedanzausdruck ergibt sich zu:

$$\underline{Z}_{\mathrm{ESB(RC+RL)}}(\omega) = \frac{R_1}{1+\mathrm{j}\omega R_1 C} + \frac{\mathrm{j}\omega R_2 L}{R_2+\mathrm{j}\omega L} \tag{A.3}$$

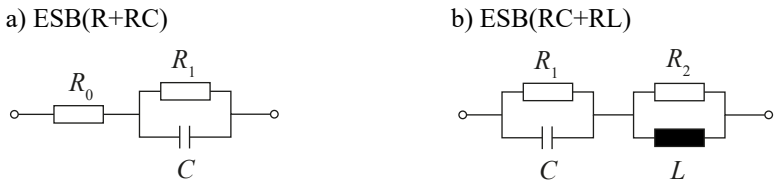


Abbildung A.2: Ersatzschaltbildmodelle zur Beschreibung von kapazitiven und induktiven Polarisationsprozessen: a) ESB(R+RC): Ohmscher Widerstand in Reihe mit einem RC-Element zur Beschreibung von kapazitiven Prozessen. b) ESB(RC+RL): Reihenschaltung aus RC-Element und RL-Element zur Beschreibung von kapazitiven und induktiven Polarisationsprozessen.

Abbildung A.3b zeigt das transiente Spannungsverhalten der Modelle aus Abbildung A.2 bei einer sprungförmigen Stromanregung (Abbildung A.3a). Im rein kapazitiven Fall steigt die Spannung stetig an, bis sie einen konstanten Endwert erreicht. Für die Brennstoffzelle folgt daraus, dass eine Verlustüberspannung den Maximalwert für $\omega \to 0$ erreicht. Berücksichtigt

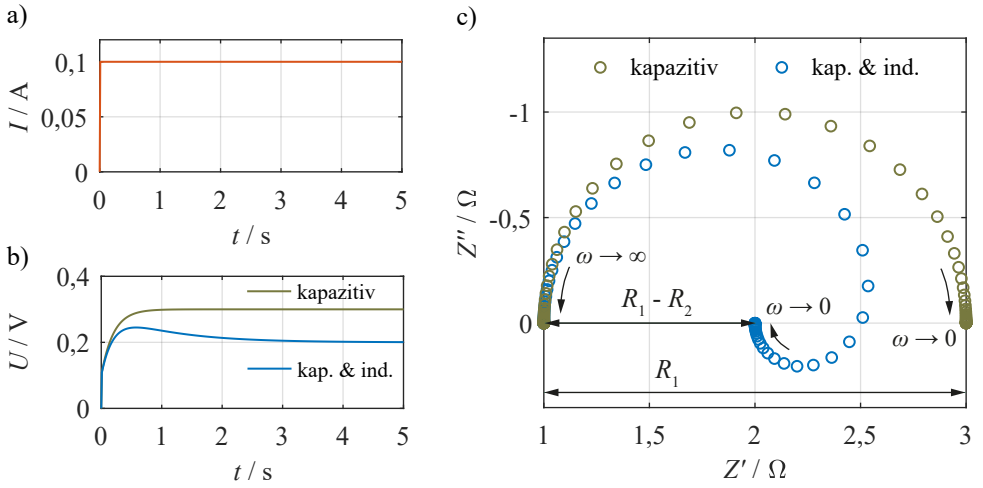


Abbildung A.3: Veranschaulichung des transienten Spannungsverhaltens für i) ein rein kapazitives Impedanzmodell (ESB(R+RC), grün) und ii) ein Impedanzmodell mit zusätzlichem induktiven Anteil (ESB(RC+RL), blau). a) Sprungförmige Stromanregung. b) Spannungsverhalten über Zeit für beide Modelle. c) Zugehörige Impedanzspektren in Ortskurvendarstellung. Bauteilwerte ESB(R+RC): $R_0 = 1\,\Omega$, $R_1 = 2\,\Omega$, $\tau_{RC} = 0{,}2\,\mathrm{s}$. Bauteilwerte ESB(RC+RL): $R_1 = 2\,\Omega$, $R_2 = 1\,\Omega$, $\tau_{RC} = 0{,}2\,\mathrm{s}$, $\tau_{RL} = 1\,\mathrm{s}$.

man nun zusätzlich den induktiven Anteil, so sinkt die Spannung nach anfänglichem Anstieg wieder, um für $\omega \to 0$ einen geringeren Wert als den Maximalwert anzunehmen. Praktisch gesprochen kommt der induktive Spektrumsanteil einer *Verbesserung* der Zelle für geringe Frequenzen gleich, was in einem geringen Polarisationswiderstand begründet ist, welcher eine zwischenzeitlich höhere Überspannung wieder verringert.

Abbildung A.3c zeigt die zugehörigen Impedanzen in Ortskurvendarstellung. Im Fall der kapazitiven Variante ist ein idealer Halbkreis abgebildet (siehe Abbildung 2.27 im Grundlagenteil). Für $\omega \to 0$ nähert sich die Impedanz der reellen Achse und weist für $\omega = 0$ den maximalen Realteil auf. Es gilt:

$$\lim_{\omega \to 0} \underline{Z}_{\mathrm{ESB(R+RC)}}(\omega) = R_0 + R_1 \tag{A.4}$$

$$\lim_{\omega \to \infty} \underline{Z}_{\mathrm{ESB(R+RC)}}(\omega) = R_0 \tag{A.5}$$

Berücksichtigt man nun zusätzlich den induktiven Anteil (siehe Abbildung A.2b), steigt der Realteil der Impedanz zunächst auch kontinuierlich an, nimmt mit geringeren Frequenzen aber wieder ab. Für den stationären Endwert ($\omega \to 0$) ergibt sich ein Schnittpunkt mit der reellen Achse, der geringer als der maximale Realteil ist:

$$\lim_{\omega \to 0} \underline{Z}_{\mathrm{ESB(RC+RL)}}(\omega) = R_1 \tag{A.6}$$

$$\lim_{\omega \to \infty} \underline{Z}_{\mathrm{ESB(RC+RL)}}(\omega) = R_2 \tag{A.7}$$

Hier fällt nun auf, dass das Modell ESB(RC+RL) den induktiven Anteil zwar korrekt darstellen kann, ein ohmscher Anteil im Spektrum allerdings nicht mehr unabhängig von den Polarisationsprozessen modelliert werden kann. Stattdessen ist der Wert für den ohmschen Anteil R_2 direkt mit dem RL-Element verknüpft. Ein dedizierter ohmscher Widerstand R_0 in Reihe zur Berücksichtigung der ohmschen Verluste wäre an dieser Stelle folglich nicht nutzbar. Für eine physikalisch motivierte Modellierung ist dieses Ersatzschaltbildmodell somit nicht geeignet.

A.1.2. Ersatzschaltbildmodelle zur Beschreibung von induktiven Prozessen

In der Literatur finden sich zahlreiche Möglichkeiten zur Beschreibung des induktiven Verhaltens anhand verschiedener Ersatzschaltbildmodelle [Piv17, Set13, Roy07, Niy14, Sin15, Sán96, Bou93, Klo19]. Prinzipiell genügt zur Modellierung dieser Charakteristik eine Induktivität oder negative Kapazität. Allerdings ist für eine beliebige RLC-Kombination nicht zwangsläufig eine direkte physikalische Interpretierbarkeit der zugrunde liegenden Prozesse gegeben. Aufgrund der Tatsache, dass der induktive Prozess nicht unabhängig von kapazitiven Prozessen betrachtet werden kann, sondern vielmehr mit diesen verknüpft ist, führten Boukamp et al. [Bou93] ein RLC-Schwingkreismodell zur Beschreibung des Phänomens ein (siehe Abbildung A.4a). Mit diesem ist es möglich, je einen Halbkreis in der negativen wie positiven Imaginärteilebene zu modellieren. In der Literatur findet dieses Modell häufig Anwendung, etwa bei [Niy14, Sin15, Klo19].

Der Impedanzausdruck für das Modell in Abbildung A.4a lautet:

$$\underline{Z}_{\mathrm{ESB(L)}}(\omega) = R_0 + \underline{Z}_{\mathrm{RC}}(\omega) || \underline{Z}_{\mathrm{RL}}(\omega) = R_0 + \frac{R_1(R_2 + \mathrm{j}\omega L)}{R_1 + (R_2 + \mathrm{j}\omega L)(1 + \mathrm{j}\omega R_1 C)} \tag{A.8}$$

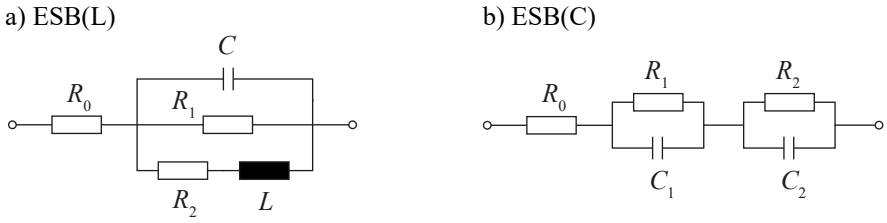


Abbildung A.4: a) Ersatzschaltbildmodell ESB(L) mit einem RLC-Schwingkreis wie von Boukamp et al. [Bou93] vorgeschlagen. b) Überführung in ein Modell mit negativen Kapazitäten ESB(C) nach Klotz [Klo19].

Von besonderem Interesse sind die charakteristischen Zeitkonstanten, für welche der Betrag des Imaginärteils der Impedanz maximal wird. Es gilt:

$$\tau_{\mathrm{RC}} = RC \tag{A.9}$$

$$\tau_{\mathrm{RL}} = \frac{R_1 + R_2}{L} \tag{A.10}$$

$$\tag{A.11}$$

Dino Klotz zeigte, dass dieses Ersatzschaltbildmodell auch in ein Modell ohne Induktivitäten überführt werden kann (siehe Abbildung A.4b) [Klo19]. Die Impedanz ergibt sich zu:

$$\underline{Z}_{\mathrm{ESB(C)}}(\omega) = R_0 + \frac{R_1}{1 + \mathrm{j}\omega R_1 C_1} + \frac{R_2}{1 + \mathrm{j}\omega R_2 C_2} \tag{A.12}$$

Um einen induktiven Halbkreis erzeugen zu können, müssen für R_2 und C_2 negative Werte eingesetzt werden, was zunächst unphysikalisch zu sein scheint. Jedoch besteht die Möglichkeit, dass ein oder mehrere Elemente in einem Ersatzschaltbildmodell eine systematische Abhängigkeit von Strom oder Spannung aufweisen, die langsamer voranschreitet als die charakteristische Zeitkonstante des Prozesses selbst [Klo19]. Eine solche Beziehung kann als differentielle Kapazität ΔC oder Widerstand ΔR verstanden werden. Auf der anderen Seite kann auch die Induktivität im ESB(L) leicht Werte $>100\,\mathrm{H}$ annehmen, was ebenso physikalisch nicht mit einer rein elektrischen Induktivität erklärt werden kann. Die einzelnen Elemente der beiden Modelle können leicht ineinander überführt werden [Klo19]:

$$R_0^{\mathrm{C}} = R_0^{\mathrm{L}} \tag{A.13}$$

$$R_1^{\mathrm{C}} = R_1^{\mathrm{L}} \tag{A.14}$$

$$R_2^{\mathrm{C}} = \frac{R_1^{\mathrm{L}} \cdot R_2^{\mathrm{L}}}{R_1^{\mathrm{L}} + R_2^{\mathrm{L}}} - R_1^{\mathrm{L}} \tag{A.15}$$

$$C_1^{\mathrm{C}} = C^{\mathrm{L}} \tag{A.16}$$

$$C_2^{\mathrm{C}} = \frac{R_1^{\mathrm{L}} + R_2^{\mathrm{L}}}{L^{\mathrm{L}} \cdot R_2^{\mathrm{C}}} \tag{A.17}$$

Durch die mögliche Überführung von einem Modell in das andere ist zudem deren Äquivalenz bewiesen.

Ein praktisches Problem bei der Modellierung realer Impedanzspektren zeigt sich darin, dass diese meist keine idealen Halbkreise aufweisen. Stattdessen erscheinen die Prozesse (in der negativen wie positiven Imaginärteil-Halbebene) als abgeflachte Halbkreise. Dieser Aspekt wird ausführlicher in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Ersetzt man die Kapazität durch ein Konstantphasenelement und wählt $0 < n < 1$, so kann damit ein abgeflachter Halbkreis beschrieben werden (siehe Gleichung 2.88):

$$\underline{Z}_{\mathrm{CPE}}(\omega) = \frac{1}{(\mathrm{j}\omega)^n \cdot Y_0} \tag{A.18}$$

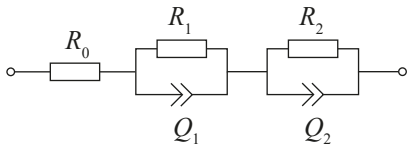


Abbildung A.5: Ersatzschaltbildmodell ESB(Q) mit Verwendung von Konstantphasenelementen anstatt Kapazitäten nach Klotz [Klo19].

Nachdem das Konstantphasenelement eine Verallgemeinerung einer Kapazität darstellt, kann es für $n = -1$ ebenso als ideale Induktivität eingesetzt werden. Für $-1 < n < 0$ können mit dem Konstantphasenelement demnach abgeflachte Halbkreise in der positiven Imaginärteil-Halbebene modelliert werden. Der verallgemeinerte Modellansatz ist als ESB(Q) in Abbildung A.5 gezeigt.

A.1.3. Erklärungen in der Literatur

In der Literatur finden sich einige Erklärungen für das Auftreten des induktiven Verhaltens. Diese lassen sich im Wesentlichen in zwei Kategorien unterteilen:

i) **Oberflächeneffekte am Pt-Katalysator** (u.a. Bildung von Zwischenprodukten bei der Sauerstoffreduktion oder reversible Platinoxid-Bildung)

ii) **Wassermanagement, -transport** oder damit verbundene Leitfähigkeitsänderungen

Häufig wird das induktive Verhalten den Oberflächeneffekten am Pt-Katalysator zugeschrieben [Ant01, Roy07, Set15, Fut18].

Zwischenprodukte der Sauerstoffreduktion Im Grundlagenteil wurden bereits mögliche Reaktionspfade der Sauerstoffreduktion aufgezeigt (siehe Gleichung 2.9 und Gleichung 2.10). Hierbei existiert neben der direkten Reduktion von Sauerstoff zu Wasser auch ein weiterer Reaktionspfad über das Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Die Reaktionsschritte seien hier zur Vollständigkeit nochmal gezeigt [Roy07]:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 \tag{A.19}$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O \tag{A.20}$$

Ein weiterer Reaktionspfad zur Bildung von Wasser besteht über die folgenden Zwischenprodukte [Ant01]:

$$O_2 + H^+ + e^- \longrightarrow (O_2H)_{ads} \tag{A.21}$$

$$(O_2H)_{ads} + H_2O \rightleftharpoons (3\,OH)_{ads} \tag{A.22}$$

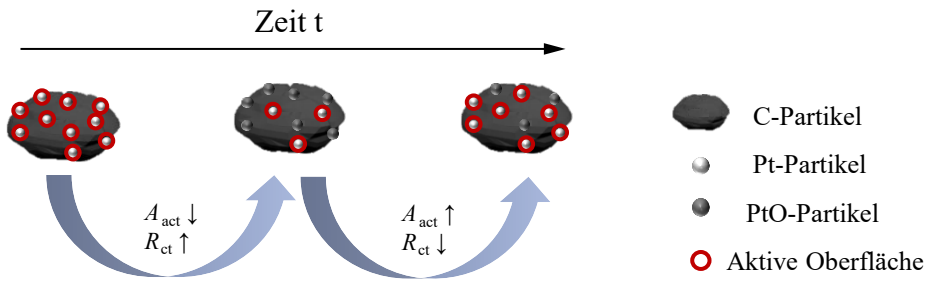


Abbildung A.6: Schematische Darstellung der reversiblen Platinoxid-Bildung: Die aktive Oberfläche A_{act} verringert sich zunächst durch die Oxidbelegung des Pt-Katalysators. Dadurch steig der Ladungstransferwiderstand R_{ct}. Mit zunehmender Zeitdauer wird der Pt-Katalysator wieder regeneriert und die aktive Oberfläche vergrößert sich.

$$(OH)_{ads} + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O \tag{A.23}$$

Durch Integration der mehrschrittigen Sauerstoffreduktion in ihren Modellen, konnten Setzler et al. [Set15] und Roy et al. [Roy07] das beschriebene induktive Verhalten simulativ erzeugen. Setzler et al. berücksichtigen darüber hinaus auch die Platinoxid-Bildung in ihrem Modell.

Platinoxid-Bildung Die Bildung von Platinoxid an der Kathode stellt ein bekanntes Problem beim Betrieb von PEM-Brennstoffzellen dar. Der Mechanismus wird von hohen Zellpotentialen begünstigt und tritt daher vor allem bei geringen Stromdichten oder im Leerlauf auf [Jör17]. Die Platinoxid-Bildung lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben [Roy07]:

$$Pt + H_2O \rightleftharpoons PtO + 2H^+ + 2e^- \tag{A.24}$$

In einem weiteren Schritt kann sich das Platin auflösen, in ionischer Form in die Polymerelektrolytmembran eindringen und dort als metallisches Platin wieder abgeschieden werden (vgl. Platinauflösung, Gleichung 2.13):

$$PtO + 2H^+ \longrightarrow Pt^{2+} + H_2O \tag{A.25}$$

Es handelt sich um einen irreversiblen Degradationsmechanismus.

Neben der Platinauflösung kann auch wieder metallisches Platin gebildet werden, wobei Gleichung A.24 in umgekehrter Richtung abläuft. Man spricht von einem reversiblen Degradationsmechanismus. Durch die zwischenzeitliche Oxidbelegung des Pt-Katalysators verringert sich die aktive Oberfläche und damit die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die kinetischen Parameter (siehe Abbildung A.6) [Ari15, Xu07].

Wassermanagement Einige Quellen führen den induktiven Effekt auf das Wassermanagement in der Brennstoffzelle zurück [Fut18, Sch08, Hol12b]. Schneider et al. [Sch08] konnten den induktiven Prozess bei geringem Feuchtegehalt der Polymerelektrolytmembran feststellen und erklärten das Verhalten mit der sich ändernden Wasserproduktionsrate. Dies resultiert in einem Oszillieren der Membranleitfähigkeit, infolgedessen der Membranwiderstand komplexe Werte annimmt.
Das bei niedrigen Frequenzen beobachtete induktive Verhalten sei damit eine Folge der langsamen Aufnahme und Abgabe von Wasser in die Polymerelektrolytmembran. Die Membran könne den Gleichgewichtszustand der Hydratation für einen gegebenen Zellstrom nur bei niedrigen Modulationsfrequenzen nahe dem Gleichstrom herstellen. Bei höheren Modulationsfrequenzen hinkt der Hydratationszustand der Membran dem Wechselstrom hinterher, und folglich weist das Impedanzspektrum einen induktiven Anteil auf.

Holström et al. [Hol12b] haben den Einfluss von Dicke und Wassergehalt der Polymerelektrolytmembran auf das induktive Verhalten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Intensität des induktiven Prozesses mit steigender Membrandicke und geringerer Feuchte zunimmt. Die Autoren folgerten daraus einen Zusammenhang mit dem Wassertransport in der Polymerelektrolytmembran und der sich damit ergebenden Änderung der Protonenleitfähigkeit. Die Berücksichtigung des Wassertransports wurde anschließend in ein Modell implementiert [Wie12].

A.1.4. Messtechnische Erfassung

Typischerweise werden Impedanzspektren bis zu einer Minimalfrequenz von ca. 1 Hz aufgenommen. In der Regel genügt es, damit alle Polarisationsprozesse vollständig zu erfassen [Hei18, Vie16a, Sch08, Mal09]. In Abbildung A.1 wird jedoch ersichtlich, dass induktive Prozesse deutlich langsamer ablaufen und damit bei Frequenzen $f \ll 1\,\mathrm{Hz}$ auftreten. Entsprechend musste der Frequenzbereich bei der Aufnahme von Impedanzspektren bis zu einer Minimalfrequenz von 5 mHz deutlich erweitert werden. Dies stellt besondere Anforderungen an die Messtechnik und das zu messende System. Es ergeben sich sehr lange Messzeiten (> 2 h) für ein Spektrum, wobei ein stabiler Betriebszustand über die gesamte Messzeit sichergestellt werden muss.

Um die Messzeit in einem überschaubaren Rahmen zu halten, können alternativ auch sogenannte Zeitbereichsmessungen angewandt werden [Sch17, Klo11]. Dabei wird dem zu messenden System ein sprung- oder pulsförmiges Anregungs(strom)signal aufgeprägt und die Spannungsantwort gemessen. Die Signale werden anschließend mittels schneller Fourier-Transformation[1] und Fensterung in ein Impedanzspektrum überführt. Eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens kann in [Sch17, Sch15, Klo11] nachgelesen werden. Vor allem

[1] Die schnelle Fourier-Transformation (engl. *fast Fourier transform*, FFT) ist eine Methode zur effizienten Zerlegung eines zeitdiskreten Signals in seine Frequenzanteile. Sie ist benannt nach dem französischen Mathematiker und Physiker Jean Baptiste Joseph Fourier (* 21. März 1768 – † 16. Mai 1830).

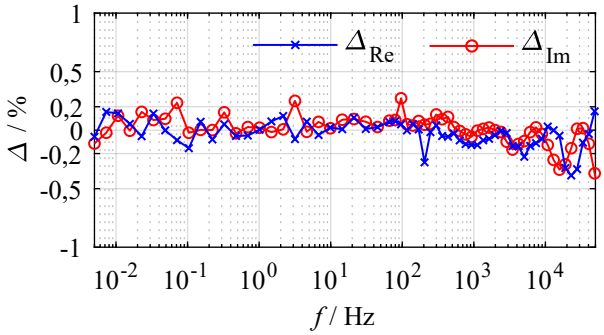


Abbildung A.7: Kramers-Kronig Residuen zum Impedanzspektrum in Abbildung A.1. Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\varphi = 30\,\%$ r.F. und $j = 0{,}9\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ (H_2/O_2).

für Frequenzen im mHz und µHz-Bereich ergeben sich hierbei deutliche Vorteile bzgl. der Messzeit. Der Einsatz von Zeitbereichsmessungen wurde ausführlich in der Masterarbeit von Anne Schiefer untersucht (siehe Anhang B). Aufgrund hohen Messrauschens und damit stark fehlerbehafteten Impedanzspektren wurde dieser Ansatz an dieser Stelle jedoch verworfen. Stattdessen wurde auf die konventionelle Messung mittels sinusförmiger Einzelfrequenz-Anregung gesetzt.

