

Impedanzbasierte, mehrdimensional ortsaufgelöste Prädiktion des Betriebsverhaltens von PEM-Brennstoffzellenstacks

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene DISSERTATION

von

Tobias Goosmann, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. September 2025
Referentin: Prof. Dr.-Ing. Bettina Frohnapfel
Korreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Korreferent: PD Dr.-Ing. habil. André Weber

Kurzfassung

Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen ermöglichen eine flexible Versorgung mit regenerativer Energie in vielfältigen, mobilen Anwendungen. Hierfür werden die einzelnen Brennstoffzellen zu einem Brennstoffzellenstack zusammengefasst. Bei der Vorauslegung sind die Leistung und der Wirkungsgrad des Stacks, sowie die Einhaltung der Betriebsgrenzen auf der gesamten Zellfläche maßgebend. Sie werden primär von dem verwendeten Aktivmaterial, dem Design des Stacks und der Betriebsstrategie beeinflusst, welche sich in zahlreichen Überlagerungen und Wechselwirkungen zwischen elektrochemischen, strömungsmechanischen und thermodynamischen Prozessen niederschlagen. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb untersucht, wie sich die einzelnen physikalischen Vorgänge und ihre Wechselwirkungen im Betrieb von Komponenten- bis Stackebene mit geringem Rechenaufwand präzisieren und vollständig physikalisch analysieren lassen. Damit wird ein wichtiger Beitrag zur integrierten Vorauslegung von Material, Design und Betriebsführung geleistet.

In diesem Modell werden der Ladungstransport, der Ladungstransfer und der Gastransport innerhalb des Aktivmaterials berücksichtigt. Das strömungsmechanische Teilmodell beschreibt die Ein- oder Zwei-Phasenströmung entlang der Gaskanäle empirisch. Der Wärmetransport und die Kondensation werden im thermischen Teilmodell erfasst. Die einzelnen physikalischen Prozesse werden in einer mittleren, homogenisierten Stackebene hinsichtlich ihrer relevanten räumlichen Ausrichtung abgebildet und die zugehörigen Modellgleichungen iterativ gekoppelt. Das verwendete Aktivmaterial wird ausführlich experimentell charakterisiert. Der elektrochemische Modellansatz wird ausschließlich mit Messdaten parametriert und durch Vergleich von Simulationen mit ortsaufgelösten Messdaten validiert. Das strömungsmechanische Teilmodell wird ebenso experimentell validiert.

Aus den Simulationsergebnissen folgen Leistung und Wirkungsgrad. Darüber hinaus können die lokale Verteilung der Stromdichte, der Gaszusammensetzung, der Gasbefeuhtung und Temperatur aller relevanter Komponenten entlang der Strömungsrichtung abhängig von Betriebsbedingungen, Design und Aktivmaterial bestimmt werden. Der Stackbetrieb wird modellgestützt analysiert, die lokalen Betriebsbedingungen und physikalischen Prozesse werden interpretiert. Die Simulationsergebnisse ermöglichen eine Ableitung von Schlussfolgerungen zur integrierten Materialentwicklung, Stackdesign und Betriebsführung inklusive ihrer wechselseitigen Abhängigkeiten.

Abstract

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) are suitable for the flexible supply of renewable energy in a wide range of mobile or stationary applications. PEMFC systems include one or more PEMFC stacks which are composed of numerous individual fuel cells. The performance and efficiency of the stack, as well as compliance with the operating limits across the entire cell surface, are particularly relevant in the preliminary design. Local gradients of operating conditions develop within the stack, leading to complex interactions between electrochemical, fluid mechanical and thermodynamic processes. The characteristics and superposition depend on the active material, the design of the stack and the operational strategy. The aim of this work is to investigate the individual physical processes and their interactions from component level to stack level during operation can be predicted and physically analysed using a simulation model. The results can be a valuable contribution to the joint prediction of material, design and operational management.

The computational model considers charge transport, charge transfer and the gas transport within active material. The fluid mechanics model empirically characterizes one- or two-phase flow along the gas channels. Heat transfer and condensation are considered in a thermal model. All individual physical processes are modelled in a averaged, homogenized stack plane with regard to their relevant spatial orientation. The associated model equations are coupled iteratively.

The active material is characterized experimentally in detail. The electrochemical model is parameterised exclusively with measurement data and validated by spatially resolved measurements. The fluid mechanical model is validated experimentally.

Performance and efficiency are derived from the simulation results. In addition, local distribution of current density, gas composition, gas humidification and temperature of all relevant components along gas flow direction can be determined depending on the operating conditions, design and active material. The stack operation is analysed using simulation results. Local operating conditions and processes are physically interpreted. Conclusions on integrated material development, stack design and operation management including their interdependencies are derived.

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). Zahlreiche Menschen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich sowohl persönlich als auch fachlich begleitet. Ihnen allen gilt mein herzlicher Dank.

Mein besonderer Dank gilt Frau Professorin Ivers-Tiffée, die durch ihre Unterstützung diese Promotion überhaupt erst ermöglicht hat und das Korreferat übernommen hat. Für ihr Vertrauen und ihre Begleitung in Zeiten des Wandels danke ich ihr ebenso wie für ihre Ermutigung, meine Ergebnisse auf internationalen Konferenzen vorzustellen.

Frau Professorin Frohnapfel danke ich herzlich für die Übernahme des Hauptreferats sowie für ihr Verständnis während notwendiger Anpassungen im Verlauf der Arbeit.

Ein weiterer besonderer Dank gilt meinem Gruppenleiter Dr. André Weber für seine kreativen Ideen und die intensiven Diskussionen im Labor über Messtechnik, die für mich zu Beginn noch ein neues Feld waren. Ebenso danke ich ihm für seine Unterstützung in administrativen und organisatorischen Fragen sowie für das umfassende Lektorat dieser Arbeit. Dass er darüber hinaus das Korreferat übernommen hat, weiß ich in besonderer Weise zu schätzen.

Meinen Kollegen im PEMFC-Büro, Sebastian Raab, Kersten Schwab und Philipp Oppek, danke ich für die offenen und konstruktiven Fachdiskussionen aller Art. Das kollegiale Miteinander habe ich sehr geschätzt; es hat maßgeblich zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen. Gerne erinnere ich mich auch an die gemeinsamen, vor allem sportlichen Freizeitaktivitäten. Sebastian Blessing am Institut für Strömungsmechanik (ISTM) danke ich für zahlreiche Gespräche über Strömungsmechanik und deren Simulationen. Marcel Heinzmann danke ich für seine ausdauernden und wertvollen Diskussionen über Elektrochemie, insbesondere während der Entstehung dieser Arbeit, als er das Institut bereits verlassen hatte. Auch die Zusammenarbeit mit Niklas Russner und sein umfassendes Wissen in Thermodynamik waren mir eine große Hilfe. Darüber hinaus verdanke ich Benjamin Hauck viele wertvolle außerfachliche Impulse, insbesondere durch unsere Diskussionen über Batterien, Elektroautos, Ladesäulen und seine besondere

Begeisterung für Tesla.

Den Studierenden, die ich während meiner Zeit am Institut mitbetreuen durfte, danke ich ausdrücklich für ihre Unterstützung. Die Zusammenarbeit mit unterschiedlichen Persönlichkeiten und Fachrichtungen an verschiedenen Hochschulen war für mich eine bereichernde Erfahrung. Ein spezieller Dank gilt den technischen Mitarbeitenden des Instituts. Stefan Ziegler und Simon Rothardt unterstützten mich in der mechanischen Werkstatt bei unzähligen Änderungen und Erweiterungen der Prüfstände. Torsten Johannsen danke ich für den Aufbau elektrischer Komponenten an den Prüfständen und seine stets lösungsorientierte Unterstützung in IT-Fragen. Annette Schucker danke ich für ihre Unterstützung im Chemielabor und ihre fachliche Beratung bei Messungen und Analysen.

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines Industrieprojekts mit der Schaeffler Technologies AG & Co. KG, deren finanzieller Unterstützung ich ausdrücklich danke.

Abschließend möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für ihre Geduld, ihre Ermutigung und ihre ausdauernde Unterstützung danken.

Karlsruhe, im Oktober 2025

Tobias Goosmann

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Danksagung	v
1 Motivation und wissenschaftliche Fragestellung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Wissenschaftliche Fragestellung	2
1.3 Aufbau	4
1.4 Einordnung dieser Arbeit	6
2 Grundlagen	7
2.1 Funktionsprinzip von PEM-Brennstoffzellen	7
2.2 Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle und physikalische Prozesse	8
2.3 Etablierte Messverfahren	14
2.3.1 Strom-Spannungskennlinie	14
2.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	15
2.3.3 Cyclo-Voltammetrie und Linear Sweep Voltammetry	18
2.3.4 Messverfahren zur Bestimmung der Wasserverteilung	20
2.4 Weitere, allgemeine Grundlagen	21
2.4.1 Druckverluste	21
2.4.2 Numerische Lösungsverfahren	22
2.5 Übersicht veröffentlichter Modelle	23
2.5.1 Elektrochemisches Modell nach Kulikovsky	25
2.5.2 Elektrochemische Modelle nach Leonide und Heinzmann	26
2.5.3 Wassermodell nach Springer	28
2.5.4 Stackmodell nach Gößling	28
3 Messtechnik	31
3.1 Prüfstand mit inkrementeller Zellfläche	31
3.2 Prüfstand mit segmentierter Zellfläche	32

4 Modell	37
4.1 Herausforderungen und Aufbau des Stackmodells	37
4.2 Elektrochemisches 0D-Modell	38
4.2.1 Herausforderungen	38
4.2.2 Elektrochemischer Modellansatz	44
4.2.3 Diskussion und Vergleich mit anderen elektrochemischen Modellen	61
4.2.4 Elektrochemische Validierung	65
4.2.5 Zusammenfassung des elektrochemischen Modells	75
4.3 Elektrochemisches, ortsaufgelöstes Modell	76
4.3.1 Wassertransportmodell	76
4.3.2 Validierung ortsaufgelöste Elektrochemie	83
4.4 Strömungsmechanisches Modell	97
4.4.1 Herausforderungen der Strömungsmechanik für PEM-Brennstoffzellen	97
4.4.2 Vorgehensweise und Modellansatz	99
4.4.3 Ein-Phasendruckverlustmodell	101
4.4.4 Zwei-Phasendruckverlustmodell	102
4.4.5 Strömungsmechanische Validierung	103
4.4.6 Zusammenfassung des Druckmodells	108
4.5 Thermisches Modell	108
4.5.1 Relevanz und Herausforderungen des thermischen Stackverhaltens	109
4.5.2 Übersicht und Modellansatz	110
4.5.3 Bilanzgleichungen	112
4.5.4 Thermische Prozesse	115
4.5.5 Berechnungsverfahren	119
4.5.6 Erweiterung: transienter Modellansatz	122
4.5.7 Zusammenfassung des thermischen Modells	123
4.6 Multiphysikalisches Gesamtmodell	124
4.6.1 Multiphysikalische Interaktionen und Iterationen	125
4.6.2 Gleichstrom und Gegenstrom	127
4.6.3 Diskretisierungsschemata und Modellklassifikation	128
4.6.4 Wahl der Segmentanzahl	130
4.7 Zusammenfassung des Modellansatzes	131
5 Simulationsstudien	133
5.1 Definition der Referenzbetriebsbedingungen	133
5.2 Lokale Analyse der Referenzbetriebsbedingungen	134
5.3 Untersuchung des Einfluss variiertener Betriebsbedingungen	146
5.4 Untersuchung der Auswirkung verschiedener Materialeigenschaften	164
5.5 Zusammenfassung der Simulationsstudien	173

6 Zusammenfassung und Ausblick	177
Literaturverzeichnis	183
Abbildungsverzeichnis	195
Tabellenverzeichnis	211
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	213
A Sonstiger Anhang	217
A.1 Modellparameter	217
A.1.1 Parameter des Ladungstransports	217
A.1.2 Parameter des Ladungstransfers	218
A.1.3 Parameter des Wasserstoffdurchtritts	220
A.1.4 Parameter des Massentransports	220
A.1.5 Geometrische Parameter des Flussfelds der kleinformatigen Zelle	221
A.1.6 Geometrische Parameter des Flussfelds im segmentierten Zellformat	222
A.1.7 Geometrische Parameter des simulierten Stacks	223
A.1.8 Materialparameter des simulierten Stacks	224
A.1.9 Wärmeleitfähigkeit von Gasen	224
A.1.10 Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten	225
A.1.11 Wärmekapazität von Gasen	225
A.1.12 Wärmekapazitäten von Flüssigkeiten	226
A.2 Probenliste	227
A.3 Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und betreute studentische Arbeiten	228
A.4 Systembetrachtungen	230

1 Motivation und wissenschaftliche Fragestellung

1.1 Motivation

Die angestrebte Dekarbonisierung der Energieversorgung und Mobilität zu Lande, zu Wasser und in der Luft erfordert weitreichende technologische Konsequenzen. Bisher genutzte, fossile Energieträger wie Erdöl, Erdgas und Kohle müssen durch erneuerbare Energien ersetzt werden. Diese schwanken jedoch in ihrer Verfügbarkeit und sollen auch in mobilen Anwendungen genutzt werden, weshalb leistungsfähige Energiespeicher notwendig sind.

Wasserstoff kann chemische Energie im großen Umfang speichern, vergleichbar mit fossilen Energieträgern, aber deutlich mehr als in Batterien. In einer Brennstoffzelle kann die chemische Energie des Wasserstoffs durch die kontrollierte Reaktion mit Sauerstoff in elektrische Energie zurückgeführt werden. Die einzige, dabei freigesetzte Emission ist Wasser. Sofern der Wasserstoff mit erneuerbarer Energie erzeugt wird, kann im gesamten Prozess die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) vermieden werden.

Entsprechend vielfältig sind mögliche Anwendungen für Brennstoffzellen, die derzeit entwickelt werden. Zur stationären Stromversorgung sind bereits erste größere Kraftwerksanlagen eröffnet worden [1], teilweise in Kombination mit Elektrolyse zur Wasserstofferzeugung [2]. Für Niedertemperaturbrennstoffzellen besonders relevant sind jedoch mobile Anwendungen. Dabei stehen im Straßenverkehr Lastkraftwagen und andere, schwere Nutzfahrzeuge mit besonders großem Energiebedarf besonders im Fokus der Entwicklung. Für derartige Anwendungen sind bereits Prototypen in der Erprobung [3], [4]. Deutlich längere Strecken legen Schiffe, vor allem Container- und Kreuzfahrtschiffe zurück, weshalb auch für diesen Anwendungszweck erste Prototypen bereits in der Erforschung oder Erprobung sind [5], [6], [7], [8].

Noch größerer Bedarf zur Speicherung erneuerbarer Energie besteht in der Luftfahrt. In diesem Bereich sind bislang von namhaften Herstellern prinzipielle Konzepte für unterschiedliche Flugzeugtypen von der Kurzstrecke bis zum Interkontinentalflug entwickelt worden [9]. Erste öffentlich vorgestellte Prototypen fokussieren sich bislang lediglich auf Antriebe für kürzere

Strecken [10].

Zentrale Herausforderungen bestehen in der Senkung der Kosten für Brennstoffzellen, vor allem durch den Bedarf an Rohstoffen im Brennstoffzellenmaterial, zugleich der deutlichen Erhöhung der Lebensdauer in Kombination mit einer Erhöhung der Leistungsdichte. Diese Ziele werden im Rahmen der Material- und Stackentwicklung adressiert. In der Entwicklung der Brennstoffzellensysteme, ihrer Anpassung an den Anwendungszweck und Optimierung sind zahlreiche physikalische Prozesse und wechselseitige Abhängigkeiten zu berücksichtigen. Diese hängen von der Anordnung von Systemkomponenten und dem spezifischen, materialabhängigen Brennstoffzellerverhalten ab. Vertiefte Kenntnisse und detaillierte Entwicklungsprozesse mit adäquaten Messverfahren und Simulationsmodelle sind deshalb durchgängig auf allen Ebenen unabdingbar, von der Materialentwicklung über die Entwicklung einzelner Komponenten bis zur Auslegung vollständiger Brennstoffzellensysteme.

1.2 Wissenschaftliche Fragestellung

In einem Brennstoffzellenstack werden zahlreiche Brennstoffzellen mechanisch aufeinander gestapelt und elektrisch in Reihe geschaltet. Ein derartiger Stack kann die geforderte elektrische Leistung jedoch nicht alleine bereitstellen. Es sind zahlreiche, zusätzliche Komponenten zur Unterstützung notwendig. Diese Bauteile verdichten, befeuchten und temperieren die notwendigen Frischluft auf Kathodenseite und Wasserstoff auf Anodenseite. Des Weiteren ist ein separater Kühlmittelkreislauf notwendig. Gemeinsam mit dem Stack bilden diese Komponenten ein Brennstoffzellensystem.

Für jede einzelne Komponente gibt es verschiedene Bauformen und diese Bauteile können vielfältig zu einem System zusammengestellt werden. Daraus folgen zahlreiche Kombinationsmöglichkeiten der Hardware. Seitens der Software in Form der Betriebsführung gibt es von der Bauteilregelung bis zur Systemregelung ebenso vielfältige Möglichkeiten.

Übergeordnete Ziele dabei sind jedoch, die Optimierung von Leistung und Wirkungsgrad für eine große Bandbreite von Betriebszuständen. Dabei sind jedoch die Betriebsgrenzen der empfindlichen Membran zu beachten, um Materialschäden zu vermeiden. Zu den besonders kritischen Betriebsgrößen zählen die maximal zulässige, lokale Temperatur zum Schutz vor Überhitzung und die minimal zulässige, lokale relative Feuchte zum Schutz vor Austrocknung. Beide lokale Größen können jedoch im Betrieb in (perspektivisch) kommerziellen Anwendungen nicht direkt gemessen werden.

Sowohl die Optimierung von Leistung und Wirkungsgrad als auch die Einhaltung der Betriebsgrenzen hängen unmittelbar von stackintern ablaufenden, physikalischen Prozessen ab.

Die unmittelbare, **elektrochemische Reaktion** verändert die Gaszusammensetzung zwischen Gaseinlass und - auslass durch Gasverbrauch und Wasserproduktion. Entlang der **Kanalströmung** fällt der Druck ab und die **Wärmeleitung** innerhalb des Stacks bestimmt die Temperaturverteilung. Alle drei Prozesse mit ihren daraus folgenden lokalen Gradienten überlagern sich. Diese multiphysikalischen Prozesse hängen somit voneinander ab und bestimmen die resultierenden Gesamtgrößen des Stacks wie Leistung und Wirkungsgrad. Die relevanteste Möglichkeit auf Systemebene, um diese Prozesse und damit das Optimierungsproblem zu lösen, sind die Betriebsbedingungen am Stackeinlass. Diese Randbedingungen des Stacks resultieren aus der Kombination von Systemkomponenten, Systemarchitektur und grundlegender Betriebsstrategie. Derartige Anpassungen erfolgen in der Auslegung vor dem Betrieb. Die Betriebsführung setzt diese Optimierung während des Betriebs fort.

Auf Stackebene hängen die lokalen Gradienten der Betriebsbedingungen von der Flussfeldgeometrie und Leitfähigkeiten der Bipolarplatten ab. Das Aktivmaterial bestimmt die nichtlinearen Zusammenhänge zwischen den lokalen Betriebsbedingungen und dem resultierenden Strom-Spannungsverhalten. Diese komplexen Abhängigkeiten folgen aus dem Aufbau unterschiedlicher Materialschichten mit variablen Schichtdicken. Jede einzelne Schicht kann dabei unterschiedliche Materialzusammensetzungen und -verteilungen aufweisen.

Diese Wechselwirkungen zwischen den auf Systemebene verursachten, veränderten Einlassbedingungen des Stacks, dessen konstruktiven Eigenschaften und des verwendeten Aktivmaterials erfassen somit mehrere technologische Dimensionen, wie in Abbildung 1.1 verdeutlicht wird.

Die große Anzahl solcher multiphysikalischen Wechselwirkungen und einflussreicher, technologischer Parameter mit überwiegend nichtlinearem Charakter erschweren das physikalische Verständnis. Eine direkte Optimierung von Konstruktion und Betriebsführung ist folgerichtig herausfordernd.

Eine systematische, multiphysikalische Beobachtung aller lokalen, elektrochemisch relevanten Betriebsbedingungen und daraus folgender Leistung und Wirkungsgrad bietet deshalb einen deutlichen Mehrwert für die Betriebsführung und die Vorauslegung eines gesamten Brennstoffzellensystems.

Um die große Anzahl möglicher Kombinationen aus Betriebsbedingungen und technologischen Parametern mit vertretbarem Aufwand abbilden zu können, ist der Rechenaufwand deutlich zu begrenzen. Das gilt insbesondere für eine mögliche, spätere Betrachtung der Betriebsführung. Die dabei angestrebte Genauigkeit soll belastbare, grundsätzliche Aussagen für umfangreiche

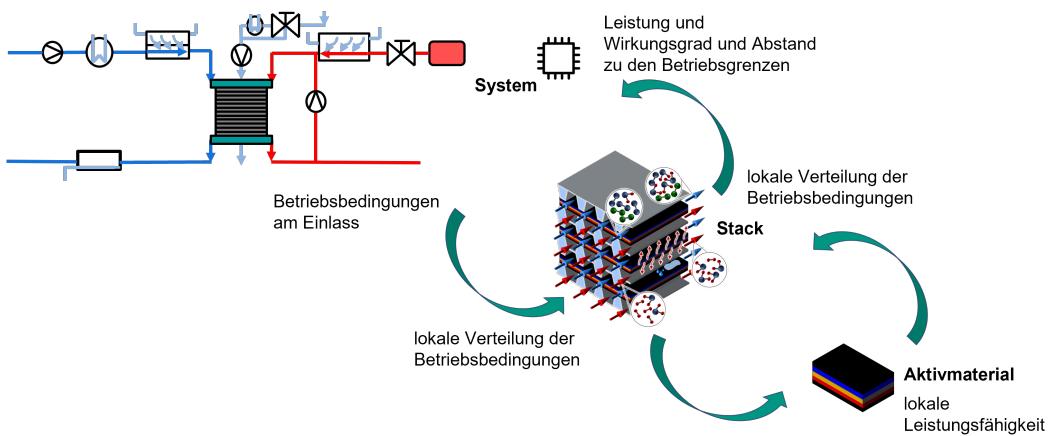


Abbildung 1.1: Zusammenwirken der unterschiedlichen Skalen: vom Brennstoffzellensystem über den Stack bis zum Aktivmaterial

Untersuchungen einer etwaigen Vorauslegung treffen können. Eine präzise Optimierung einzelner Parameter mit der höchsten, technischen Möglichkeit bleibt jedoch entsprechend spezialisierten Softwaremodellen und realen Messungen mit spezifischen Prüfständen vorbehalten.

Die Fragestellung der vorliegenden Arbeit lautet daher:

Wie lassen sich für die Betriebsführung oder eine Vorauslegung des Systems die internen, lokalen Gradienten der Betriebsbedingungen und resultierenden Gesamtgrößen wie Leistung und Wirkungsgrad eines PEM-Brennstoffzellenstacks in Abhängigkeit der Aktivmaterialeigenschaften, des Stackaufbaus und der auf Systemebene verursachten Einlassbedingungen beobachten? Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der physikalisch interpretierbaren Abbildung der vielfältigen, interdisziplinären, kausalen Abhängigkeiten und Wechselwirkungen bei begrenztem Rechenaufwand.