Anhand eines Kramers-Kronig Validitätstests (Abschnitt 2.2.2) soll ferner gezeigt werden, dass es sich bei dem induktiven Verhalten nicht um ein Messartefakt handelt, welches möglicherweise aufgrund einer Änderung des Betriebszustandes während der Messung hervorgerufen wird. Ein solcher Test ist in Abbildung A.7 für eine Messung gezeigt, während derer induktive Spektrumsanteile sehr dominant auftreten. Die Residuen liegen über den gesamten Frequenzbereich (und damit auch im Bereich induktiver Spetrumsanteile von 1 Hz bis 5 mHz) unter dem kritischen Wert von 0,5 %. Über weite Frequenzbereiche sind die Residuen sogar geringer als 0,2 %, was für eine sehr hohe Messdatenqualität spricht. Zugleich wird anhand des durchgeführten Kramers-Kronig Validitätstests deutlich, dass es sich bei den induktiven Spektrumsanteilen tatsächlich um einen elektrochemischen Prozess handeln muss. Die Impedanzform stellt folglich kein Messartefakt (etwa aufgrund eines Drifts der untersuchten Zelle während der Messung) dar.

A.1.5. Erweiterung des DRT-Algorithmus

Wie in Abschnitt 2.2.3 erläutert, basiert die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte DRT-Analyse auf einer Serienschaltung von RC-Gliedern. Dadurch können bei der Berechnung prinzipiell nur kapazitive Beiträge berücksichtigt werden. Um auch induktive Prozesse in der DRT-Analyse mit einbeziehen zu können, muss der Algorithmus entsprechend angepasst

werden. Der eingesetzte Algorithmus zur Berechnung der DRT stammt aus [Sch17] und basiert auf dem Minimierungsproblem

$$\min_x \|C \cdot x - d\|, \text{ für } x \geq 0 \tag{A.26}$$

mit der Matrix C und dem Vektor d. Hierbei kommt der in MATLAB integrierte Löser *lsqnonneg* zum Einsatz. Das Grundgerüst der Matrix C besteht aus der Impedanz eines RC-Elements (siehe Gleichung A.27). Für Details zur Generierung der Matrix C siehe [Sch17].

$$Z_{\mathrm{RC}} = \frac{R}{1 + \mathrm{j} \cdot 2\pi f \cdot \tau_{\mathrm{RC}}} \tag{A.27}$$

Hierbei entspricht R dem Widerstand und τ_{RC} der charakteristischen Zeitkonstante eines RC-Elements. Diese lässt sich in eine charakteristische Frequenz f_{RC} umformen:

$$f_{\mathrm{RC}} = \frac{1}{2\pi \cdot \tau_{\mathrm{RC}}} \tag{A.28}$$

Prinzipiell kann die DRT auf Basis des Real- oder des Imaginärteils der Impedanz berechnet werden. Der verwendete Algorithmus aus [Sch17] nutzt dabei den Realteil, da dieser in der Regel weniger fehlerbehaftet ist. Folglich wird zu jedem τ_{RC} der entsprechende Term in die i-te Stelle der Matrix C geschrieben:

$$C(i,1) = \mathrm{Re}\left\{ \frac{1}{1 + \mathrm{j} \cdot 2\pi f \cdot \tau_{\mathrm{RC}}(i)} \right\} \tag{A.29}$$

Der implementierte Lösungsalgorithmus *lsqnonneg* lässt jedoch nur positive Werte zu ($x > 0$), sodass lediglich der kapazitive Bereich der Impedanz in der DRT abgebildet werden kann. Für die Berücksichtigung induktiver Polarisationsanteile in der DRT-Berechnung muss der Algorithmus entsprechend angepasst werden. Eine Möglichkeit wurde dabei in MATLAB mit der Funktion *lsqlin* gefunden:

$$\min_x \frac{1}{2} \|C \cdot x - d\|, \text{ für } \begin{cases} A \cdot x & \leq b \\ A_{\mathrm{eq}} \cdot x & = b_{\mathrm{eq}} \\ lb & \leq x \leq ub \end{cases} \tag{A.30}$$

Vergleicht man Gleichung A.30 mit Gleichung A.26, so erkennt man, dass beide Verfahren das identische Minimierungsproblem lösen. Bei *lsqlin* sind jedoch weitere Parameter zu definieren: Matrix A und Vektor b sowie die optionalen Parameter A_{eq}, b_{eq}, lb und ub. Letztere müssen nicht zwingend definiert werden.

In einem ersten Schritt wurde der bisherige Löser *lsqnonneg* mit dem oben genannten Löser *lsqlin* ersetzt, ohne dabei weitere Einschränkungen hinsichtlich der Randbedingungen vorzugeben. Dies wurde durch Setzen von $A = 0$ und $b = 0$ realisiert und bewirkt, dass es keine Vorgaben für das Vorzeichen der Lösung gibt. Positive Werte repräsentieren kapazitive Pola-

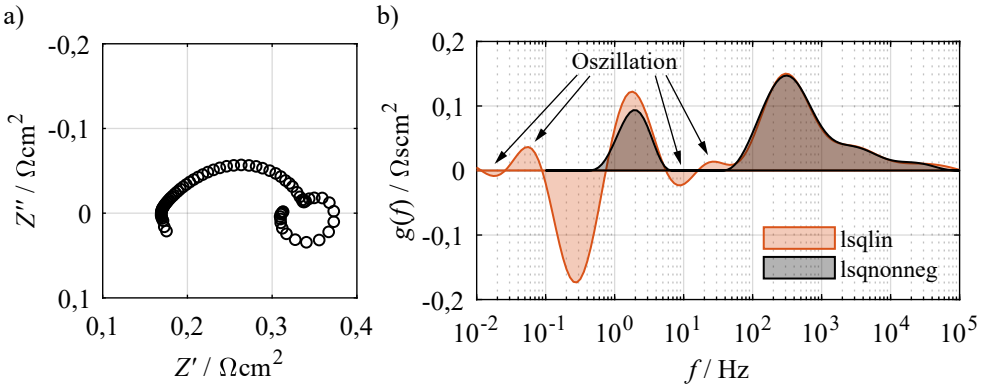


Abbildung A.8: a) Impedanzspektrum aus Abbildung A.1. DRT-Berechnungen unter der Verwendung der Löser *lsqnonneg* und *lsqlin* ohne das Setzen zusätzlicher Randbedingungen. Betriebsbedingungen: $T = 80\,°\mathrm{C}$, $\varphi = 30\,\%$ r.F. und $j = 0{,}9\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ (H_2/O_2).

risationsprozesse, negative Werte wiederum induktive Polarisationsprozesse. Ein Vergleich beider Lösungen ist in Abbildung A.8b gezeigt. Für Frequenzen >50 Hz sind beide Lösungen rein kapazitiv und stimmen sehr gut überein. Darüber hinaus kann *lsqlin* einen zusätzlichen induktiven Prozess bei ca. 30 mHz abbilden. Jedoch wird deutlich, dass das Fehlen von Randbedingungen für das Vorzeichen der Lösung zu unerwünschten Schwingungen führen kann. Es erscheinen zusätzliche induktive wie kapazitive Prozesse im Bereich von 5 Hz bis 50 Hz sowie für Frequenzen <100 mHz, welche nicht auf physikalische Mechanismen in der Zelle zurückzuführen sind. Folglich müssen die oben genannten Nebenbedingungen vorab definiert werden.

Zunächst wird die Grenzfrequenz f_g anhand des Impedanzspektrums bestimmt. Ausgehend von hohen Frequenzen ist f_g diejenige Frequenz, für die gilt, dass die Impedanz erstmals induktiv, also der Imaginärteil $\mathrm{Im}(\omega) > 0$ wird. Über die Parameter A und b kann nun das Vorzeichen der Lösung abhängig von dieser Grenzfrequenz vorgegeben werden:

$$g(f) \begin{cases} \geq 0 & \text{für } f > f_\mathrm{g} \\ \leq 0 & \text{für } f < f_\mathrm{g} \end{cases} \tag{A.31}$$

Das Ergebnis für diese harte Vorgabe von positiven und negativen Werten in Abhängigkeit der Grenzfrequenz f_g ist in Abbildung A.9a zu sehen. Es zeigt sich, dass die unerwünschten Schwingungen nun zwar unterbunden werden, jedoch wird die DRT im Bereich der Grenzfrequenz f_g in einem weiten Bereich (von 0,1 Hz bis 2 Hz) auf den Wert 0 gezwungen. Zudem erscheint der Peak des induktiven Prozesses bei einer geringeren Frequenz im Vergleich zur Lösung ohne Setzen von Randbedingungen (ca. 90 mHz zu 300 mHz). Auch der sich anschließende kapazitive Prozess weist eine höhere Peakfrequenz auf (ca. 5 Hz zu 2 Hz). Die Residuen zwischen gemessenem Spektrum und der Modellfunktion der ermittelten DRT zeigen zudem

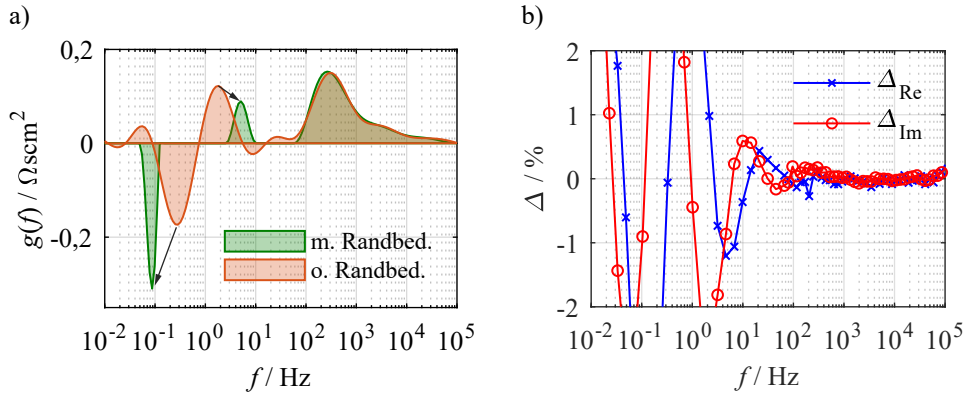


Abbildung A.9: a) DRT-Berechnungen zu Impedanzspektrum in Abbildung A.1 mit *lsqlin* ohne Randbedingung (rot) und mit Vorgabe des Vorzeichens der Lösung nach Gleichung A.31 (grün). Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\varphi = 30\,\%$ r.F. und $j = 0{,}9\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ (H_2/O_2). b) Prozentuale Abweichung (Residuen) zwischen gemessenem Spektrum und der Modellfunktion der DRT bei Berechnung mit *lsqlin* und Vorgabe der Lösung nach Gleichung A.31.

eine hohe Abweichung in dem genannten Frequenzbereich (>2 %, siehe Abbildung A.9b) und bestätigen damit die geringe Qualität dieser DRT-Berechnung.

Anstatt einer harten Grenze zwischen positiven und negativen Werten sollte ein gewisser Übergangsbereich definiert werden, in welchem die Lösung sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann. Hintergrund ist, dass sich auch die Prozesse im Spektrum aufgrund der nahe beieinander liegenden Zeitkonstanten überlappen und eine hart definierte Grenze daher nicht zielführend ist. Die Grenze für die Erzwingung induktiver, also negativer DRT-Werte wird dabei beibehalten. Ausgehend von der Grenzfrequenz f_g wird jedoch ein Frequenzbereich von einer halben Dekade definiert, in dem positive wie negative Lösungen möglich sind:

$$g(f)\begin{cases}\geq 0 & \text{für } f > 5 \cdot f_g \\ \leq 0 & \text{für } f < f_g\end{cases} \tag{A.32}$$

Das Ergebnis der Berechnung nach Gleichung A.32 ist in Abbildung A.10 dargestellt. Die Position der Peaks ist nun deutlich näher an der ersten Berechnung ohne Randbedingungen und zugleich konnten die Schwingungen erfolgreich unterdrückt werden. Die Qualität der DRT-Berechnung zeigt sich auch in den deutlich geringeren Residuen, welche weitestgehend unter 0,5 % liegen (siehe Abbildung A.10b). Abschließend ist in Abbildung A.11 noch einmal ein Vergleich zwischen rein kapazitiver Lösung und der kapazitiven und induktiven Lösung mit den optimierten Randbedingungen aus Gleichung A.32 aufgeführt. Die Auswertung der folgenden Impedanzspektren mit induktivem Polarisationsanteil geschieht somit auf Basis nachstehender Parameter:

- Positive und negative Lösungen zulässig im Bereich $f_g < f < 5 \cdot f_g$

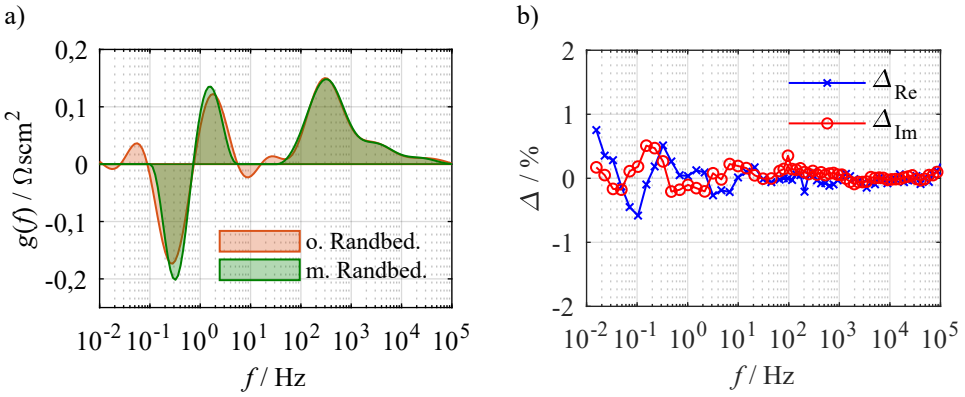


Abbildung A.10: a) DRT-Berechnungen zum Impedanzspektrum in Abbildung A.1 mit *lsqlin* ohne Randbedingung (rot) und mit Vorgabe des Vorzeichens der Lösung nach Gleichung A.32 (grün). Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 30\,\%$ r.F. und $j = 0{,}9\,A\,cm^{-2}$ (H_2/O_2). b) Prozentuale Abweichung (Residuen) zwischen gemessenem Spektrum und der Modellfunktion der DRT bei Berechnung mit *lsqlin* und Vorgabe der Lösung nach Gleichung A.32.

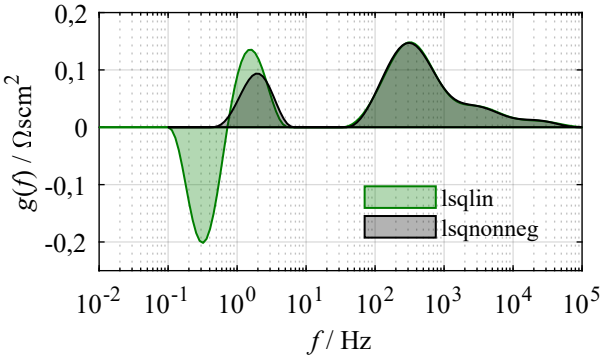


Abbildung A.11: Berechnete DRT mit ursprünglichem Algorithmus (*lsqnonneg*: rein kapazitiv) und erweitertem Algorithmus (*lsqlin*: kapazitiv und induktiv). Betriebsbedingungen: $T = 80\,°C$, $\varphi = 30\,\%$ r.F. und $j = 0{,}9\,A\,cm^{-2}$ (H_2/O_2), zugehöriges Impedanzspektrum siehe Abbildung A.1.

- Regularisierungsfaktor λ: 0,005 bis 0,001
- Anzahl τ pro Dekade: 20

A.1.6. Parameterabhängigkeiten und Interpretation

Es folgt eine Analyse der niederfrequenten induktiven Polarisationsanteile durch eine gezielte und systematische Variation der Betriebsparameter. Das Vorgehen ist dabei analog zu Abschnitt 5.1. Der Fokus liegt auf dem Einfluss der relativen Feuchte und der Stromdichte auf die induktiven Prozesse. Des Weiteren wurden Messungen im symmetrischen H_2/H_2-Betrieb durchgeführt, um den Einfluss von Sauerstoff (bzw. dessen Abwesenheit) zu untersuchen.

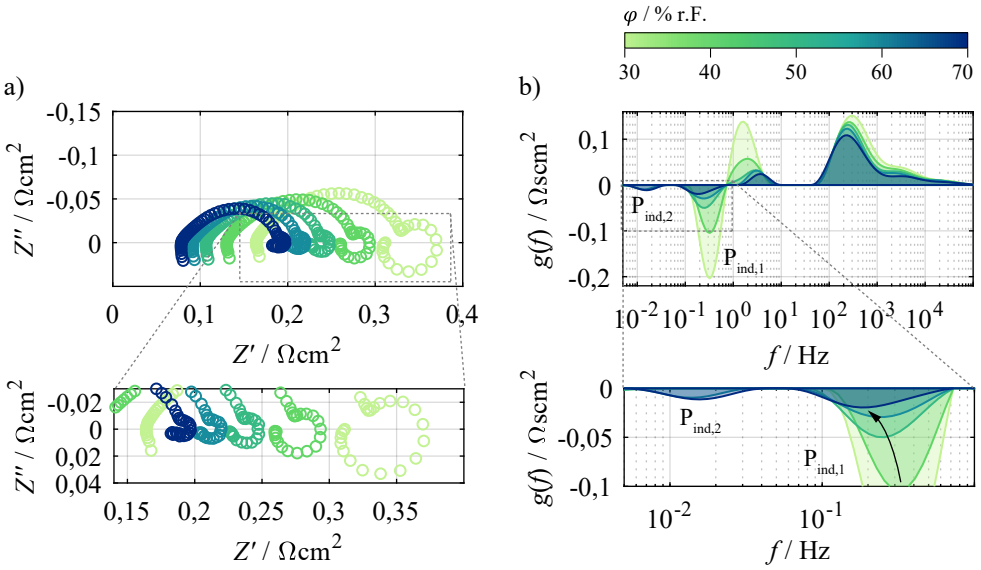


Abbildung A.12: Variation der relativen Feuchte von 30 % r.F. bis 70 % r.F. bei $T = 80\,°C$ und $j = 1{,}0\,A\,cm^{-2}$ (H_2/O_2). a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Sch20] übernommen.

Einfluss der relativen Feuchte Abbildung A.12 zeigt Impedanzpektren und die zugehörigen DRT-Berechnungen unter einer Feuchtevariation von 30 % r.F. bis 70 % r.F. bei konstanter Temperatur ($T = 80\,°C$) und Stromdichte ($j = 1{,}0\,A\,cm^{-2}$) im H_2/O_2-Betrieb. Veränderungen im ohmschen Widerstand und dem kapazitiven Polarisationsanteil wurden bereits in Abschnitt 5.1.2 behandelt. In diesem Kapitel soll nun der niederfrequente induktive Polarisationsanteil genauer betrachtet werden. Dieser ist besonders bei geringer Feuchte ausgeprägt und schwächt sich unter höherer Feuchte ab, was sowohl im Nyquist-Diagramm (Abbildung A.12a)

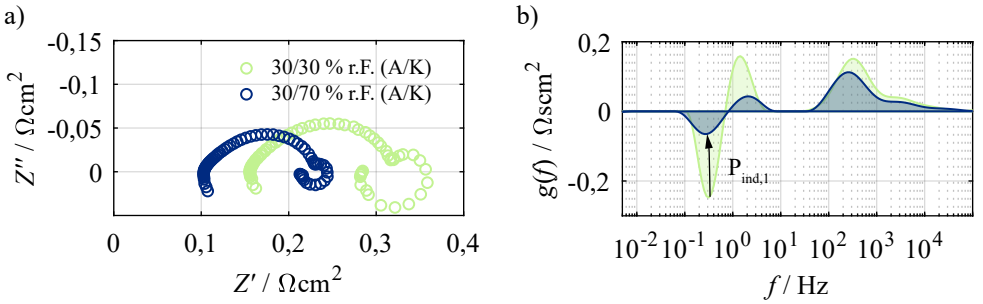


Abbildung A.13: Variation der Kathodenfeuchte (30 % r.F. und 70 % r.F.) bei konstanter Anodenfeuchte (30 % r.F.), $T = 80\,°C$ und $j = 1{,}0\,A\,cm^{-2}$ (H_2/O_2). a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Sch20] übernommen.

als auch in der DRT-Darstellung (Abbildung A.12b) ersichtlich ist. Die DRT-Berechnung erlaubt ferner eine detailliertere Analyse und ermöglicht schließlich die Trennung zweier induktiver Prozesse $P_{ind,1}$ und $P_{ind,2}$, wobei $P_{ind,1}$ (charakteristische Frequenz ca. 170 mHz bis 320 mHz) den induktiven Polarisationsanteil dominiert. Bei einer relativen Feuchte größer 50 % r.F. ist ein zweiter, deutlich langsamerer Prozess $P_{ind,2}$ ersichtlich. $P_{ind,2}$ ist nur sehr schwach ausgeprägt und tritt bei einer Frequenz von ca. 15 mHz auf.

Die starke Feuchteabhängigkeit von $P_{ind,1}$ lässt zunächst auf einen Zusammenhang mit dem Wassertransport oder -management innerhalb der Membran schließen. Bei geringer Gasbefeuchtung (30 % r.F.) ist ein starker Gradient hinsichtlich des Wassergehalts in der Membran zu erwarten. Aufgrund der geringen Grundbefeuchtung hat die Wasserproduktion (resultierend aus der Zellreaktion) sowie der Transport von Wassermolekülen durch den elektroosmotischen Effekt einen starken Einfluss auf den lokalen Wassergehalt in der Membran (vgl. Abschnitt 2.1.8). Bei hoher Grundbefeuchtung ist die Membran jedoch bereits deutlich stärker gesättigt und der Wassergehalt der Membran somit homogener. Da $P_{ind,1}$ bei geringer Feuchte stark ausgeprägt ist, könnte zwischen den beiden Größen ein Zusammenhang bestehen. Um den Effekt eines stark unterschiedlichen Wassergehalts entlang der Membrandicke weiter zu provozieren, wurden Messungen mit asymmetrischen Befeuchtungen durchgeführt. Dabei wurde eine höhere Befeuchtung an der Kathode eingestellt. In Abbildung A.13 sind Impedanzspektren und Verteilungsfunktionen bei symmetrischer Befeuchtung (Anode/Kathode: 30 % r.F.) und asymmetrischer Befeuchtung (Anode: 30 % r.F., Kathode: 70 % r.F.) abgebildet. Es ist zu erkennen, dass ein hoher Gradient bezüglich des Wassergehalts nicht in ein Ansteigen von $P_{ind,1}$ resultiert. Stattdessen scheint eher eine mittlere Feuchte in der Membran entscheidend zu sein. Folglich kann ein Zusammenhang mit dem Wassertransport wie in [Hol12b] und [Wie12] vorgeschlagen, nicht bestätigt werden.