1.3 Aufbau der Arbeit

Im Kapitel 2 werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen vorgestellt und Kapitel 3 umfasst die verwendete Messtechnik. Im darauffolgenden Kapitel 4 wird das entwickelte Modell ausführlich vorgestellt. Anschließend werden im Kapitel 5 die wesentlichen Ergebnisse der durchgeführten Simulationsstudien vorgestellt. Kapitel 6 fasst abschließend die

gesamte Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf mögliche, nächste Schritte.

Im Abschnitt 2.1 werden die Grundlagen der PEM-Brennstoffzelle detaillierter erklärt. Für notwendige Messungen zur Erfassung des Brennstoffzellenverhaltens und zur Parametrierung kann auf eine große Anzahl bewährter Verfahren zurückgegriffen werden. Dazu gehören die am Institut seit langer Zeit etablierten Messungen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und andere, parallel zu dieser Arbeit am Institut implementierter Standardverfahren wie die linear sweep voltammetry, worauf in Kapitel 2.3 eingegangen wird.

Die Durchführung dieser Verfahren erfolgt an Prüfständen zweier sehr unterschiedlicher Formate, worauf im Kapitel 3 eingegangen wird. Ein im Rahmen einer Vorgängerarbeit entwickelter Prüfstand mit 1 cm^2 aktiver Zellfläche bietet mit seinen homogenen Betriebsbedingungen ideale Voraussetzungen zur eindeutigen Zuordnung zwischen Messergebnis und eingestellter Betriebsbedingung im Rahmen einer Parametrierung.

Ein anderer Prüfstand, parallel zu dieser Arbeit entwickelt, imitiert die Kanallängen und damit das Ausmaß lokaler Gradienten innerhalb eines Stacks. Durch spezialisierte Messtechnik sind ortsaufgelöste Messungen der Gradienten möglich. Dieser Ansatz verspricht hervorragende Möglichkeiten zur Validierung des multiphysikalischen Stackmodells mittels resultierender Gesamtgrößen wie Strom und Spannung und ihren lokalen Auflösungen. Aus organisatorischen Gründen ist es im Rahmen dieser Arbeit zeitlich nur möglich, einen ersten, groben Vergleich zu ziehen. Für detaillierte Untersuchungen und eine Validierung muss daher leider auf andere, spätere Forschungsaktivitäten und Arbeiten verwiesen werden.

Zur simulativen Abbildung des dabei beobachteten Betriebs kann auf eine große Vielzahl veröffentlichter Modellen zurückgegriffen werden. Diese unterscheiden sich deutlich hinsichtlich der berücksichtigten technischen Dimensionen (System, Stack oder innerhalb des Aktivmaterials), des Umfangs berücksichtiger physikalischer Prozesse, ihrem Detaillierungsgrad und ihrem Maß der physikalisch kausalen Abbildung. Der für das Verständnis dieser Arbeit notwendige, wesentliche Kern wird in Kapitel 2.5 vorgestellt.

Im Abschnitt 4.2 wird zuerst das elektrochemische Teilmodell und in Abschnitt 4.3 die ortsaufgelöste Erweiterung vorgestellt. Darauf folgt in Abschnitt 4.4 das strömungsmechanische Teilmodell, sowie daran anschließend im Abschnitt 4.5 das thermische Teilmodell. Abschnitt 4.6 beinhaltet die iterative Kopplung dieser Teilmodelle zu einem multiphysikalischen Gesamtmodell. In Kapitel 5 werden umfangreiche Simulationsstudien zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen veränderten Betriebsbedingungen und ausgewählten Materialeigenschaften vor dem

Hintergrund konstruktiver Eigenschaften durchgeführt. Es werden die unterschiedlichen Auswirkungen auf Leistung, Wirkungsgrad, die maximale lokale Membrantemperatur und minimale lokale relative Feuchte aufgezeigt. Schlussfolgerungen zum Vorgehen in einer möglichen Optimierung schließen diese Arbeit inhaltlich ab.

1.4 Einordnung dieser Arbeit

Die wissenschaftliche Fragestellung zu Beginn dieser Arbeit umfasste Untersuchungen im Brennstoffzellensystem zwischen dem Stack und den peripheren Komponenten, jedoch explizit nicht die einzelnen Prozesse innerhalb des Stacks. Diese Ausrichtung beinhaltete deutlich mehr ausgeprägte Regelungstechnische Aspekte, um die wechselseitigen Abhängigkeiten zwischen Hardware (Komponenten im Brennstoffzellensystem) und Software (Systemregelung) zu untersuchen. Dafür zwingend notwendige Messungen sollten an einem realen, vollständig aufgebauten Brennstoffzellensystem institutsextern im Rahmen eines Forschungsprojekts erfolgen. Die Anfänge dieses Forschungsvorhabens und seine Grundlagen werden im Anhang A.4 kurz vorgestellt.

Aufgrund veränderter Rahmenbedingungen, insbesondere vollständig fehlender Messdaten des Systems, verschob sich der Fokus der vorliegenden Arbeit zunehmend zum Verhalten der einzelnen Brennstoffzelle und des Stacks. Die am Institut vorhandenen Prüfstände für Einzelzellen wurden deshalb ungeplant und aufwendig weiterentwickelt, um Messdaten zur Parametrierung und Validierung des Brennstoffzellenverhaltens generieren zu können, wie im Kapitel 3 vorgestellt wird. Zusätzliche, externe Projektanforderungen führten jedoch zu unterschiedlichen Konfigurationen der verfügbaren Prüfstände.

Durch diesen Wechsel der Ausrichtung in Verbindung mit mehrfachen Wechseln des Aktivmaterials durch Projektpartner konnte zwar die Verfügbarkeit von Messdaten gewährleistet werden, jedoch erst nach vier Jahren und somit zu einem nachteilig späten Zeitpunkt.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit besonders hilfreichen Grundlagen vorgestellt. Das sind im Abschnitt 2.1 die grundlegende Funktionsweise einer Brennstoffzelle und im Abschnitt 2.3 etablierte Messverfahren. Im Abschnitt 2.4 folgen weitere, allgemeinere Grundlagen ohne exklusiven Bezug zur Brennstoffzelle. Im Abschnitt 2.5 erfolgt eine Übersicht relevanter Modelle.

2.1 Funktionsprinzip von PEM-Brennstoffzellen

Im Folgenden wird zuerst kurz der grundlegende, schematische Aufbau und das Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle (Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle) erklärt und anschließend auf die technische Umsetzung eingegangen.

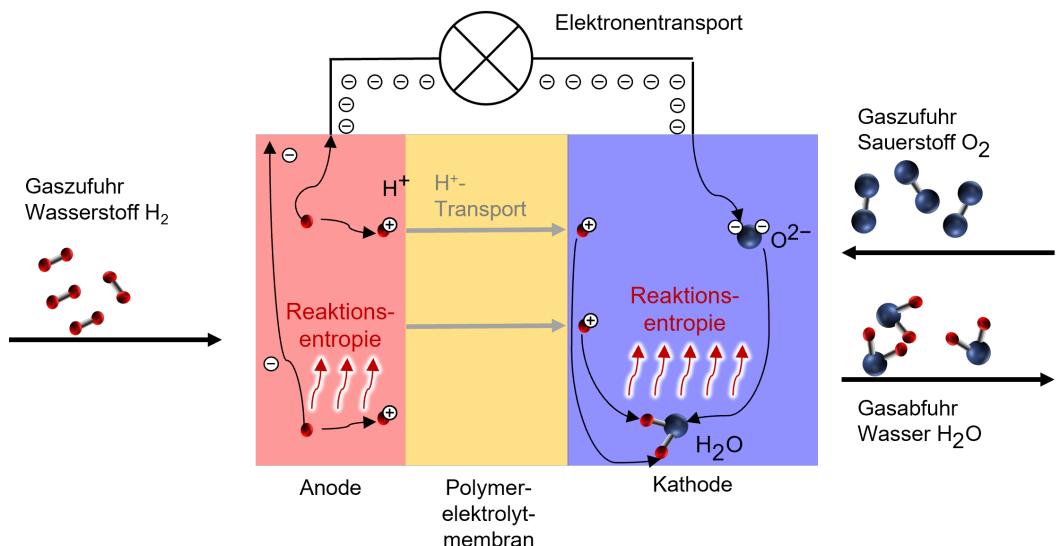


Abbildung 2.1: schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle

Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, wird auf der Anodenseite Wasserstoff der Elektrode zugeführt, welcher sich in Protonen und Elektronen aufspaltet. Die Protonen werden im Inneren durch die Membran transportiert, Elektronen ist dieser Weg bestmöglich versperrt. Sie müssen deshalb durch den äußeren Stromkreis abtransportiert werden, ein elektrischer Strom fließt und kann genutzt werden, sofern der Kreislauf geschlossen ist.

Die Kathodenelektrode wird mit Sauerstoff versorgt. Dort reagieren die Protonen, die Elektronen und die Sauerstoffmoleküle zu Wasser. Dabei wird Wärme umgesetzt. Anschließend muss das Wasser abtransportiert werden. Chemisch lassen sich diese Vorgänge für die Anodenseite mit



und für die Kathodenseite mit



beschreiben. Die Gesamtreaktion ergibt sich somit zu:



2.2 Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle und physikalische Prozesse

Die technische Umsetzung erfolgt in unterschiedlichen Materialschichten mit verschiedenen Aufgaben und Eigenschaften, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Wie die Abbildung 2.2 zeigt, befinden sich ganz außen jeweils auf Anoden- und Kathodenseite die Gasdiffusionschichten (auch Gasdiffusionslagen GDL genannt) und mikroporösen Schichten (auch mikroporöse Lagen MPL genannt). Beide poröse Strukturen werden meistens in Kombination gefertigt und weisen insgesamt im nicht komprimierten Zustand eine Schichtdicke von 180 µm bis 350 µm auf. Zentrale Aufgaben dieser Materialschichten sind die möglichst gleichmäßige Gasversorgung der Elektrode und Speicherung von Wasser zur besseren Befeuchtung der Katalysatorschichten. Deshalb weist die Gasdiffusionsschicht größere Poren zur verbesserten Gasdiffusion auf, während die Poren der mikroporösen Schicht kleiner sind. Dadurch kann das Gas feiner verteilt werden und mehr produziertes Wasser zurückgehalten werden. Der elektrische Kontakt zwischen Kathode und dem äußeren Teil des Stromkreises erfolgt ebenso

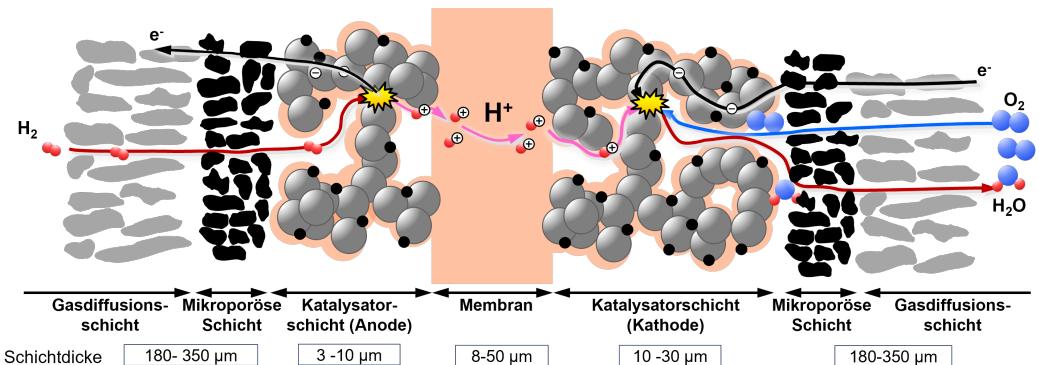


Abbildung 2.2: Anordnung der unterschiedlichen Materialschichten innerhalb einer PEM-Brennstoffzelle

über die GDL und MPL.

In den Katalysatorschichten auf Anodenseite (engl. *anode catalyst layer*, kurz ACL) und auf Kathodenseite (engl. *cathode catalyst layer*, kurz CCL) erfolgen die in den Gleichungen 2.1 und 2.2 vorgestellten elektrochemischen Teilreaktionen. In diesen Materialschichten werden die Kohlenstoffträgerstruktur und Platin in eine Schicht Ionomer eingebettet. In der CCL wird dabei in der Regel mit einer Platinbeladung von bis zu 0.5 mg cm^{-2} deutlich mehr Platin als in der ACL mit bis zu 0.2 mg cm^{-2} eingesetzt. Die CCL ist deshalb auch mit $10 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$ größer als die ACL mit $3 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$. Beide Unterschiede sind darauf zurückzuführen, dass die Reaktion auf Kathodenseite mit deutlich größeren Verlusten behaftet ist und deshalb eine stärkere katalytische Unterstützung notwendig ist.

In der Mitte des in Abbildung 2.2 gezeigten Aufbaus befindet sich die Polymerelektrolytmembran. Sie ist zugleich der Namensgeber für diesen Brennstoffzellentyp. Durch die Membran werden die Protonen von der Anodenkatalysatorschicht zur Kathodenkatalysatorschicht transportiert, gegenüber Elektronen ist sie nicht durchlässig. Zugleich muss die Membran auch gasundurchlässig sein und somit mechanisch belastbar sein, um Gasdruckdifferenzen zwischen Anode und Kathode standhalten zu können.

Die gesamte Anordnung aller vorgestellten, sieben Materialschichten, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, wird zur Vereinfachung Aktivmaterial genannt.

Innerhalb dieser vorgestellten Materialschichten finden unterschiedliche elektrochemische Prozesse statt. Diese werden in Abbildung 2.3 gezeigt. Jeder einzelne Prozess ist mit Verlusten behaftet und verringert die Zellspannung um die resultierende Überspannung η . Im Folgenden wird auf die einzelnen Verluste eingegangen.

Der mit Abstand quantitativ wichtigste Verlust ist der **Ladungstransferverlust** auf Kathodenseite. In der Kathodenteilreaktion aus Gleichung 2.2 nimmt das Sauerstoffatom zwei Protonen und

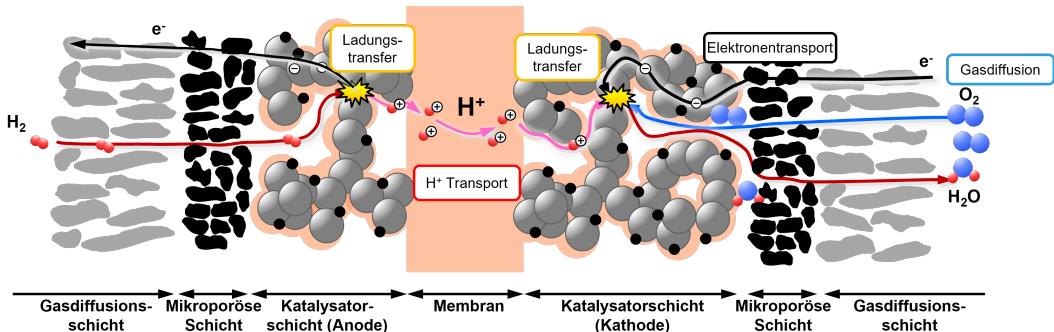


Abbildung 2.3: schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle

zwei Elektronen auf. Dadurch wird ein Wassermolekül gebildet. Dieser Prozess braucht die Unterstützung des Katalysators. Durch die Platinmenge können die Ladungstransferverluste zwar beeinflusst werden, quantitativ bleiben sie im Vergleich zu allen anderen Verlustarten dennoch dominant. Der Ladungstransfer und die Katalysatorwirkung sind thermisch aktiviert, deshalb hängen sie von der lokalen Temperatur in der Katalysatorschicht ab. Die lokale Feuchte beeinflusst die Permeabilität des Ionomers gegenüber Sauerstoff. Der Sauerstofftransport durch das Ionomer zum Platinkatalysator ist bei einer stärkeren, lokalen Befeuchtung mit einem geringeren Widerstand verbunden. Eine höhere Sauerstoffkonzentration in den Poren der Katalysatorschicht erleichtern den Ablauf der elektrochemischen Reaktion zusätzlich, weshalb dieser Prozess deutlich vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Die elektrochemische Teilreaktion der Anode aus Gleichung 2.1 führt ebenso zu Ladungstransferverlusten mit den gleichen Abhängigkeiten von den lokalen Betriebsbedingungen. Jedoch ist der Wasserstoff sehr viel reaktionsfreudiger, wodurch weniger Katalysatormaterial notwendig ist und weniger Verluste resultieren.

Die Elektronentransportverluste einschließlich des Protonentransports in der Membran, auch als **ohmsche Verluste** bekannt, hängen deutlich von den Leitfähigkeiten der Materialien ab. Dazu zählen die Membran, die Gasdiffusionsschicht und die mikroporöse Schicht, wie in Abbildung 2.3 gezeigt wird. Zusätzlich beeinflusst die Leitfähigkeit der Bipolarplatte zur Schließung des Stromkreises den ohmschen Widerstand.

Die **Ionentransportverluste in der Katalysatorschicht** folgen aus der Leitfähigkeit des Ionomers in der Katalysatorschicht und sind somit abhängig von der lokalen Befeuchtung des Elektrolyt. In Abhängigkeit der Betriebsbedingungen, vor allem der anliegenden Stromdichte, verschiebt sich der Ort der elektrochemischen Reaktion innerhalb der Katalysatorschicht zwischen der Membran und der mikroporösen Schicht [11]. Dadurch können sich die Ionentransportwege der Elektronen und somit die resultierenden Verluste verändern.

Die elektrochemische Reaktion in den Katalysatorschichten führt zu einem Gasverbrauch und somit einer lokalen Differenz der Partialdrücke Sauerstoff und Wasserstoff im Porenraum zwischen der Elektrode und dem Gaskanal. Bei hoher Last und somit hoher Stromdichte ist eine Verarmung an elektrochemisch aktiven Gaskomponenten möglich. Daraus resultieren weitere Verluste, die **Gasdiffusionsverluste**. Diese hängen von den Materialeigenschaften der verwendeten Gasdiffusionslagen, mikroporösen Schichten und Katalysatorschichten ab. Die mechanische Kompression des gesamten Aufbaus beeinflusst diese Verlustart ebenfalls. Die für die Diffusionsverluste maßgeblichen Betriebsbedingungen sind die Partialdrücke Sauerstoff und Wasserstoff in Kombination mit der anliegenden Last. Im Normalbetrieb wird die Brennstoffzelle stöchiometrisch betrieben, dementsprechend wird die zugeführte Gasmenge proportional zur anliegenden Last erhöht. Durch die lokale Verarmung der Reaktanten innerhalb der porösen Medien steigen die Diffusionsverluste bei hohen Stromdichten exponentiell an.

In **technischen Anwendungen** allerdings werden in der Regel 300 bis 350 kleinere Zellen mit ungefähr 300 cm^2 anstatt einer einzelnen, großen Zelle eingesetzt. Elektrisch werden diese in Reihe geschaltet und mechanisch gestapelt. Der englische Begriff Stack leitet sich daraus ab.

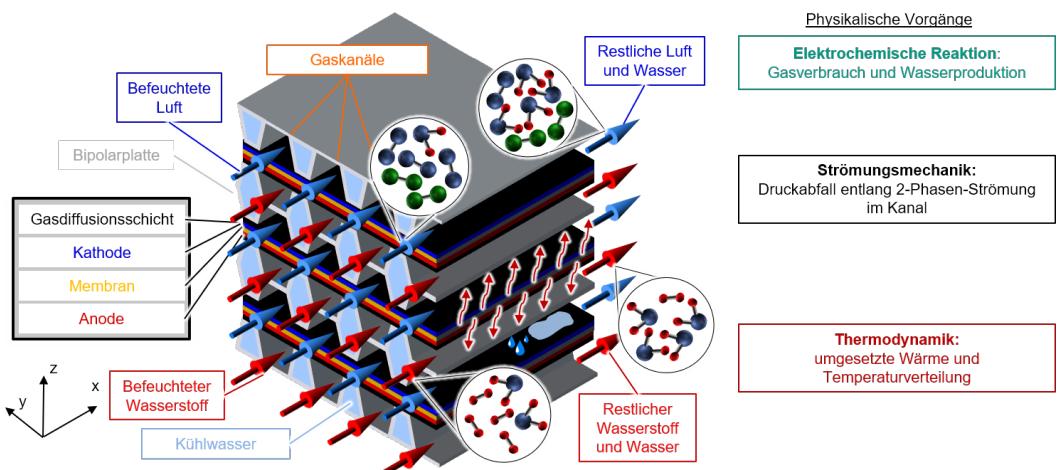


Abbildung 2.4: Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstacks, interne physikalische Prozesse und resultierende lokale Gradien-

Wie in Abbildung 2.4 gezeigt, werden dazu metallische Bipolarplatten oder Platten aus Graphit zwischen die einzelnen Zellen eingebaut. Dadurch wird das Aktivmaterial elektrisch kontaktiert, um den Stromkreis zu schließen. Jede einzelne Platte ist somit mit der Kathodenseite einer Zelle und der Anodenseite der benachbarten Zelle bipolar verbunden und leitet den elektrischen Strom.

Des Weiteren beinhaltet die Bipolarplatte das Flussfeld zur Führung der Gasströmung entlang des Aktivmaterials. Meistens wird dieses in Form gerader Kanäle gestaltet. Die Räume innerhalb der Bipolarplatte werden von Kühlmittel durchströmt, wodurch die entstandene Reaktionswärme abtransportiert wird.

Prozesse auf Stackebene

In Abbildung 2.4 werden neben dem Stackaufbau zusätzlich die wichtigsten Prozesse auf Stackebene und die daraus folgenden Gradienten in den Betriebsbedingungen gezeigt. Bedingt durch die elektrochemische Reaktion werden Sauerstoff auf Kathodenseite und Wasserstoff auf Anodenseite verbraucht. Es entsteht dabei Wasser an der Kathode. Die Gaszusammensetzung ändert sich somit entlang der Strömung innerhalb der Kanäle. Dieser lokale Gradient der Gaszusammensetzung wird in Abbildung 2.4 an den Gaseinlässen und Gasauslässen verdeutlicht. Je nach Betriebspunkt kann dabei auch Kondensation auftreten, wie durch die Abbildung flüssigen Wassers innerhalb der Zellfläche im letzten Drittel der Kanalstrecke gezeigt wird. Das Aktivmaterial ist somit zum gleichen Zeitpunkt an unterschiedlichen Stellen sehr unterschiedlichen Gasmengen Reaktanten und Befeuchtungen ausgesetzt.

Des Weiteren fällt der Gasdruck entlang der Fluidströmung innerhalb der Gaskanäle ab. In Verbindung mit kondensiertem Wasser kann sich eine Zwei-Phasenströmung ausbilden, wodurch wiederum der Druckabfall beeinflusst wird.

Darüber hinaus wird in der elektrochemischen Reaktion Wärme umgesetzt. Diese muss über das Anodengas und das Kathodengas, zum größten Teil jedoch über das Kühlwasser aus dem Stack abgeführt werden.