Abbildung A.14 zeigt eine asymmetrische Befeuchtung von Anoden- und Kathodengas (70/30 % r.F. bzw. 30/70 % r.F. an Anode/Kathode). Obwohl die Feuchte im Mittel identisch ist und somit in beiden Fällen ein identischer Wassergehalt in der Membran angenommen wer-

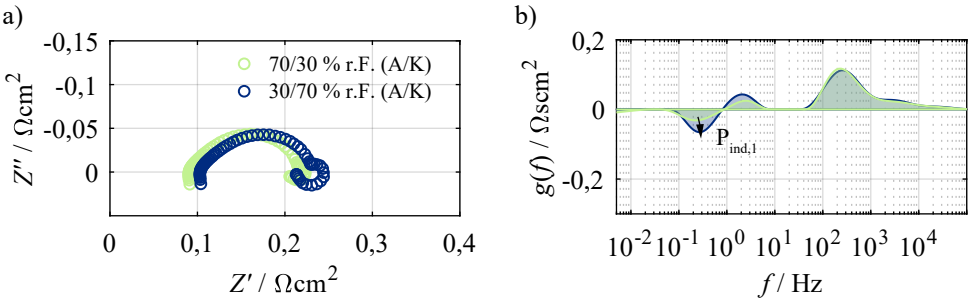


Abbildung A.14: Asymmetrische Befeuchtung von Anode und Kathode (70 % r.F./30 % r.F. A/K bzw. 30 % r.F./70 % r.F. A/K) bei $T = 80\,°C$ und $j = 1{,}0\,A\,cm^{-2}$ (H_2/O_2). a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs.

den kann, ist $P_{ind,1}$ unterschiedlich stark ausgeprägt. In Abbildung A.12 und Abbildung A.13 wurde deutlich, dass $P_{ind,1}$ mit Abnahme der Feuchte steigt. Der Vergleich dieser Erkenntnis mit Abbildung A.14 zeigt eine stärkere Intensität von $P_{ind,1}$ bei geringerer Anodenfeuchte. Dieser Sachverhalt deutet also auf einen Zusammenhang mit der Anode hin. Zur Überprüfung der Abhängigkeit von Anodenprozessen wurden Impedanzspektren im H_2/H_2-Betrieb aufgenommen (siehe Abbildung A.15). Unter Leerlaufbedingungen ist hier jedoch kein niederfrequenter, induktiver Prozess erkennbar. Auf die DRT-Berechnung wurde folglich an dieser Stelle verzichtet.

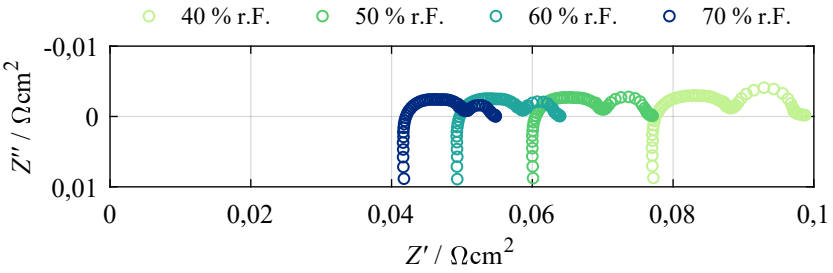


Abbildung A.15: Impedanzspektren aufgenommen im Leerlauf bei H_2/H_2-Betrieb und verschiedenen Feuchten (40 % r.F. bis 70 % r.F.) bei $T = 80\,°C$.

Schließlich wurden Messungen im H_2/H_2-Betrieb unter Last durchgeführt. Abbildung A.16 zeigt die entsprechenden Impedanzspektren und Verteilungsfunktionen für Stromdichten von $0{,}3\,A\,cm^{-2}$ bis $0{,}5\,A\,cm^{-2}$. Im Gegensatz zu den Messungen im Leerlauf ist hier ein induktiver Prozess erkennbar. Vergleicht man die charakteristische Zeitkonstante (ca. 80 mHz bei $0{,}5\,A\,cm^{-2}$) mit den vorherigen Messungen, so könnte es sich um den bereits identifizierten Prozess $P_{ind,1}$ handeln.

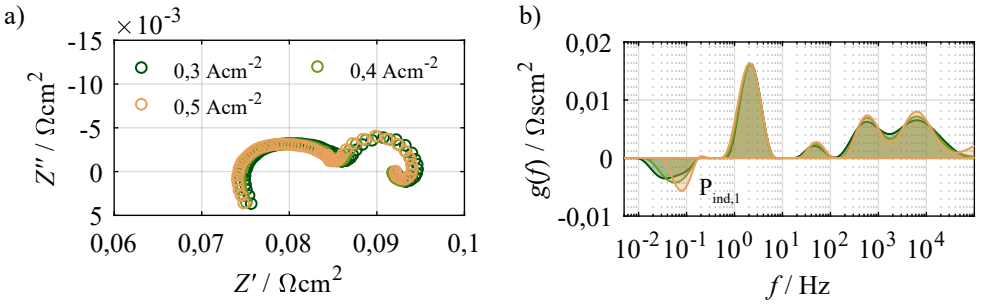


Abbildung A.16: Variation der Stromdichte von 0,3 A cm^{-2} bis 0,5 A cm^{-2} bei $T = 80\,°C$, $\varphi = 40\,\%$ r.F. (H_2/H_2). a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs.

Es kann also festgehalten werden, dass $P_{ind,2}$ nicht im H_2/H_2-Betrieb auftritt. Vermutlich handelt es sich also um einen Prozess, der an der Kathode bzw. nur unter Anwesenheit von Sauerstoff stattfindet. $P_{ind,1}$ ist dagegen auch im H_2/H_2-Betrieb identifizierbar. Allerdings tritt der Effekt nur unter Last auf, d.h. bei Potentialen ungleich 0. Da im H_2/H_2-Betrieb kein Wasser produziert wird, kann ein Zusammenhang mit einer Leitfähigkeitsänderung wie in [Sch08] und [Fut18] vorgeschlagen ebenfalls nicht bestätigt werden. Allerdings wird durch den elektroosmotischen Zug ein Gradient aufgebaut, wodurch sich lokal unterschiedliche Leitfähigkeiten ergeben können.

Stattdessen ist zu prüfen, ob $P_{ind,1}$ der Anode zugewiesen werden kann. Aufgrund der starken Feuchteabhängigkeit könnte ein Zusammenhang mit der Umkehrreaktion der Brennstoffzellenreaktion, der Wasserelektrolyse, bestehen (siehe Gleichung 2.17):

$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad , U_0 = 1{,}229\,V \tag{A.33}$$

In Konkurrenz dazu steht die Kohlenstoffkorrosion (siehe Gleichung 2.15) [Joo20]:

$$C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad , U_0 = 0{,}207\,V \tag{A.34}$$

oder

$$C + H_2O \longrightarrow CO + 2H^+ + 2e^- \quad , U_0 = 0{,}518\,V \tag{A.35}$$

Die Zellpotentiale während der H_2/H_2-Messung unter Last sind in Tabelle A.1 gelistet. Zur finalen Klärung sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Einfluss der Stromdichte Im Folgenden wird nun der Prozess $P_{ind,2}$ näher betrachtet. Dieser ist deutlich schwerer zu identifizieren, da er bei sehr geringen Frequenzen auftritt und im Vergleich zu $P_{ind,1}$ eine eher geringe Intensität aufweist. Es wurde eine Variation der Stromdichte von 0,05 A cm^{-2} bis 0,9 A cm^{-2} durchgeführt, um den Prozess über einen

Tabelle A.1: Zellpotentiale für die Messung im H_2/H_2-Betrieb bei $T = 80\,°C$, $\varphi = 40\,\%$ r.F..

Stromdichte	Spannung
$0{,}3\,A\,cm^{-2}$	0,058 V
$0{,}4\,A\,cm^{-2}$	0,077 V
$0{,}5\,A\,cm^{-2}$	0,096 V

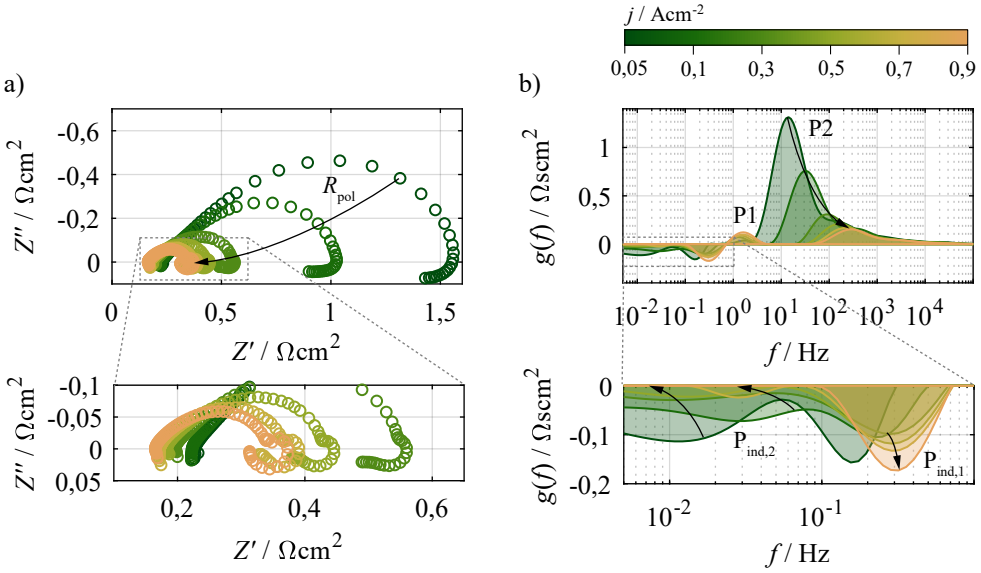


Abbildung A.17: Variation der Stromdichte von $0{,}05\,A\,cm^{-2}$ bis $0{,}9\,A\,cm^{-2}$ bei $T = 80\,°C$, $\varphi = 30\,\%$ r.F. (H_2/O_2). a) Impedanzspektren und b) zugehörige DRTs. Die Grafik wurde in adaptierter Form aus [Sch20] übernommen.

möglichst weiten Stromdichte- und Potentialbereich bewerten zu können. Die gemessenen Impedanzspektren und daraus berechneten Verteilungsfunktionen sind in Abbildung A.17 gezeigt. In der Ortskurvendarstellung wird deutlich, dass der induktive Polarisationsanteil für geringe Stromdichten nicht vollständig erfasst wurde (Abbildung A.17a). Dies zeigt sich darin, dass die Impedanzkurve für $\omega \to 0$ nicht auf der reellen Achse liegt. Eine Frequenz von 5 mHz genügt hier also nicht, um den Prozess vollständig zu erfassen. In der DRT-Darstellung (siehe Abbildung A.17b) ist zu erkennen, dass $P_{ind,2}$ nicht in vollem Umfang abgebildet wurde. Eine exakte Bestimmung der charakteristischen Frequenz ist hier schwierig, da eher ein breites Band anstatt eines klaren Peaks auftritt. $P_{ind,2}$ kann jedoch dem Frequenzbereich von ca. 5 mHz bis 50 mHz zugeordnet werden.

Ferner wird deutlich, dass $P_{ind,2}$ mit Erhöhung der Stromdichte (also Verringerung des Zellpotentials) stetig abnimmt. Die entsprechenden Zellspannungen sind in Tabelle A.2 abgebildet. Für Potentiale kleiner 0,6 V ist $P_{ind,2}$ praktisch nicht mehr nachweisbar. Dieses Verhalten

Tabelle A.2: Zellpotentiale für die Variation der Stromdichte von 0,05 A cm^{-2} bis 0,9 A cm^{-2} bei $T = 80\,°C$, $\varphi = 30\,\%$ r.F. (H_2/O_2).

Stromdichte	Spannung
0,05 A cm^{-2}	0,834 V
0,1 A cm^{-2}	0,784 V
0,3 A cm^{-2}	0,695 V
0,5 A cm^{-2}	0,626 V
0,7 A cm^{-2}	0,573 V
0,9 A cm^{-2}	0,515 V

könnte auf einen Zusammenhang mit Oberflächeneffekten wie der Wasserstoffperoxid- bzw. der Platinoxid-Bildung hindeuten, wie in [Set15, Roy07, Ari15] beschrieben (vergleiche dazu Abschnitt A.1.3). Ob es sich dabei um lediglich einen Effekt oder die Überlagerung mehrerer Effekte handelt, konnte nicht geklärt werden. Es müssten weitere Messungen erfolgen, bei denen ein chemischer Nachweis der Reaktionsprodukte (PtO, H_2O_2, etc.) erfolgt. $P_{ind,1}$ scheint mit der Stromdichte zunächst leicht zu fallen und dann wieder anzusteigen. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich bei dem Peak bei 150 mHz für 0,05 A cm^{-2} um einen Nebenpeak von $P_{ind,2}$ handelt. Für Stromdichten $\geq 0{,}3\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$ ist ein klarer, wenn auch schwacher Anstieg von $P_{ind,1}$ erkennbar.

A.1.7. Zusammenfassung

Es konnten zwei induktive Polarisationsprozesse ($P_{ind,1}$ und $P_{ind,2}$) identifiziert werden, die bei sehr geringen Frequenzen auftreten und somit sehr langsam ablaufen. Eine mögliche Zuordnung dieser Prozesse zu den physikalischen Mechanismen ist in Tabelle A.3 gezeigt. Um die

Tabelle A.3: Tabellarische Zusammenfassung der identifizierten Verlustprozesse, dem Frequenzbereich der charakteristischen Frequenzen, der Abhängigkeit von den Betriebsparametern und dem physikalischen Ursprung.

Prozess	Frequenz	Abhängigkeit	physikalischer Ursprung
$P_{ind,1}$	0,1 Hz – 0,2 Hz	j, φ	Anodenreaktion (tritt nur bei hohen Anodenpotentialen auf). Weitere Versuche notwendig zur finalen Klärung.
$P_{ind,2}$	5 mHz – 15 mHz	j, $pO_{2,cat}$	Oberflächeneffekte am Pt-Katalysator der Kathode bei hohen Zellpotentialen

in der PEM--Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse noch besser verstehen zu können, ist eine weiterführende Analyse der induktiven Polarisationsprozesse zu befürworten. Auf der anderen Seite spielen die induktiven Prozesse bei der Kennlinienmodellierung nur eine untergeordnete Rolle. Zum einen treten die Effekte nur unter einigen bestimmten Betriebsbedingungen auf. Ferner ist ihr Anteil am Polarisationswiderstand gering und ihre charakteristischen Frequenzen liegen deutlich unter einem Hertz. Dadurch werden sie nur relevant, wenn die Zelle für eine entsprechend lange Zeit in ein und demselben Betriebszustand gehalten wird. Durch die vergleichsweise rasche Änderung der Stromdichte beim Aufnehmen einer UI-Kennlinie (vgl. Abschnitt 4.3) sind die induktiven Prozesse hierbei zu vernachlässigen.

A.2. Impedanzsimulation von PEM-Brennstoffzellen-Kathoden

Die Impedanz der Elektrode einer PEM-Brennstoffzelle hängt stark von deren Materialzusammensetzung bzw. Mikrostruktur ab. Basierend auf den Modellgleichungen in Abschnitt 2.3.3 kann der Einfluss verschiedener Parameter auf die Impedanz simulativ untersucht werden. Im Folgenden werden die Schichtdicke L_{CCL}, die effektive ionische Leitfähigkeit der CCL $\sigma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ und die Tafel-Steigung b variiert und der Einfluss auf die Elektrodenimpedanz untersucht.

A.2.1. Elektrodenparameter

Schichtdicke Die Schichtdicke L_{CCL} beschreibt die Elektrodendicke und stellt einen wichtigen Parameter beim Elektrodendesign dar. Geringe Schichtdicken ermöglichen kurze Transportwege, wohingegen hohe Schichtdicken eine größere aktive Oberfläche bereitstellen können. Ein Optimum kann abhängig der Betriebsbedingungen und weiteren Materialparametern gefunden werden [Tab11].

Effektive ionische Leitfähigkeit Die effektive ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ der Elektrode lässt sich über verschiedene Parameter beeinflussen. Diese sind zum einen das eingesetzte Ionomermaterial, zum anderen die mikrostrukturellen Eigenschaften der Elektrode. Ionomere mit kurzen Seitenketten weisen typischerweise eine höhere Leitfähigkeit auf, wohingegen lange Seitenketten die Langzeitstabilität des Materials begünstigen [Kre08]. Darüber hinaus kann $\sigma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ auch über den Materialanteil $\varepsilon_{\mathrm{ion}}$ und die Tortuosität τ_{ion} beeinflusst werden. Ein hoher Wert für $\varepsilon_{\mathrm{ion}}$ steigert die effektive Leitfähigkeit, führt jedoch unweigerlich zu einer Reduktion des Porenraums und der aktiven Oberfläche [Gat21, Kul19]. Dieser Nachteil kann durch neuartige Ionomere mit einer hohen O_2-Permeabilität teilweise kompensiert werden [Rol18]. Zudem ist eine gute Vernetzung der Ionomerstruktur mit einer geringen Tortuosität τ_{ion} erstrebenswert, was zu kurzen Transportpfaden führt. Die Parameter $\varepsilon_{\mathrm{ion}}$ und τ_{ion} können durch den Herstellungsprozess maßgeblich beeinflusst werden. Neben dem eigentlichen Ionomergehalt, welcher häufig als I/C-Verhältnis (engl. *Ionomer-to-Carbon*) angegeben wird, spielen das Lösungsmittel, die Herstellung der Tinte und die Prozessparameter eine wesentliche Rolle [Lee18].

Tafel-Steigung Die Tafel-Steigung b stellt eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Reaktionskinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion dar. Sie gibt an, um welchen Wert die Überspannung erhöht werden muss, um die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10 zu steigern. In der Literatur werden Werte zwischen $45\,\mathrm{mVdec}^{-1}$ und $120\,\mathrm{mVdec}^{-1}$ genannt [Hol12a, Hua18, Cou87, Sav04]. An dieser Stelle sei zu erwähnen, dass die aktive Oberfläche bzw. die effektive Austauschstromdichte j_0 keinen Einfluss auf die Impedanzfunktion unter

Lastbedingungen hat, wie sie bei PEM-Brennstoffzellen vorherrschen. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 7.1.3 ausführlich diskutiert.

A.2.2. Ergebnisse

Alle Simulationen der Elektrodenimpedanz auf Basis des Kettenleitermodells wurden bei einer Temperatur von 80 °C, einer relativen Feuchte von 70 % r.F. und einer Stromdichte von 1,0 $\mathrm{A\,cm^{-2}}$ durchgeführt. Die Ausgangswerte ($L_{\mathrm{CCL}} = 13\,\mu\mathrm{m}$, $\sigma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}} = 0{,}9\,\mathrm{S\,m^{-1}}$, $b = 98\,\mathrm{mV dec^{-1}}$) wurden einer realen Messung entnommen. Ausgehend davon wurden die Werte wie folgt variiert: Schichtdicke $L_{\mathrm{CCL}} = 3$, 5, 8, 13 und 21 µm, effektive ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}/\sigma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL,ref}} = 0{,}1$, 0,5, 1, 1,5 und 2, Tafel-Steigung $b/b^{\mathrm{ref}} = 0{,}5$, 0,75, 1, 1,25 und 1,5. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Parameter nicht beliebig und unabhängig voneinander variiert werden können, sondern gekoppelt sind. Nichtsdestotrotz kann deren Einfluss auf die Elektrodenimpedanz untersucht werden.

Die Ergebnisse sind in Abbildung A.18 dargestellt und in Tabelle Tabelle A.4 zusammengefasst. Die linke Spalte der Abbildung A.18 veranschaulicht den Einfluss der Schichtdicke L_{CCL} auf die Impedanz: Die Gesamtpolarisation steigt aufgrund der längeren Wege für den Protonentransport mit der Schichtdicke an. Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Platin-Beladung der Elektrode im Rahmen dieser Schichtdickenvariation konstant gehalten wurde, weshalb eine Erhöhung der Schichtdicke nicht in einer Verringerung des Ladungstransferwidertandes resultiert. Ferner wird in der DRT ersichtlich, dass der Hauptpeak bei 60 Hz kaum beeinflusst wird und stattdessen die Polarisation in einem weitem Frequenzbereich zwischen 100 Hz und 100 kHz ansteigt. Der entsprechende *ASR* steigt von 53 $\mathrm{m\Omega\,cm^2}$ (3 µm) auf 101 $\mathrm{m\Omega\,cm^2}$ (21 µm). Betrachtet man den Einfluss der effektiven ionischen Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$ (Abbildung A.18, mittlere Spalte) so zeigt sich ein ähnliches Verhalten im Vergleich zu einer Änderung der Schichtdicke, jedoch mit entgegengesetzter Abhängigkeit. Mit Erhöhung der Leitfähigkeit sinkt die Elektrodenimpedanz. Dies lässt sich erneut mit dem besseren Ionentransport in der CCL erklären. Der entsprechende *ASR* sinkt von 112 $\mathrm{m\Omega\,cm^2}$ (0,09 $\mathrm{S\,m^{-1}}$) auf 47 $\mathrm{m\Omega\,cm^2}$ (1,8 $\mathrm{S\,m^{-1}}$).

Abschließend wurde der Einfluss der Tafel-Steigung *b* analysiert. Aus Abbildung A.18 (rechte Spalte) wird ersichtlich, dass eine Steigerung der Tafel-Steigung in einer Erhöhung der Polarisation resultiert. In der DRT-Darstellung wird zudem deutlich, dass diese Änderung sich hauptsächlich auf den Hauptpeak bei 60 Hz beschränkt und die Nebenpeaks nur geringfügig beeinflusst werden. Der entsprechende *ASR* steigt von 56 $\mathrm{m\Omega\,cm^2}$ (49 $\mathrm{mV dec^{-1}}$) auf 106 $\mathrm{m\Omega\,cm^2}$ (196 $\mathrm{mV dec^{-1}}$).