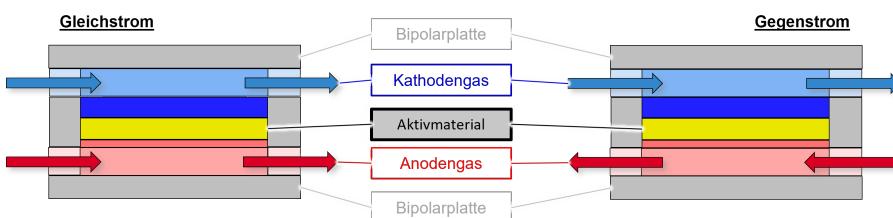


Abbildung 2.5: schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle

Die Abbildung 2.5 zeigt die Gegenüberstellung von Gleichstrom und Gegenstrom. Im Gleichstrom strömen die Gase auf Anoden- und Kathodenseite parallel entlang des Aktivmaterials in die gleiche Richtung. Einlass und Auslass beider Gase liegen jeweils direkt nebeneinander und werden lediglich durch das Aktivmaterial voneinander getrennt. Die Wassermenge innerhalb beider Gase steigt von Einlass zu Auslass. Die trockenen Gaseinlässe befinden sich somit auf der gleichen Seite, die hohe Feuchte an den Gasauslässen befindet sich auf der entgegengesetzten Seite. Das Aktivmaterial wird somit an den Gaseinlässen am wenigsten befeuchtet. Dieser

Aufbau zeichnet sich durch seinen einfache Gaszuführung zum Aktivmaterial und Integration in Prüfstände aus.

Im Gegenstrom strömen die Gase der beiden Seiten parallel entlang des Aktivmaterials, jedoch in entgegengesetzte Richtungen. Der Kathodeneinlass und Anodenauslass liegen sich somit direkt gegenüber, der Anodeneinlass und Kathodenauslass ebenso. Durch diese Anordnung wird eine bessere interne Wasserverteilung angestrebt. Der Gaseinlass mit niedriger Feuchte liegt dem stark befeuchteten Gasauslass der anderen Elektrodenseite gegenüber, es bildet sich ein interner Wasserkreislauf aus. Obwohl diese Anordnung aufwendiger in der Verteilung der Gase auf die unterschiedlichen Zellen eines Stacks ist, dominiert diese Variante (perspektivisch-) kommerzielle Anwendungen.

Die Quantität der verschiedenen Prozesse innerhalb des Aktivmaterials und auf Stackebene wirken sich auf den **Wirkungsgrad** des PEM-Brennstoffzellenstacks aus. Diese Kennzahl kann unterschiedlich definiert und angegeben werden. Der thermodynamische, elektrochemische und elektrische Systemwirkungsgrad quantifizieren verschiedene physikalische Prozesse innerhalb der Brennstoffzelle [12]. In energietechnischen Anwendungen relevant ist der elektrische Systemwirkungsgrad $\eta_{el,sys}$, wie er in [13] definiert wird:

$$\eta_{el,sys} = \frac{P_{el}}{\dot{m}_{Brennstoff} \cdot H_0} \quad (2.4)$$

Gleichung einfügen Dieser Wirkungsgrad in Gleichung 2.4 setzt die verfügbare elektrische Leistung P_{el} ins Verhältnis zur zugeführten chemischen Energie je Zeiteinheit. Diese ergibt sich aus der zugeführten Brennstoffmenge je Zeit $\dot{m}_{Brennstoff}$ und dem Brennwert H_o , auch oberer Heizwert genannt. Da in den Betriebsbedingungen der PEM-Brennstoffzelle das Reaktionsprodukt Wasser in flüssiger Form vorliegt, ist der Bezug des Wirkungsgrads auf den Brennwert einschließlich der Kondensationswärme physikalisch sinnvoll. Die Auswertungen des Wirkungsgrads der Simulationsstudien im Kapitel 5 beziehen sich deshalb ausschließlich auf den Brennwert.

Der Bezug auf den Heizwert, früher auch unterer Heizwert genannt, ist dagegen für Wärme- kraftmaschinen üblich und wird für Brennstoffzellen teilweise übernommen. Der Heizwert und der Brennwert für Wasserstoff unterscheiden sich um circa 18 %. Die berechneten Werte des Wirkungsgrads unterscheiden sich entsprechend deutlich in Abhängigkeit der verwendeten Be- zugssgröße.

2.3 Etablierte Messverfahren

2.3.1 Strom-Spannungskennlinie

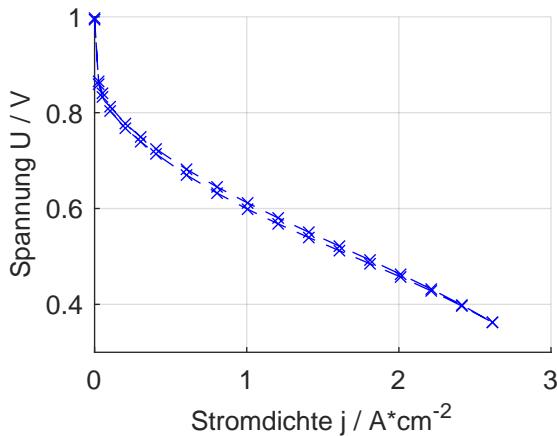


Abbildung 2.6: Beispielhafte, gemessene Strom-Spannungskennlinie mit steigender und fallender Stromdichte im inkrementellen Zellformat; befeuchteter Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $P_{Anode/Kathode,Einlass} = 0 \text{ barg}$, $RH_{Anode/Kathode} = 40\%$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $T=78^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

Bei der Strom-Spannungskennlinie, auch UI-Kennlinie genannt, handelt es sich um das einfachste und am weitesten verbreiteten Messverfahren. Beispielhaft wird eine solche Kennlinie in Abbildung 2.6 gezeigt.

Zur Durchführung derartiger Messungen gibt es zwei Möglichkeiten. In der potentiostatischen Variante wird die Spannung schrittweise verändert und der Strom der Zelle als Antwort gemessen. Im galvanostatischen Verfahren wird der Strom schrittweise verändert und die resultierende Spannung gemessen. Dieses Verfahren kann für einzelne Zellen unterschiedlichen Formats, sowie ganze Stacks durchgeführt werden.

Die Betriebspunkte bei PEM-Brennstoffzellen sind nur bedingt stationär und stabil. Das ist vorrangig auf zeitliche Veränderungen der Katalysatorstruktur und das Wasserverhalten zurückzuführen. Das Wasserverhalten hängt dabei maßgeblich nicht nur vom aktuell zu messenden Betriebspunkt, sondern auch von vorherigen Betriebspunkten ab. Beide Effekte sind in ihrer Ausprägung jedoch deutlich vom verwendeten Aktivmaterial und dessen Eigenschaften abhängig.

Für eine gute Vergleichbarkeit von Messungen ist deshalb das Befolgen der gleichen Prozedur zur Datenaufnahme notwendig. Alle anderen Vergleiche von Kennlinien sind in ihrer Aussagekraft limitiert.

2.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der **elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS)** handelt es sich um ein etabliertes Verfahren zur Analyse und Charakterisierung von Verlustprozessen in elektrochemischen Systemen, das auch für PEM-Brennstoffzellen angewendet werden kann [14], [15], [16].

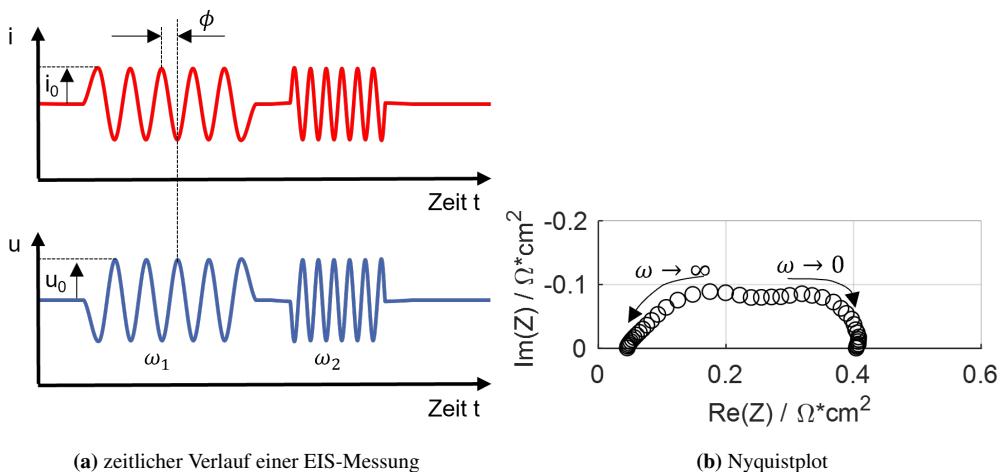


Abbildung 2.7: Ablauf einer elektrochemischen Impedanzmessung, a) zeitlicher Verlauf der Strom- und Spannungssignale b) Darstellung der frequenzabhängigen Messergebnisse in einem Nyquistplot [16]

Wie in Abbildung 2.7a dargestellt, wird ein System mit einem periodischen, in der Regel sinusförmigen, Signal kleiner Amplitude angeregt. Das System wird dabei aus seinem Arbeitspunkt ausgelenkt. Diese Antwort wird zeitgleich gemessen. Sowohl eine potentiostatische Anregung des Spannungssignals mit der Amplitude u_0 , das Stromsignal antwortet mit der Amplitude i_0 , als auch die umgekehrte, galvanostatische Anregung über den Strom sind möglich. Anregungs- und Antwortsignal unterscheiden sich dabei hinsichtlich ihrer Amplitude und ihres Phasenversatzes ϕ . Beide Größen verändern sich mit der variierten Anregungsfrequenz ω_i . Deshalb werden zuerst beide Signale im komplexen Zahlenraum dargestellt, anschließend als komplexe Impedanz durcheinander dividiert und die Messpunkte in einem Nyquist-Plot dargestellt, wie in Abbildung 2.7b zu sehen ist. Voraussetzungen für die Anwendung dieses Messverfahrens sind

- Kausalität
- Linearität
- Zeitinvarianz

Die Linearität wird durch die geschickte Wahl der Amplitude erreicht, wie in [16] bereits ausführlich für PEM-Brennstoffzellen dokumentiert ist.

Die größte Herausforderung für PEM-Brennstoffzellen zur Anwendung von EIS-Messungen stellen die Kausalität und die Zeitinvarianz dar. Weil EIS-Messungen über einen relativ langen Zeitraum erfolgen, darf abgesehen vom Anregungssignal keine zeitliche Änderung stattfinden. Das heißt, kurzfristig müssen alle Änderungsvorgänge durch den vorherigen Wechsel der Betriebsbedingungen (Temperatur, Gaszusammensetzung, Druck oder Last) bis zum Beginn der Messung vollständig abgeklungen sein. Erreicht werden kann das über eine ausreichend lange Wartezeit bis zur Messung. Zusätzlich darf über den Wartezeitraum und die Dauer der Messung aber auch kein weiterer Effekt auftreten. Aktuelle, perspektivisch kommerziell einsetzbare Aktivmaterialien reagieren teilweise deutlich sensibler gegenüber Degradationseffekten als das beinahe ein Jahrzehnt ältere Material in [16]. Des Weiteren neigt die aktuelle Materialgeneration zu einem kontinuierlich abfallenden Spannungssignal bei konstanter Stromdichte in einem Betriebsbereich oberhalb ≈ 0.8 V, vermutlich in Folge der Bildung von Platinoxid im Rahmen einer parasitären, zeitgleich und kontinuierlich ablaufenden Reaktion. Das heißt, das Spannungssignal ändert sich nicht mehr ausschließlich wegen der Anregung zur EIS-Messung, sondern unabhängig davon wegen eines zweiten Prozesses. Dadurch wird die Forderung nach Kausalität der EIS-Messung gefährdet. Zusätzlich ist dieser Effekt zeitabhängig, wodurch die geforderte Zeitinvarianz ebenfalls gefährdet ist. Beide Effekte haben direkte Konsequenzen für die Durchführung der Messungen, ihrer Auswertung und Abbildung im elektrochemischen Simulationsmodell. Diese Auswirkungen werden im Abschnitt 4.2.1 ausführlich vorgestellt.

Ein elementarer Bestandteil der Datenanalyse ist die Beurteilung der Messdatenqualität. Dies erfolgt anhand des Kramers-Kronig-Tests, wobei in [17] ein Fehler unterhalb 0.5 % gefordert wird. EIS-Messdaten, die dieses Kriterium erfüllen, werden mit Hilfe der DRT-Analyse weiter ausgewertet.

Die **Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten** (engl. *Distribution of Relaxation Times*, DRT) ist eine hilfreiche Methode zur Auswertung der EIS-Messdaten anhand der charakteristischen Frequenz und des Betrags der einzelnen Verlustarten. Dieses Verfahren ist unabhängig von vorherigen Modellannahmen und eignet sich somit für ein breites Spektrum an technischen Systemen und Betriebsbedingungen. Das hier verwendete Konzept basiert auf Ansätzen für die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) [18], für Batterien [19], [20] und einer expliziten Anwendung für PEM-Brennstoffzellen [16].

In Abbildung 2.8 werden die Vorteile dieses Verfahrens leicht ersichtlich. Der Nyquist-Plot in Abbildung 2.8a lässt nur wenige Rückschlüsse auf die frequenzabhängige Aufteilung der Polarisierungsverluste. Der abgelesene Hochfrequenzwiderstand, auch als ohmscher Widerstand R_0

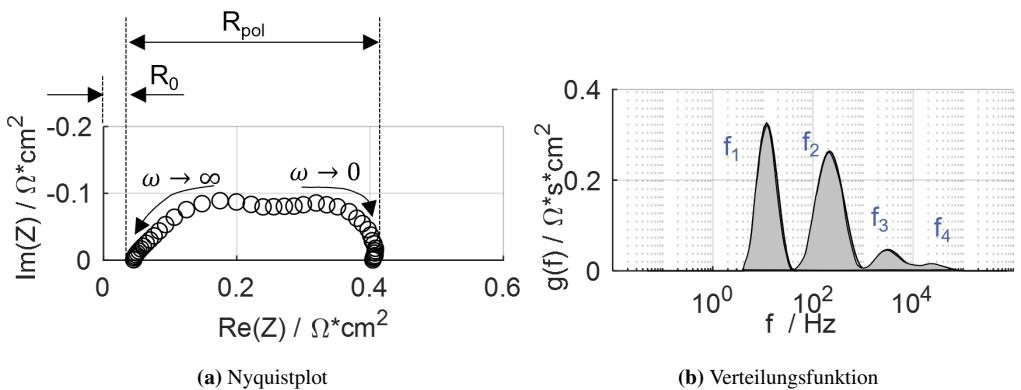


Abbildung 2.8: a) Nyquist-Plot einer Impedanzmessung verschiedener Frequenzen b) Darstellung der Verteilungsfunktion $g(f)$ über der Frequenz f , [16]

interpretiert, und der Polarisationswiderstand R_{pol} bieten allenfalls grobe Anhaltspunkte zur physikalischen Interpretation der elektrochemischen Prozesse. In Abbildung 2.8b können die einzelnen Prozesse in der graphischen Darstellung der Verteilungsfunktion über der Frequenz unmittelbar separiert werden. Die Frequenzen der einzelnen Prozesse f_i können direkt abgelesen werden. In dieser Darstellungsform der Verteilungsfunktion $g(f)$ über der Frequenz f entspricht die Fläche unter dem DRT-Ausschlag mit der charakteristischen Frequenz am Scheitelpunkt dem Betrag ihres ursächlichen Polarisierungsprozesses.

Eine visuelle Gewichtung der Prozesse wird dadurch erleichtert, die genauere Quantifizierung erfolgt jedoch mit Ersatzschaltbildern.

Ersatzschaltbilder Im Kleinsignalverhalten erfolgt die Auslenkung eines Systems um einen kleinen Betrag aus einem Arbeitspunkt. Dieses Verhalten lässt sich für elektrochemische Systeme mit Ersatzschaltbildern als eine etablierte Methode beschreiben. Grundsätzlich sind diese Schaltungen aus den Grundelementen der Elektrotechnik (Widerständen, Kapazitäten, Induktivitäten) und speziell entwickelten Impedanzfunktionen aufgebaut. Diese können in Reihen- oder Parallelschaltungen zu einem Ersatzschaltbild kombiniert werden und somit die Übertragungsfunktion eines elektrochemischen Systems abbilden. Die vorliegende Arbeit baut auf dem in [16] entwickelten Kettenleitermodell auf, ohne dieses zu verändern. Dort ist auch eine detaillierte Herleitung dokumentiert. Im Abschnitt 4.2 dieser Arbeit wird die Anwendung in der elektrochemischen Modellbildung vorgestellt.

2.3.3 Cyclo-Voltammetrie und Linear Sweep Voltammetry

Die Cyclo-Voltammetrie (CV) ist ein Messverfahren zur Untersuchung der Elektrodenprozesse. Dazu wird die Zelle mit Wasserstoff auf der Anodenseite und Stickstoff auf der Kathodenseite betrieben. Die extern angelegte elektrische Spannung wird zwischen 0.0 V und 1.2 V variiert. Die Wahl der verwendeten Grenzwerte und der Änderungsrate (Scanrate) ist aber vom Messaufbau und Probenmaterial abhängig. Die Messergebnisse werden häufig in Form von Cyclovoltammogrammen angegeben, ein solches wird in Abbildung 2.9 gezeigt.

Mit Hilfe dieses Verfahrens können einzelne Prozesse wie die Adsorption und Desorption von

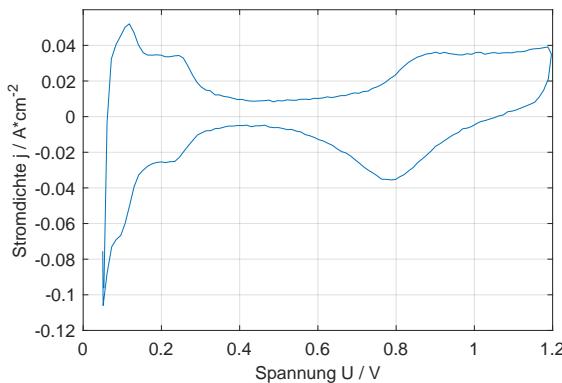


Abbildung 2.9: Messergebnisse einer Cyclo-Voltammetrie, durchgeführt bei einer Scanrate von 150 mV s^{-1} , 80°C , 200 mL min^{-1} (bei Standardbedingungen), relative Feuchte Anode $RH_{an} = 95\%$, Kathodenseite ohne Befeuchtung

Wasserstoff und Sauerstoff detaillierter untersucht werden. Die Doppelschichtkapazität kann durch Variation der zeitlichen Änderungsrate (Scanrate) bestimmt werden.

Durch Integration über die Fläche des gesamten Cyclovoltammogramm kann zusätzlich die elektrochemisch aktive Oberfläche bestimmt werden [21]. Werden derartige Messungen über die Lebensdauer bei gleichen Betriebsbedingungen wiederholt, kann die Elektrodendegradation quantifiziert werden [22], [23], wie bei den vorliegenden Messergebnissen zur Kontrolle der Datenqualität durchgeführt.

Überlagert werden diese Messungen allerdings vom Wasserstoffdurchtritt von der Anodenseite zur Kathodenseite. Die zugehörige Stromdichte kann im Cyclovoltammogramm bei ungefähr 0,4 V abgelesen oder mit Hilfe der **Linear-Sweep-Voltammetry** (LSV) bestimmt werden. Die prinzipielle Gleichwertigkeit beider Verfahren wird in [24] gezeigt. Für das verwendete Aktivmaterial und Messaufbau weisen jedoch die LSV-Messungen deutlich geringere Schwankungen auf und werden deshalb zur Bestimmung des Wasserstoffdurchtritts verwendet.

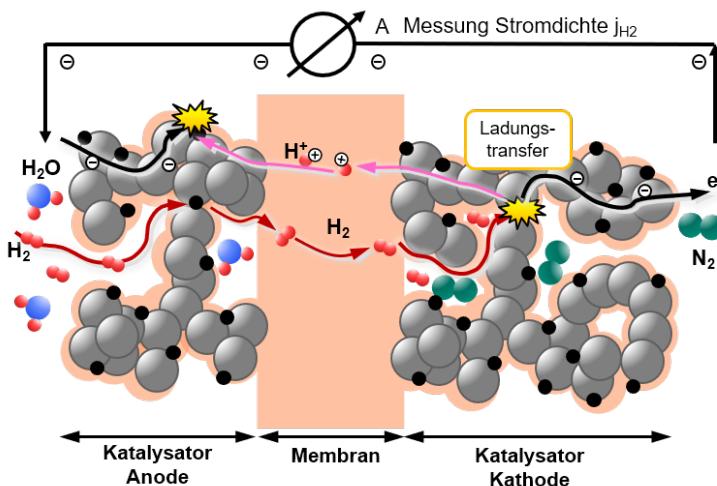


Abbildung 2.10: schematischer Ablauf der Linear Sweep Voltammetry innerhalb des Aktivmaterials zur Bestimmung der Wasserstoffdurchtrittstromdichte

Im Unterschied zur CV-Messung wird die Spannung in LSV-Messungen dabei nicht zyklisch variiert, sondern linear erhöht, wie dem Namen bereits zu entnehmen ist. Die restlichen Versuchsbedingungen werden von der CV-Messung übernommen. In Abbildung 2.10 sind die ablaufenden Prozesse während der Messung zu erkennen. Der Wasserstoff H_2 diffundiert durch die Membran hindurch auf die Kathodenseite. Abhängig von der anliegenden Spannung wird das Wasserstoffmolekül in Protonen und Elektronen aufgespalten. Da auf Kathodenseite lediglich elektrochemisch inaktiver Stickstoff, jedoch kein Sauerstoff vorhanden ist, ist keine andere Reaktion möglich. Die Protonen werden durch die Membran von der Kathodenseite zur Anodenseite zurücktransportiert, während sich die Elektronen über den Stromkreis außen zurückbewegen. Die dabei entstehende Stromstärke I wird gemessen und auf die Zellfläche A zur Wasserstoffdurchtrittstromdichte j_{H_2} bezogen. Im Vergleich zum Normalbetrieb sind die Transportrichtungen der Protonen und Elektronen entgegengesetzt, weshalb sich die Vorzeichen der gemessenen Stromdichte umkehrt. Den größten Einfluss auf die Durchlässigkeit der Membran gegenüber hat die relative Feuchte und wird entsprechend experimentell variiert.

In Abschnitt 4.2 wird gezeigt, wie die Messwerte der Wasserstoffdurchtrittstromdichte in die elektrochemische Modellbildung des Kathodenkatalysators einfließen.

2.3.4 Messverfahren zur Bestimmung der Wasserverteilung

Aufgrund der extrem kleinen räumlichen Ausdehnung des Aktivmaterials im eingebauten Zustand innerhalb zweier Flussfelder können weder die lokale Wassermenge noch die Wasserverteilung direkt während des Brennstoffzellenbetriebs gemessen werden. Abhilfe dazu versprechen Messverfahren, in denen einzelne Wassertransportprozesse extern gezielt hervorgerufen und gemessen werden sollen. Im Folgenden soll deshalb eine Auswahl dieser etablierten Verfahren aufgezeigt werden. Zur Quantifizierung von Diffusionsprozessen werden Dampfkammern verwendet [25], [26], [27]. Dabei wird die Membran an Fäden an der Decke aufgehängt und die Masse permanent gemessen. Wird nun die Feuchte der Luft in der Kammer variiert, absorbiert die Membran einen Teil des Wassers, bis sie wieder im Gleichgewicht mit der sie umgebenden Luft ist. Dabei nimmt die Membranmasse zu oder ab, woraus auf die Veränderung der Wassermenge geschlossen werden kann. In diesem Verfahren kann neben diesem Zusammenhang zwischen der relativen Feuchte des Gases und der absorbierten Wassermenge im Gleichgewicht auch der zeitliche Verlauf nach Änderung der Gasfeuchte ermittelt werden.

Der elektroosmotische Drag bezeichnet die Bewegung von Wassermolekülen gemeinsam mit Protonen durch die Membran hindurch von der Anodenkatalysatorschicht zur Kathodenkatalysatorschicht. Um diese Stromeinfluss messen zu können, sind spezielle Drag-Zellen entwickelt worden [28]. Dabei wird die Membran in eine Kammer mit flüssigen Elektrolyt montiert und von außen ein Strom angelegt. Die Wassermoleküle setzen sich mit dem Strom durch die Membran hindurch in Bewegung und verändern dadurch die Volumen des Elektrolyts auf beiden Seiten. Ergänzt werden kann dieser Aufbau noch durch einen Radiotracer. Dafür werden radioaktive Markierungsstoffe hinzugegeben und deren Änderung direkt erfasst. Beide Verfahren führen zu sehr unterschiedlichen Werten des Drag-Koeffizienten. Wiederum abweichende Dragkoeffizienten werden mit einer Wasserstoffpumpe ermittelt [28], [29]. Dabei wird die Aktivmaterial symmetrisch mit befeuchteten Wasserstoff beaufschlagt und ein Strom extern angelegt. Mit dem Strom setzen sich die Wassermoleküle durch die Membran von einer Seite zur anderen in Bewegung. Die relativen Feuchten der Gase verändern sich, diese Änderung wird auf einen Dragkoeffizienten zurückgeführt. Eine Beurteilung der Glaubwürdigkeit der unterschiedlichen Werte gestaltet sich außerordentlich schwierig. In [28], [29], [30], [31] unterscheiden sich nicht nur die Zahlenwerte um Größenordnungen, sondern auch ihre Abhängigkeiten von den Betriebsbedingungen. Inwiefern die unterschiedlichen Abhängigkeiten von der Befeuchtung und Temperatur auf die Unterschiede im Material oder im Messaufbau zurückzuführen ist, bleibt unklar.

Komplett unabhängig von Messaufbauten für Brennstoffzellen sind Einrichtungen der Kernspinresonanzspektroskopie, welche den Wassergehalt in Nafion direkt zu messen versuchen [25]. Die in [31] vorgestellte Ausstattung eines Zellgehäuses mit Feuchtesensoren an unterschiedlichen Stellen entlang eines Serpentinenflussfelds ermöglicht, ein lokales Profil der Feuchte innerhalb der Gasströmung aufzunehmen. Dieses Messverfahren ist verglichen mit anderen Verfahren

verhältnismäßig einfach und verlässlich, kann jedoch nicht die Wassermenge innerhalb des Aktivmaterials oder die einzelnen Wassertransportprozesse erfassen.

2.4 Weitere, allgemeine Grundlagen

In den Abschnitten 2.1 und 2.3 werden Grundlagen mit unmittelbaren Bezug zu Brennstoffzellen vorgestellt. Darüber hinaus sind noch strömungsmechanische und numerische Grundlagen in den Abschnitten 2.4.1 und 2.4.2 für das Verständnis der vorliegenden Arbeit außerordentlich hilfreich.

2.4.1 Druckverluste

Allgemein gilt für den Druckverlust durch Rohrreibung in Abhängigkeit des Rohrdurchmessers D_{Rohr} , der Fluideichte ρ und der Strömungsgeschwindigkeit u [32], [33], [34]:

$$\Delta p_v^{Rohrreibung} = \rho \cdot \lambda_{Rohr} \cdot \frac{L}{D_{Rohr}} \cdot \frac{u^2}{2} \quad (2.5)$$

Für detailliertere Betrachtungen sind jedoch Unterscheidungen hinsichtlich der auftretenden Strömungsform zu treffen, vor allem hinsichtlich der Rohreibungszahl λ_{Rohr} [33], [34] oder Widerstandszahl λ_{Rohr} [32]. Das **Darcy-Gesetz** ist eine empirisch ermittelte Gesetzmäßigkeit für stationäre, turbulente Rohrströmungen. In dieser Strömungsform kommt es zu makroskopischen Mischbewegungen, wodurch eine vollständig analytische Lösung bislang nicht möglich ist. Näherungsformeln, Tabellen und Diagramme auf Grundlage von Versuchen führen jedoch zu zufriedenstellenden Ergebnisse für technische Anwendungen [33].

Bei der **Hagen-Poisseuille-Strömung** handelt es sich um stationäre Schichtenströmung durch gerade Kreisrohre und somit ein rotationssymmetrisches Gegenstück zur Kanalströmung. Im Gegensatz zur turbulenten Rohrströmung ist eine vollständig analytische Lösung möglich. Für laminare Strömungen folgen Rohrreibung und Widerstand λ_{Rohr} aus der Reynoldszahl Re :

$$\lambda_{Rohr} = \frac{64}{Re} \quad (2.6)$$

Für turbulente Strömungen hängt diese Größe zusätzlich zur Reynoldszahl Re von der Rauigkeit der Rohrwand ab und kann nur empirisch ermittelt werden [33], [34].

Die Übertragung auf nicht-kreisförmige Rohre erfordert zusätzliche Anpassungen in Abhängigkeit der geometrischen Form und Abmessungen [32].

2.4.2 Numerische Lösungsverfahren

Die grundsätzliche Zielsetzung numerischer Lösungsverfahren ist, einen bisher unbekannten Verlauf der Größe y in Abhängigkeit der Größe x $y = f(x)$ zu berechnen. Die Variable x kann eine beliebige Strecke sein, z.B. eine Kanalstrecke x , y kann eine beliebige Größe sein, z.B. der Druck p , die Gasmenge n oder die Stromdichte j . Je nachdem, welche Informationen bekannt sind, kommen unterschiedliche Lösungsverfahren zum Einsatz. Zu den bekanntesten Einschrittverfahren gehören das explizite Eulerverfahren und das implizite Eulerverfahren. Ein weiteres, bekanntes Einschrittverfahren ist das Runge-Kutta-Verfahren. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Elektrochemie und den Druckabfall das explizite Eulerverfahren angewendet, wie in den Abschnitten 4.3 und 4.4 ausgeführt wird. Ein deutlich weniger bekanntes Verfahren ist die sogenannte „back-and-forth shooting“-Methode, welche zur Berücksichtigung des Gegenstroms im Abschnitt 4.6.2 implementiert und in der Abbildung 2.11 visualisiert ist.

Dieses Verfahren eignet sich für Probleme, bei denen die Randwerte an zwei unterschiedli-

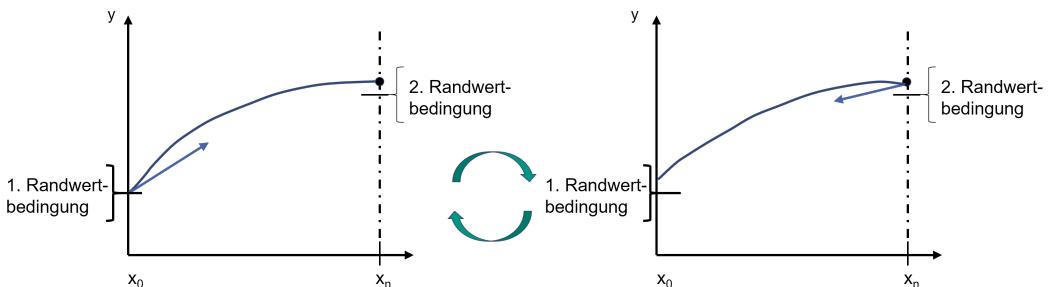


Abbildung 2.11: Ablauf des "back-and-forth-shooting"-Methode, zuerst vorwärts von links nach rechts, anschließend umgekehrt von rechts nach links.

chen Seiten des Problems und somit nicht zusammenhängend gegeben sind. Das wird in Abbildung 2.11 an den Stellen x_0 und x_n abstrahiert dargestellt. Für die Elektrochemie können das die Einlassbedingungen des Kathodengases auf der linken Seite am Anfang der Kanalstrecke x_0 und die Einlassbedingungen des Anodengases auf der rechten Seite am Ende der Kanalstrecke x_n sein. Ein derartiges Problem muss in ein Anfangswertproblem transformiert werden. Dabei werden die (noch) fehlenden Anfangswerte an der Stelle x_0 zuerst angenommen oder geschätzt, wie Abbildung 2.11a zu sehen ist. Damit wird im nächsten Schritt das Anfangswertproblem gelöst und der Verlauf $y = f(x)$ bis zur Stelle x_n berechnet, beispielsweise mit einem der vorher dargestellten anderen Verfahren. Dieser Wert muss allerdings iterativ noch korrigiert werden, bis alle vorgegebenen Randwerte bei x_0 und x_n exakt eingehalten werden. Für den Gegenstrom in der Elektrochemie heißt das, vorwärts und rückwärts auf Kathoden- und Anodenseite entlang der Kanalstrecke x zu iterieren, bis alle Einlassbedingungen erfüllt und konvergiert sind.

Weiterführende Informationen dazu finden sich in [35], andere PEM-brennstoffzellenspezifische Anwendungen in [36].

2.5 Übersicht veröffentlichter Modelle

Zunächst erfolgt eine systematische Übersicht unterschiedlicher, veröffentlichter Modellansätze. Anschließend soll auf für diese Arbeit besonders relevante und zugleich für PEM-Brennstoffzellen spezifische Simulationsmodelle eingegangen werden. Das betrifft in den Abschnitten 2.5.1 und 2.5.2 elektrochemische Modelle, im Abschnitt 2.5.3 das am weitesten verbreitete Wassermodell und im Abschnitt 2.5.4 ein interdisziplinäres Stackmodell.

Über Jahrzehnte hinweg ist eine Vielzahl von Simulationsmodellen für PEM-Brennstoffzellen entstanden. Dabei reichen die Anwendungszwecke von der Materialentwicklung über das Stackdesign bis zur Regelung im Betrieb. Deutlich unterscheidbare Modellansätze sind die Folge. Zur Auslegung oder zum Design von Komponenten, wie Flussfeldern oder ganzen Stackgeometrien wird eine hohe Genauigkeit möglichst vieler auftretenden Effekte gefordert. Zugleich sollen die Kausalitäten zwischen den auftretenden Prozessen und den auszulegenden Parametern genau abgebildet werden, um eine verlässliche Optimierung zu ermöglichen. Die Rechenzeit ist dabei vollkommen nachrangig. Bei Modellen zur Betriebsführung und zur Regelung dagegen wird eine hinreichende Genauigkeit bei sehr geringem Rechenaufwand bis hin zur Echtzeitfähigkeit gefordert. Die kausale Abbildung einzelner Prozesse ist dafür nicht notwendig. Zwischen diesen beiden extremen Anforderungsprofilen existieren noch eine Vielzahl möglicher Zwischenlösungen mit sehr unterschiedlichen Kombinationen partieller Vereinfachungen. Die Anwendungszwecke sind dabei teilweise sehr zielgerichtete Untersuchungen einzelner Effekte und lassen sich deshalb nur schwer miteinander vergleichen oder kategorisieren. Die nach [37], [38], [39] beste Unterteilung erfolgt anhand der lokalen Auflösung. Dabei wird zwischen 0D-, 1D-, 1D+1D-, 2D-, 2D+1D-, 3D+1D- und 3D-Modellen unterschieden. Auf diese soll im Folgenden jeweils kurz eingegangen werden.

0D-Modelle

0D-Modelle bestehen zumeist aus einem linearen oder linearisierten Gleichungssystem in einem definierten Betriebsbereich, wie in [40], [41], [42], [43] zu finden ist. Mit algebraischen Gleichungen werden zumeist Strom-Spannungskennlinien ohne örtliche Auflösung berechnet. Bei typischen Vertretern ist zwischen drei Gruppen zu unterscheiden. Die erste relevante Anwendung sind regelungsorientierte Modelle mit geringer Rechenzeit. In [37], [38] finden sich gute Übersichten über Ansätze zur Reglerauslegung. Teilweise werden systemweite Modelle

zur Auslegung einzelner physikalischer Effekte aufgestellt, wie in [44] für die Gasdynamik in den stackinternen Gaskanälen und den Rohrleitungen außerhalb des Stacks. Die zweite wesentliche Gruppe umfasst Modellansätze zur Vorabauslegung von Komponenten oder dem ersten Entwurf einer Komponentenanordnung im System. Dafür kann beispielsweise ein stationäres 0D-Modell zur Berechnung der elektrischen Leistung und veränderten Gaszusammensetzung nach dem Stack aufgestellt werden [45]. Die Abhängigkeit von den Einlassgrößen am Stack wird algebraisch vereinfacht abgebildet, allerdings ohne lokale Gradienten. Die dritte wichtige Gruppe umfasst die nulldimensionalen Ersatzschaltbilder zur Reduzierung der Komplexität. In [46], [47], [48] erstrecken sich diese über den gesamten Stack, während sich andere Ansätze gezielt auf die Elektrochemie konzentrieren [16], [49], siehe Abschnitt 2.5.2. Ersatzschaltbilder können somit auf vielfältige Weise in unterschiedlichen Disziplinen Komplexität und Rechenaufwand verringern.

1D-Modelle

Eindimensionale Modelle lösen örtlich in eine einzelne Richtung auf, entweder entlang des Kanals oder orthogonal dazu durch die Membran hindurch. Bei Letzteren erfolgt eine gezielte, örtliche Auflösung der einzelnen physikalischen Zustandsgrößen, beispielsweise Wassermenge, Temperatur, Konzentration von Reaktanten, in unterschiedlichen Materialschichten. Eines der bekanntesten Beispiele dieser Art ist der Wassertransport nach Springer [50], auf welchen im Abschnitt 2.5.3 explizit eingegangen wird. In [51] wird ebenfalls ein stationäres 1D-Modell mit Kopplung von Stoff- und Wärmetransport in einer einzelnen Zelle durch die Membran vorgestellt, in [52] wird analog dazu der Phasenwechsel explizit untersucht. Lokale Auflösungen in Flussrichtung zielen dagegen auf die Veränderung von Fluidzuständen im Kanal durch Gasverbrauch oder Druckabfall ab. Diese Auflösung kommt zwar alleine eher selten vor [39], ein beispielhafter Vertreter ist der in [53] vorgestellte impedanzbasierte Modellansatz zur lokalen Auflösung entlang des Gaskanals von Hochtemperaturbrennstoffzellen.

1D+1D-Modelle

Bei diesen Modellen erfolgt die Auflösung meistens kombiniert in Kanalrichtung und durch die Membran. Im Gegensatz zu reinen 2D-Modellen werden die grundlegenden Erhaltungsgleichungen nicht als zweidimensionales Problem formuliert, sondern jeweils eindimensionale Gleichungen über Randbedingungen oder Quellterme gekoppelt. Diese schwache Kopplung verringert den Rechenaufwand erheblich, so lange die beschriebenen physikalischen Prozesse nicht zu deutlich ausgeprägt voneinander abhängig sind. Die Implementierung erfolgt meistens als Erweiterung eines bestehenden 1D-Modells um eine Dimension, beispielsweise indem das eindimensionale Kernmodell entlang der zweiten Dimension immer wieder aufgerufen wird [54]. Ein Teil dieser Modelle erfasst lokale Gradienten durch die Membran und zusätzlich quer zur

Strömung, zum Beispiel zur Untersuchung des Einfluss der Kanal-Steg-Geometrie [55], [56]. Andere Ansätze kombinieren die Richtung entlang der Gasströmung mit der Richtung durch die Membran hindurch zur Kombination der Wasser- und Temperaturverteilung [55], [57], [58].

2D-Modelle

Zweidimensionale Modelle reduzieren den Rechenaufwand gegenüber dreidimensionalen Modellen. Im Gegensatz zu den 1D+1D-Modellen werden in 2D-Modellen die Modellgleichungen explizit zweidimensional aufgestellt und gelöst. Beispiele dafür sind [59] zur expliziten Unterscheidung zwischen Steg und Kanal im transienten Verhalten oder [60] zur Untersuchung der Wassermanagements entlang des Kanals und durch die Membran.

2D+1D-Modelle

Bei dieser Art von Modellen kann eine zweidimensionale, serpentinenförmige Strömung mit einem eindimensionalen Membranmodell gekoppelt werden, wie in [39]. Im Abschnitt 2.5.4 wird explizit darauf eingegangen. Allgemeine gefasste Überlegungen zur Vereinfachung vollwertiger dreidimensionaler Modellansätze finden sich in [36].

3D+1D-Modelle

Diese Sonderform bildet leicht zugängliche Komponenten wie Gaskanäle, Bipolarplatten und Gasdiffusionsschichten vollständig dreidimensional ab und verbindet diese mit einem eindimensionalen Teilmodell der MPL, GDL und Membran [61]. Dadurch soll eine ausreichende Genauigkeit bei deutlicher Verringerung der Rechenzeit erreicht werden.

3D-Modelle

3D-Modelle lösen in alle räumlichen Dimensionen auf und finden häufig in kommerziellen Softwaretools für CFD-Simulationen Anwendung, beispielsweise Ansys oder Simscale. Durch die vollständige örtliche Auflösung können mehr physikalische Effekte in Gleichungen abgebildet werden. Kombiniert mit einer geschickten Parametrierung wird sich davon eine höhere physikalische Genauigkeit erhofft. Aufgrund des großen Rechenaufwands finden derartige Ansätze nahezu ausschließlich für Dimensionierungen und Konstruktionen Anwendung.

2.5.1 Elektrochemisches Modell nach Kulikovsky

Das erste zu Vergleichszwecken herangezogene, nulldimensionale elektrochemische Modell wird in [43] vorgestellt. Mit Hilfe algebraischer Gleichungen werden Strom-Spannungskennlinien

ausreichend kleiner Zellflächen in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen ohne räumliche Auflösung berechnet. Dabei wird explizit zwischen den ablaufenden physikalischen Prozessen unterschieden. Das sind die (katalytische) Aktivierung des Ladungstransfers, der Ladungstransport, der Gastransport in der Katalysatorschicht und der Gastransport in der Gasdiffusionsschicht. Diese physikalischen Prozesse werden jeweils physikalisch interpretierbar in Form der Tafelsteigung, des ohmschen Gesetzes und des Fickschen Gesetzes abgebildet. Besonders hervorzuheben ist dabei die explizite Betrachtung des Gastransports in der Katalysatorschicht, welche auch bei hohen Stromdichten zu einer hohen Modellgenauigkeit beiträgt. Eine ausschließliche Betrachtung der Gasdiffusion durch die Gasdiffusionsschicht, wie in vielen anderen Modellen zu finden, führt mit steigender Stromdichte zu steigenden Abweichungen zwischen Simulation und Messung.

Daraus resultiert eine große Anzahl von Parametern, wobei ein Teil der Parameter geschätzt werden muss. Dabei handelt es sich neben Materialeigenschaften auch um signifikante Kennwerte wie die Leerlaufspannung und die Tafelsteigung. Die Abhängigkeit der Ladungstransferverluste als relevanteste Verlustart von der Stromdichte und somit der Last ist demnach ein Schätzwert, aber nicht auf Basis von Messdaten parametriert.

Die Identifikation der verbliebenen Parameter erfolgt ausschließlich mittels gemessener Kennlinien bei verschiedenen Betriebsbedingungen. Dadurch basieren die Parametrierung und die Überprüfung per Validierung auf den gleichen Daten. Darauf hinaus ist das Verhältnis zwischen freien Parametern und zu erfüllenden Bedingungen herausfordernd. Stehen mehr Parameter als Gleichungen zur Verfügung, so sind mehrere Lösungen möglich. Die unterschiedlichen Lösungen jedoch führen zu verschiedenen Parameterwerten. Beschreiben diese Parameter verschiedene Verlustprozesse, so verschiebt sich mit der Differenz in den Parameterwerten auch die relative Gewichtung der repräsentierten Verlustprozesse. Eine Überprüfung, inwieweit der Gesamtverlust aus der Kennlinie korrekt auf die einzelnen Verlustarten aufgeteilt wird, bleibt herausfordernd. Die Verringerung des Freiheitsgrads im Fit durch zusätzliche, geschickt gewählte Annahmen kann das Ausmaß des Problems lindern.

Dennoch bleiben insgesamt die explizite Unterscheidung und physikalisch interpretierbare Abbildung der relevantesten Prozesse inklusive der Gasdiffusion in der Katalysatorschicht positiv hervorzuheben. Im elektrochemischen Teil des Stackmodells in [39] wird dieser Ansatz leicht verändert übernommen und angewendet.

2.5.2 Elektrochemische Modelle nach Leonide und Heinzmann

Hinsichtlich Motivation und Umfang ähnliche elektrochemische Kennlinienmodelle finden sich in [49] für Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) und in [16] für PEM-Brennstoffzellen. Das

Kennlinienmodell für SOFC basiert auf EIS-Messungen unterschiedlicher Betriebsbedingungen im Leerlauf. Die Unterscheidung zwischen Ladungstransferverlusten, ohmschen Verlusten und Diffusionsverlusten erfolgt mit Hilfe der Datenauswertung in Form der DRT, wie im Abschnitt 2.3.2 vorgestellt. Dadurch können die Prozesse voneinander getrennt und eine korrekte Aufteilung des Gesamtverlusts auf die einzelnen Verlustarten gewährleistet werden. Mittels Fit eines Ersatzschaltbilds an die EIS-Spektren erfolgt die Quantifizierung der zugeordneten Prozesse. Aus der Variation der Betriebsbedingungen folgen die Abhängigkeiten der Verlustprozesse von Temperatur und Gaszusammensetzung. Die Abhängigkeit von der Stromdichte wird explizit an einer einzelnen Messung untersucht. Die Strom-Spannungskennlinien werden somit nicht zur Parametrierung, sondern ausschließlich zur Validierung genutzt. Eine weitere Anwendung dieses Modellansatzes zur räumlichen Auflösung des Gasverbrauchs entlang des Gaskanals wird in [53] vorgestellt.

Der Ansatz für PEM-Brennstoffzellen weicht davon teilweise ab. Die Strom-Spannungskennlinien werden in diesem Fall in Abhängigkeit unterschiedlicher Betriebsbedingungen auf Basis von Kennlinien und EIS-Messungen ermittelt. Die analog zur SOFC erhaltenen Fit-Werte für niedrige Stromdichten werden gemittelt, sodass keine Abhängigkeit von der Stromdichte berücksichtigt wird. Die Ladungstransferverluste als dominante Verlustart werden für kleine Stromdichten (unterhalb 100 mA cm^{-2}) direkt per Fit an die Kennlinie mittels Butler-Volmer-Gleichung bestimmt. Der vorher aus EIS-Messungen ermittelte, konstant angenommene Ladungstransferkoeffizient α erleichtert die physikalische Interpretation der Austauschstromdichte j_0 . Zudem wird der Wertebereich des Fits physikalisch sinnvoll beschränkt und alle anderen Verlustprozesse abseits der Kennlinie quantifiziert. Dadurch stehen im Gegensatz zum Modellansatz von Kulikovsky nur genau so viele Bedingungen wie zu bestimmende Parameter gegenüber. Die Aufteilung auf die einzelnen Verlustprozesse kann dadurch mit höherer Genauigkeit erfolgen.