Das eingeführte Kettenleitermodell ist in der Lage, die ionischen und elektrischen Transportpfade in der Elektrode sowie die Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze zu modellieren. Für eine detailliertere Betrachtung ist es jedoch notwendig, auch die Gasdiffusion in der porösen Elektrodenstruktur zu berücksichtigen. Aufgrund der geringen Elektrodenschichtdicke wird diese in der Regel vernachlässigt und lediglich in der GDL berücksichtigt.

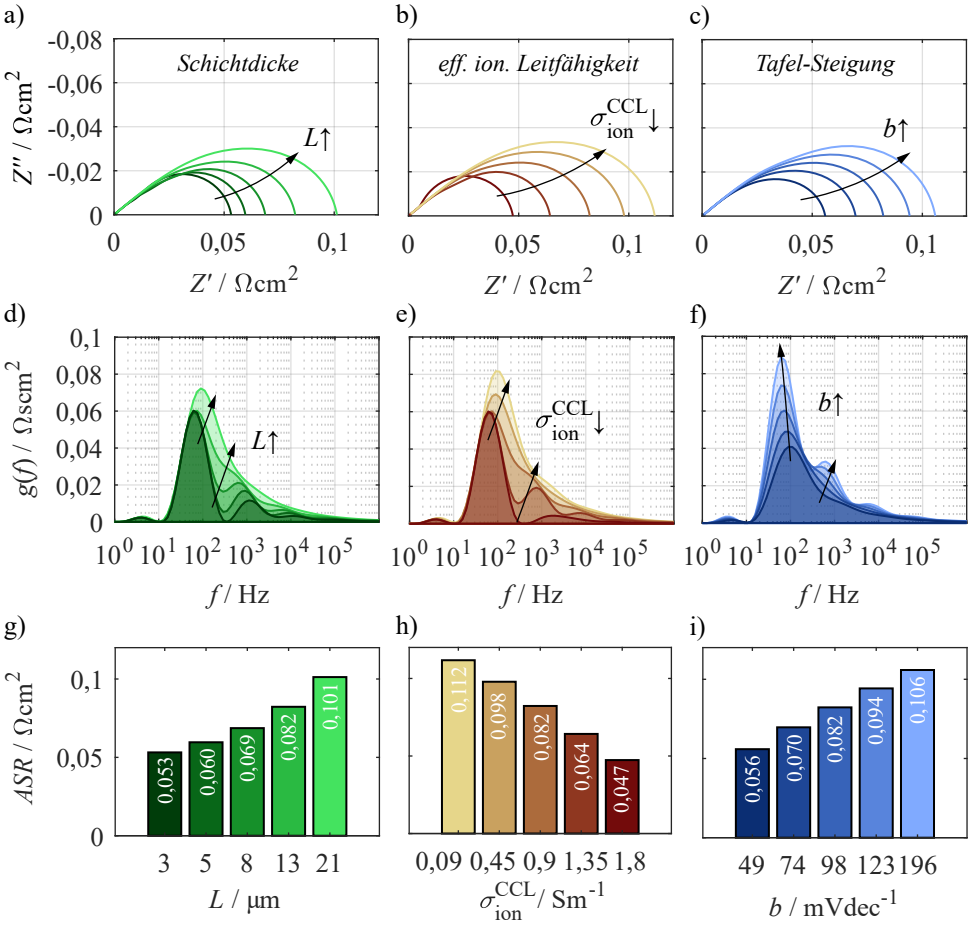


Abbildung A.18: Einfluss der Elektrodenparameter auf die Impedanz von PEM-Kathoden bei 80 °C, 70 % r.F. und 1,0 A cm^{-2}. a),d),g): Schichtdicke L_{CCL} der Elektrode (linke Spalte). b),e),h): Effektive ionische Leitfähigkeit der CCL σ_{ion}^{CCL} (mittlere Spalte). c),f),i) Tafel-Steigung b (rechte Spalte). Gezeigt werden die simulierte Impedanz als Nyquist-Plots (erste Zeile, a)-c)), die daraus berechneten DRTs (zweite Zeile, d)-f)) sowie die Gesamtpolarisation der Elektrode (dritte Zeile, g)-i)).

Tabelle A.4: Übersicht über die variierten Elektrodenparameter und deren Einfluss auf den *ASR* der Elektrodenimpedanz bei 80 °C, 70 % r.F. und 1,0 A cm^{-2}.

Parameter	**Wert**	**TLM-Einfluss**	***ASR*** **/** mΩ cm^2
Schichtdicke	3	$r_{\text{ion}} \uparrow$	53
	5		60
	8	$r_{\text{ct}} = \text{konst.}$	69
L_{CCL} / µm	13		82
	21		101
	0,09		112
eff. ion. Leitfähigkeit	0,45	$r_{\text{ion}} \downarrow$	98
	0,9		82
$\sigma_{\text{ion}}^{\text{CCL}}$ / S m^{-1}	1,35	$r_{\text{ct}} = \text{konst.}$	64
	1,8		47
	49		56
Tafel-Steigung	74	$r_{\text{ion}} = \text{konst.}$	70
	98		82
b / mV dec^{-1}	123	$r_{\text{ct}} \uparrow$	94
	196		106

Dierickx et al. [Die19] haben ein entsprechendes 3-kanaliges Kettenleitermodell für die SOFC eingeführt und parametriert. Aufgrund der nicht vorhandenen Mikrostrukturparameter der analysierten MEA erscheint eine Analyse mit dem 3-kanaligen Kettenleitermodell an dieser Stelle nicht sinnvoll. Die hohe Anzahl an Modellparameter bietet viele mögliche Lösungskombinationen, wobei die physikalische Sinnhaftigkeit nur bedingt überprüft wird. Für zukünftige Arbeiten wird jedoch eine Modellierung unter Zuhilfenahme des vorgeschlagenes Modells mit Unterstützung eine Mikrostrukturanalyse empfohlen.

A.3. Ermittlung der Austauschstromdichte der Kathode

Es werden im Folgenden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Austauschstromdichte der Kathode vorgestellt und bewertet:

i) UI-Fit I: Kennlinienfit ohne Korrektur ohmscher Verluste

ii) UI-Fit II: Kennlinienfit mit Korrektur der ohmschen Verluste durch Anfitten einer Gerade an die Kennlinie

iii) UI-Fit III: Kennlinienfit mit Korrektur der ohmschen Verluste aus Impedanzdaten.

i) **UI-Fit I**: Im einfachsten Fall wird die Butler-Volmer Gleichung (Gleichung 2.25) direkt an die UI-Kennlinie angefittet, um die Austauschstromdichte j_0 und den Ladungstransferkoeffizient α zu bestimmen. Diese Variante ist jedoch stark fehlerbehaftet, was im Folgenden mithilfe einer Simulation gezeigt werden soll. Zu diesem Zweck wurde eine einfache UI-Kennlinie unter Berücksichtigung von ohmschen Verlusten, Aktivierungs- sowie Diffusionspolarisationsverlusten simulativ erzeugt. Die resultierende Zellspannung kann nach Gleichung 7.2 bestimmt werden. Die verwendeten Parameter können Abbildung A.19 entnommen werden.

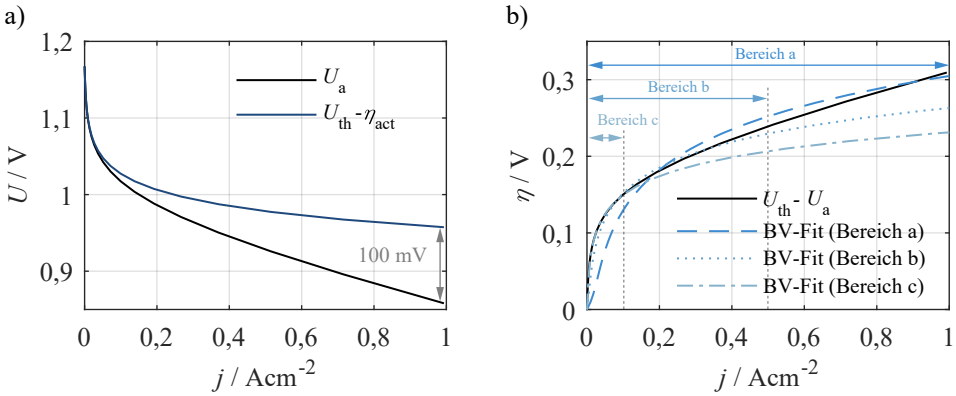


Abbildung A.19: a) Simulierte UI-Kennlinie mit der Arbeitsspannung U_a unter Berücksichtigung von ohmschen Verlusten, Aktivierungs- und Diffusionspolarisationsverlusten. Zur Berechnung der einzelnen Überspannungen wurden das Ohmsche Gesetz ($R_{ohm} = 0{,}1\,\Omega\,cm^2$), die Butler-Volmer Gleichung ($j_0 = 1\,mA\,cm^{-2}$, $\alpha = 0{,}5$) und das Ficksche Gesetz (Grenzstromdichte $j_{lim} = 1{,}5\,A\,cm^{-2}$) angewandt. Zusätzlich ist die Spannung $U_{th} - \eta_{act}$ abgebildet, die lediglich die Aktivierungsüberspannung berücksichtigt. Weitere Parameter sind: $T = 80\,°C$, $\varphi = 70\,\%$ r.F. b) Überspannung ohne Korrektur von ohmschen und Diffusionsverlusten $U_{th} - U_a$ mit Fit der Butler-Volmer Gleichung. Fitbereich a: $0 - 1\,A\,cm^{-2}$, Fitbereich b: $0 - 0{,}5\,A\,cm^{-2}$, Fitbereich c: $0 - 0{,}1\,A\,cm^{-2}$.

Die resultierende Kennlinie ist zusammen mit der Aktivierungspolarisation $U_{th} - \eta_{act}$ in Abbildung A.19a abgebildet. Abbildung A.19b zeigt den Fit der Butler-Volmer Gleichung

Tabelle A.5: Fehlerbetrachtung bei Fit der Butler-Volmer Gleichung an die UI-Kennlinie unter Verwendung von Modell UI-Fit I (keine Korrektur von ohmschen und Diffusionsverlusten).

Parameter	**Wert**	**Bereich a**	**Bereich b**	**Bereich c**
j_0 / mA cm^{-2}	1	22,25	4,819	1,527
Δ_{j_0} / %		2125	382	53
α	0,5	0,1808	0,3014	0,4225
Δ_α / %		−64	−40	−16

an die Überspannung $U_{\mathrm{th}} - U_{\mathrm{a}}$ (ohne Korrektur ohmscher oder Diffusionsverluste) unter Berücksichtigung verschiedener Fitbereiche. Für Fitbereich a wurde der abgebildete Stromdichtebereich von 0 A cm^{-2} bis 1 A cm^{-2} vollständig genutzt, bei Fitbereich b von 0 A cm^{-2} bis 0,5 A cm^{-2} und für Fitbereich c schließlich auf 0 A cm^{-2} bis 0,1 A cm^{-2} eingeschränkt. Die sich ergebenden Fitparameter sind in Tabelle A.5 gezeigt und werden mit den zur Simulation ursprünglich verwendeten Werten verglichen. Während die Abweichungen für die Fitbereiche a und b eklatant hoch sind, gestalten sie sich für Fitbereich c geringfügiger. Dennoch weicht auch für den günstigsten Fitbereich c die Austauschstromdichte j_0 um 53 % und der Ladungstransferkoeffizient α um −16 % vom korrekten Wert ab.

ii) **UI-Fit II**: Eine in der Literatur häufig anzutreffende Methode ist die Korrektur der UI-Kennlinie um den ohmschen Anteil. Hierzu wird eine Gerade (siehe Gleichung A.36) an den optisch als solchen identifizierbaren ohmschen Bereich der UI-Kennlinie angefittet, um daraus den ohmschen Widerstand R_{ohm} zu bestimmen:

$$U(j) = -R_{\mathrm{ohm}} \cdot j + c \tag{A.36}$$

Anschließend werden die ohmschen Verluste von der Kennlinie abgezogen und die Butler-Volmer Gleichung an die resultierende Überspannung $U_{\mathrm{th}} - U_{\mathrm{a}} - \eta_{\mathrm{ohm}}$ angefittet. Abbildung A.20a zeigt mögliche Fitvarianten zur Bestimmung des ohmschen Widerstands anhand der UI-Kennlinie. Für Fit 1 wurde die Kennlinie im Bereich 0,1 − 1 A cm^{-2} zur Bestimmung des ohmschen Widerstandes R_{ohm} angefittet. Fit 2 und 3 verwenden einen eingeschränkten Bereich von 0,5 − 1 A cm^{-2} bzw. 0,7 − 1 A cm^{-2}. Tabelle A.6 zeigt, dass der ohmsche Anteil R_{ohm} deutlich überschätzt wird (0,1599 − 0,1846 Ω cm^2 statt 0,1 Ω cm^2). Der Fehler liegt bei $\geq 60\,\%$. Im Falle der geringsten Abweichung (Fit 3 im Bereich 0,7 − 1 A cm^{-2}) wurde anschließend ein Fit der Butler-Volmer Gleichung durchgeführt (siehe Abbildung A.20b). Die sich ergebenden Parameter sind in Tabelle A.6 abgebildet. Die Genauigkeit der Parameterbestimmung konnte zwar verbessert werden, jedoch weicht j_0 mit −22 % und α mit 9 % vom korrekten Wert ab.

iii) **UI-Fit III**: Eine weitere Verbesserung der Fitqualität kann erreicht werden, indem ohmsche Verluste (und ferner auch Diffusionsverluste) mithilfe von Impedanzdaten bestimmt werden und anschließend gesamtheitlich von der UI-Kennlinie subtrahiert werden. Abbildung A.21a

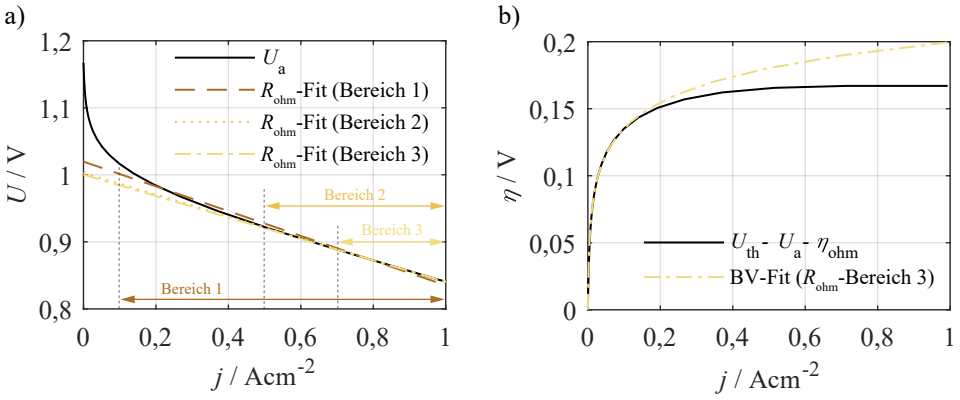


Abbildung A.20: a) Fit einer Geraden an den ohmschen Bereich einer UI-Kennlinie. Einschränkung des Fitbereichs: 1) $0{,}1-1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$, 2) $0{,}5-1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$, 3) $0{,}7-1\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$. b) Resultierende Überspannung nach Subtraktion des ohmschen Anteils $U_{th}-U_a-\eta_{ohm}$ und Fit der Butler-Volmer Gleichung für Bereich 3.

Tabelle A.6: Fehlerbetrachtung bei Fit der Butler-Volmer Gleichung an um die ohmschen Verluste korrigierte UI-Kennlinie unter Verwendung von Modell UI-Fit II (Bestimmung R_{ohm} aus Geradenfit an UI-Kennlinie).

Parameter	Wert	Bereich 1	Bereich 2	Bereich 3
R_{ohm} / $\Omega\,\mathrm{cm^2}$	0,1	0,1846	0,1628	0,1599
$\Delta_{R_{ohm}}$ / %		85	63	60
$j_0/\mathrm{mA\,cm^{-2}}$	1	-	-	0,7791
Δ_{j_0} / %		-	-	−22
α	0,5	-	-	0,5453
Δ_α / %		-	-	9

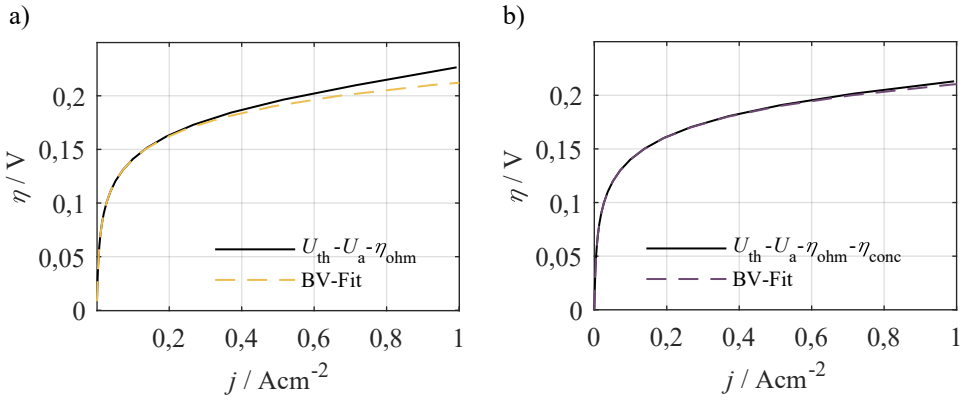


Abbildung A.21: a) Aktivierungsüberspannung mit Butler-Volmer Fit nach Subtraktion aus Impedanzdaten ermittelter ohmscher Verluste. b) Aktivierungsüberspannung mit Butler-Volmer Fit nach Subtraktion aus Impedanzdaten ermittelter ohmscher Verluste und Diffusionsverluste.

Tabelle A.7: Fehlerbetrachtung bei Fit der Butler-Volmer Gleichung an die aus Impedanzdaten korrigierte UI-Kennlinie. Fit 1: Korrektur um ohmschen Anteil. Fit 2: Korrektur um ohmschen Anteil und Diffusionsanteil.

Parameter	**Wert**	**Korrektur η_{ohm}**	**Korrektur η_{ohm} & η_{conc}**
j_0 / mA cm^{-2}	1	1,049	1,006
Δ_{j_0} / %		4,9	0,6
α	0,5	0,4913	0,499
Δ_α / %		−1,7	−0,2

zeigt das Resultat bei Berücksichtigung der ohmschen Verluste nach korrekter Ermittlung aus den Impedanzdaten. Da für das Simulationsbeispiel keine Impedanzdaten vorliegen, wurde $R_{ohm} = 0{,}1\,\Omega\,cm^2$ direkt eingesetzt. Der Fehler reduziert sich nun deutlich auf 4,9 % für j_0 und −1,7 % für α (siehe Tabelle A.7). Wird zusätzlich auch der Diffusionsanteil berücksichtigt und ausgehend von Impedanzdaten korrekt subtrahiert, so kann der Fehler auf <1 % reduziert werden (siehe Abbildung A.21b und Tabelle A.7).

A.4. Wassertransport in der Polymerelektrolytmembran

Der bisher vorgestellte Modellansatz verfolgt die Annahme, dass die Gasräume von Anode und Kathode vollständig getrennt voneinander betrachtet werden können. Vernachlässigt man etwaige Leckagen sowie den H_2-Crossover, so ist dies bzgl. der Reaktionsgase zutreffend. Jedoch ermöglicht die Polymerelektrolytmembran einen Wassertransport zwischen Anode und Kathode und der Wassergehalt selbst ist vom Partialdruck des Wasserdampfes in den Gasräumen abhängig (siehe Abschnitt 2.1.8). Dadurch sind in gewisser Weise die Gasräume gekoppelt und die Diffusionsgleichungen für die Reaktionsgase können nicht isoliert voneinander gelöst werden. Der Zusammenhang ist in Abbildung A.22 veranschaulicht. Nun stellt der Wassertransport in der Polymerelektrolytmembran zwar selbst keinen Verlustmechanismus im eigentlichen Sinne dar, der sich direkt in einer konkreten Überspannung und damit der UI-Kennlinie niederschlägt. Allerdings können durch den Wassertransport die Bedingungen in der Polymerelektrolytmembran (Wassergehalt und -verteilung) und an den Elektroden (Gaszusammensetzung) beeinflusst werden, sodass eine indirekte Auswirkung auf die dort stattfindenden Verlustmechanismen entsteht.

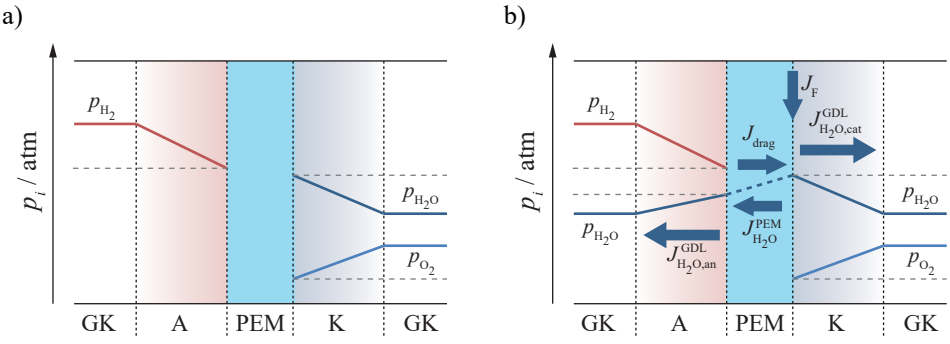


Abbildung A.22: Schematische Darstellung der Gasverteilung innerhalb der Gasdiffusionslagen im belasteten Zustand. Die gestrichelte Linie illustriert die Partialdrücke an der Dreiphasengrenze. Grafik nach [Kim99]. a) Die Gasräume werden als vollständig isoliert von einander betrachtet, keine Berücksichtigung von Wassertransport in der Polymerelektrolytmembran. b) Die Gasräume sind über den Wassertransport innerhalb der Polymerelektrolytmembran verknüpft. (GK = Gaskanal, K = Kathode, A = Anode, PEM = Polymerelektrolytmembran.)

Eine schematische Darstellung der einzelnen Teilchenströme ist in Abbildung A.22b gezeigt. An der Kathode kann wie folgt bilanziert werden:

$$J^{PEM}_{H_2O} + J^{GDL}_{H_2O,cat} = J_{drag} + J_F \tag{A.37}$$

wobei $J^{PEM}_{H_2O}$ und $J^{GDL}_{H_2O,cat}$ die diffusiven Teilchenströme von Wasser bzw. Wasserdampf in der Polymerelektrolytmembran bzw. im Kathodengasraum beschreiben. J_{drag} beschreibt den Teil-

chenstrom aufgrund des elektroosmotischen Zugs und J_F den Faraday'schen Teilchenstrom, der durch die Zellreaktion entsteht.