Auch wenn durch diese Änderung die Unabhängigkeit von Parametrierung und Validierung bislang nur für Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) vollständig besteht, so bleiben bei diesem Ansatz gegenüber dem vorherigen Ansatz aus Abschnitt 2.5.1 mehrere Vorteile erhalten. Erstens sind keine Schätzwerte elementarer Parameter wie der Tafelsteigung notwendig. Die Änderung der wichtigsten Verlustart, der katalytischen Aktivierung, über die quantitativ wichtigste Betriebsbedingung Stromdichte folgt somit unmittelbar aus den Messwerten. Differenzen hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Wirkungsgrad zwischen verschiedenen Materialien können dadurch verlässlich und eindeutig bestimmt werden.

Zweitens wird die eindeutige Lösung des Fits und damit die Identifikation der Prozesse durch die Messungen per EIS und Auswertung mit der DRT deutlich erleichtert. Die Weiterentwicklung zu einem rein impedanzbasierten, elektrochemischen Modell für PEM-Brennstoffzellen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit im Abschnitt 4.2 erarbeitet.

2.5.3 Wassерmodell nach Springer

Beim Springer-Modell nach [50], weiterentwickelt in [58], [62], handelt es sich um das am weitesten verbreitete Wassertransportmodell von Polymerelektrolytmembranen. Zentrale Größe dieses Modells ist der Wassergehalt λ . Dieser bezieht die Wassermenge auf die Anzahl von Molekülgruppen im Membranmaterial, wobei ein stetiges Gleichgewicht zwischen diesem Material und dem umgebenden Wasserdampf vorausgesetzt wird. Berücksichtigt werden Diffusionsprozesse und der stromgetriebene elektroosmotische Drag.

Zentrale Voraussetzungen dieses Modells charakterisieren die Betriebsbedingungen und gewichten die Relevanz der physikalischen Prozesse. Es wird vorausgesetzt, dass die relative Feuchte im Anodengaskanal stets größer ist als im Kathodengaskanal. Zudem werden die Effekte der Absorption und Desorption an der Oberfläche gegenüber dem Diffusionseffekt durch die gesamte Membran hindurch vernachlässigt. Eine homogene Materialzusammensetzung der Membran wird weiterhin vorausgesetzt.

Die Quantifizierung erfolgt mit Hilfe einzelner Messungen für einzelne Prozesse. Die Betriebsbedingungen und Einbausituationen werden entsprechend der vorhandenen, messtechnischen Möglichkeiten im Labor angepasst. Das kann sowohl die Temperatur von 30 °C statt 80 °C betreffen, als auch die mechanische Verpressung oder der fehlende elektrische Strom.

Die daraus ermittelten Parameter bilden die Grundlage für empirische Korrelationen in Form von Polynomen.

Insgesamt ist dieser Modellansatz auch mehr als 30 Jahre nach seiner ersten Veröffentlichung immer noch weit verbreitet und dient in vielen Simulationen immer noch als Standard oder Referenz. Dabei werden in aller Regel die Polynomkoeffizienten angepasst, sodass simulierte und gemessene Kennlinien bestmöglich übereinstimmen. Im Abschnitt 4.3 dieser Arbeit wird eine messdatenbasierte Alternative vorgestellt.

2.5.4 Stackmodell nach Gößling

Bei dem in [39] entwickelten Modell handelt es sich um ein umfassendes Stackmodell, dass alle relevanten Prozesse vom Gastransport über die elektrochemische Reaktion bis zur resultierenden Wärmeverteilung räumlich auflöst. Entlang der Fluidströmung in den Gaskanälen werden der Gasverbrauch und die Wasserproduktion berücksichtigt, wobei allerdings ein konstanter Druck vorausgesetzt wird. Die Abmessungen der Kanäle gehen nicht explizit aus der Arbeit hervor, jedoch legt diese Annahme die Vermutung nahe, dass eher größere, forschungsorientierte Gaskanäle verwendet werden.

Orthogonal durch die Membran wird die Verteilung des Wassers und der Reaktanten im Aktivmaterial explizit aufgelöst, wobei ein besonderer Fokus auf die Transportvorgänge und die Temperaturverteilung gelegt wird. Die elektrochemische Reaktion wird mit dem weiterentwickelten Modell von Kulikovsky aus Abschnitt 2.5.1 abgebildet, wobei Parameter an die simulierten Kennlinien angepasst werden. Der Fokus der Arbeit liegt auf der Untersuchung von Veränderungen in Strom-Spannungskennlinien in Folge von Degradationserscheinungen auf Stackebene und dem Vergleich von Gleichstrom mit dem Gegenstrom. Andere Fragestellungen werden erst in später veröffentlichten Anpassungen zu Untersuchungen auf Systemebene und Reglerauslegung relevant [63], [64]. Für die vorliegende wissenschaftliche Fragestellung muss deshalb im Vergleich der Fokus von der Alterung auf die Betriebsführung verschoben werden. Auch ist die Vernachlässigung des Druckabfalls entlang der Gaskanäle für anwendungsnahe Geometrien nur eingeschränkt möglich. Der größte Unterschied muss jedoch hinsichtlich des elektrochemischen Verhaltens erfolgen. Eine kausale Rückführung des Verhaltens des gesamten Stacks hinsichtlich Leistung, Wirkungsgrad, der lokalen Verteilungen wichtiger Größen und der Einhaltung der Betriebsgrenzen ist mit diesem Ansatz nur eingeschränkt möglich. Eine explizite elektrochemische Charakterisierung mit eindeutig, vorab identifizierten Parametern des verwendeten Materials ist an dieser Stelle nicht im notwendigen Umfang umsetzbar. Gleiches gilt für den abzubildenden Wassertransport zwischen Anoden- und Kathodenseite.

3 Messtechnik

3.1 Prüfstand mit inkrementeller Zellfläche

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Prüfstand inklusive der gesamten Gaskonditionierung, Messdatenerfassung und -bearbeitung entstammt einer vorherigen Arbeit am Institut. Ausführliche Beschreibungen dazu sind in [14], [15], [16] zu finden. Zur Parametrierung von Modellen sind eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen und eindeutige Zuordnung der Messergebnisse zum verursachenden Betriebszustand notwendig. Beides kann durch eine möglichst große lokale Homogenität der Betriebsbedingungen erreicht werden.

Technisch umgesetzt wird das mit einer sehr geringen aktiven Zellfläche von 1 cm^2 . In Kombination mit relativ hohen und über die gesamte Kennlinie bei allen Stromdichten konstanten Gasflüssen von 200 mL min^{-1} , ist der Einfluss des Gasumsatz durch die elektrochemische Reaktion vernachlässigbar. Der Gasfluss entspricht einer Stöchiometrie $\lambda_{gas} > 10$, das heißt, die zugeführte Gasmenge beträgt das Zehnfache der in der elektrochemischen Reaktion verbrauchten Gasmenge.

Zur weiteren Sicherstellung der Messdatenqualität erfolgt die Kontaktierung mittels Vier-Punkt-

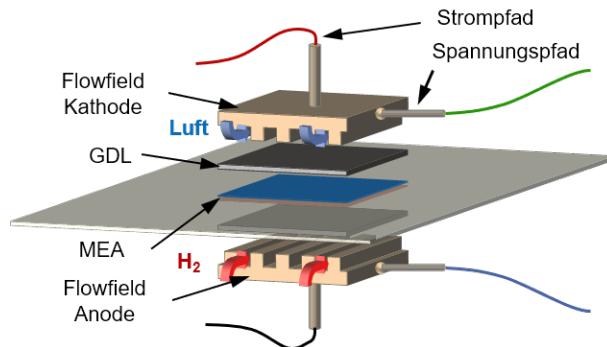


Abbildung 3.1: Schematischer Messaufbau mit voneinander getrennten Strom- und Spannungspfaden zur Vier-Punktmessung, Flussfeldern aus Gold und Aktivmaterial [14]

Messung an Flussfeldern aus Gold, wie in Abbildung 3.1 gezeigt wird. Die in Forschungsvorhaben weit verbreitete Flussstruktur mit parallelen Kanälen in den Abmessungen 1x1mm und Stegen gleichen Formats gewährleisten stabile Strömungszustände über einen weiten Betriebsbereich. Die Anpresskraft kann von 0 N bis 200 N variiert werden, wobei im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Messungen mit einer Anpresskraft von 50 N verwendet werden. Diese verteilt sich gleichmäßig auf die Kontaktfläche von 0.5 cm^2 zwischen Stegen und Zellmaterial. Daraus folgt eine Verpressung von 1 MPa.

Ebenso wird eine möglichst homogene Temperaturverteilung im gesamten Zellgehäuse angestrebt. Dazu wird geregelt temperiertes Wasser auf Anoden- und Kathodenseite an der Rückseite der Flussfelder durch das Gehäuse gefördert.

Bei den anwendbaren Messverfahren handelt es sich um Gleichstrommessungen (in der Regel Strom-Spannungs-Kennlinien oder CV-Messungen) und Messverfahren, in denen die Zelle zusätzlich mit zeitabhängigen Wechselstromsignalen beaufschlagt werden kann. Typische Verfahren sind hier EIS-Messungen. Auf diese Messverfahren wird in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 genauer eingegangen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen dieses Formats zur Parametrierung und Validierung des elektrochemischen 0D-Modells verwendet, siehe Abschnitt 4.2.

3.2 Prüfstand mit segmentierter Zellfläche

Dieser Prüfstand ist im Vergleich zum kleinformatigen Pendant aus 3.1 deutlich anwendungsbezogener. Er zielt konsequent auf lokale Gradienten zwischen Gaseinlass und Gasauslass von Brennstoffzellenstacks ab. Die messtechnische Charakterisierung erfolgt vorrangig mittels ortsaufgelösten Gleichstrommessungen und Messungen der elektrochemischen Impedanz. Die Idee zu dieser lokalen Auflösung ist bereits seit über einem Jahrzehnt vielfach umgesetzt. Eine Übersicht zu zahlreichen, unterschiedlichen technischen Ausführungen findet sich in [65].

Dieser Prüfstand ist über weite Teile parallel zur vorliegenden Arbeit entstanden soll und wird in [66] detaillierter beschrieben. Die Messdaten zur experimentellen Validierung der Feuchteverteilung im Abschnitt 4.3.1, der ortsaufgelösten Elektrochemie im Abschnitt 4.3.2 und des Druckabfalls im Abschnitt 4.4.5 stammen jedoch von diesem Prüfstand. Daher soll zum besseren Verständnis der grundlegende Aufbau kurz vorgestellt werden.

Die Besonderheit dieses Formats liegt in den Abmessungen kombiniert mit der räumlichen Auflösung. Das Flussfeld hat eine mit Brennstoffzellenstacks vergleichbare und daher anwendungsrelevante Länge von 260 mm, wie in Abbildung 3.2 gezeigt wird. Entlang der Fluidströmung ist es in Segmente aufgeteilt. Lokale Gradienten in dieser Richtung wie Stromdichte oder EIS-Messungen können segmentweise erfasst werden. Gradienten der Betriebsbedingungen wie

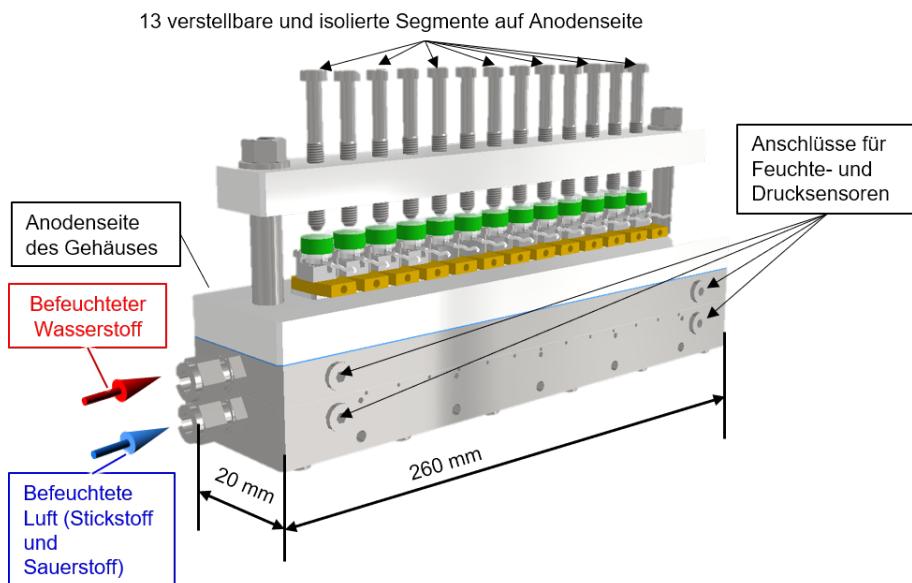


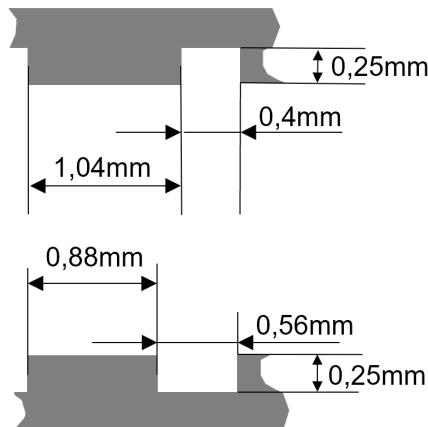
Abbildung 3.2: Zellgehäuse mit variablen und unabhängigen Segmenten auf Anodenseite, Gaszufuhr und Sensorik an Gasein- und -auslässen.

Druckabfall, Gasumsatz und Wasserproduktion können durch Sensoren am Einlass und Auslass der Gasführungen erfasst werden. Die Gradienten quer zur Strömungsrichtung sollen durch das 20 mm schmale Flussfeld minimiert werden.

Technisch umgesetzt wird die Segmentierung durch die Unterteilung der Anodenseite des Flussfelds in 13 Segmente. Notwendig ist lediglich die Segmentierung einer Elektrode. Aufgrund der größeren Relevanz der Kathode wirken sich minimale Störungen des Gasfluss an Segmentübergängen deutlicher aus als auf der Anodenseite. Das Kathodenflussfeld wird deshalb durchgängig ausgeführt und das Anodensegment segmentiert.

Jedes einzelne Segment hat eine Aktivfläche von 4 cm^2 und ist gegenüber benachbarten Segmenten sowie dem Gehäuse elektrisch isoliert. Die Anpresskraft kann einzeln in einem Bereich von 0 N bis 600 N eingestellt werden. Der Strom- und Spannungsabgriff erfolgt für jedes Segment einzeln, um eine hohe Datenqualität in Messungen mit Wechselstromsignal sicherstellen zu können. Zusätzlich kann jedes Segment mit einer individuellen Anpresskraft beaufschlagt werden. Die Kathodenseite dagegen ist konventionell als durchgängige, parallel verlaufende Gaskanäle ausgeführt.

Flussfeld Anode



Flussfeld Kathode

Abbildung 3.3: Abmessungen der unterschiedlichen, anwendungsnahen Flussfelder auf Anoden- und Kathodenseite

Auf beiden Seiten werden deutlich anwendungsnähere Flussfelder als im kleinen Format verwendet, wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Zwei Eigenschaften charakterisieren dieses Flussfelds. Erstens sind die Stege im Verhältnis zu den Gaskanälen sehr breit ausgeführt. Dadurch verbessert sich die elektrische Kontaktierung zwischen dem Flussfeld in der Bipolarplatte und der GDL. Zweitens sind die Stege auf Anodenseite breiter als auf Kathodenseite. Dadurch überlappt sich ein Teil jedes Anodenstegs mit dem Gaskanal der Kathodenseite. In der asymmetrischen Verpressung des Aktivmaterials zwischen den Flussfeldern entsteht dadurch ein Randbereich diffuser Anpressung. In Abdruckmessungen wird der Schwellwert zur farblichen Codierung auf einer Fläche, die breiter als die Kathodenstege ist, erreicht. Der Übergang zur Mitte der Gaskanäle ohne wirksame Anpresskraft erfolgt fließend. Eine eindeutige Bestimmung der wirksamen Anpressfläche ist deshalb im Gegensatz zum Flussfeld des inkrementellen Zellformats mit klar konturierten Stegen als definierte Anpressflächen nicht möglich. Die Anpresskraft wird deshalb auf die gesamte Zellfläche bezogen. Ein direkter Vergleich zwischen den Messergebnissen oder Simulationen beider Zellformate ist auf dieser Basis nur sehr eingeschränkt möglich. Die schmäleren Gaskanäle erhöhen die Druckverluste der Gasströmungen über die große Kanallänge, werden aber von den Entwicklern zu Gunsten der besseren elektrischen Kontaktierung akzeptiert. Durch die Wahl höherer Gasdrücke im angewendeten Betrieb wird versucht, diese Auswirkungen möglichst gering zu halten.

Die Temperaturregelung erfolgt in diesem Format ohne Wasser. Stattdessen werden Heizpatronen mit Temperatursensoren und Reglern im Gehäuse auf Kathodenseite und ein externes

Gebläse vor dem Gehäuse eingesetzt. Ein zusätzlicher Wärmetransport vom Kanalanfang zum Kanalende mittels Kühlwasser entfällt damit, die Temperaturverteilung ist deutlich homogener. Mittel- und langfristig wird die gezielte Umsetzung vorgegebener Temperaturgradienten angestrebt, in den im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Messungen wird die Temperatur im Gehäuse möglichst gleichmäßig geregelt.

Strom-Spannungs-Kennlinien und EIS-Messungen können an jedem Segment einzeln, unabhängig von der restlichen Zelle durchgeführt werden. Im Vergleich der Messergebnisse unterschiedlicher Segmente bei gleichen, äußeren Betriebsbedingungen zeigen sich die lokalen Gradienten. Zur weiteren Quantifizierung ist eine umfangreiche Sensorik von Drücken und relativen Feuchten an den Ein- und Auslässen der Gase installiert. Die räumliche Verteilung der Temperaturen im Gehäuse kann direkt erfasst werden.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt in Abschnitt 4.3.2 ein erster Vergleich von Messdaten aus diesem Prüfstand mit ausgewählten Simulationsergebnissen. Dies umfasst sowohl Messdaten der gesamten Zelle als auch ortsaufgelösten Einzeldaten. Die Abweichung von der für die Modellparametrierung verwendeten Flussfeldgeometrie, vorgestellt in 3.1, erschwert allerdings den direkten Vergleich. Aus organisatorischen Gründen können diese Auswirkungen zeitlich nicht mehr detailliert untersucht werden und bleiben somit nachfolgenden Arbeiten vorbehalten.

4 Modell

In diesem Kapitel wird ein multiphysikalisches Beobachtungsmodell des Stacks zur Simulation aller relevanten elektrochemischen, strömungsmechanischen und thermischen Vorgänge vorgestellt. In MATLAB werden die stackinternen, lokalen Gradienten aller relevanten Betriebsbedingungen, lokaler Zelleistung und die daraus folgende Gesamtleistung des Stacks berechnet. Beginnend mit den Herausforderungen des multiphysikalischen Gesamtmodells werden die Anforderungen und der Umfang der Teilmodelle abgeleitet und die entwickelten Lösungsansätze in den Abschnitten 4.2 bis 4.6 einzeln vorgestellt.

4.1 Herausforderungen und Aufbau des Stackmodells

Wie im Abschnitt 2.1 und insbesondere der Abbildung 2.4 bereits ausgeführt, finden innerhalb eines PEM-Brennstoffzellenstacks unterschiedliche Prozesse statt, welche in zahlreichen lokalen Gradienten von Betriebsbedingungen resultieren:

- Gaszusammensetzung durch Gasverbrauch und Wasserproduktion
- Druckabfall innerhalb der Gaskanäle
- Temperaturgradienten

Diese einzelnen Effekte unterschiedlicher physikalischer Disziplinen werden zuerst in einzelnen Teilmodellen erfasst und anschließend zu einem multiphysikalischen Beobachtungsmodell des Stacks zusammengeführt. Dazu wird in Abschnitt 4.2 das elektrochemische 0D-Modell als Grundlage und in Abschnitt 4.3 die Erweiterung zum elektrochemisch ortsaufgelösten Modell vorgestellt. Das strömungsmechanische Modell folgt in Abschnitt 4.4, anschließend das thermische Teilmodell in Abschnitt 4.5. Im Abschnitt 4.6 werden alle Teilmodelle der einzelnen physikalischen Disziplinen zu einem multiphysikalischen Modell integriert.

Zur Reduzierung des Rechenaufwands wird nicht der gesamte Stack explizit im Modell abgebildet, sondern die internen Prozesse in einer mittleren Zelle erfasst und auf den Stack hochgerechnet, wie in Abbildung 4.1 gezeigt wird.

Die im Folgenden vorgestellten Modellansätze, Ergebnisse und Interpretationen beziehen sich

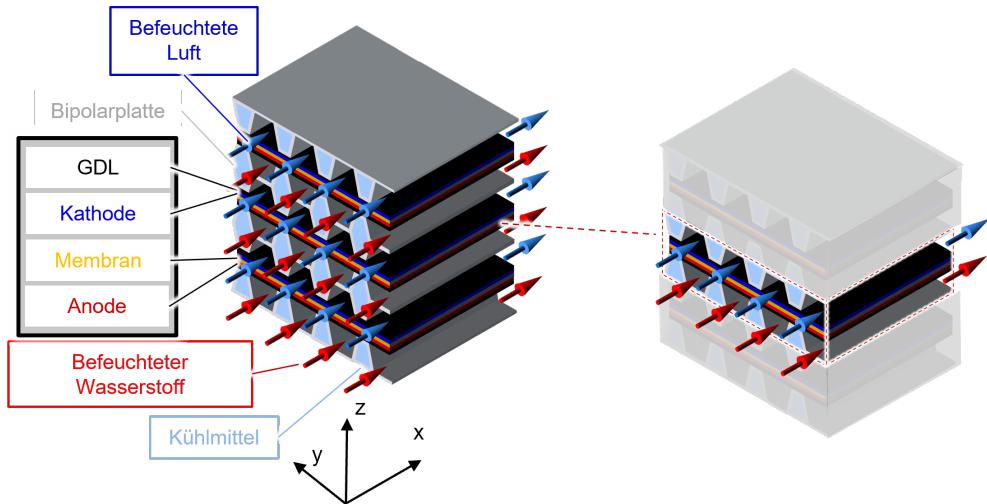


Abbildung 4.1: Vereinfachung des Stacks zu einer einzelnen, mittleren Zelle

deshalb auf diese mittlere, repräsentative Zelle. Die Stackebene unterscheidet sich von der Zellebene lediglich durch die Multiplikation mit der Anzahl der Zellen. Da in (perspektivisch-) kommerziellen Anwendungen mehr als 300 Zellen zu einem Stack zusammengefasst werden, ist der Einfluss der beiden Randzellen von geringem Gewicht.

4.2 Elektrochemisches 0D-Modell

4.2.1 Herausforderungen

Wie bereits im Abschnitt 2.1 ausgeführt, sind die elektrochemischen Prozesse innerhalb des Aktivmaterials von den Betriebsbedingungen relative Feuchte RH , Partialdrücke der Reaktanten Sauerstoff p_{O_2} auf Kathodenseite, Wasserstoff p_{H_2} auf Anodenseite und der Temperatur T abhängig. In Kombination bestimmen sie die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle, welche in Strom-Spannungskennlinien dargestellt werden kann, wie in Abbildung 4.2 verdeutlicht. Allerdings lassen sich die Anteile der einzelnen Prozesse an der gesamten Leistung mit diesen Messungen im normalen Brennstoffzellenbetrieb nicht voneinander trennen oder gar quantifizieren. Die Auswirkungen unterschiedlicher Betriebsbedingungen bleiben ebenso unklar wie der Einfluss einzelner Materialschichten. Die resultierenden Eigenschaften der Materialkombination

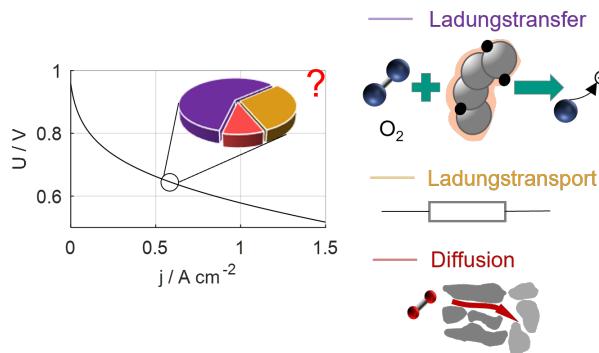


Abbildung 4.2: Anordnung der unterschiedlichen Materialschichten innerhalb einer PEM-Brennstoffzelle

und ihren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zelle zu beschreiben, ist jedoch zwingend notwendig.

Die relevantesten **Eigenschaften des Aktivmaterials** sind in Abbildung 4.3 hervorgehoben.

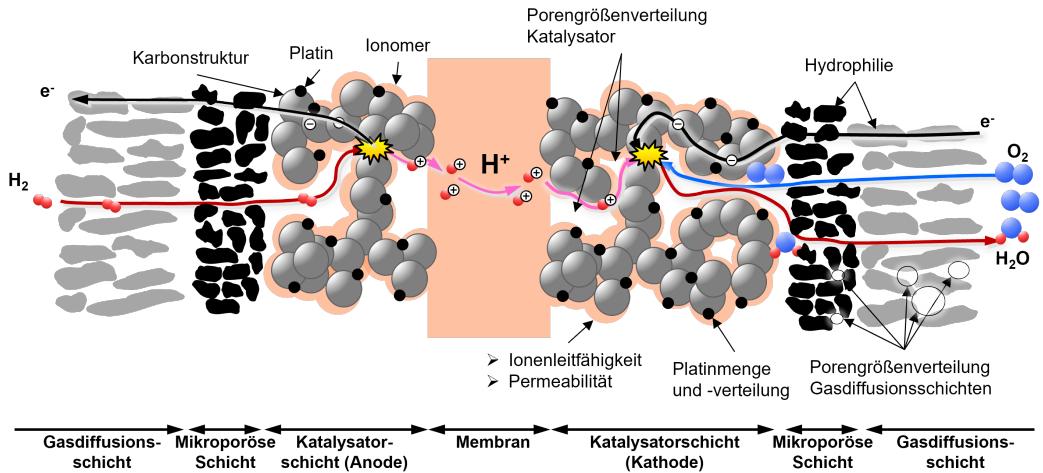


Abbildung 4.3: relevante Eigenschaften der Membran, der Katalysatorschichten, der mikroporösen Schichten und der Gasdiffusionsschichten

Die Diffusionseigenschaften werden erheblich durch die effektive Porengröße der links und rechts außen eingezeichneten GDL und MPL beeinflusst. Der Ladungstransfer in der Katalysator-Schicht lässt sich durch eine höhere Platinmenge, eine verbesserte Platinverteilung und daraus folgender elektrochemisch aktiver Oberfläche optimieren. Das Ionomer bestimmt die Ionenleitfähigkeit und bildet zugleich eine Hülle um die Kohlenstoffträgerstruktur. Der Sauerstoff muss sich deshalb auf dem Weg zum Platinkatalysator durch das Ionomer bewegen. Auch dieser Prozess hängt deutlich von den Ionomereigenschaften ab. Die Leitfähigkeit der Kohlenstoffträgerstruktur

bestimmt den Elektronentransport. Diese ist in der Regel sehr deutlich ausgeprägt. Diese Eigen-

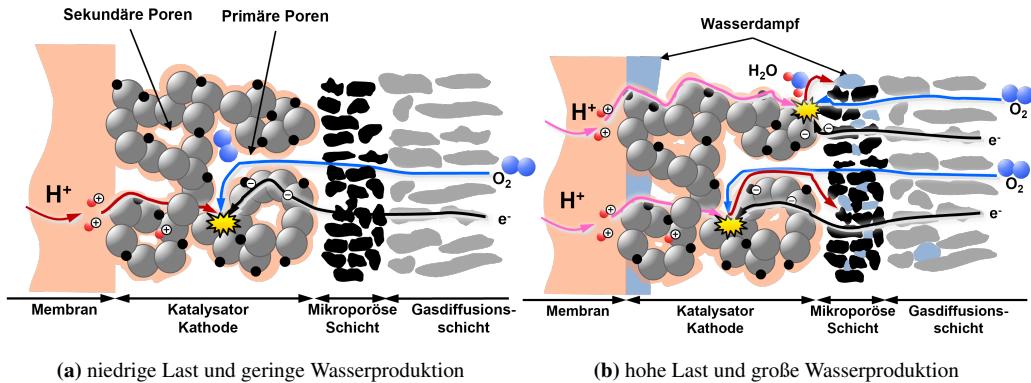


Abbildung 4.4: Veränderungen der Materialeigenschaften während des Betriebs bei unterschiedlich großen Stromdichten

schaften sind jedoch **betriebspunktabhängig**, wie in Abbildung 4.4 gezeigt wird. Maßgeblich verantwortlich dafür ist die lokale Befeuchtung. Dabei muss zwischen einer externen Befeuchtung durch die zugeführten Gase und einer internen Befeuchtung durch das produzierte Wasser der elektrochemischen Reaktion unterschieden werden.

Eine höhere Befeuchtung, in der Abbildung 4.4b eingezeichnet, führt zu einer Füllung der Poren von MPL und GDL mit Wasser. Dabei kann auch ein Teil auskondensieren. Je mehr Wasser dort allokiert, desto mehr wird die Diffusion von Sauerstoff zum Katalysator erschwert, die Verlustanteile erhöhen sich. Das gilt in ähnlicher Weise auch für die Poren der Katalysatorschicht, in der zuerst die kleinen, sekundären Poren und anschließend die großen primären Poren verschließen [11], [67]. Eine größere Wassermenge innerhalb der Katalysatorschicht bringt jedoch den Vorteil, dass die Leitfähigkeit des Ionomer für Protonen und die Permeabilität gegenüber Sauerstoff sich deutlich verbessern. Dabei kann das Ionomer etwas aufquellen, die Querschnittsfläche und zugleich die elektrochemisch aktive Oberfläche des Platinkatalysators erhöhen. Das heißt, wenn sich die Eigenschaften des Ionomers ändern und der Platinkatalysator darin eingebettet ist, hat diese Veränderung unmittelbaren Einfluss auf die katalytische Wirkung, obwohl die Katalysatorpartikel aus Platin ihre Eigenschaften beibehalten. Diese Prozesse stehen somit innerhalb der Materialentwicklung in einem Zielkonflikt. Während des Betriebs werden sie durch die Gasbefeuchtung und die Wasserproduktion in Folge der anliegenden Last im unterschiedlichen Maß hervorgerufen. Auch dadurch ändert sich die Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen. Je nach verwendeter Materialzusammensetzung sind Änderungen von Materialeigenschaften um den Faktor 10 für varierte Feuchten möglich [68], [69], [70], [71], [72], [73]. Analysen der Materialeigenschaften und Struktur im trockenen Zustand, wie in Abbildung 4.4a gezeigt, sind daher in ihrer Aussagekraft deutlich limitiert.

Diese Veränderungen während des Betriebs direkt zu messen, ist nicht möglich. Ihre Auswirkungen können dagegen erfasst werden. In [16] erfolgt das bereits partiell für die Abhängigkeit von der relativen Feuchte der Gase. Eine Abhängigkeit des ohmschen Widerstands und des Ionentransports von der Stromdichte wird über die Bildung von Mittelwerten bei mindestens drei unterschiedlichen Stromdichten unterhalb von 100 mA cm^{-2} explizit ausgeschlossen. Der Einfluss der anliegenden Last und somit der Stromdichte wird per Fit an die Strom-Spannungskennlinie für kleine Stromdichten bestimmt und anschließend für mittlere bis höhere Stromdichten extrapoliert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen deshalb die Änderungen der einzelnen Verlustprozesse mit der Stromdichte explizit erfasst und in der Simulation abgebildet werden.

Eine **zeitabhängige Änderung während des Betriebs** kann dagegen durch zusätzliche Prozesse im Katalysator erfolgen, welche nur zum Teil reversibel sind. Eine Auswahl dieser Prozesse ist in Abbildung 4.5 eingezeichnet.

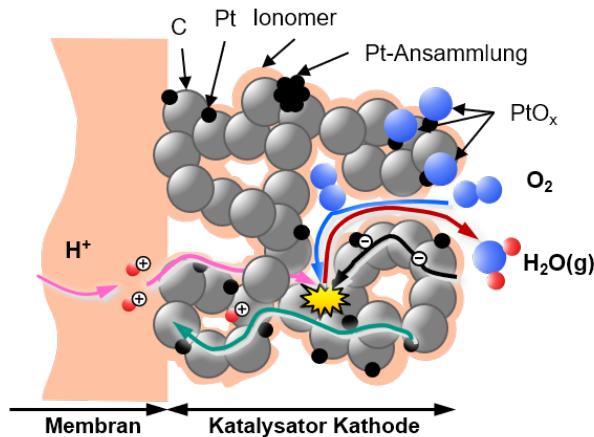


Abbildung 4.5: Degradationsprozesse innerhalb des Katalysators einer PEM-Brennstoffzelle

Die Platinmoleküle können von ihrer Trägerstruktur gelöst werden und in Richtung Membran wandern. Auch lokale Ansammlungen von weiterem Platin innerhalb der Katalysatorschicht sind möglich. Derartige Prozesse werden durch extreme Betriebsbedingungen, beispielsweise Volllast bei sehr hoher Temperatur, verstärkt [74], [75].

Die Nebenreaktion von Platin und Sauerstoff zu Platinoxid ist jedoch deutlich relevanter. Der Sauerstoff reagiert somit direkt mit dem Katalysator, ohne das Proton von der Anodenseite aufzunehmen. Das Platin verliert an dieser Stelle dadurch seine katalytische Wirkung. Die beabsichtigte elektrochemische Reaktion wird insgesamt weniger unterstützt. Besonders deutlich ausgeprägt ist dieser Prozess bei hohen Spannungen oberhalb von 0.8 V. Eine deutliche Absenkung der

Spannung kann diesen Prozess zumindest teilweise umkehren. Mittel- und langfristig sind derartige Prozesse als Degradation zu beobachten. Teilweise werden diese Vorgänge auch explizit in Modellen abgebildet [23]. Gängige Betriebsstrategien vermeiden deshalb den Bereich derart hoher Spannungen nach Möglichkeit vollkommen oder versuchen, die Betriebsdauer in diesen Betriebspunkten niedriger Last auf das absolut notwendige Minimum zu beschränken.¹ Wenn sich ein Betrieb bei niedriger Last allerdings nicht vermeiden lässt, sinkt auch in kommerziellen Anwendungen die Spannung kontinuierlich. Mit einem kurzen Strompuls lässt sich dieser Zyklus wieder starten.

Kurzfristig wirkt sich diese Reaktion auf die Strom-Spannungskennlinie bereits deutlich früher aus. Insbesondere oberhalb einer Spannung von 0.8 V fällt die Spannung bei einer konstanten Stromdichte kontinuierlich und teilweise über Stunden unaufhaltsam [76]. Im Vergleich zum deutlich älteren, in [16] verwendeten Aktivmaterial zeigt sich dieser Effekt bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zellgeneration sehr viel deutlicher. Dieser Unterschied ist vermutlich auf die deutlich verringerte Platinmenge zurückzuführen, wodurch jede Änderung in Relation einen höheren Einfluss hat. Der Prozess der Platinoxidbildung kann nicht aufgehalten werden und überlagert alle anderen Messungen, auch Impedanzmessungen. Wie bereits im Abschnitt 2.3.2 ist ein solcher, zusätzlicher Prozess hinsichtlich der geforderten Kausalität und Zeitinvarianz kritisch zu bewerten. Messungen zur Charakterisierung des Zellverhaltens sind deshalb mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aktivmaterial erst unterhalb der kritischen Spannungsgrenze sinnvoll durchführbar.

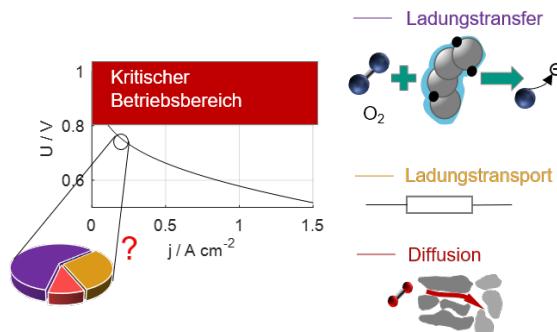


Abbildung 4.6: hinsichtlich Degradationseffekte zu vermeidender, kritischer Betriebsbereich

Dieser kritische Betriebsbereich einer Strom-Spannungskennlinie ist in Abbildung 4.6 hervorgehoben. Die Auswirkungen auf Messungen und damit die Charakterisierung des elektrochemisch

¹ Bei sehr geringen Lastanforderungen im Fahrzeug werden beispielsweise vorhandene Pufferbatterien aufgeladen oder Stacks komplett abgeschaltet. Für Schiffsantriebe wird der Dieselantrieb durch mehrere Stacks ersetzt. Bei geringer Lastanforderung wird ein Teil davon ausgeschaltet. Dadurch erhöht sich der Lastpunkt der oder des übrig gebliebenen Stacks.

aktiven Materials sind deutlich. Wie bereits in Abbildung 4.3 gezeigt, überlagern sich alle auftretenden Prozesse während des Betriebs. Der einzige Bereich, in dem dieses Problem in einem deutlich geringeren Maß auftritt, sind extrem niedrige Stromdichten unterhalb 100 mA cm^{-2} . In diesem Bereich sind der ohmsche Widerstand und wegen des niedrigen Gasumsatzes auch die Diffusion vernachlässigbar klein. Deshalb ist die Annahme, eines dort ausschließlich relevanten Ladungstransfers und dessen Fit im Bereich 8 mA cm^{-2} bis 100 mA cm^{-2} ausreichend genau und in [16] umgesetzt. Wenn dieser Betriebsbereich materialbedingt zu vermeiden ist, muss bei allen Messungen mit signifikanten Anteilen aller Verlustprozessen gerechnet werden. Der Übergang zu einem ausschließlich impedanzbasierten elektrochemischen Modell, in dem die Prozesse mittels DRT klar und deutlich voneinander getrennt werden können, ist deshalb unabdingbar.

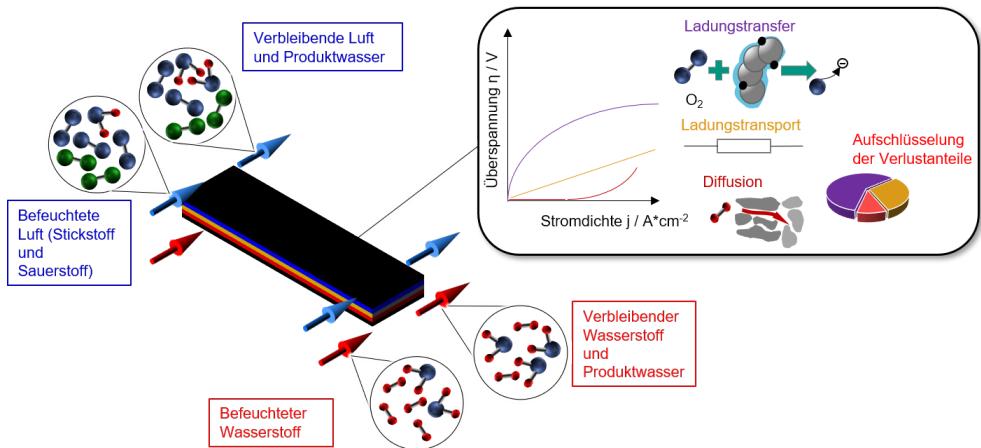


Abbildung 4.7: Umfang des elektrochemischen 0D-Modells: Quantifizierung der einzelnen Verlustanteile und der resultierenden Zelleistung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen am Einlass, Erfassung der veränderten Gaszusammensetzung nach der elektrochemischen Reaktion

Zusammenfassend lassen sich folgende Anforderungen an das elektrochemische Modell ableiten, welche in Abbildung 4.7 verdeutlicht werden:

- Die Berechnung der Strom-Spannungskennlinie erfolgt in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen. Das inkludiert auch die Stromdichte.
- Es werden die Ladungstransfers auf Anoden- und Kathodenseite, der Ionentransport, der ohmsche Widerstand und die Gasdiffusion als relevanteste Verlustprozesse explizit erfasst. Jeder einzelne Verlustprozess reduziert die Zellspannung. Diese Spannungsdifferenz wird Überspannung genannt und hängt von den Betriebsbedingungen inklusive Stromdichte ab.
- Die Parametrierung erfolgt auf Basis von Messdaten mit dem vorliegenden Material.
- Die Veränderungen in der Gaszusammensetzung aufgrund der elektrochemischen Reaktion werden explizit ausgegeben.

4.2.2 Elektrochemischer Modellansatz

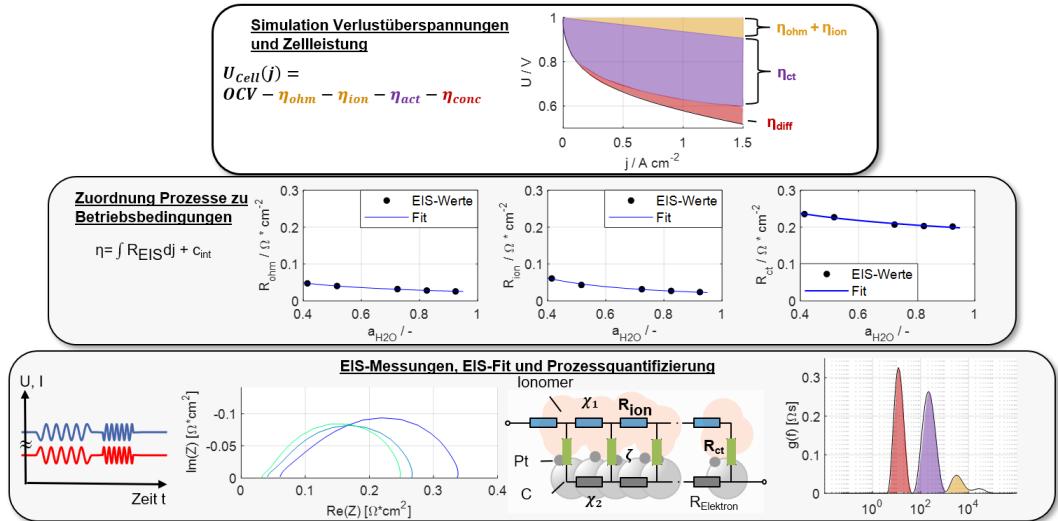


Abbildung 4.8: elektrochemischer Modellansatz von der Durchführung der Simulation in der obersten Ebene über die Parametrierung der Verlustwiderstände in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen in der Mitte bis zu den (EIS-) Messungen mit unmittelbarer Messdatenauswertung in der untersten Ebene

In Abbildung 4.8 in der obersten Ebene zu sehen, ist das Simulationsmodell zur Berechnung von Strom-Spannungskennlinien. Der Modellansatz berechnet dabei zuerst die maximal erreichbare, theoretische Spannung im Leerlauf U_{th} und zieht anschließend alle durch Verlustprozesse entstandenen Überspannungen η_i ab.

$$U_{Zelle}(j) = U_{th} - \sum_i \eta_i = U_{th} - U_{OCV,offset} - \eta_{ohm} - \eta_{ion} - \eta_{ct,kath} - \eta_{ct,an} - \eta_{conc,kath} - \eta_{conc,an} \quad (4.1)$$

Diese sind die Überspannungen des ohmschen Widerstands η_{ohm} , des Ionentransports η_{ion} , des Ladungstransfers η_{ct} und der Gasdiffusion η_{conc} . Jede einzelne dieser Spannungen wird mit algebraischen Gleichungen berechnet, in welchen die Abhängigkeiten von den Betriebsbedingungen hinterlegt sind. Die Verwendung algebraischer Gleichungen stellt einen geringen Rechenaufwand sicher. In der mittleren Ebene sind die Fit-Funktionen der EIS-Widerstände des ohmschen Ladungstransports R_{ohm} , des Ionentransports R_{ion} und des Ladungstransfers R_{ct} in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen abgebildet. Die Integrationen dieser Werte über der Stromdichte sind als algebraische Gleichungen für die jeweiligen Überspannungen η_{ta_i} im Modell hinterlegt. Die

Widerstände stammen aus den EIS-Messungen mit anschließender Auswertung per DRT und Kettenleiter, dargestellt in der untersten Ebene der Abbildung 4.8.

Leerlaufspannung

Die Berechnung Leerlaufspannung (engl. *open circuit voltage*, kurz OCV) ist die Grundlage für den Modellansatz in Gleichung 4.1 und für PEM-Brennstoffzellen ein besonderer Betriebspunkt. Die Zellspannung ohne anliegenden Strom in Leerlauf $U_{Zelle}(j = 0)$ in Gleichung 4.2 setzt sich zusammen aus einer thermodynamischen, theoretischen Leerlaufspannung U_{th} und einem reaktionskinetischen Offset im Leerlauf $U_{offset,OCV}$.

Die **theoretische Zellspannung** in Gleichung 4.3 ist abhängig von Naturkonstanten, wie der Gaskonstante R_g und der Faradaykonstante F , ab. Ebenso fließen die Temperatur T und die Anzahl beteiligter Elektronen n ein. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG_0 in Gleichung 4.4 hängt von der Standardbildungsenthalpien flüssigen Wassers bei Standardbedingungen $\Delta H_{H2O,fl}$ und Reaktionsentropien ΔS_i der Reaktanten i ab. Die notwendigen Stoffwerte sind [69], [77] entnommen.

Die Berechnung der thermodynamischen Vorgänge und physikalischen Größen wird im Abschnitt 4.5.4 des thermischen Modells vertieft.

$$U_{Zelle}(j = 0) = U_{th} - U_{offset,OCV} \quad (4.2)$$

$$U_{th} = \frac{-\Delta G_0}{n \cdot F} - \frac{R_g \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \left(\frac{y_{H2O,kath} \cdot \frac{p_{kath}}{p_{H2O,sat}}}{y_{H2,an} \cdot \frac{p_{an}}{p_{ref}} \cdot \sqrt{y_{O2,kath} \cdot \frac{p_{kath}}{p_{ref}}}} \right) \quad (4.3)$$

$$\Delta G_0 = \Delta H_{H2O,fl} - T \cdot (\Delta S_{H2O,fl} - \Delta S_{H_2} - \frac{1}{2} \cdot \Delta S_{O_2}) \quad (4.4)$$

Die Berechnung des reaktionskinetischen Offsets im Leerlauf $U_{offset,OCV}$ erfolgt auf Basis der elektrochemischen Parametrierung des Ladungstransfers in den Gleichungen 4.22 bis 4.24.