Analog kann für die Anode hergeleitet werden:

$$J_{H_2O}^{PEM} = J_{H_2O,an}^{GDL} + J_{drag} \tag{A.38}$$

Hier sind $J_{H_2O}^{PEM}$ und $J_{H_2O,an}^{GDL}$ die diffusiven Teilchenströme von Wasser bzw. Wasserdampf in der Polymerelektrolytmembran bzw. dem Anodengasraum.

Für die Teilchenströme gilt (vgl. Gleichungen 2.31, 2.36, 2.62 und 2.63 im Grundlagenkapitel):

$$J_{H_2O}^{GDL} = -D_i^{eff} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \tag{A.39}$$

$$J_{H_2O}^{PEM} = -\frac{\rho_{tr}}{M_{ion}} \cdot D_\lambda \frac{\partial \lambda}{\partial x} \tag{A.40}$$

$$J_F = \frac{j}{2 \cdot F} \tag{A.41}$$

$$J_{drag} = K_{drag} \cdot \frac{j}{F} \tag{A.42}$$

Einsetzen in Gleichung A.37 führt auf:

$$-\frac{\rho_{tr}}{M_{ion}} \cdot D_\lambda \frac{\partial \lambda}{\partial x} - D_{H_2O}^{eff} \cdot \frac{\partial c_{H_2O}}{\partial x} = \frac{j}{2F} + K_{drag} \cdot \frac{j}{F} \tag{A.43}$$

Wie bereits in Abschnitt 2.1.5 eingeführt, kann unter stationären Bedingungen ein linearer Diffusionsgradient angenommen werden:

$$-\frac{\rho_{tr}}{M_{ion}} \cdot D_\lambda \frac{\lambda_{an} - \lambda_{cat}}{L_{PEM}} - D_{H_2O}^{eff} \cdot \frac{p_{H_2O,cat} - p_{H_2O,cat}^{TPB}}{RT \cdot L_{cat}} \cdot p_0 = \frac{j}{F} \left(\frac{1}{2} + K_{drag} \right) \tag{A.44}$$

Der Wassergehalt $\lambda_{an/cat}$ hängt wiederum nichtlinear von der Aktivität des Wassers an der Dreiphasengrenze $a_{H_2O,an/cat}^{TPB}$ ab (vgl. Gleichung 2.57). Aus diesem Grund ist eine Auflösung von Gleichung A.44 nach $a_{H_2O,an/cat}^{TPB}$ nicht ohne Weiteres möglich. Stattdessen wird in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen a und dem Wassergehalt der Polymerelektrolytmembran λ angenommen. Zusammen mit Gleichung 2.55 ergibt sich:

$$-\frac{\rho_{tr}}{M_{ion}} \cdot D_\lambda \cdot 10 \cdot \frac{a_{H_2O,an}^{TPB} - a_{H_2O,cat}^{TPB}}{L_{PEM}} - D_{H_2O}^{eff} \cdot \frac{a_{H_2O,cat} - a_{H_2O,cat}^{TPB}}{RT \cdot L_{cat}} \cdot p_{sat} = \frac{j}{F} \left(\frac{1}{2} + K_{drag} \right) \tag{A.45}$$

Zur Vereinfachung seien nun zunächst folgende Hilfsvariablen definiert:

$$h_1 = -\frac{\rho_{tr}}{M_{ion}} \cdot D_\lambda \cdot 10 \cdot \frac{1}{L_{PEM}} \tag{A.46}$$

$$h_2 = D^{\text{eff}}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1}{RT \cdot L_{\text{an/cat}}} \cdot p_{\text{sat}} \tag{A.47}$$

Auflösen nach $a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,cat}}$ ergibt:

$$a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,cat}} = \frac{\frac{j}{F} \cdot \left(\frac{1}{2} + K_{\text{drag}}\right) - h_1 \cdot a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,an}} + h_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O,cat}}}{h_2 - h_1} \tag{A.48}$$

Analog ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung A.38:

$$-\frac{\rho_{\text{tr}}}{M_{\text{ion}}} \cdot D_\lambda \cdot 10 \cdot \frac{a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,an}} - a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,cat}}}{L_{\text{PEM}}} = -D^{\text{eff}}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O,an}} - a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,an}}}{RT \cdot L_{\text{an}}} \cdot p_{\text{sat}} + K_{\text{drag}} \cdot \frac{j}{F} \tag{A.49}$$

Auflösen nach $a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,an}}$ ergibt:

$$a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,an}} = \frac{K_{\text{drag}} \cdot \frac{j}{F} - h_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O,an}} + h_1 \cdot a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,cat}}}{h_1 - h_2} \tag{A.50}$$

Einsetzen von Gleichung A.50 in Gleichung A.48 und Auflösen nach $a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,cat}}$ liefert:

$$a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,cat}} = \frac{\frac{j}{F} \cdot \left(\frac{1}{2} + K_{\text{drag}}\right) + h_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O,cat}} + \frac{h_1}{h_2 - h_1} \cdot K_{\text{drag}} \cdot \frac{j}{F} - \frac{h_1 \cdot h_2}{h_2 - h_1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O,an}}}{h_2 - h_1 - \frac{h_1^2}{h_2 - h_1}} \tag{A.51}$$

Mithilfe von Gleichung A.51 und Gleichung A.50 kann die Aktivität von Wasser an den Dreiphasengrenzen $a^{\text{TPB}}_{\text{H}_2\text{O,an/cat}}$ unter Berücksichtigung des Wassertransports durch die Polymerelektrolytmembran bestimmt werden. Die Aktivität beeinflusst die ionischen Widerstände der Polymerelektrolytmembran und der Katalysatorschicht und wird folglich in Gleichung 7.6 und Gleichung 7.7 berücksichtigt.

Ferner wird ersichtlich, dass weitere Modellparameter zur Berechnung notwendig sind. Die Schichtdicke der Polymerelektrolytmembran $L_{\text{PEM}} = 24\,\mu\text{m}$ konnte bereits in Abschnitt 4.1 mittels REM-Aufnahme bestimmt werden. Das Äquivalentgewicht M_{ion}, die Dichte der trockenen Membran ρ_{tr} und der Drag-Koeffizient K_{drag} wurden aus der Literatur übernommen (siehe Tabelle A.8).

Tabelle A.8: Modellparameter für die Berücksichtigung von Wassertransport in der Polymerelektrolytmembran.

Parameter	Wert	Einheit	Bedeutung	Herkunft
L_{PEM}	24	µm	Schichtdicke der Membran	diese Arbeit
M_{ion}	1,1	$\text{kg}\,\text{mol}^{-1}$	Äquivalentgewicht	[Kol95]
ρ_{tr}	1960	$\text{kg}\,\text{m}^{-3}$	Dichte der trockenen Membran	[DuP02]
K_{drag}	1,07	-	Drag-Koeffizient	[Ye07]

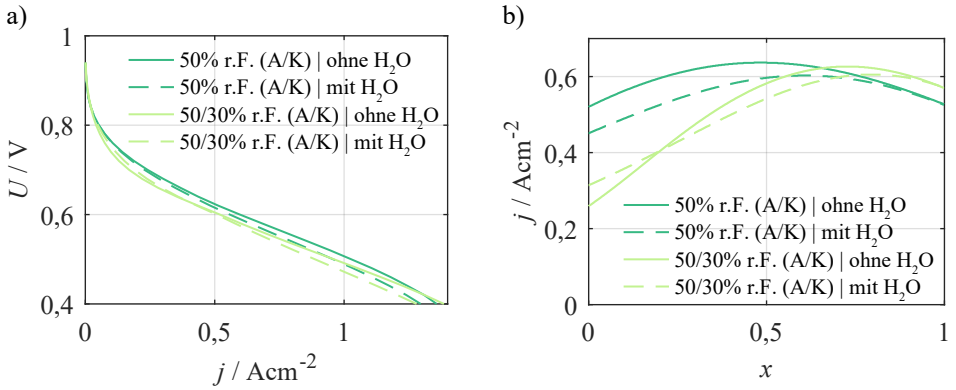


Abbildung A.23: a) Simulierte UI-Kennlinien und b) simulierte Stromdichteverteilung entlang des Gaskanals x (normiert) für verschiedene relative Feuchten am Einlass (30/30 % r.F. (A/K) und 50/30 % r.F. (A/K)) bei einer Zellspannung von 0,6 V sowie mit und ohne Wassertransportmodell in der Membran. Betriebsbedingungen: $T = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\lambda_{\mathrm{cat}} = 2{,}5$, $\lambda_{\mathrm{an}} = 1{,}5$, $\mathrm{H_2}/p\mathrm{O}_{2,\mathrm{cat}} = 0{,}525\,\mathrm{atm}$.

Es folgt ein Modellvergleich (mit und ohne Berücksichtigung des Wassertransports durch die Membran) anhand von simulierten UI-Kennlinien auf Stackebene (1D-Modell, vgl. Abschnitt 7.5). Es werden zwei Betriebsbedingungen verglichen: (i) Eine symmetrische Befeuchtung von Anode und Kathode (50 % r.F.) und (ii) eine asymmetrische Befeuchtung von Anode (50 % r.F.) und Kathode (30 % r.F.). Vor allem bei unterschiedlicher Befeuchtung wird ein verstärkter Wassertransport durch die Membran provoziert. Die Ergebnisse sind in Abbildung A.23 zu sehen. Sowohl UI-Kennlinien (Abbildung A.23a) als auch die Stromdichteverteilung (Abbildung A.23b) werden nur geringfügig beeinflusst, wenn das Wassertransportmodell aktiviert ist. Allerdings ist hier eine sorgfältige Prüfung der verwendeten Modellparameter (Tabelle A.8) sowie eine Validierung notwendig, um diese Aussage zu manifestieren.

B. Betreute studentische Arbeiten

- SAUTTER, Benjamin, *Modellierungsansätze für PEM-Brennstoffzellen*, Seminararbeit, 01.08.2016 – 31.10.2016.
- WENNINGER, Jennifer, *Geeignete Betriebsparameter für die elektrochemische Charakterisierung von PEM-Brennstoffzellen*, Masterarbeit, 01.12.2016 – 31.05.2017.
- GÜNTHNER, Mike, *Entwicklung eines homogenisierten 1D-Modells für PEM-Brennstoffzellen mit COMSOL Multiphysics*, Masterarbeit, 02.05.2017 – 02.11.2017.
- WIESER, Steffen, *Einfluss verschiedener Flowfield-Geometrien auf Impedanz und Leistungsfähigkeit von PEM-Brennstoffzellen*, Bachelorarbeit, 01.06.2018 – 31.08.2018.
- SCHIEFER, Anne, *Untersuchung des niederfrequenten Impedanzverhaltens von PEM-Brennstoffzellen*, Masterarbeit, 15.11.2018 – 14.05.2019.

C. Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

Journal-Beiträge

- HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Advanced impedance study of polymer electrolyte membrane single cells by means of distribution of relaxation times“, *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 402, S. 24–33.
- HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Impedance modelling of porous electrode structures in polymer electrolyte membrane fuel cells“, *Journal of Power Sources* (2019), Bd. 444, S. 1–10.
- SCHIEFER, Anne, HEINZMANN, Marcel und WEBER, André, „Inductive Low-Frequency Processes in PEMFC-Impedance Spectra“, *Fuel Cells* (2020), Bd. 20(4), S. 499–506.

- TOMIZAWA, Morio, NAGATO, Keisuke, NAGAI, Kohe, TANAKA, Akihisa, HEINZMANN, Marcel, WEBER, André, INOUE, Gen und NAKAO, Masayuki, „Impedance-based Performance Analysis of Micropatterned Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells“, *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* (2021), Bd. 19(2), S. 021017.
- HEINZMANN, Marcel, WEBER, André, „Impedance based Performance Model for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells“, *Journal of Power Sources* (2023), Bd. 558, S. 232540.

Konferenz-Proceedings

- HEINZMANN, Marcel, HAUSSMANN, Jan, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Performance analysis of lab-scale Polymer Electrolyte Fuel Cells at various operation parameters“, *Proceedings of the 6th European PEFC & Electrolyser Forum* (2017), Bd. 02, S. 64.
- HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Advanced modelling of PEMFC impedance spectra“, *Proceedings of the EFCF 2019 – Low-Temperature Fuel Cells, Electrolysers & H2 Processing Forum* (2019), Bd. 03, S. 232–243.
- HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A 0-dimensional stationary performance model for PEM single cells“, *Proceedings of the EFCF 2019 – Low-Temperature Fuel Cells, Electrolysers & H2 Processing Forum* (2019), Bd. 03, S. 219–230.
- SCHIEFER, Anne, HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Inductive low-frequency processes in PEMFC impedance spectra“, *Proceedings of the EFCF 2019 – Low-Temperature Fuel Cells, Electrolysers & H2 Processing Forum* (2019), Bd. 03, S. 179–189.
- GOOSMANN, Tobias, HEINZMANN, Marcel, OPPEK, Philipp, SCHWAB, Kersten, FÖLLMER, Patrik, WEBER, André, „Impedance-based, spatially resolved DC-performance Model for PEMFC“, *Proceedings of the EFCF 2021 – Low-Temperature Electrolysers, Fuel Cells & H2 Processing* (2021), Bd. A, S. 429–439.

Tagungsbeiträge

- HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Poster: „Distribution of Relaxation Times as a Diagnosis Tool for Polymer Electrolyte Fuel Cells“, *European Fuel Cell Car Workshop* (Orléans, Frankreich), 01.03 – 03.03.2017.

- HEINZMANN, Marcel, HAUSSMANN, Jan, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „Performance analysis of lab-scale Polymer Electrolyte Fuel Cells at various operation parameters“, *6th European PEFC & Electrolyser Forum* (Luzern, Schweiz), 04.07 – 07.07.2017.
- HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „Evaluation of PEMFC impedance spectra by using the Distribution of Relaxation Times“, *Americas International Meeting on Electrochemistry ans Solid State Science* (Cancun, Mexiko), 30.09 – 04.10.2018.
- HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Poster: „Advanced modelling of PEMFC impedance spectra“, *EFCF 2019 – Low-Temperature Fuel Cells, Electrolysers & H2 Processing Forum* (Luzern, Schweiz), 02.07 – 05.07.2019.
- HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Poster: „A 0-dimensional stationary performance model for PEM single cells“, *EFCF 2019 – Low-Temperature Fuel Cells, Electrolysers & H2 Processing Forum* (Luzern, Schweiz), 02.07 – 05.07.2019.
- SCHIEFER, Anne, HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „Inductive low-frequency processes in PEMFC impedance spectra“, *EFCF 2019 – Low-Temperature Fuel Cells, Electrolysers & H2 Processing Forum* (Luzern, Schweiz), 02.07 – 05.07.2019.
- HEINZMANN, Marcel, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „A 0-dimensional stationary performance model for PEM single cells“, *70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry* (Durban, Südafrika), 04.08. – 09.08.2019.
- GOOSMANN, Tobias, HEINZMANN, Marcel und WEBER, André, Poster: „Impedance-based, spatially resolved DC-Performance- Model for PEMFC“, *EFCF 2021 – Low-Temperature Electrolysers, Fuel Cells & H2 Processing Forum* (virtuell), 29.06. – 02.07.2021.

D. Probenliste

Im Folgenden sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben, den daran vorgenommenen Messungen und die Abbildungen in welchen die Ergebnisse der Messungen zu sehen sind aufgelistet.

Zellnr.	Bezeichnung	Messungen	Betriebsmodi	Variierte Parameter	Abbildung
#Z_012	H500E L2 & SGL 29BC	EIS, UI	H_2/Luft, H_2/O_2	j, pO_2, pH_2	4.13
#Z_021	H500E L2 & SGL 29BC	EIS, UI	H_2/Luft, H_2/H_2	φ, j, T	7.12
#Z_022	H500E L2 & SGL 29BC	EIS, UI	H_2/Luft, H_2/H_2	φ, j, T	5.6
#Z_027	H500E L2 & SGL 29BC	EIS, UI	H_2/Luft	φ, j	4.14
#Z_028	H500E L2 & SGL 29BC	EIS	H_2/Luft	j, T	7.2
#Z_029	H500E L2 & SGL 29BC	EIS	H_2/Luft, H_2/O_2	φ, j, pO_2	4.14, 4.18, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.14, 5.15, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, 7.2, 7.7
#Z_031	H500E L2 & SGL 29BC	EIS, UI	H_2/Luft, H_2/O_2, H_2/H_2	j, pO_2, pH_2	4.14, 5.13, 5.14, 5.15, 7.9, 7.11, 7.13, 7.14
#Z_039	H500E L2 & SGL 29BC	EIS, UI	H_2/Luft, H_2/O_2	φ, j, T	4.11, 4.14
#Z_047	H500E L2 & SGL 29BC	EIS	H_2/Luft, H_2/O_2, H_2/H_2	φ, j, pO_2	A.1, A.7, A.8, A.9, A.10, A.11, A.12, A.13, A.14
#Z_050	H500E L2 & SGL 29BC	EIS	H_2/Luft, H_2/O_2, H_2/H_2	φ, j, pO_2	A.15, A.16, A.17
#Z_056	H500E L2 & SGL 29BC	EIS, UI	H_2/Luft, H_2/O_2, H_2/H_2	φ, j, pO_2, pH_2, T	4.12, 4.14, 4.15, 4.16, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 7.1, 7.8, 7.12, 7.10, 7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.17, 7.18
#Z_064	H500E L2 & SGL 29BC	EIS, UI	H_2/Luft, H_2/O_2	j	5.7
#Z_071	H600 & FREUDENBERG H15CX483	EIS, UI	H_2/Luft, H_2/O_2, H_2/H_2	φ, j, pO_2, pH_2, T	7.28

Abkürzungsverzeichnis

ACL Anoden-Katalysatorschicht (engl. *anode catalyst layer*)

ASR flächenspezifischer Widerstand (engl. *area specific resistance*)

BPP Bipolarplatte (engl. *bipolar plate*)

CCL Kathoden-Katalysatorschicht (engl. *cathode catalyst layer*)

CCM katalysatorbeschichtete Membran (engl. *catalyst coated membrane*)

CPE Konstantphasenelement (engl. *constant phase element*)

CNLS komplexe nichtlineare kleinste Fehlerquadrate (engl. *complex non-linear least squares*)

DMD Direktmembrandeposition (engl. *direct membrane deposition*)

DMM Digitalmultimeter

DoE Energieministerium der Vereinigten Staaten (United States Department of Energy)

DP Taupunkt (engl. *dew point*)

DRT Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. *distribution of relaxation times*)

EIS Elektrochemische Impedanzspektroskopie

ePTFE expandiertes Polytetrafluorethylen

ESB Ersatzschaltbild

FIB fokussierter Ionenstrahl (engl. *focused ion beam*)

FF Strömungsfeld (engl. *flow field*)

FFT schnelle Fourier-Transformation (engl. *fast fourier transform*)

FLW Finite-Length Warburg

FRA Frequenzgangmessgerät (engl. *frequency response analyzer*)

GDE Gasdiffusionselektrode (engl. *gas diffusion electrode*)

GDL Gasdiffusionslage (engl. *gas diffusion layer*)

HFR Hochfrequenzwiderstand (engl. *high frequency resistance*)

HOR Wasserstoffoxidationsreaktion (engl. *hydrogen oxidation reaction*)

HT-PEM Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran (engl. *high temperature polymer electrolyte membrane*)

IAM-ET Institut für angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien

KIT Karlsruher Institut für Technologie

KSG Bundes-Klimaschutzgesetz

MEA Membran-Elektroden-Einheit (engl. *membrane electrode assembly*)

MFC Massendurchflussergler (engl. *mass flow controller*)

MPL mikroporöse Lage (engl. *micro porous layer*)

OCV Leerlaufspannung (engl. *open circuit voltage*)

OER Wasserstoffelektrolysereaktion (engl. *oxygen evolution reaction*)

ORR Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. *oxygen reduction reaction*)

PBI Polybenzimidazol

PEM Polymerelektrolytmembran (engl. *polymer electrolyte membrane* bzw. *proton exchange membrane*)

PEEK Polyetheretherketon

PFSA perfluorierte Sulfonsäure (engl. *perfluorsulfonic acid*)

PTFE Polytetrafluorethylen, Handelsname: Teflon®

PVDF Polyvinylidenfluorid

RC Parallelschaltung aus Widerstand und Kapazität

REM Rasterelektronenmikroskop

RQ Parallelschaltung aus Widerstand und Konstantphasenelement

RL Parallelschaltung aus Widerstand und Induktivität

RLC Ersatzschaltbild aus Widerstand, Induktivität und Kapazität

RH relative Feuchte (engl. *relative humidity*)

SNR Signal-Rausch-Verhältnis (engl. *signal-to-noise ratio*)

SOFC Festoxid-Brennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*)

TEM Transmissionselektronenmikroskop

TLM Kettenleitermodell (engl. *transmission line model*)

TPB Dreiphasengrenze (engl. *triple phase boundary*)