Im Folgenden soll nun auf den logischen Ablauf der elektrochemischen Parametrierung, dargestellt in den Abbildungen 4.9 und 4.10 eingegangen werden. Die Grundlage der Parametrierung

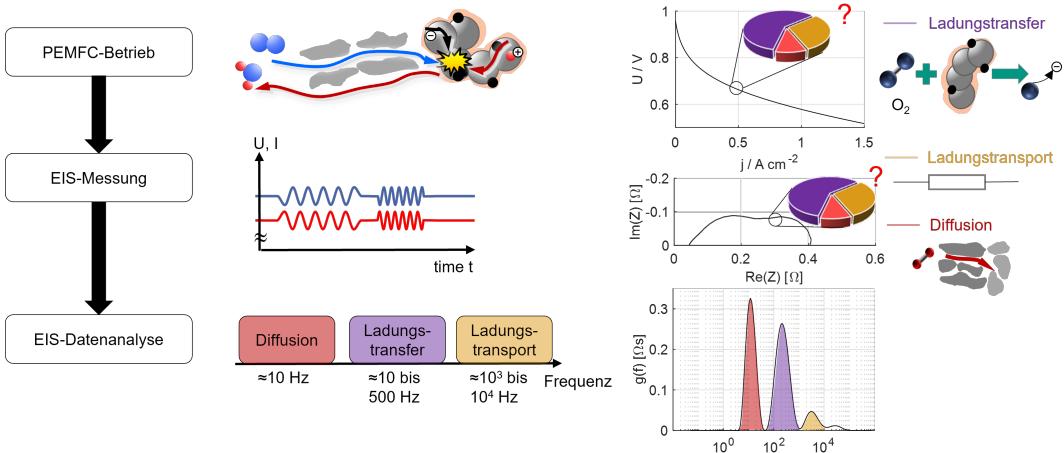


Abbildung 4.9: Messdatenanalyse zur Trennung der Prozesse

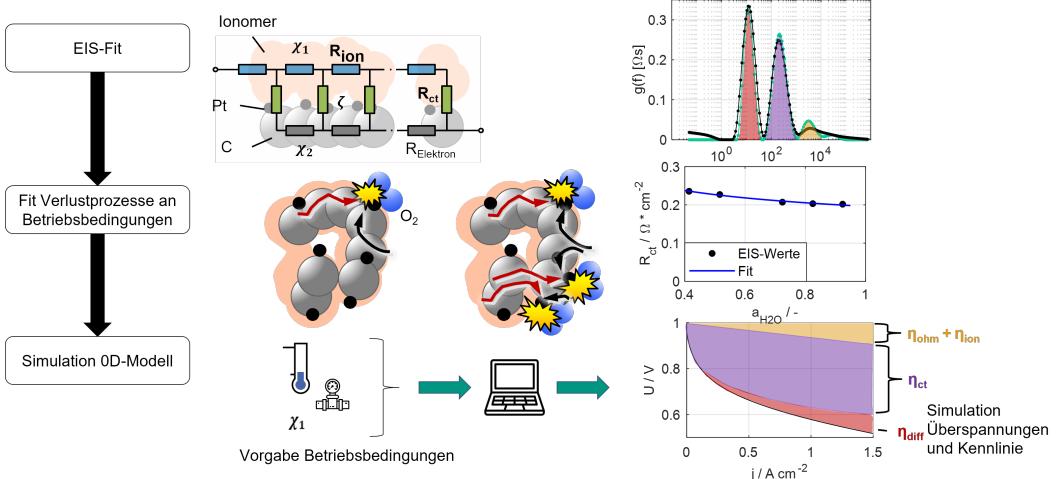


Abbildung 4.10: Parametrierung des Simulationsmodells auf Basis von Kettenleiterfits der EIS-Messungen

aller Vorgänge innerhalb der Katalysatorschichten und der Membran bilden EIS-Messungen, keine Kennlinien. Der Ansatz zur Berechnung der Überspannung der Gasdiffusion in der GDL η_{diff} wird aus einer vorherigen Arbeit [16] übernommen. Die Materialdaten der verwendeten GDL sind [78] entnehmbar. Die EIS-Messdaten werden mit Hilfe der DRT analysiert, um die Prozesse anhand ihrer charakteristischen Frequenz zu trennen. Im nächsten Schritt werden für jede einzelne EIS-Messung per Fit mit einem Kettenleiter die Widerstände der einzelnen Prozesse bestimmt. Bis dahin weicht das Verfahren nur vereinzelt von der Vorgängerarbeit [16] ab. Deutliche Änderungen gibt es im Fit der Widerstände aus EIS-Messungen an die Betriebsbedingungen und die daraus enthaltenen Parameter für das Simulationsmodell. Auf jeden einzelnen Schritt

wird im Folgenden eingegangen und die Weiterentwicklung im Vergleich zur Vorgängerarbeit herausgearbeitet.

EIS-Messungen

Die Messungen zur Parametrierung erfolgen alle am Prüfstand mit inkrementeller Zellfläche aus Abschnitt 3.1 mit einer aktiven Zellfläche von 1 cm^2 und einer Durchflussrate von 200 mL min^{-1} (bezogen auf 20°C und atmosphärischen Druck). Die minimale Frequenz liegt bei 0.5 Hz , der Maximalwert bei 1 MHz . Die Betriebsbedingungen werden folgendermaßen variiert:

- Stromdichte j von 0.3 A cm^{-2} bis 1 A cm^{-2} (dadurch ist die Zellspannung U_{Zelle} stets unterhalb von 0.8 V)
- Temperatur T von 65°C bis 85°C (dadurch wird die temperaturempfindliche Membran mit Neigung zur Rissbildung nur moderat belastet)
- Relative Feuchte RH von 40% bis 90% (dadurch werden das Austrocknen und die Flutung vermieden)
- Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 0.14 bis $0.6 * p_{atm}$ (Am Prüfstand sind ausschließlich atmosphärische Messungen möglich. Um den Betrieb bei Überdruck in der Parametrierung trotzdem erfassen zu können, wird der elektrochemisch relevante Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisch variiert.)

Der Referenzpunkt ($p_{O_2} = 0,5418 \cdot p_{atm}$), $T = 80^\circ\text{C}$, $RH = 70\%$, $j = 0.34 \text{ A cm}^{-2}$) ist in allen Variationen enthalten. Von diesem Punkt ausgehend wird jede Betriebsbedingung einzeln variiert. Die EIS-Messungen mit einer Dauer von etwa 20 min und einer Haltezeit von jeweils 60 min vor Beginn der Messung sind sehr zeitintensiv. Um die notwendige Messzeit und damit die Degradation des empfindlichen Materials zu verringern, wird die Stromdichte während der Variation von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck konstant gehalten. Die relative Feuchte wird dagegen für alle Stromdichten variiert. Dadurch kann direkt anhand der Messdaten zwischen dem Einfluss der externen Befeuchtung durch die Gase und der internen Wasserproduktion in Folge der elektrochemischen Reaktion unterschieden werden.

EIS-Fits

Die EIS-Fits erfolgen mit dem in [16] vorgestellten Kettenleitermodell, wie es in Abbildung 4.11 gezeigt wird. Dabei ist die Kathodenseite, rechts dargestellt, eindeutig dominant. Auf dieser Seite werden der Ionentransport, der Ladungstransfer und der ohmsche Widerstand berücksichtigt. Der Wertebereich, in dem der Fit-Algorithmus für den Ionentransportwiderstand R_{ion} nach einer optimalen Lösung sucht, ist bereits vorab durch Messungen im H_2/N_2 -Betrieb eingegrenzt worden. Durch den fehlenden Sauerstoff auf Kathodenseite entfällt der dominante Ladungstransfer und somit die Stromdichte j . Die Ionenleitung tritt aber weiterhin auf, ähnlich wie in

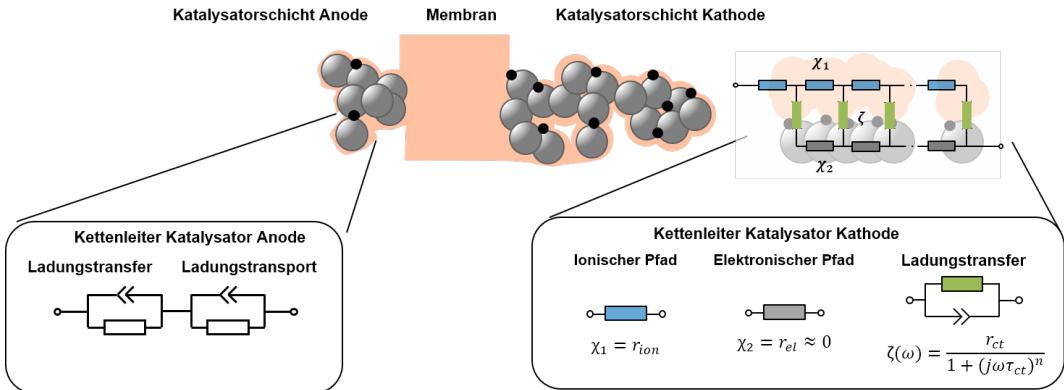


Abbildung 4.11: Aufbau des Kettenleitermodells aus [16] in Gegenüberstellung der repräsentierten Materialstruktur der beiden Katalysatorschichten und der Membran

CV-Messungen im Abschnitt 2.3.3 gezeigt. Der Kettenleiter vereinfacht sich deshalb um den entfallenden Ladungstransferwiderstand R_{ct} . Detailliertere Ausführungen zu dieser Art von Impedanzmessungen, Kettenleiter und Fits finden sich in [24], [79].

Das bei anliegender Stromdichte produzierte Wasser verringert den Ionentransportwiderstand. Die für varierte Gasfeuchten erhaltenen Werte des Ionentransportwiderstands R_{ion} dienen deshalb als Obergrenze für den EIS-Fit im Normalbetrieb. Sie fließen jedoch nicht direkt in die Parametrierung ein.

Widerstandskennfelder in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen

Die Variation der Betriebsbedingungen führt zu einer Vielzahl von Impedanzspektren und daraus erhaltenen EIS-Widerständen. Diese Zusammenhänge zwischen den Betriebsbedingungen relative Feuchte RH , Sauerstoffpartialdruck p_{O2} und Temperatur T auf der einen Seite, sowie dem ohmschen Widerstand R_{ohm} , dem Ionenleitungswiderstand R_{ion} und dem Ladungstransferwiderstand R_{ct} werden mathematisch erfasst. Abbildung 4.12 zeigt beispielhaft ein daraus entstandenes Widerstandskennfeld in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen Stromdichte und relative Feuchte des Gases. Hervorzuheben ist, dass sich die Gaszusammensetzung und damit auch die relative Feuchte in allen elektrochemischen Gleichungen auf den Gaskanal beziehen, sofern nicht explizit anders angegeben. Am Prüfstand ist ausschließlich die Regelung und Variation der Gaszusammensetzung am Kanalanfang möglich.

Das in Abbildung 4.12 gezeigte Fitverfahren führt beim ohmschen Widerstand zu folgender Abhängigkeit in Gleichung 4.5 von der Stromdichte j und der mittleren Wasseraktivität im Anoden- und Kathodengaskanal \bar{a}_{H_2O} .

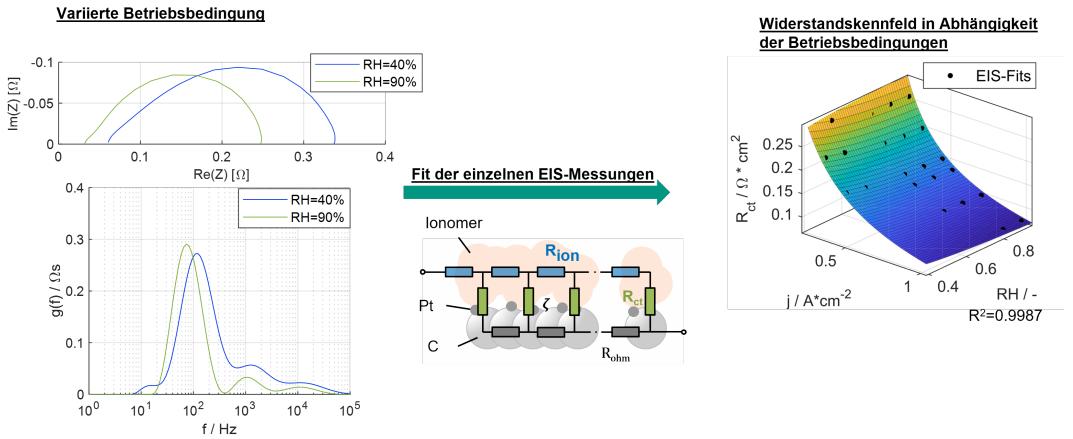


Abbildung 4.12: Fit der EIS-Widerstandskennfelder in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen, beispielhaft gezeigt für die symmetrische Feuchtevariation; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite bei $T = 78^\circ\text{C}$, $y_{O_2, \text{Kathode}} = 0.54$ und $p_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 0 \text{ barg}$

$$R_{ohm} = R_{ohm}^{ref} \cdot (\bar{a}_{H_2O})^{Exp_{ohm,RH}} \cdot j^{Exp_{ohm,j}} \quad (4.5)$$

Die Wasseraktivität a_{H_2O} entspricht dabei der dimensionslosen Angabe der relativen Feuchte RH , welche in % angegeben wird. Der Referenzwert R_{ohm}^{ref} gewährleistet dabei die physikalisch sinnvolle Einheit. Der Exponent $Exp_{ohm,RH}$ quantifiziert die materialspezifische Abhängigkeit des ohmschen Widerstands von der externen Befeuchtung durch den von außerhalb des Stacks oder Zellgehäuse zugeführten Wasserdampf. Die Auswirkungen der materialinternen Befeuchtung durch das elektrochemisch produzierte Wasser bei veränderter Stromdichte auf den ohmschen Widerstand wird durch den Exponenten $Exp_{ohm,j}$ beschrieben. Beide Materialeigenschaften können somit separat quantifiziert werden.

Der Ionentransportwiderstand R_{ion} in Gleichung 4.6 setzt sich zusammen aus dem Widerstandswert r_{ion} und der Ionentransportstrecke $L_{Ionentransport}$. Die tatsächliche Länge der Ionentransportstrecke lässt bislang sich nicht quantifizieren. Deshalb wird sie, wie bereits in [16] umgesetzt, näherungsweise mit der Katalysatorschichtdicke der Kathode gleichgesetzt und ist somit geometrisch konstant. Der Widerstandswert r_{ion} ist materialspezifisch und hängt von den Betriebsbedingungen ab. Sein Wert wird im Fit des Kettenleitermodells an EIS-Messungen bestimmt. Dieses Verfahren wird auch für den Ladungstransferwiderstand $R_{ct,kath}$ angewendet.

Zur Vereinfachung wird die konstante geometrische Wegstrecke mit dem ebenfalls konstanten

Materialwert zu einem Referenzwert R_{ion}^{ref} zusammengefasst. Die verbleibenden Faktoren in Gleichung 4.6 beschreiben ausschließlich die Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen. Dazu gehört auch der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} , welcher in Gleichung 4.6 als Abhängigkeit vom molaren Stoffmengenanteil $y_{O_2,Kanal}$ und dem Druck im Gaskanal der Kathode $p_{Kanal,kath}$ angegeben wird. Dabei ist p_{ref} der atmosphärische Referenzdruck. Primär ist der physikalische Prozess des Ionentransports innerhalb des Ionomers der Katalysatorschicht und Membran unabhängig von der Sauerstoffmenge. Sekundär kann sich jedoch der Ort der elektrochemischen Reaktion innerhalb der Katalysatorschicht verschieben, wie in [11] gezeigt wird. Dadurch verändert sich die wirksame Länge des Ionentransportwegs $L_{Ionentransport}$, wodurch der Ionentransportwiderstand variieren kann. Die näherungsweise Annahme eines konstanten Ionentransportwegs ist deshalb für niedrige Sauerstoffpartialdrücke kritisch zu hinterfragen. Das Ausmaß dieser lokalen Verschiebung detaillierter zu quantifizieren, mit Abweichungen in der Messung oder Fit des lokal homogenisierten Kettenleitermodells zu vergleichen und in einem erweiterten Kettenleitermodell abzubilden, ist Gegenstand derzeitiger Forschungstätigkeiten am Institut.

Die Abhängigkeit von der Temperatur T wird über die Aktivierungsenergie $E_{act,ion}$ in Verbindung mit der Avogadro-Konstanten N_a und der Gaskonstanten R_g ausgedrückt.

$$R_{ion} = r_{ion} * L_{Ionentransport} = \\ R_{ion}^{ref} \cdot (\bar{a}_{H_2O})^{Exp_{ion,RH}} \cdot \exp\left(\frac{E_{act,ion} \cdot N_a}{R_g \cdot T}\right) \\ \cdot \left(y_{O_2,Kanal,kath} \cdot \frac{p_{Kanal,kath}}{p_{ref}}\right)^{Exp_{ion,pO_2}} \cdot j^{(Exp_{ion,j} \cdot a_{H_2O,kath})} \quad (4.6)$$

Die zahlreichen, nichtlinearen Abhängigkeiten des Ladungstransferwiderstands $R_{ct,kath}$ der Kathodenseite von den Betriebsbedingungen aus den Fits nach Abbildung 4.12 sind aus Gleichung 4.7 ersichtlich. Der Einfluss der Befeuchtung wird mathematisch durch den Exponenten $Exp_{ct,RH}$ ausgedrückt, während sich der Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Faktor β_{ct,pO_2} widerspiegelt. Das Temperaturverhalten wird erneut durch die Aktivierungsenergie $E_{act,ct}$ charakterisiert.

$$R_{ct,kath} = R_{ct,kath}^{ref} \cdot \exp\left(y_{O_2,Kanal} \cdot \frac{p_{Kanal,kath}}{p_{ref}} \cdot \beta_{ct,pO_2}\right) \\ \cdot (a_{H_2O,kath})^{Exp_{ct,RH}} \cdot \exp\left(\frac{E_{act,ct} \cdot N_a}{R_g \cdot T}\right) \\ \cdot \frac{1}{(\beta_{ct,j} \cdot j + j_{H_2,Durchtritt}^{ref} \cdot \exp(\bar{a}_{H_2O} \cdot \beta_{H_2,Durchtritt}))} \\ = f(p_{O_2}, RH, T) \cdot \frac{1}{\beta_{ct,j} \cdot j + j_{H_2,Durchtritt}} \quad (4.7)$$

Die Abhängigkeit des Ladungtransferwiderstands R_{ct} von der Stromdichte j , der Wasseraktivität \bar{a}_{H_2} und der Wasserstoffdurchtrittsstromdichte $j_{H2,Durchtritt}$ weist dabei die größte Komplexität aller Verlustprozesse auf. Die von der Stromdichte unabhängigen Einflüsse werden deshalb abstrahiert in der Funktion $f(p_{O2}, RH, T)$ zusammengefasst, der konstante Parameter $R_{ct,j}$ erfasst die Abhängigkeit von der Stromdichte direkt. Der Verlauf des Widerstands in der Form $R_{ct,kath} \propto 1/j$ weist dabei Ähnlichkeiten zur Tafelgleichung auf [11]. Ein umfassender Vergleich dazu hinsichtlich der Widerstände, der Verlustspannung und des Verlaufs in Abhängigkeit der Stromdichte findet sich im Abschnitt 4.2.3.

Der im Vergleich beider Elektroden quantitativ deutlich geringer ausgeprägte Ladungtransferwiderstand auf Anodenseite folgt mittels EIS-Messungen mit Wasserstoff auf beiden Seiten analog [16], [49] und ergibt sich zu:

$$R_{ct,an} = R_{ct,an}^{ref} \cdot \left(y_{H2,Kanal,an} \cdot \frac{p_{Kanal,an}}{p_{ref}} \right)^{Exp_{ct,an,p_{H2}}} \cdot \exp \left(\frac{E_{act,ct,an} \cdot N_a}{R_g \cdot T} \right) \quad (4.8)$$

In der elektrochemischen Validierung im Abschnitt 4.2.4 werden die Verläufe der EIS-Widerstände aus dem Kettenleiter-Fit mit den Werten aus der Simulation in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen in mehreren Abbildungen verglichen. Von einer Visualisierung an dieser Stelle wird deshalb abgesehen.

Quantifizierung der Abhängigkeit zwischen den Widerständen und den Betriebsbedingungen

Auf Basis der Widerstände aus den EIS-Messungen sollen die jeweiligen Überspannungen berechnet werden. Dafür muss vom Kleinsignalverhalten auf das Großsignalverhalten geschlossen werden. Das Kleinsignalverhalten umfasst die differentielle Stromdichteänderung ∂j und die differentielle Spannungsänderung $\partial \eta$, sowie den daraus folgenden differentiellen Widerstand R_{EIS} . Diese Größen beschreiben die Änderung des Verlustprozesses bei kleinen Auslenkungen um einen definierten Arbeitspunkt während einer EIS-Messung. Das Großsignalverhalten der absoluten Stromdichte j und der Überspannung η ist jedoch nicht länger auf einen bestimmten Arbeitspunkt beschränkt, sondern umfasst den gesamten Betriebsbereich. Dadurch ist die Berücksichtigung von Nichtlinearitäten notwendig. Zwischen Kleinsignalverhalten und Großsignalverhalten gilt der Zusammenhang in Gleichung 4.9.

$$R_{EIS} = \frac{\partial \eta}{\partial j} \rightarrow \eta = \int R_{EIS} dj + c_{int} \quad (4.9)$$

Dabei ist c_{int} die mathematisch notwendige Integrationskonstante, sofern der Offset ungleich null ist.

Dieser formuliert Zusammenhang wird in den Abbildungen 4.13 und 4.14 veranschaulicht.