UI Spannung-Strom

ZSW Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

A	Querschnitt	m^2
a_{an}	Exponent (Partialdruckabhängigkeit Anode)	–
a_{cat}	Exponent (Partialdruckabhängigkeit Kathode)	–
$a_{\mathrm{H_2O}}$	Aktivität von Wasser	–
$a_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$	Exponent (Feuchteabhängigkeit der Kathoden-Katalysatorschicht)	–
$a_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}}$	Exponent (Feuchteabhängigkeit der Polymerelektrolytmembran)	–
b	Tafel-Steigung	$\mathrm{mV\,dec}^{-1}$
C	Kapazität	F
c_i	Stoffmengenkonzentration der Gaskomponente i	$\mathrm{mol\,m}^{-3}$
c_i^{TPB}	Stoffmengenkonzentration der Gaskomponente i an der Dreiphasengrenze	$\mathrm{mol\,m}^{-3}$
$D_{\mathrm{bulk},i}$	Bulk-Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}$
$D_{\mathrm{bulk},ij}$	binärer Diffusionskoeffizient der Gaskomponenten i und j	$\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}$
D_i^{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}$
$D_{\mathrm{Knudsen},i}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}$
D_λ	Diffusionskoeffizient von Wasser in der Membran	$\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}$
$D_{\mathrm{mol},i}$	molarer Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}$
$E_{\mathrm{act,an}}$	Aktivierungsenergie Elektrochemie Anode	$\mathrm{kJ\,mol}^{-1}$
$E_{\mathrm{act,cat}}$	Aktivierungsenergie Elektrochemie Kathode	$\mathrm{kJ\,mol}^{-1}$
$E_{\mathrm{act,ion}}^{\mathrm{CCL}}$	Aktivierungsenergie Protonentransport der Kathoden-Katalysatorschicht	$\mathrm{kJ\,mol}^{-1}$
$E_{\mathrm{act,ion}}^{\mathrm{PEM}}$	Aktivierungsenergie Protonentransport der Polymerelektrolytmembran	$\mathrm{kJ\,mol}^{-1}$
f	Frequenz	Hz
f	absolute Feuchte	$\mathrm{g\,m}^{-3}$
f_{RC}	charakteristische Frequenz eines RC-Glieds	Hz
f_{W}	charakteristische Frequenz eines Warburg-Elements	Hz

g	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten	$\Omega\,\mathrm{s}$
ΔG^0	freie Standard-Reaktionsenthalpie	J
H	Enthalpie	J
ΔH^0	Standard-Reaktionsenthalpie	J
$\underline{i}$	komplexer Strom	A
i	Wechselstrom	A
$\hat{i}_0$	Amplitude des Wechselstroms	A
j	komplexe Einheit	–
j	Stromdichte	$\mathrm{A\,m^{-2}}$
J_i	Teilchenstromdichte der Gaskomponente i	$\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$
j_0	Austauschstromdichte	$\mathrm{A\,m^{-2}}$
$j_{0,\mathrm{an}}$	Austauschstromdichte der Anode	$\mathrm{A\,m^{-2}}$
$j_{0,\mathrm{an}}^{\mathrm{ref}}$	Austauschstromdichte der Anode (Referenzwert bei 80 °C und 1 atm)	$\mathrm{A\,m^{-2}}$
$j_{0,\mathrm{cat}}$	Austauschstromdichte der Kathode	$\mathrm{A\,m^{-2}}$
$j_{0,\mathrm{cat}}^{\mathrm{ref}}$	Austauschstromdichte der Kathode (Referenzwert bei 80 °C und 1 atm)	$\mathrm{A\,m^{-2}}$
J_{diff}	diffusive Teilchenstromdichte von Wasser in der Membran	$\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$
J_{drag}	Teilchenstromdichte des osmotischen Zugs	$\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$
J_{F}	Faraday'sche Teilchenstromdichte	$\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$
$J_{\mathrm{H_2O,an}}^{\mathrm{GDL}}$	diffusive Teilchenstromdichte von Wasserdampf in der GDL der Anode	$\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$
$J_{\mathrm{H_2O,cat}}^{\mathrm{GDL}}$	diffusive Teilchenstromdichte von Wasserdampf in der GDL der Kathode	$\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$
$J_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{PEM}}$	diffusive Teilchenstromdichte von Wasser in der Membran	$\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$
K_{drag}	Drag-Koeffizient	–
$K_{\mathrm{drag}}^{\mathrm{sat}}$	Drag-Koeffizient bei vollständig gesättigter Membran	–
L	Induktivität	H
L	Länge	m
l	Länge	m
L_{an}	Schichtdicke der Anoden GDL	m
L_{cat}	Schichtdicke der Kathoden GDL	m
L_{CCL}	Schichtdicke der Kathoden-Katalysatorschicht	m
L_{PEM}	Schichtdichte der Polymerelektrolytmembran	m

m	Masse	kg
M_i	molare Masse der Gaskomponente i	$\mathrm{kg\,mol^{-1}}$
M_{ion}	Äquivalentgewicht	$\mathrm{kg\,mol^{-1}}$
n	Anzahl der Ladungsträger	–
n	Exponent	–
n	Stoffmenge	mol
$\underline{P}$	Parametersatz	–
p	Druck	hPa
p_i	Partialdruck der Gaskomponente i	atm
p_{sat}	Sättigungsdampfdruck	hPa
p_i^{TPB}	Partialdruck der Gaskomponente i an der Dreiphasengrenze	atm
Q	komplexe Impedanz eines Konstantphasenelements	Ω
R	Widerstand	Ω
r	differentieller Widerstand	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
R_0	ohmscher Widerstand	Ω
R_{act}	Widerstand der Aktivierungspolarisation	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
$R_{\mathrm{act,an}}$	Widerstand der Aktivierungspolarisation der Anode	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
$R_{\mathrm{conc,an}}$	Widerstand der Diffusionspolarisation der Anode	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
$R_{\mathrm{conc,cat}}$	Widerstand der Diffusionspolarisation der Kathode	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
R_{ct}	Ladungstransferwiderstand	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
r_{ct}	längenspezifischer Ladungstransferwiderstand	$\Omega\,\mathrm{m}$
R_{el}	elektronischer Anteil des ohmschen Widerstandes	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
R_{i}	Innenwiderstand	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
$R_{\mathrm{i},k}$	Innenwiderstandsbeitrag der Komponente k	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
R_{ion}	ionischer Anteil des ohmschen Widerstandes	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
r_{ion}	längenspezifischer ionischer Widerstand	$\Omega\,\mathrm{m^{-1}}$
$R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$	ionischer Widerstand der Kathoden-Katalysatorschicht	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
$r_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL}}$	längenspezifischer ionischer Widerstand der Kathoden-Katalysatorschicht	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
$R_{\mathrm{ion,eff}}^{\mathrm{CCL}}$	effektiver ionischer Widerstand der Kathoden-Katalysatorschicht	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
$R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{CCL,ref}}$	ionischer Widerstand der Kathoden-Katalysatorschicht (Referenzwert bei 80 °C und 100 % r.F.)	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
$R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM}}$	ionischer Widerstand der Polymerelektrolytmembran	$\Omega\,\mathrm{m^2}$
$R_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{PEM,ref}}$	ionischer Widerstand der Polymerelektrolytmembran (Referenzwert bei 80 °C und 100 % r.F.)	$\Omega\,\mathrm{m^2}$

R_{ohm}	ohmscher Widerstand	$\Omega\,\mathrm{m}^2$
R_{pol}	Polarisationswiderstand	Ω
$R_{\mathrm{pol,TLM}}$	Polarisationswiderstand eines Kettenleiteransatzes	$\Omega\,\mathrm{m}^2$
$\bar{r}_{\mathrm{Pore}}$	mittlerer Porenradius	m
S	Entropie	$\mathrm{J\,K}^{-1}$
S	Summe der Fehlerquadrate	Ω^2
ΔS^0	Standard-Entropieänderung	$\mathrm{J\,K}^{-1}$
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
T_{DP}	Taupunkttemperatur	K
T_{ref}	Referenztemperatur	K
$\underline{u}$	komplexe Spannung	V
U	elektrische Spannung	V
u	Wechselspannung	V
$\hat{u}_0$	Amplitude der Wechselspannung	V
U_0	theoretische Zellspannung unter Standardbedingungen	V
U_{a}	Arbeitsspannung	V
U_{OCV}	Leerlaufspannung	V
U_{th}	theoretische Zellspannung	V
V	Volumen	m^3
w_{a}	Gewichtungsfaktor	–
w_{b}	Gewichtungsfaktor	–
x	Strecke	m
Y_0	Admittanz	Ω
Y_i	molarer Anteil der Gaskomponente i	–
$\underline{Z}$	komplexe Impedanz	Ω
Z'	Realteil der komplexen Impedanz	Ω
Z''	Imaginärteil der komplexen Impedanz	Ω
$\underline{Z}_{\mathrm{C}}$	komplexe Impedanz einer Kapazität	Ω
$\underline{Z}_{\mathrm{CPE}}$	komplexe Impedanz eines Konstantphasenelements	Ω
$\underline{Z}_{\mathrm{FLW}}$	komplexe Impedanz eines Warburg-Elements	Ω
$\underline{Z}_{\mathrm{L}}$	komplexe Impedanz einer Induktivität	Ω
$\underline{Z}_{\mathrm{pol}}$	komplexe Polarisationsimpedanz	Ω
$\underline{Z}_{\mathrm{R}}$	komplexe Impedanz eines ohmschen Widerstands	Ω

$\underline{Z}_{\mathrm{RC}}$	komplexe Impedanz eines RC-Glieds	Ω
$\underline{Z}_{\mathrm{RQ}}$	komplexe Impedanz eines RQ-Glieds	Ω
$\underline{Z}_{\mathrm{TLM}}$	komplexe Impedanz einer porösen Elektrode (Kettenleitermodell)	Ω
$\underline{Z}_{\mathrm{W}}$	komplexe Impedanz eines Warburg-Elements	Ω

Griechische Symbole

α	Ladungstransferkoeffizient	–
α_{an}	Ladungstransferkoeffizient der Anode	–
α_{cat}	Ladungstransferkoeffizient der Kathode	–
χ_1	ionischer Holmwiderstand im Kettenleitermodell	$\Omega\,\mathrm{m}^{-1}$
χ_2	elektrischer Holmwiderstand im Kettenleitermodell	$\Omega\,\mathrm{m}^{-1}$
Δ	Residuum	–
ε	Porosität	–
$\varepsilon_{\mathrm{ion}}$	Materialanteil der ionischen Phase in der Kathoden-Katalysatorschicht	–
η_{act}	Aktivierungsüberspannung	V
$\eta_{\mathrm{act,an}}$	Aktivierungsüberspannung der Anode	V
$\eta_{\mathrm{act,cat}}$	Aktivierungsüberspannung der Kathode	V
η_{conc}	Diffusionsüberspannung	V
$\eta_{\mathrm{conc,an}}$	Diffusionsüberspannung der Anode	V
$\eta_{\mathrm{conc,cat}}$	Diffusionsüberspannung der Kathode	V
η_{ohm}	ohmsche Überspannung	V
κ	Verhältnis aus komplexer Sprossenimpedanz und Holmwiderständen im Kettenleitermodell	m
λ	Stöchiometrie	–
λ	Wassergehalt	–
Ω_{D}	Kollisionsintegral	–
$\underline{\Phi}$	komplexe Modellfunktion	Ω
φ	Phasenwinkel	rad
φ	relative Feuchte	%
Φ'	Realteil der komplexen Modellfunktion	Ω
Φ''	Imaginärteil der komplexen Modellfunktion	Ω
ψ	Strukturparameter	–
ψ_{an}	Strukturparameter der Anoden GDL	–
ψ_{cat}	Strukturparameter der Kathoden GDL	–

ψ_{ion}	Strukturparameter der ionischen Phase	–
ρ_{tr}	Dichte der trockenen Membran	$\mathrm{kg\,m^{-3}}$
σ	spezifische Leitfähigkeit	$\mathrm{S\,m^{-1}}$
σ_{ij}^2	mittlerer Kollisionsdurchmesser	m
$\sigma_{\text{ion}}^{\text{CCL}}$	spezifische ionische Leitfähigkeit der Kathoden-Katalysatorschicht	$\mathrm{S\,m^{-1}}$
$\sigma_{\text{ion}}^{\text{PEM}}$	spezifische ionische Leitfähigkeit der Polymerelektrolytmembran	$\mathrm{S\,m^{-1}}$
τ	Tortuosität	–
τ	Zeitkonstante	s
τ_{ct}	charakteristische Zeitkonstante der Ladungstransferreaktion	s
τ_{ion}	Tortuosität der ionischen Phase in der Kathoden-Katalysatorschicht	–
τ_{RC}	charakteristische Zeitkonstante eines RC-Glieds	s
τ_{RQ}	charakteristische Zeitkonstante eines RQ-Glieds	s
τ_{W}	charakteristische Zeitkonstante eines Warburg-Elements	s
ω	Kreisfrequenz	$\mathrm{s^{-1}}$
ζ	komplexe Sprossenimpedanz im Kettenleitermodell	$\Omega\,\mathrm{m}$

Indizes

an	Anode
cat	Kathode
CCL	Kathoden-Katalysatorschicht
eff	effektiv
el	elektrisch
Im	Imaginärteil
ion	ionisch
PEM	Polymerelektrolytmembran
pol	Polarisation
ref	Referenz
Re	Realteil
TPB	Dreiphasengrenze

Naturkonstanten

F	Faraday-Konstante	$96\,485{,}3\,\mathrm{A\,s\,mol^{-1}}$
p_0	atmosphärischer Druck	1013,25 hPa
R	universelle Gaskonstante	$8{,}314\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$

Literaturverzeichnis

[Aar08] AARON, D; YIACOUMI, S und TSOURIS, C: Effects of Proton-Exchange Membrane Fuel-Cell Operating Conditions On Charge Transfer Resistances Measured by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Separation Science and Technology* (2008), Bd. 43(9-10):S. 2307–2320

[Agm95] AGMON, Noam: The Grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters* (1995), Bd. 244:S. 456–462

[And02] ANDREAUS, B.; MCEVOY, A. J. und SCHERER, G. G.: Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* (2002), Bd. 47:S. 2223–2229

[Ant89] ANTOINE, Ch.: Tensions des vapeurs: nouvelle relation entre les tensions et les températures. *C. R. Acad. Sci., Paris* (1889), Bd. 107:S. 681–684

[Ant99] ANTOLINI, E.; GIORGI, L.; POZIO, A. und PASSALACQUA, E.: Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC. *Journal of Power Sources* (1999), Bd. 77(2):S. 136–142

[Ant01] ANTOINE, Olivier; BULTEL, Yann und DURAND, Robert: Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2001), Bd. 499(1):S. 85–94

[Ari15] ARISETTY, S.; LIU, Y.; GU, W. und MATHIAS, M.F.: Modeling Platinum Oxide Growth of PEMFC Cathode Catalysts. *ECS Transactions* (2015), Bd. 69(17):S. 273–289

[Bü21] BÜTTNER, Malte: Toyota Mirai (2020): Test, Brennstoffzelle, Wasserstoff, Motor, Preis, `https://www.autobild.de/artikel/toyota-mirai-2020-test-brennstoffzelle-wasserstoff-motor-preis-20325831.html` (2021), abgerufen am 14.12.2021

[Bea21] BEALE, Steven B.; ANDERSSON, Martin; BOIGUES-MUÑOZ, Carlos; FRANDSEN, Henrik L.; LIN, Zijing; MCPHAIL, Stephen J.; NI, Meng; SUNDÉN, Bengt; WEBER, André und WEBER, Adam Z.: Continuum scale modelling and complementary experimentation of solid oxide cells. *Progress in Energy and Combustion Science* (2021), Bd. 85:S. 100902

[Ben13] BENCHOUIA, N und HADJADJ, AE: Modeling and validation of fuel cell PEMFC. *Revue des Energies ...* (2013), Bd. 16:S. 365–377

[Bez15] BEZMALINOVIĆ, Dario; RADOŠEVIĆ, Jagoda und BARBIR, Frano: Initial conditioning of polymer eelectrolyte membrane fuel cell by temperature and potential cycling. *Acta Chimica Slovenica* (2015), Bd. 62(1):S. 83–87

[Bis00] BISQUERT, Juan: Infuence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2000), Bd. 2:S. 4185–4192

[Boi06] BOILLOT, M; BONNET, C; JATROUDAKIS, N; CARRE, P; DIDIERJEAN, S und LAPICQUE, F: Effect of Gas Dilution on PEM Fuel Cell Performance and Impedance Response. *Fuel Cells* (2006), Bd. 1:S. 31–37

[Bou93] BOUKAMP, B.A.; VAN HASSEL, B.A.; VINKE, I.C.; DE VRIES, K.J. und BURGGRAAF, A.J.: The oxygen transfer process on solid oxide/noble metal electrodes, studied with impedance spectroscopy, dc polarization and isotope exchange. *Electrochimica Acta* (1993), Bd. 38(14):S. 1817–1825

[Bou95] BOUKAMP, B.A.: A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(6):S. 1885–1894

[Bre17] BREITWIESER, Matthias: *Direct membrane deposition as novel fabrication technique for high performance fuel cells*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau (2017)

[Büc01] BÜCHI, Felix N. und SCHERER, Günther G.: Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* (2001), Bd. 148(3):S. A183–A188

[Cap95] CAPPADONIA, Marcella; ERNING, J Wilhelm; NIAKI, Seyedeh M Saberi und STIMMING, Ulrich: lows Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content. *Solid State Ionics* (1995), Bd. 77:S. 65–69

[Cas10] CASALEGNO, A.; COLOMBO, L.; GALBIATI, S. und MARCHESI, R.: Quantitative characterization of water transport and flooding in the diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* (2010), Bd. 195(13):S. 4143–4148

[Cha90] CHAPMAN, Sidney; COWLING, Thomas G. und BURNETT, David: *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*, Cambridge University Press, 3 Aufl. (1990)

[Cim10] CIMENTI, M.; BESSARABOV, D.; TAM, M. und STUMPER, J.: Investigation of Proton Transport in the Catalyst Layer of PEM Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy, in: *ECS Transactions*, Bd. 28, S. 147–157

[Coo11] COOPER, Kevin R: Characterizing Through-Plane and In-Plane Ionic Conductivity of Polymer Electrolyte Membranes, in: *ECS Transactions*, Bd. 41, S. 1371–1380

[Cou87] COUTURIER, G.; KIRK, D. W.; HYDE, P. J. und SRINIVASAN, S.: Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and of the oxygen reduction reactions of Pt and some alloys in alkaline medium. *Electrochimica Acta* (1987), Bd. 32(7):S. 995–1005

[Cus95] CUSSLER, E.L.: *Diffusion: Mass transfer in fluid system*, Cambridge University Press, Cambridge (1995)

[Dai14] DAIMARU, Akimasa: PEFC Evaluation Project: Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline (Electrocatalyst, Support, Membrane and MEA), Tech. Ber., New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) (2014)

[Dan09] DANZER, Michael A. und HOFER, Eberhard P.: Analysis of the electrochemical behaviour of polymer electrolyte fuel cells using simple impedance models. *Journal of Power Sources* (2009), Bd. 190(1):S. 25–33

[Dau17] DAUD, W. R.W.; ROSLI, R. E.; MAJLAN, E. H.; HAMID, S. A.A.; MOHAMED, R. und HUSAINI, T.: PEM fuel cell system control: A review. *Renewable Energy* (2017), Bd. 113:S. 620–638

[De 15] DE LILE, Jeffrey R. und ZHOU, Su: Theoretical modeling of the PEMFC catalyst layer: A review of atomistic methods. *Electrochimica Acta* (2015), Bd. 177:S. 4–20

[Dee13] DEEVANHXAY, Phengxay; SASABE, Takashi; TSUSHIMA, Shohji und HIRAI, Shuichiro: Effect of liquid water distribution in gas diffusion media with and without microporous layer on PEM fuel cell performance. *Electrochemistry Communications* (2013), Bd. 34:S. 239–241

[Die18] DIERICKX, Sebastian; JOOS, Jochen; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Advanced impedance modelling of Ni/8YSZ cermet anodes. *Electrochimica Acta* (2018), Bd. 265:S. 736–750

[Die19] DIERICKX, Sebastian; MUNDLOCH, Timo; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Advanced impedance model for double-layered solid oxide fuel cell cermet anodes. *Journal of Power Sources* (2019), Bd. 415:S. 69–82

[Die21] DIE BUNDESREGIERUNG: Deutsche Nachhhaltigkeitsstrategie, Weiterentwicklung 2021, `https://www.bundesregierung.de/resource/blob/998194/1875176/3d3b15cd92d0261e7a0bcdc8f43b7839/deutsche-nachhaltigkeitsstrategie-2021-langfassung-download-bpa-data.pdf` (2021), abgerufen am 25.04.2023

[Dra18] DRALLE, Jens: Honda Clarity Fuel Cell: Die Alternative zum reinen Elektroauto, `https://www.auto-motor-und-sport.de/test/honda-clarity-fuel-cell-test/` (2018), abgerufen am 14.12.2021

[DuP02] DUPONT: Product Information: DuPont™ Nafion® PFSA Membranes N-112, NE-1135, N-115, N-117, NE-1110 (2002)

[EH 22] EH GROUP ENGINEERING AG: EH51 – Fuel Cell Stack, https://hyfindr.com/wp-content/uploads/2022/02/EHGroup-EH51-datasheet-1.pdf (2022), abgerufen am 21.09.2022

[Eik98] EIKERLING, M. und KORNYSHEV, A. A.: Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1998), Bd. 453:S. 89–106

[Eik06] EIKERLING, M.: Water Management in Cathode Catalyst Layers of PEM Fuel Cells. A Structure-Based Model. *Journal of The Electrochemical Society* (2006), Bd. 153(3):S. E58–E70

[EK12] EL-KHAROUF, Ahmad; MASON, Thomas J.; BRETT, Dan J L und POLLET, Bruno G.: Ex-situ characterisation of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* (2012), Bd. 218:S. 393–404

[Elr17] ELRING KLINGER AG: Elektromobilität. PEM-Brennstoffzellen. Hocheffizient, umweltgerecht, zukunftsfähig., https://www.elringklinger.com/sites/default/files/brochures/downloads/elringklinger_brennstoffzellen_en_20170905_geschuetzt.pdf (2017), abgerufen am 21.09.2022

[Eul60] EULER, J und NONNENMACHER, W: Stromverteilung in porösen Elektroden. *Electrochimica Acta* (1960), Bd. 2:S. 268–286

[Fai50] FAIRBANKS, Douglas F. und WILKE, Charles R.: Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry* (1950), Bd. 42(3):S. 471–475

[Fal11] FALK, Alexander: Mercedes-Benz F-Cell A-Klasse (2003), https://www.automativ.de/mercedes-benz-f-cell-a-klasse-2003-id-521.html (2011), abgerufen am 14.12.2021

[Fou06] FOUQUET, N.; DOULET, C.; NOUILLANT, C.; DAUPHIN-TANGUY, G. und OULD-BOUAMAMA, B.: Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 159(2):S. 905–913

[Fra07] FRANCO, A A; SCHOTT, P; JALLUT, C und MASCHKE, B: A Multi-Scale Dynamic Mechanistic Model for the Transient Analysis of PEFCs. *Fuel Cells* (2007), Bd. 2:S. 99–117

[Fre01] FREIRE, Tatiana J P und GONZALEZ, Ernesto R: Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2001), Bd. 503:S. 57–68

[Fre19] FREUDENBERG PERFORMANCE MATERIALS: Freudenberg Gas Diffusion Layers – Technical Data, `https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/freudenberg-gdl-technical-data.pdf` (2019)

[Fut18] FUTTER, Georg A.; GAZDZICKI, Pawel; FRIEDRICH, Andreas K.; LATZ, Arnulf und JAHNKE, Thomas: Physical modeling of polymer-electrolyte membrane fuel cells: Understanding water management and impedance spectra. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 391:S. 148–161

[Gat21] GATTO, Irene; SACCÀ, Ada; SEBASTIÁN, David; BAGLIO, Vincenzo; ARICÒ, Antonino Salvatore; OLDANI, Claudio; MERLO, Luca und CARBONE, Alessandra: Influence of Ionomer Content in the Catalytic Layer of MEAs based on Aquivion® Ionomer. *Polymers* (2021), Bd. 13:S. 3832

[Gau15] GAUTAM, Rajeev K.; BANERJEE, Soma und KAR, Kamal K.: Bipolar Plate Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Application. *Recent Patents on Materials Science* (2015), Bd. 8(1):S. 15–45

[Gau17] GAUMONT, Thomas; MARANZANA, G; LOTTIN, Olivier; DILLET, Jérôme; DIDIERJEAN, Sophie; PAUCHET, J und GUÉTAZ, L: Measurement of protonic resistance of catalyst layers as a tool for degradation monitoring. *International Journal of Hydrogen Energy* (2017), Bd. 42(3):S. 1800–1812

[Geb00] GEBEL, G.: Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer* (2000), Bd. 41(15):S. 5829–5838

[Ger21] GERLING, Christophe; HANAUER, Matthias; BERNER, Ulrich und ANDREAS FRIEDRICH, K.: Full Factorial In Situ Characterization of Ionomer Properties in Differential PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* (2021), Bd. 168(8):S. 084504

[Ger22] GERLING, Christophe; HANAUER, Matthias; BERNER, Ulrich und FRIEDRICH, Kaspar Andreas: PEM Single Cells under Differential Conditions: Full Factorial Parameterization of the ORR and HOR Kinetics and Loss Analysis. *Journal of The Electrochemical Society* (2022), Bd. 169:S. 014503

[Gie22] GIESBRECHT, Patrick K. und FREUND, Michael S.: Investigation of Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions at Porous Pt/C Electrodes in Nafion-Based Membrane Electrode Assemblies Using Impedance Spectroscopy and Distribution of Relaxation Times Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C* (2022), Bd. 126(1):S. 132–150

[Gro39] GROVE, W.R.: XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* (1839), Bd. 14(86-87):S. 127–130

[Gro21] GROSSELINDEMANN, C.; RUSSNER, N.; DIERICKX, S.; WANKMÜLLER, F. und WEBER, A.: Deconvolution of Gas Diffusion Polarization in Ni / Gadolinium-Doped Ceria Fuel Electrodes Deconvolution of Gas Diffusion Polarization in Ni / Gadolinium- Doped Ceria Fuel Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* (2021), Bd. 168:S. 124506

[Gu07] GU, Wenbin; CARTER, Robert N.; YU, Paul T. und GASTEIGER, Hubert A.: Start/Stop and Local H2 Starvation Mechanisms of Carbon Corrosion: Model vs. Experiment. *ECS Transactions* (2007), Bd. 11(1):S. 963–973

[Guo03] GUO, Qingzhi; CAYETANO, Maria; TSOU, Yu-min; DE CASTRO, Emory S. und WHITE, Ralph E.: Study of Ionic Conductivity Profiles of the Air Cathode of a PEMFC by AC Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* (2003), Bd. 150(11):S. A1440–A1449

[Haj11] HAJI, Shaker: Analytical modeling of PEM fuel cell i-V curve. *Renewable Energy* (2011), Bd. 36(2):S. 451–458

[Hal03] HALLUM, Ryan: Preconditioning Membranes of a Fuel Cell Stack, US Patent 6576356 B1 (2003)

[Hal08] HALSEID, Rune; HEINEN, Martin; JUSYS, Zenonas und BEHM, Jürgen R.: The effect of ammonium ions on oxygen reduction and hydrogen peroxide formation on polycrystalline Pt electrodes. *Journal of Power Sources* (2008), Bd. 176(2):S. 435–443

[He00] HE, Wensheng; YI, Jung S. und VAN NGUYEN, Trung: Two-Phase Flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells Using Interdigitated Flow Fields. *AIChE Journal* (2000), Bd. 46(10):S. 2053–2064

[Hei18] HEINZMANN, Marcel; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Advanced impedance study of polymer electrolyte membrane single cells by means of distribution of relaxation times. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 402:S. 24–33

[Hei19] HEINZMANN, Marcel; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Impedance modelling of porous electrode structures in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* (2019), Bd. 444:S. 1–10

[Hei23] HEINZMANN, Marcel und WEBER, André: Impedance based Performance Model for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources* (2023), Bd. 558:S. 232540

[Hel20] HELMICH, Ulrich: Grotthus-Mechanismus, http://www.u-helmich.de/che/lexikon/G/grotthuss-mechanismus.html (2020), abgerufen am 24.08.2021

[Hol12a] HOLEWINSKI, Adam und LINIC, Suljo: Elementary Mechanisms in Electrocatalysis: Revisiting the ORR Tafel Slope. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(11):S. H864–H870

[Hol12b] HOLMSTRÖM, Nicklas; WIEZELL, Katarina und LINDBERGH, Göran: Studying Low-Humidity Effects in PEFCs Using EIS: I. Experimental. *Journal of the Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(8):S. 369–378

[Hol20] HOLZAPFEL, Peter; BÜHLER, Melanie; VAN PHAM, Chuyen; HEGGE, Friedemann; BÖHM, Thomas; MCLAUGHLIN, David; BREITWIESER, Matthias und THIELE, Simon: Directly coated membrane electrode assemblies for proton exchange membrane water electrolysis. *Electrochemistry Communications* (2020), Bd. 110

[Hon16] HONG, Bo Ki; MANDAL, Pratiti; OH, Jong-Gil und LITSTER, Shawn: On the impact of water activity on reversal tolerant fuel cell anode performance and durability. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 328:S. 280–288

[Hor D] HORIZON EDUCATIONAL: H-60 PEM Fuel Cell - 60W, https://www.horizoneducational.com/h-60-pem-fuel-cell-60w/p1466 (o. D.), abgerufen am 21.09.2022

[Hsu82] HSU, W.Y. und GIERKE, T.D.: Perfuorinated ionomer membranes, in: *ACS Symposium Series*, Bd. 180, Eisenberg and Yeager, Washington DC, S. 283–307

[Hsu83] HSU, William Y. und GIERKE, Timothy D.: Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science* (1983), Bd. 13(3):S. 307–326

[Hua18] HUANG, Jun; ZHANG, Jianbo und EIKERLING, Michael: Unifying theoretical framework for deciphering the oxygen reduction reaction on platinum. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2018), Bd. 20:S. 11776–11786

[Hua19] HUANG, Jun und EIKERLING, Michael: Modeling the oxygen reduction reaction at platinum-based catalysts: A brief review of recent developments. *Current Opinion in Electrochemistry* (2019), Bd. 13:S. 157–165

[Hut09] HUTH, Andreas; SCHAAR, Bastian und OEKERMANN, Torsten: A "proton pump"concept for the investigation of proton transport and anode kinetics in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* (2009), Bd. 54(10):S. 2774–2780

[Ill12] ILLIG, J.; ENDER, M.; CHROBAK, T.; SCHMIDT, J. P.; KLOTZ, D. und IVERS-TIFFEE, E.: Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO4-Cathodes by Impedance Modeling. *Journal of the Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(7):S. A952–A960

[IT17] IVERS-TIFFÉE, Ellen und WEBER, André: Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times. *Journal of the Ceramic Society of Japan* (2017), Bd. 125(4):S. 193–201

[Jan09] JANG, Jong Hyun; JEON, Sunyeol; CHO, Jae Hyung; KIM, Soo-kil; LEE, Sangyeop; CHO, Eunae; KIM, Hyung-juhn; HAN, Jonghee und LIM, Tae-hoon: Complex Capacitance Analysis of Ionic Resistance and Interfacial Capacitance in PEMFC and DMFC Catalyst Layers. *Journal of the Electrochemical Society* (2009), Bd. 156(11):S. 1293–1300

[Ji09] JI, Mengbo und WEI, Zidong: A review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Energies* (2009), Bd. 2(4):S. 1057–1106

[Joo17] JOOS, Jochen: *Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2017)

[Joo20] JOO, Taigyu; HU, Leiming; KI, Bo Ki; OH, Jong-Gil und LITSTER, Shawn: On the origin of deactivation of reversal-tolerant fuel cell anodes under voltage reversal conditions. *Journal of Power Sources* (2020), Bd. 472:S. 228439

[Jör17] JÖRISSEN, Ludwig und GARCHE, Jürgen: Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEFC) Stand und Perspektiven, in: Johannes Töpler und Jochen Lehmann (Editoren) *Wasserstoff und Brennstoffzelle: Technologien und Marktperspektiven*, Springer Verlag, Heidelberg (2017), S. 263–313

[Ken06] KENARANGUI, Y.; WANG, S. und FAHIMI, B.: On the impact of fuel cell system response on power electronics converter design, in: *2006 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC*, S. 6–11

[Kim95] KIM, Junbom; LEE, Seong-Min; SRINIVASAN, Supramaniam und CHAMBERLIN, Charles E: Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation. *Journal of the Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(8):S. 2670–2674

[Kim99] KIM, Jai-woh; VIRKAR, Anil V; FUNG, Kuan-zong; MEHTA, Karun und SINGHAL, Subhash C: Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* (1999), Bd. 146(1):S. 69–78

[Kim01] KIM, Jae Dong; PARK, Yong Il; KOBAYASHI, Koichi; NAGAI, Masayuki und KUNIMATSU, Masayuki: Characterization of CO tolerance of PEMFC by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* (2001), Bd. 140:S. 313–325

[Kli15] KLINGELE, Matthias; BREITWIESER, Matthias; ZENGERLE, Roland und THIELE, Simon: Direct deposition of proton exchange membranes enabling high performance hydrogen fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* (2015), Bd. 3(21):S. 11239–11245

[Klo09] KLOTZ, Dino; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Dynamic Electrochemical Model For SOFC-Stacks. *ECS Transactions* (2009), Bd. 25(2):S. 1331–1340

[Klo11] KLOTZ, D.; SCHÖNLEBER, M.; SCHMIDT, J. P. und IVERS-TIFFÉE, E.: New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data. *Electrochimica Acta* (2011), Bd. 56(24):S. 8763–8769

[Klo12] KLOTZ, Dino; SCHMIDT, J. P.; KROMP, A.; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: The Distribution of Relaxation Times as Beneficial Tool for Equivalent Circuit Modeling of Fuel Cells and Batteries, in: *ECS Transactions*, 41, S. 25–33

[Klo17] KLOTZ, Dino; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Practical Guidelines for Reliable Electrochemical Characterization of Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochimica Acta* (2017), Bd. 227:S. 110–126

[Klo19] KLOTZ, Dino: Electrochemistry Communications Negative capacitance or inductive loop ? – A general assessment of a common low frequency impedance feature. *Electrochemistry Communications* (2019), Bd. 98:S. 58–62

[Kol95] KOLDE, Jeffrey A; BAHAR, Bamdad; WILSON, Mahlon S.; ZAWODZINSKI, Thomas A. und GOTTESFELD, Shimshon: Advanced composite polymer electrolyte fuel cell membranes, in: *Proceedings of the Electrochemical Society*, Bd. 23, S. 193–201

[Kön05] KÖNIG, P.; WEBER, A.; LEWALD, N.; AICHER, T.; JÖRISSEN, L.; IVERS-TIFFÉE, E.; SZOLAK, R.; BRENDEL, M. und KACZEROWSKI, J.: Testing and model-aided analysis of a 2 kWel PEMFC CHP-system. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 145:S. 327–335

[Kön07] KÖNIG, P.; WEBER, A.; LEWALD, N.; AICHER, T.; JÖRISSEN, L. und IVERS-TIFFÉE, E.: Model-aided testing of a PEMFC CHP system. *Fuel Cells* (2007), Bd. 7(1):S. 70–77

[Kon16] KONGKANAND, Anusorn und MATHIAS, Mark F.: The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters* (2016), Bd. 7(7):S. 1127–1137

[Kra27] KRAMERS, M. H. A.: La diffusion de la lumière par les atomes. *Transactions of Volta Centenary Congress in Como* (1927), Bd. 2:S. 545–557

[Kre04] KREUER, Klaus Dieter; PADDISON, Stephen J.; SPOHR, Eckhard und SCHUSTER, Michael: Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology. *Chemical Reviews* (2004), Bd. 104(10):S. 4637–4678

[Kre08] KREUER, K D; SCHUSTER, M; OBLIERS, B; DIAT, O; TRAUB, U; FUCHS, A; KLOCK, U; PADDISON, S J und MAIER, J: Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* (2008), Bd. 178:S. 499–509

[Kro26] KRONIG, R.L.: On the Theory of Dispersion of X-Rays. *Journal of the Optical Society of America* (1926), Bd. 12(6):S. 547–557

[Kul13] KULIKOVSKY, A. A. und EIKERLING, M.: Analytical solutions for impedance of the cathode catalyst layer in PEM fuel cell: Layer parameters from impedance spectrum without fitting. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2013), Bd. 691:S. 13–17

[Kul14] KULIKOVSKY, A. A.: A Physically-Based Analytical Polarization Curve of a PEM Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society* (2014), Bd. 161(3):S. F263–F270

[Kul16] KULIKOVSKY, A. A.: PEM Fuel Cell Impedance at Open Circuit. *Journal of the Electrochemical Society* (2016), Bd. 163(5):S. F319–F326

[Kul19] KULIKOVSKY, Andrei: The effect of Nafion film on the cathode catalyst layer performance in a low–Pt PEM fuel cell. *Electrochemistry Communications* (2019), Bd. 103:S. 61–65

[Kur08] KURZ, Timo; HAKENJOS, Alex; KRÄMER, Jérôme; ZEDDA, Mario und AGERT, Carsten: An impedance-based predictive control strategy for the state-of-health of PEM fuel cell stacks. *Journal of Power Sources* (2008), Bd. 180:S. 742–747

[Kur13] KURZWEIL, Peter: *Brennstoffzellentechnik*, Springer Verlag, Amberg, 2. auflage Aufl. (2013)

[Kus17] KUSOGLU, Ahmet und WEBER, Adam Z: New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chemical Reviews* (2017), Bd. 117:S. 987–1104

[Le 06] LE CANUT, Jean-Marc; ABOUATALLAH, Rami M. und HARRINGTON, David A.: Detection of Membrane Drying , Fuel Cell Flooding , and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* (2006), Bd. 153(5):S. A857–A864

[Lee18] LEE, M. R.; LEE, H. Y.; YIM, S. D.; KIM, C. S.; SHUL, Y. G.; KUCERNAK, A. und SHIN, D.: Effects of Ionomer Carbon Ratio and Ionomer Dispersity on the Performance and Durability of MEAs. *Fuel Cells* (2018), Bd. 18(2):S. 129–136

[Leo08] LEONIDE, A; SONN, V; WEBER, A und IVERS-TIFFÉE, E: Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* (2008), Bd. 155(1):S. B36–B41

[Leo10] LEONIDE, André: *SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, band 18 Aufl. (2010)

[Leo11] LEONIDE, A.; HANSMANN, S.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Performance simulation of current/voltage-characteristics for SOFC single cell by means of detailed impedance analysis. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196:S. 7343–7346

[Li08] LI, Hui; TANG, Yanghua; WANG, Zhenwei; SHI, Zheng; WU, Shaohong; SONG, Datong; ZHANG, Jianlu; FATIH, Khalid; ZHANG, Jiujun; WANG, Haijiang; LIU, Zhongsheng; ABOUATALLAH, Rami und MAZZA, Antonio: A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* (2008), Bd. 178(1):S. 103–117

[Li20] LI, Ting; SHEN, Jiabin; CHEN, Guangying; GUO, Shaoyun und XIE, Guangyou: Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders. *ACS Omega* (2020), Bd. 5(28):S. 17628–17636

[Li22] LI, Yonghuan; SONG, Wei; JIANG, Guang; YANG, Yue; YU, Hongmei; SHAO, Zhigang; DUAN, Fangwei und YANG, Yingxuan: Ti4O7 supported IrOx for anode reversal tolerance in proton exchange membrane fuel cell. *Frontiers in Energy* (2022):S. 1–10

[Lim10] LIM, Tae Won; KIM, Sae Hoon; AHN, Sang Yeoul; HONG, Bo Ki und AHN, Vyung Ki: System and Method for Activating Fuel Cell, US Patent US 2010/0129689 A1 (2010)

[Liu09] LIU, Yuxiu; MURPHY, Michael W.; BAKER, Daniel R.; GU, Wenbin; JI, Chunxin; JORNE, Jacob und GASTEIGER, Hubert A.: Proton Conduction and Oxygen Reduction Kinetics in PEM Fuel Cell Cathodes : Effects of Ionomer-to-Carbon Ratio and Relative Humidity. *Journal of The Electrochemical Society* (2009), Bd. 156(8):S. B970–B980

[Löh10] LÖHN, Helmut: *Leistungsvergleich von Nieder- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen – Experimentelle Untersuchungen, Modellierung und numerische Simulation*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2010)

[Luo21] LUO, Xiaoyan; LAU, Grace; TESFAYE, Meron; ARTHURS, Claire R.; CORDOVA, Isvar; WANG, Cheng; YANDRASITS, Michael und KUSOGLU, Ahmet: Thickness Dependence of Proton-Exchange-Membrane Properties. *Journal of The Electrochemical Society* (2021), Bd. 168(10):S. 104517

[Mac18] MACDONALD, John Ross und BARSOUKOV, Evgenij: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, 3 Aufl. (2018)

[Mal08] MALEVICH, Dzmitry; HALLIOP, Ela; PEPPLEY, Brant A.; PHAROAH, Jon G. und KARAN, Kunal: Effect of Relative Humidity on Electrochemical Active Area and Impedance Response of PEM Fuel Cell. *ECS Transactions* (2008), Bd. 16(2):S. 1763–1774

[Mal09] MALEVICH, Dzmitry; HALLIOP, Ela; PEPPLEY, Brant A.; PHAROAH, Jon G. und KARAN, Kunal: Investigation of Charge-Transfer and Mass-Transport Resistances in PEMFCs with Microporous Layer Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* (2009), Bd. 156(2):S. B216–B224

[Mal11] MALEVICH, Dzmitry; PHAROAH, Jon G.; PEPPLEY, Brant A. und KARAN, Kunal: On the determination of PEM fuel cell catalyst layer resistance from impedance measurement in H2/N2 cells, in: *ECS Transactions*, Bd. 41, S. 721–732

[Mar92] MARTIN, Charles R: The Platinum Microelectrode/Nafion Interface: An Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Oxygen Reduction Kinetics and Nation Characteristics. *Journal of The Electrochemical Society* (1992), Bd. 139(6):S. 1634–1641

[Mau04] MAURITZ, Kenneth A. und MOORE, Robert B.: State of understanding of Nafion. *Chemical Reviews* (2004), Bd. 104(10):S. 4535–4585

[mob19] MOBILE.DE GMBH: Wasserstoff tanken in Deutschland: Hier geht's schon, `https://www.mobile.de/magazin/artikel/wasserstoff-tanken-in-deutschland-hier-geht-s-schon-3698` (2019), abgerufen am 04.12.2022

[Møl21] MØLMEN, L.; EILER, K.; FAST, L.; LEISNER, P. und PELLICER, E.: Recent advances in catalyst materials for proton exchange membrane fuel cells. *APL Materials* (2021), Bd. 9:S. 040702

[Mon90] MOND, Ludwig und LANGER, Carl: A new form of gas battery. *Proceedings of the Royal Society of London* (1890), Bd. 52(46):S. 296–304

[Mül98] MÜLLER, A. C.; WEBER, Andre; BEIE, H. J.; KRÜGEL, A.; GERTHSEN, D. und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Influence of current density and fuel utilization on the degradation of the anode. *Proceedings of the 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum* (1998):S. 353–362

[Nan20] NAN, Haoxiong; SU, Ya-Qiong; TANG, Cheng; CAO, Rui; LI, Dong; YU, Jia; LIU, Quanbing; DENG, Yijie und TIAN, Xinlong: Engineering the electronic and strained interface for high activity of PdMcore@Ptmonolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Science Bulletin* (2020), Bd. 65(16):S. 1396–1404

[Nat03] NATARAJAN, Dilip und VAN NGUYEN, Trung: Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* (2003), Bd. 115(1):S. 66–80

[Net19] NETO, Diogo M.; OLIVEIRA, Marta C.; ALVES, José L. und MENEZES, Luís F.: Numerical Study on the Formability of Metallic Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells. *Metals* (2019), Bd. 9(7)

[Ney05] NEYERLIN, K. C.; GASTEIGER, Hubert A.; MITTELSTEADT, Cortney K.; JORNE, Jacob und GU, Wenbin: Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society* (2005), Bd. 152(6):S. A1073

[Ney06] NEYERLIN, K C; GU, Wenbin; JORNE, Jacob und GASTEIGER, Hubert A: Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society* (2006), Bd. 153(10):S. 1955–1963

[Ney07a] NEYERLIN, K. C.; GU, Wenbin; JORNE, Jacob; CLARK, Alfred und GASTEIGER, Hubert A.: Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC - Analytical Model and Experimental Validation. *Journal of The Electrochemical Society* (2007), Bd. 154(2):S. B279–B287

[Ney07b] NEYERLIN, K. C.; GU, Wenbin; JORNE, Jacob und GASTEIGER, Hubert A.: Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions. *Journal of The Electrochemical Society* (2007), Bd. 154(7):S. B631–B635

[Nit08] NITTA, Iwao; HIMANEN, Olli und MIKKOLA, Mikko: Contact resistance between gas diffusion layer and catalyst layer of PEM fuel cell. *Electrochemistry Communications* (2008), Bd. 10:S. 47–51

[Niy14] NIYA, Seyed Mohammad Rezaei und HOORFAR, Mina: Process modeling of the ohmic loss in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* (2014), Bd. 120:S. 193–203

[Nør04] NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T. und JÓNSSON, H.: Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B* (2004), Bd. 108(46):S. 17886–17892

[Nor05] NOREN, D. A. und HOFFMAN, M. A.: Clarifying the Butler-Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 152(1-2):S. 175–181

[Oet96] OETJEN, H.-F.; SCHMIDT, V. M.; STIMMING, U. und TRILA, F.: Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using $H2/CO$ as Fuel Gas. *Journal of The Electrochemical Society* (1996), Bd. 143(12):S. 3838–3842

[Ogi12] OGIHARA, Nobuhiro; KAWAUCHI, Shigehiro; OKUDA, Chikaaki; ITOU, Yuichi; TAKEUCHI, Yoji und UKYO, Yoshio: Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell. *Journal of the Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(7):S. 1034–1039

[O'H16] O'HAYRE, Ryan; CHA, Suk-Won; COLELLA, Whitney G. und PRINZ, Fritz B.: *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, Inc.„ Hoboken, NJ, third edit Aufl. (2016)

[Oma11] OMATI, Luca; GALLO STAMPINO, Paola; DOTELLI, Giovanni; BRIVIO, Davide und GRASSINI, Paolo: Operative conditions effect on PEM-FC performance by in-situ and ex-situ analysis of gas diffusion media with different bulk textile structure. *International Journal of Hydrogen Energy* (2011), Bd. 36(13):S. 8053–8062

[Ost94] OSTWALD, Wilhelm: Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische Zukunft. *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie* (1894), Bd. 1(3):S. 81–84

[Özd20] ÖZDEMIR, Safiye Nur und TAYMAZ, Imdat: Thickness Effect of Membrane and Catalyst Layer on the Pem Fuel, in: *UEMK 2019 Proceedings Book*, October 2019, S. 64–75

[Par92] PARTHASARATHY, Arvind; SRINIVASAN, Supramaniam; APPLEBY, A John und MARTIN, Charles R: Pressure Dependence of the Oxygen Reduction Reaction at the Platinum Microelectrode/Nafion Interface: Electrode Kinetics and Mass Transport. *Journal of The Electrochemical Society* (1992), Bd. 139(10):S. 2856–2862

[Pas04] PASAOGULLARI, Ugur und WANG, Chao Yang: Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* (2004), Bd. 49(25):S. 4359–4369

[Pau14] PAUL, Devproshad K; MCCREERY, Richard und KARAN, Kunal: Proton Transport Property in Supported Nafion Nanothin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* (2014), Bd. 161(14):S. F1395–1402

[Pec10] PECKHAM, Timothy J. und HOLDCROFT, Steven: Structure-morphology-property relationships of non-perfluorinated proton-conducting membranes. *Advanced Materials* (2010), Bd. 22(42):S. 4667–4690

[Pet13] PETRONE, R.; ZHENG, Z.; HISSEL, D.; PÉRA, M. C.; PIANESE, C.; SORRENTINO, M.; BECHERIF, M. und YOUSFI-STEINER, N.: A review on model-based diagnosis methodologies for PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* (2013), Bd. 38(17):S. 7077–7091

[Piv17] PIVAC, Ivan; ŠIMIĆ, Boris und BARBIR, Frano: Experimental diagnostics and modeling of inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* (2017), Bd. 365:S. 240–248

[Piv18] PIVAC, Ivan; BEZMALINOVIĆ, Dario und BARBIR, Frano: Catalyst degradation diagnostics of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy* (2018), Bd. 43(29):S. 13512–13520

[Pri99] PRIMDAHL, S. und MOGENSEN, M.: Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *Journal of The Electrochemical Society* (1999), Bd. 146(8):S. 2827–2833

[Qi21] QI, Yongzhen; LIU, Jiangjin; SABARIRAJAN, Dinesh C.; HUANG, Ying; PEREGO, Andrea; HAUG, Andrew T. und ZENYUK, Iryna V.: Interpreting Ionic Conductivity for Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst Layers with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Transmission Line Modeling. *Journal of The Electrochemical Society* (2021), Bd. 168(5):S. 054502

[Ran47] RANDLES, J.E.B.: Kinetics of Rapid Electrode Reactions. *Discussions of the Faraday Society* (1947), Bd. 1:S. 11–19

[Ras16] RASHAPOV, Rinat R. und GOSTICK, Jeff T.: In-Plane Effective Diffusivity in PEMFC Gas Diffusion Layers. *Transport in Porous Media* (2016), Bd. 115(3):S. 411–433

[RC03] ROMERO-CASTANÓN, T.; ARRIAGA, L. G. und CANO-CASTILLO, U.: Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA ' s. *Journal of Power Sources* (2003), Bd. 118:S. 179–182

[Rei05] REISER, Carl A.; BREGOLI, Lawrence; PATTERSON, Timothy W.; YI, Jung S.; YANG, J. Deliang; PERRY, Mike L. und JARVI, Thomas D.: A reverse-current decay mechanism for fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters* (2005), Bd. 8(6):S. 273–276

[Res15] RESHETENKO, T. und KULIKOVSKY, A.: PEM Fuel Cell Characterization by Means of the Physical Model for Impedance Spectra. *Journal of the Electrochemical Society* (2015), Bd. 162(7):S. F627–F633

[Res17] RESHETENKO, Tatyana und KULIKOVSKY, Andrei: Impedance Spectroscopy Study of the PEM Fuel Cell Cathode with Nonuniform Nafion Loading. *Journal of the Electrochemical Society* (2017), Bd. 164(11):S. 3016–3021

[Rez13] REZAEI NIYA, Seyed Mohammad und HOORFAR, Mina: Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 240:S. 281–293

[Rol18] ROLFI, Andrea; OLDANI, Claudio; MERLO, Luca; FACCHI, Daniele und RUFFO, Riccardo: New perfluorinated ionomer with improved oxygen permeability for application in cathode polymeric electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 396:S. 95–101

[Roy07] ROY, Sunil K.; ORAZEM, Mark E. und TRIBOLLET, Bernard: Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* (2007), Bd. 154(12):S. B1378–B1388

[Roy11] ROY, Sunil K.; HAGELIN-WEAVER, Helena und ORAZEM, Mark E.: Application of complementary analytical tools to support interpretation of polymer-electrolyte-membrane fuel cell impedance data. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(8):S. 3736–3742

[Sán96] SÁNCHEZ, S und PICARD, G S: Electrochemical oxidationof a metal involving two succesive charge transfer steps with successive charge transfer steps with adsorbed intermediate species. II- Theoretical expressions for electrochemical impedance spectra. *Electrochimica Acta* (1996), Bd. 41(13):S. 2035–2044

[Sán06] SÁNCHEZ, D.; CHACARTEGUI, R.; MUÑOZ, A. und SÁNCHEZ, T.: Thermal and electrochemical model of internal reforming solid oxide fuel cells with tubular geometry. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 160(2):S. 1074–1087

[Sav04] SAVADOGO, O.; LEE, K.; OISHI, K.; MITSUSHIMA, S.; KAMIYA, N. und OTA, K. I.: New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. *Electrochemistry Communications* (2004), Bd. 6(2):S. 105–109

[Sch39] SCHÖNBEIN, Christian Friedrich: On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* (1839), Bd. 14(85):S. 43–45

[Sch02] SCHICHLEIN, H.; MÜLLER, A.C.; VOIGTS, M.; KRÜGEL, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* (2002), Bd. 32(8):S. 875–882

[Sch08] SCHNEIDER, I. A.; BAYER, M. H.; WOKAUN, A. und SCHERER, G. G.: Impedance Response of the Proton Exchange Membrane in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* (2008), Bd. 155(8):S. B783–B792

[Sch11] SCHMIDT, Jan Philipp; CHROBAK, Thorsten; ENDER, Moses; ILLIG, Jörg; KLOTZ, Dino und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Studies on LiFePO4 as cathode material using impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(12):S. 5342–5348

[Sch14] SCHÖNLEBER, M.; KLOTZ, D. und IVERS-TIFFÉE, E.: A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests. *Electrochimica Acta* (2014), Bd. 131:S. 20–27

[Sch15] SCHÖNLEBER, Michael und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis. *Electrochemistry Communications* (2015), Bd. 58:S. 15–19

[Sch16] SCHWEISS, Ruediger; MEISER, Christian; DAMJANOVIC, Tanja; GALBIATI, Ivano und HAAK, Nico: SIGRACET® Gas Diffusion Layers for PEM Fuel Cells, Electrolyzers and Batteries (White Paper) (2016)

[Sch17] SCHÖNLEBER, Michael: *Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, band 32 Aufl. (2017)

[Sch20] SCHIEFER, A; HEINZMANN, M und WEBER, A: Inductive Low-Frequency Processes in PEMFC-Impedance Spectra. *Fuel Cells* (2020), Bd. 20(4):S. 499–506

[Set13] SETZLER, Brian P und FULLER, Thomas F: Investigation of Transport Phenomena in PEMFC Through 1-D Macro-Homogeneous Model. *ECS Transactions* (2013), Bd. 58(1):S. 95–107

[Set15] SETZLER, B. P. und FULLER, T. F.: A Physics-Based Impedance Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Exhibiting Low-Frequency Inductive Loops. *Journal of the Electrochemical Society* (2015), Bd. 162(6):S. F519–F530

[Sey11] SEYEZHAI, R und MATHUR, B: Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Computer Applications* (2011), Bd. 20(5):S. 1–6

[Sin15] SINGH, Ramesh Kumar; DEVIVARAPRASAD, Ruttala; KAR, Tathagata; CHAKRABORTY, Arup und NEERGAT, Manoj: Electrochemical Impedance Spectroscopy of Oxygen Reduction Reaction (ORR) in a Rotating Disk Electrode Configuration: Effect of Ionomer Content and Carbon-Support. *Journal of the Electrochemical Society* (2015), Bd. 162(6):S. 48–51

[Smi04] SMITHA, B; SRIDHAR, S und KHAN, A A: Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly(acrylic acid As Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. *Macromolecules* (2004), Bd. 37(6):S. 2233–2239

[Sob08] SOBOLEVA, Tatyana; XIE, Zhong; SHI, Zhiqing; TSANG, Emily; NAVESSIN, Titichai und HOLDCROFT, Steven: Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2008), Bd. 622:S. 145–152

[Son90] SONNTAG, Dietrich: Important New Values of the Physical Constants of 1986, Vapor Pressure Formulations based on the ITS-90 and Psychrometer Formulae. *Zeitschrift für Meteorologie* (1990), Bd. 40(5):S. 340–344

[Son01] SONG, J. M.; CHA, S. Y. und LEE, W. M.: Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method. *Journal of Power Sources* (2001), Bd. 94(1):S. 78–84

[Son06] SONG, Datong; WANG, Qianpu; LIU, Zhong Sheng und HUANG, Cheng: Transient analysis for the cathode gas diffusion layer of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 159(2):S. 928–942

[Son07] SONE, Yoshitsuguru; ARIYAMA, Yusuke; UNO, Masatoshi; NAITO, Hitoshi und INO, Hiromitsu: Proton Conductivity of the Reinforced Perfluorinated Membrane as a Function of Temperature and Humidity. *Electrochemistry* (2007), Bd. 75(2):S. 197–200

[Son08] SONN, Volker; LEONIDE, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni/8YSZ Cermet Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* (2008), Bd. 155(7):S. 675–679

[Sor20] SORRENTINO, Antonio; SUNDMACHER, Kai und VIDAKOVIC-KOCH, Tanja: Polymer electrolyte fuel cell degradation mechanisms and their diagnosis by frequency response analysis methods: A review. *Energies* (2020), Bd. 13(21)

[Spi17] SPIEGEL, Colleen: Considerations for Fuel Cell Design, `https://www.fuelcellstore.com/blog-section/considerations-for-fuel-cell-design` (2017), abgerufen am 21.09.2022

[Spi19] SPIEGEL, Colleen: Pressure Distribution in Bipolar Plate Flow Channels, `https://www.fuelcellstore.com/blog-section/pressure-distribution-in-bipolar-plate-flow-channels` (2019), abgerufen am 17.08.2021

[Spr91] SPRINGER, T. E.; ZAWODZINSKI, T. A. und GOTTESFELD, S.: Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of The Electrochemical Society* (1991), Bd. 138(8):S. 2334–2342

[Spr96] SPRINGER, T. E.; ZAWODZINSKI, T. A.; WILSON, M. S. und GOLFESFELD, S.: Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* (1996), Bd. 143(2):S. 587–599

[Sta17] STACY, John; REGMI, Yagya N.; LEONARD, Brian und FAN, Maohong: The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2017), Bd. 69:S. 401–414

[Str17] STROEBEL, Raimund: Approach to Provide a Metallic Bipolar Plate Module to the Industry, https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/05/f34/fcto_biploar_plates_wkshp_stroebel.pdf (2017), abgerufen am 17.02.2022

[Stü21] STÜHMEIER, Björn M.; PIETSCH, Markus R.; SCHWÄMMLEIN, Jan N. und GASTEIGER, Hubert A.: Pressure and Temperature Dependence of the Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Pt Electrocatalysts via PEMFC-based Hydrogen-Pump Measurements. *Journal of The Electrochemical Society* (2021), Bd. 168(6):S. 064516

[Tab11] TABE, Yutaka; NISHINO, Masayoshi; TAKAMATSU, Hiroyuki und CHIKAHISA, Takemi: Effects of Cathode Catalyst Layer Structure and Properties Dominating Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance. *Journal of The Electrochemical Society* (2011), Bd. 158(10):S. B1246–B1254

[Tho17] THOMÄLEN, Adolf: Zur Geschichte der Dynamomaschine. *Beiträge zur Geschichte der Technik und Industrie* (1917):S. 134–168

[Tho21] THOMAS KROHER: Test Hyundai Nexo: Elektro-SUV mit Brennstoffzelle, https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/autokatalog/marken-modelle/hyundai/hyundai-nexo/ (2021), abgerufen am 14.12.2021

[Tik90] TIKHONOV, A. N.; GONCHARSKY, A. V.; STEPHANOV, V. V. und YAGOLA, A. G.: *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1990)

[Töt14] TÖTZKE, C.; GAISELMANN, G.; OSENBERG, M.; BOHNER, J.; ARLT, T.; MARKÖTTER, H.; HILGER, A.; WIEDER, F.; KUPSCH, A.; MÜLLER, B. R.; HENTSCHEL, M. P.; BANHART, J.; SCHMIDT, V.; LEHNERT, W. und MANKE, I.: Three-dimensional study of compressed gas diffusion layers using synchrotron X-ray imaging. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 253:S. 123–131

[Toy14] TOYOTA MOTOR CORPORATION: Toyota's Approach to Fuel Cell Vehicles, https://global.toyota/en/download/26247612/ (2014), abgerufen am 05.07.2021

[Tso15] TSOTRIDIS, Georgios; PILENGA, Alberto; MARCO, Giancarlo und MALKOW, Thomas: EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configuration for automotive applications, Tech. Ber., Joint Research Centre (2015)

[Tuc95] TUCKERMAN, M.; LAASONEN, K.; SPRIK, M. und PARRINELLO, M.: Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water. *The Journal of Chemical Physics* (1995), Bd. 103(1):S. 150–161

[Umw22] UMWELTBUNDESAMT: Emissionen von Kohlendioxid nach Kategorien, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/3_abb_emi-kohlendioxid-kat_2022.pdf (2022), abgerufen am 04.12.2022

[Uni17] UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY: DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components, https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components (2017), abgerufen am 25.09.2022

[Vel95] VELDSINK, Jan W.; VAN DAMME, Ruud M. J.; VERSTEEG, Geert F. und VAN SWAIIJ, Willibrordus P. M.: The use of the dusty-gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* (1995), Bd. 57(2):S. 115–125

[Vie16a] VIERRATH, Severin; BREITWIESER, Matthias; KLINGELE, Matthias; BRITTON, Benjamin; HOLDCROFT, Steven; ZENGERLE, Roland und THIELE, Simon: The reasons for the high power density of fuel cells fabricated with directly deposited membranes. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 326:S. 170–175

[Vie16b] VIERRATH, Severin Paul: *Morphological and Electrochemical Investigation of Polymer Electrolyte Fuel Cell Components*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau (2016)

[Vir00] VIRKAR, Anil V.; CHEN, Jong; TANNER, Cameron W. und KIM, Jai Woh: The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* (2000), Bd. 131(1):S. 189–198

[vS07] VON SCHWEIDLER, Egon Ritter: Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Annalen der Physik* (1907), Bd. 329(14):S. 711–770

[W. 22] W. L. GORE & ASSOCIATES, INC.: Gore Fuel Cell Technologies, https://www.gore.com/system/files/2022-06/AES02-R1-Fuel-Cell-Portfolio-DSH-US-JUN22.pdf (2022), abgerufen am 24.09.2022

[Wag13] WAGNER, Karl Willy: Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika. *Annalen der Physik* (1913), Bd. 345(5):S. 817–855

[Wag02] WAGNER, N.: Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemistry* (2002), Bd. 32(8):S. 859–863

[Wag04] WAGNER, N. und GÜLZOW, E.: Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* (2004), Bd. 127(1-2):S. 341–347

[Wag09] WAGNER, N. und FRIEDRICH, K. A.: Application of electrochemical impedance spectroscopy for fuel cell characterization: PEFC and oxygen reduction reaction in alkaline solution. *Fuel Cells* (2009), Bd. 9(3):S. 237–246

[Wag10] WAGNER, Frederick T.; LAKSHMANAN, Balasubramanian und MATHIAS, Mark F.: Electrochemistry and the Future of the Automobile. *The Journal of Physical Chemistry Letters* (2010), Bd. 1(14):S. 2204–2219

[Wan20] WANG, Yun; SEO, Bongjin; WANG, Bowen; ZAMEL, Nada; JIAO, Kui und ADROHER, Xavier Cordobes: Fundamentals, materials, and machine learning of polymer electrolyte membrane fuel cell technology. *Energy and AI* (2020), Bd. 1:S. 100014

[War89] WARSHAY, Marvin und PROKOPLUS, Paul R.: The Fuel Cell in Space: Yesterday, Today and Tomorrow. *Grove Anniversary Fuel Cell Symposium* (1989), Bd. 102366

[Web01] WEBER, André; MÜLLER, Axel; HERBSTRITT, Dirk und IVERS-TIFFEÉ, Ellen: Characterization of SOFC single cells, in: H. Yokokawa und S. C. Singhal (Editoren) *Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VII)*, 16, Pennington NJ, S. 952–962

[Web02] WEBER, André: *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Karlsruhe (2002)

[Web04a] WEBER, Adam Z. und NEWMAN, John: Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Chemical Reviews* (2004), Bd. 104(10):S. 4679–4726

[Web04b] WEBER, Adam Z und NEWMAN, John: Transport in Polymer-Electrolyte Membranes II. Mathematical Model. *Journal of The Electrochemical Society* (2004), Bd. 151(2):S. 311–325

[Wee92] WEESE, Jürgen: A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization. *Computer Physics Communications* (1992), Bd. 69:S. 99–111

[Wei17] WEISS, Alexandra; SCHINDLER, Stefan; GALBIATI, Samuele; DANZER, Michael A und ZEIS, Roswitha: Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra. *Electrochimica Acta* (2017), Bd. 230:S. 391–398

[Wie12] WIEZELL, Katarina; HOLMSTRÖM, Nicklas und LINDBERGH, Göran: Studying Low-Humidity Effects in PEFCs Using EIS: II. Modeling. *Journal of the Electroanalytical Chemistry* (2012), Bd. 159(8):S. 379–392

[Xia21] XIA, Lingchao; NI, Meng; XU, Qidong; XU, Haoran und ZHENG, Keqing: Optimization of catalyst layer thickness for achieving high performance and low cost of high temperature proton exchange membrane fuel cell. *Applied Energy* (2021), Bd. 294:S. 117012

[Xie04] XIE, Zhong und HOLDCROFT, Steven: Polarization-dependent mass transport parameters for orr in perfluorosulfonic acid ionomer membranes: An EIS study using microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2004), Bd. 568(1-2):S. 247–260

[Xu06] XU, Zhiqiang; QI, Zhigang; HE, Chunzhi und KAUFMAN, Arthur: Combined activation methods for proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 156(2):S. 315–320

[Xu07] XU, Hui; KUNZ, Russell und FENTON, James M: Investigation of Platinum Oxidation in PEM Fuel Cells at Various Relative Humidities. *Electrochemical and Solid-State Letters* (2007), Bd. 10(1):S. B1–B5

[Yad12] YADAV, Rameshwar und FEDKIW, Peter S: Analysis of EIS Technique and Nafion 117 Conductivity as a Function of Temperature and Relative Humidity. *Journal of the Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(3):S. 340–346

[Ye07] YE, Xinhuai und WANG, Chao-yang: Measurement of Water Transport Properties Through Membrane-Electrode Assemblies. *Journal of The Electrochemical Society* (2007), Bd. 154(7):S. B676–B682

[Yua06] YUAN, Xiaozi; SUN, Jian Colin; BLANCO, Mauricio; WANG, Haijiang; ZHANG, Jiujun und WILKINSON, David P.: AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack. Part I: Stack impedance. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 161(2):S. 920–928

[Yua07] YUAN, Xiaozi; WANG, Haijiang; COLIN SUN, Jian und ZHANG, Jiujun: AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis-A review. *International Journal of Hydrogen Energy* (2007), Bd. 32(17):S. 4365–4380

[Yua11] YUAN, Xiao Zi; ZHANG, Shengsheng; SUN, Jian Colin und WANG, Haijiang: A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(22):S. 9097–9106

[Yua12] YUAN, Xiao-Zi; SUN, Jian Colin; WANG, Haijiang und LI, Hui: Accelerated conditioning for a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* (2012), Bd. 205:S. 340–344

[Yum15] YUMIYA, Hiroyuki; KIZAKI, Mikio und ASAI, Hisao: Toyota fuel cell system (TFCS). *28th International Electric Vehicle Symposium and Exhibition 2015, EVS 2015* (2015), Bd. 7(December 2014):S. 85–92

[Zaw93] ZAWODZINSKI, Thomas A.; DEROUIN, Charles; RADZINSKI, Susan; SHERMAN, Ruth J.; SMITH, Van T.; SPRINGER, Thomas E. und GOTTESFELD, Shimshon: Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* (1993), Bd. 140(4):S. 1041–1047

[Zen22] ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WÜRTTEMBERG (ZSW): Katalysatoren in PEM-Brennstoffzellen, `https://www.zsw-bw.de/forschung/brennstoffzellen/themen/komponenten.html#c12217` (2022), abgerufen am 21.12.2022

[Zha06] ZHANG, Jianlu; TANG, Yanghua; SONG, Chaojie; ZHANG, Jiujun und WANG, Haijiang: PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 163:S. 532–537

[Zha08] ZHANG, Jiujun [Hrsg.]: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst layers, Fundamentals and Applications*, Springer Verlag, London, 1 Aufl. (2008)

[Zha20] ZHANG, S.; BEALE, S.B.; REIMER, U.; ANDERSSON, M. und LEHNERT, W.: Polymer electrolyte fuel cell modeling - A comparison of two models with different levels of complexity. *International Journal of Hydrogen Energy* (2020), Bd. 45:S. 19761–19777

[Zho20] ZHOU, Xiangyang; JI, Hao; LI, Bing und ZHANG, Cunman: High-Repetitive Reversal Tolerant Performance of Proton-Exchange Membrane Fuel Cell by Designing a Suitable Anode. *ACS Omega* (2020), Bd. 5(17):S. 10099–10105