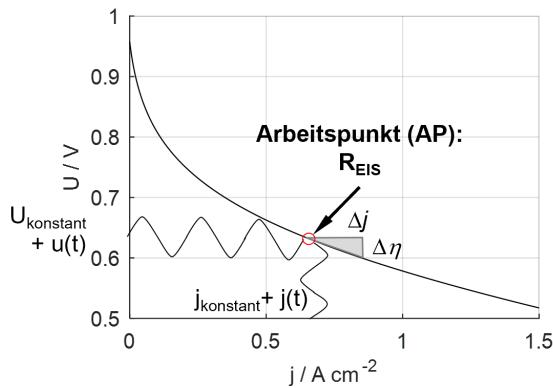


Abbildung 4.13: Zusammenhang zwischen den Widerständen aus den EIS-Fits und der Stromspannungskennlinie in (b) auf Basis des Kleinsignalverhaltens in (a)

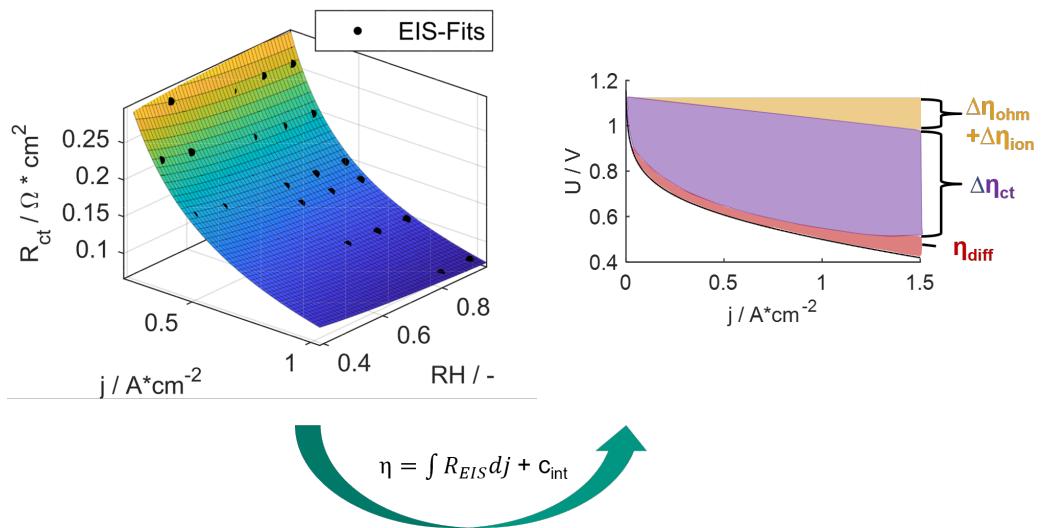


Abbildung 4.14: Überspannung der einzelnen Verlustarten folgen aus der Integration der zugehörigen EIS-Widerstände R_{EIS} über der Stromdichte j

In Abbildung 4.13 wird eine einzelne EIS-Messung gezeigt. Dabei besteht das Stromsignal j aus einem konstanten Anteil $j_{konstant}$ und einem zeitabhängigen Signal $j(t)$. Die Brennstoffzelle wird dadurch aus ihrem Arbeitspunkt um die Stromänderung Δj als Näherung der differentiellen

Änderung ∂j und die Spannungsänderung $\Delta\eta$ als Näherung der differentiellen Änderung $\partial\eta$ ausgelenkt. Das Verhältnis dieser Spannungsänderung zu Stromänderung ist der Kleinsignalwiderstand R_{EIS} , wie in Gleichung 4.9 dargestellt. Dieser Widerstand hängt von den Betriebsbedingungen inklusive Stromdichte j ab und wird für einzelne Messungen mit einem Kettenleiter-Fit bestimmt und auf den gesamten Raum von Betriebsbedingungen übertragen, wie im vorherigen Absatz dargestellt.

Die Integration dieser EIS-Widerstände aus dem Kleinsignalverhalten über der Stromdichte in Abbildung 4.14 führt zur zugehörigen Überspannung, wie aus Gleichung 4.9 hervorgeht. Die Integration des ohmschen Widerstands R_{ohm} über die Stromdichte j beispielsweise führt zur ohmschen Überspannung η_{ohm} . Dieses Verfahren wurde für den Ladungstransfer erstmalig, teilweise für Hochtemperurbrennstoffzellen (SOFC) in [49] durchgeführt, beschränkt sich jedoch auf die Ladungstransferkoeffizienten im Butler-Volmer-Ansatz. Für PEM-Brennstoffzellen wird dieser Ansatz in [80] zwar aufgezeigt und diskutiert, aber nicht weiter verfolgt.

An dieser Stelle jedoch werden diese Integrationen für alle ermittelten EIS-Widerstände durchgeführt. Die unterschiedlichen Abhängigkeiten von der Stromdichte wirken sich auch auf die Integrale aus, wie in der Abbildung 4.14 dargestellt wird. Die erhaltenen Gleichungen lauten:

$$\eta_{ohm} = \int R_{ohm} dj + c_{int,ohm} = R_{ohm}^{ref} \cdot \bar{a}_{H2O} \cdot \frac{1}{(Exp_{ohm,j} + 1)} \cdot j^{Exp_{ohm,j} + 1} \quad (4.10)$$

mit

$$c_{int,ohm} = 0 \quad (4.11)$$

Weil bereits in Gleichung 4.5 des ohmschen Widerstands der Einfluss der Stromdichte klar von den Einflüssen anderer Betriebsbedingungen separiert ist, unterscheiden sich die ohmsche Überspannung η_{ohm} in Gleichung 4.10 und der ohmsche Widerstand R_{ohm} nur im letzten Teil der Gleichung.

$$\begin{aligned} \eta_{ion} &= \int R_{ion} dj + c_{int,ion} = R_{ion}^{ref} \cdot (\bar{a}_{H2O})^{Exp_{ion,H2O}} \\ &\cdot \exp \left(\frac{E_{act,ion} \cdot N_a}{R_g \cdot T} \right) \cdot \left(y_{O2,Kanal,kath} \cdot \frac{p_{Kanal,kath}}{p_{ref}} \right)^{Exp_{ion,pO2}} \\ &\cdot \frac{1}{(Exp_{ion,j} \cdot \bar{a}_{H2O} + 1)} \cdot j^{(Exp_{ion,j} \cdot \bar{a}_{H2O} + 1)} \cdot \eta_{ion}(R_{ct,kath}) \end{aligned} \quad (4.12)$$

mit

$$c_{int,ion} = 0 \quad (4.13)$$

Gleiches gilt für die Überspannung durch Ionentransport η_{ion} in Gleichung 4.12. Wie auch bei der ohmschen Überspannung η_{ohm} , so findet auch dieser Prozess nur bei Stromfluss statt. Bei offener Klemme und einer entsprechenden Stromdichte $j = 0$ rufen beide Prozesse keine Verluste und somit keine Überspannung hervor. Die ohmsche Integrationskonstante $c_{int,ohm}$ und die ionische $c_{int,ion}$ sind deshalb in den Gleichungen 4.12 und 4.13 zwingend null.

Im Brennstoffzellenbetrieb treten lokale Gradienten innerhalb der Katalysatorschicht auf. Je nach Stromdichte und Quantität des Ladungstransfers verschiebt sich der Ort der Reaktion innerhalb des Katalysators in Richtung Membran oder GDL [11]. Durch diese unterschiedlichen, effektiven Schichtdicken des Katalysators verändert sich die Länge der Ionentransportwege und somit deren Widerstand [11]. Da im EIS-Fit jedoch mit einer konstanten, geometrischen Schichtdicke gerechnet wird, erfolgt die Berücksichtigung dieses physikalischen Prozesses nach dem Fit für den Ionentransportwiderstand in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen, wie bereits in [81] für die Widerstände vorgeschlagen und in [16] für Überspannungen umgesetzt. In Gleichung 4.12 wird deshalb der zusätzlich Faktor $\eta_{ion}(R_{ct,kath})$ eingeführt. Dieser hängt nach Gleichung 4.14 von der Stromdichte j und den Ladungstransferwiderstand R_{ct} ab. Damit werden die stromdichte- und materialabhängigen Ausprägungen der lokalen Gradienten innerhalb der Katalysatorschicht physikalisch plausibel erfasst. Die Formulierung dieses Zusammenhangs einschließlich der Faktoren ist in [81] empirisch ermittelt und bereits in [16] innerhalb des elektrochemischen Kennlinienmodells implementiert worden.

$$\eta_{ion}(R_{ct,kath}) = \frac{1}{3 + \left(\frac{0,687 \cdot R_{ion}}{2,303 \cdot R_{ct,kath} \cdot j} \right)} \quad (4.14)$$

Der Ladungstransfer auf Anodenseite in Gleichung 4.15 weist Ähnlichkeiten zu den Verlusten durch ohmschen Widerstand und Ionentransport auf.

$$\begin{aligned} \eta_{ct,an} &= \int R_{ct,an} dj + c_{int,an} = \int f(pH_2, T) dj + c_{int,an} = R_{ct,an}(pH_2, T) \cdot j \\ &= R_{ct,an}^{ref} \cdot \left(y_{H2,Kanal,an} \cdot \frac{p_{Kanal,an}}{p_{ref}} \right)^{Exp_{ct,an,pH_2}} \cdot exp\left(\left(\frac{E_{act,ct,an} \cdot N_a}{R_g \cdot T} \right) \cdot j \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Abhängigkeit der durch Ladungstransferverluste der Kathode hervorgerufenen Überspannung von der Stromdichte j ist dagegen erneut deutlich komplexer, wie Gleichung 4.16 zeigt:

$$\begin{aligned}
 \eta_{ct,kath} &= \int R_{ct,kath} dj + c_{int,ct,kath} \\
 &= f(p_{O_2}, RH, T) \cdot \int \frac{1}{Exp_{ct,j} \cdot j + j_{H_2,Durchtritt}} dj + c_{int,ct,kath} \\
 &= f(p_{O_2}, RH, T) \cdot \frac{1}{\beta_{ct,j}} \cdot \log(\beta_{ct,j} \cdot j + j_{H_2,Durchtritt}) + c_{int} \\
 &= R_{ct,kath}^{ref} \cdot (a_{H_2O,kath})^{Exp_{ct,RH}} \\
 &\cdot \exp \left(y_{O_2,Kanal} \cdot \frac{p_{Kanal,kath}}{p_{ref}} \cdot \beta_{ct,p_{O_2}} \right) \cdot \exp \left(\frac{E_{act,ct} \cdot N_a}{R_g \cdot T} \right) \\
 &\cdot \frac{1}{\beta_{ct,j}} \cdot \log(\beta_{ct,j} \cdot j + j_{H_2,Durchtritt}) + c_{int}
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

Die logarithmische Abhängigkeit der Überspannung $\eta_{ct,kath}$ folgt aus der Integration über der Stromdichte j . Wie schon beim EIS-Widerstand in Gleichung 4.7 zeigen sich auch hier Parallelen zur weit verbreiteten Tafelgleichung, jedoch den deutlichen Unterschied in der betriebspunktabhängigen Änderungsrate $\eta_{ct,kath} \propto f(p_{O_2}, RH, T) \cdot \frac{1}{\beta_{ct,j}} \log(j)$. Der detaillierte Vergleich hierzu findet sich im Abschnitt 4.2.3.

Eine Besonderheit stellt die Bestimmung der Integrationskonstante c_{int} dar. In Gleichung 4.17 wird gefordert, dass im Leerlauf ohne anliegende Stromdichte kein Ladungstransfer stattfindet und somit bei Leerlaufspannung die zugehörige Überspannung den Wert 0 annimmt.

Daraus folgt mathematisch die Bestimmung der Integrationskonstante des Ladungstransfers auf Kathodenseite $c_{int,ct,kath}$ in den Gleichungen 4.18 und 4.19. Der Term $f(p_{O_2}, RH, T)$ umfasst dabei weiterhin die Abhängigkeit der kathodenseitigen Ladungstransferüberspannung $\eta_{ct,kath}$ von den Betriebsbedingungen Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} , relative Feuchte RH und Temperatur T .

$$\eta_{ct,kath}(j = 0)! = 0 \tag{4.17}$$

$$f(p_{O_2}, RH, T) \cdot \frac{1}{\beta_{ct,j}} \cdot \log(j_{H_2,Durchtritt}) + c_{int,ct,kath} = 0 \tag{4.18}$$

$$c_{int,ct,kath} = -f(p_{O_2}, RH, T) \cdot \frac{1}{R_{ct,j}} \cdot \log(j_{H_2,Durchtritt}) \tag{4.19}$$

Daraus folgt die vollständige Formulierung der Ladungstransferüberspannung inklusive Integrationskonstante in Gleichung 4.20.

$$\begin{aligned}\eta_{ct,kath} &= f(a_{H2O,kath}, p_{O2}, T) \cdot \log\left(\frac{\beta_{ct,j} \cdot j + j_{H2,Durchtritt}}{j_{H2,Durchtritt}}\right) \\ &= R_{ct,kath}^{ref} \cdot (a_{H2O,kath})^{Exp_{ct,RH}} \\ &\cdot \exp\left(y_{O2,Kanal} \cdot \frac{p_{Kanal,kath}}{p_{ref}} \cdot \beta_{ct,p_{O2}}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_{act,ct} \cdot N_a}{R_g \cdot T}\right) \\ &\cdot \frac{1}{\beta_{ct,j}} \cdot \log\left(\frac{\beta_{ct,j} \cdot j + j_{H2,Durchtritt}}{j_{H2,Durchtritt}}\right)\end{aligned}\quad (4.20)$$

In den Gleichungen 4.19 und 4.20 ist direkt ersichtlich, dass die Integrationskonstante $c_{int,ct,kath}$ ungleich null ist. Stattdessen beinhaltet sie eine Abhängigkeit von der Stromdichte des Wasserstoffdurchtritts $j_{H2,Durchtritt}$. Das heißt, der Wasserstoffdurchtritt überlagert den Ladungstransfer am Katalysator auf Kathodenseite und läuft auch im Leerlauf ab. Dieser Prozess wird im Folgenden deshalb detaillierter analysiert.

Quantifizierung des Wasserstoffdurchtritts

Wasserstoff diffundiert durch die Membran von der Anodenseite zur Kathodenseite, wie in Abbildung 4.15 gezeigt. Dort bildet sich ein Mischpotential, woraus unterschiedliche Nebenreaktionen folgen. In diesen Teilreaktionen reagieren die Gaskomponenten des Mischpotentials untereinander oder bilden Radikale, die mit Teilen der Materialstruktur in der Katalysatorschicht (Platin, Kohlenstoffträgerstruktur) weiter reagieren. Dieser zusätzliche Prozess überlagert somit den Ladungstransfer auf Kathodenseite, ist jedoch um Größenordnungen geringer ausgeprägt. Im Betrieb ohne Sauerstoff auf Kathodenseite, wie bei CV- und LSV-Messungen üblich, tritt dieser Prozess singulär auf und ist quantifizierbar.

Im Abschnitt 2.3.3 beschriebene Messungen der Linear Sweep Voltammetry unterschiedlicher Aktivmaterialien (mit unterschiedlichen Membranen) zeigen eine deutlich materialbedingte Permeabilität gegenüber Wasserstoff. Des Weiteren verändert sich die Durchlässigkeit deutlich mit der Befeuchtung, wie in Abbildung 4.15 zu sehen. In diesen Messungen am Prüfstand mit inkrementeller Zellfläche, wie im Abschnitt 3.1 vorgestellt, ist die relative Feuchte des Gases am Einlass variiert. Die Messwerte und der zugehörige Fit der Wasserstoffdurchtrittstromdichte $j_{H2,Durchtritt}$ werden in Abbildung 4.16 gezeigt.

Gleichung 4.21 beschreibt diesen Fit. Die Abhängigkeit der Permeabilität von der Feuchte wird durch den Modellparameter $\beta_{H2,Durchtritt}$ quantifiziert, während der Referenzwert $j_{refH2,Durchtritt}$ die Materialabhängigkeit beinhaltet.

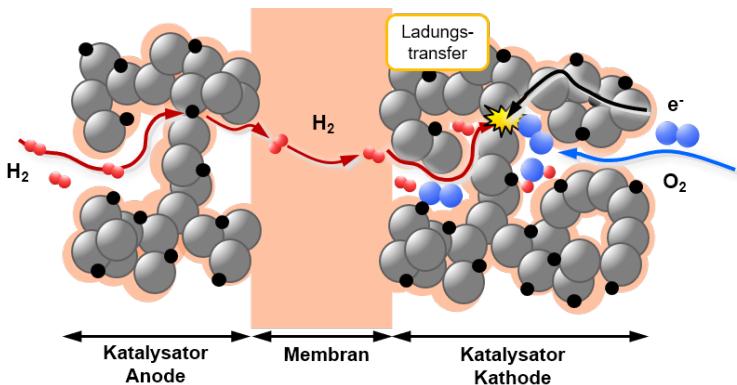


Abbildung 4.15: Ablauf der Nebenreaktion in Folge des Wasserstoffdurchtritts

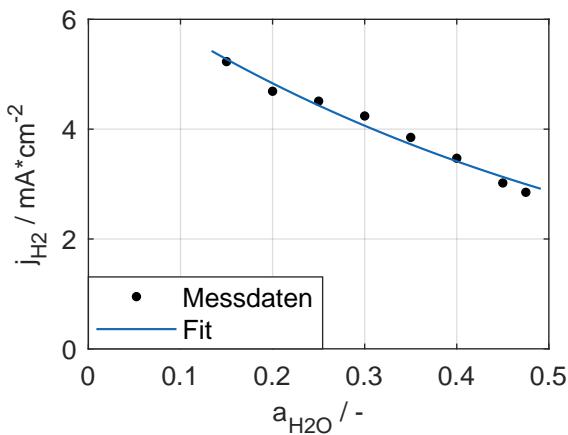


Abbildung 4.16: Verlauf der Stromdichte des Wasserstoffdurchtritts in Abhängigkeit der Wasseraktivität im inkrementellen Zellformat;
befeuhteter Wasserstoff auf Anodenseite und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$,
 $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

$$j_{H2,Durchtritt} = j_{H2,Durchtritt}^{ref} \cdot \exp(\bar{a}_{H2O} \cdot \beta_{H2,Durchtritt}) \quad (4.21)$$

Um die Überlagerung von Wasserstoffdurchtritt und Ladungstransfer auf Kathodenseite unter elektrischer Last im elektrochemischen Modell zu berücksichtigen, wird die Wasserstoffdurchtrittsstromdichte aus Gleichung 4.21 in die Gleichung 4.20 der Ladungstransferüberspannung auf Kathodenseite integriert.

Die Auswirkungen des Wasserstoffübertritts auf die Zellspannung, insbesondere im Leerlauf müssen separat erfasst werden. Die thermodynamisch errechneten Werte der Leerlaufspannung nach Gleichung 4.3 werden in Messungen der PEM-Brennstoffzellen systematisch verfehlt, wie Abbildung 4.17 zeigt.

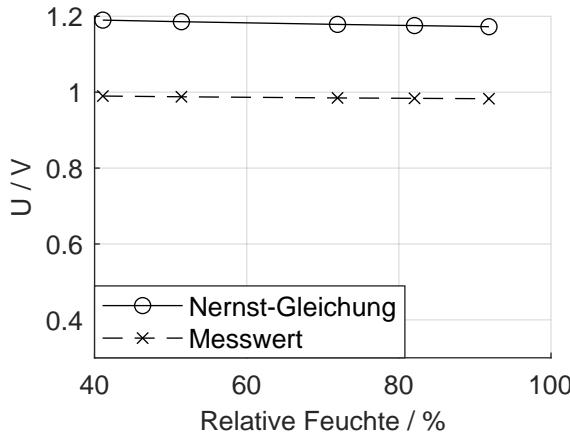


Abbildung 4.17: Fit der zusätzlichen Überspannung $\eta_{H2,Durchtritt}$ im Leerlauf als Differenz berechneter und gemessener Leerlaufspannungen im inkrementellen Zellformat;
Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $V_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

Eine vollkommen gesicherte Erklärung aller Prozesse bei Leerlaufspannung der PEM-Brennstoffzelle einschließlich der eingeschränkten Stabilität gemessener Spannungswerte und deutliche Abhängigkeiten von vorherigen Betriebspunkten ist bislang noch nicht gefunden.

Als gesichert gilt, dass bei Leerlaufspannung mindestens ein zusätzlicher Prozess ablaufen muss, der die messbare Spannung im Vergleich zum theoretischen, thermodynamischen Wert verringert. Die Messung der Leerlaufspannung für unterschiedliche Aktivmaterialien (Membrandicke, Membranmaterial und Katalysatorbeladung) führen zu unterschiedlichen Messwerten der Leerlaufspannung und damit zu unterschiedlichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht. Diese Unterschiede legen einen deutlichen Materialeinfluss nahe, der sich in systematischen Untersuchungen bestätigt [82]. Der Einfluss der Katalysatorbeladung indiziert einen Prozess der Reaktionskinetik. In der Variation des Membranmaterials und der Membrandicke wird die Durchlässigkeit der Membran gegenüber Gasen variiert. Beide Erklärungsansätze lassen sich mit dem Wasserstoffdurchtritt in Einklang bringen, wie er in Abbildung 4.15 gezeigt wird.

Ausführliche reaktionskinetische Untersuchungen zu diesen Prozessen, den zugehörigen Standardelektrodenpotentialen und ihre Auswirkungen auf die Leerlaufspannung von PEM-Brennstoffzellen finden sich in [83]. Die reaktionskinetische Parametrierung der einzelnen Prozesse führen zu einer Potentialdifferenz von 200 mV bis 250 mV in Abhängigkeit der verwendeten Membran dicke und entsprechen der jeweiligen Differenz zwischen gemessener und theoretisch berechneter Leerlaufspannung.

Als Bestandteil umfangreicher Degradationsuntersuchungen wird der Wasserstoffdurchtritt, die daraus folgenden Teilreaktionen und gemessenen Leerlaufspannungen in [82] weiter detailliert. Auf Basis gemessener Strom-Spannungskennlinien und Materialanalysen im Rasterelektronenmikroskop wird ein alterungsabhängiges, empirisches Kennlinienmodell entwickelt, das die Differenz zwischen gemessener Leerlaufspannung und deren theoretischen, thermodynamischen Wert allein dem Wasserstoffdurchtritt zuordnet. In [84] wird der Einfluss unterschiedlicher Materialien und Betriebsbedingungen näher untersucht. Dabei stimmen die Korrelationen zwischen der Differenz in der Leerlaufspannung und den varierten Betriebsbedingungen einerseits, sowie zwischen dem gemessenen Wasserstoffdurchtritt und den varierten Betriebsbedingungen andererseits überein. Eine Korrelation zwischen der Differenz in der Leerlaufspannung und dem Wasserstoffdurchtritt ist deshalb naheliegend.

Aus den vorgestellten Korrelationen und Indizien kann kein schlussendlicher Beweis abgeleitet werden, dass die Differenz zwischen der theoretischen, thermodynamischen Leerlaufspannung und dem gemessenen Leerlaufspannungen ausschließlich auf den Wasserstoffdurchtritt von Anode zu Kathode zurückzuführen ist. Auf Grundlage einschlägiger Messdaten und veröffentlichter Untersuchungen ist dieser Zusammenhang jedoch hinreichend wahrscheinlich, um die Differenz der Leerlaufspannung deshalb im vorliegenden Modellsatz als Folge des Wasserstoffdurchtritts abzubilden. Eine spätere Anpassung an eine veränderte Erkenntnis- und Sachlage bleibt weiterhin möglich. In Gleichung 4.22 wird deshalb der Offset der Leerlaufspannung $U_{offset,OCV}$ mit der Überspannung des Wasserstoffdurchtritts gleich gesetzt.

$$U_{offset,OCV} = \eta_{H2,Durchtritt} \quad (4.22)$$

Dieser zusätzliche Prozess überlagert die elektrochemische Reaktion am Katalysator, ist aber im Leerlauf als einzeln auftretender Prozess hinsichtlich der Verlustüberspannung singulär quantifizierbar, wie in Abbildung 4.17 gezeigt wird. Der Fit der Überspannung des Wasserstoffdurchtritts $\eta_{H2,Durchtritt}$ erfolgt somit als Differenz zwischen der thermodynamisch berechneten und gemessenen Leerlaufspannung. Unmittelbar nach Ende jeder EIS-Messung wird der Stromkreis

geöffnet und der erste gemessene Spannungswert für den Fit der Überspannung des Wasserstoffdurchtritts $\eta_{H2,Durchtritt}$ in Gleichung 4.23 ausgewertet. Die Anwendung der gleichen Messprozedur ermöglicht die Vergleichbarkeit der erhaltenen Werte in allen Betriebspunkten trotz der messtechnischen Herausforderungen im Betrieb der PEM-Brennstoffzelle im Leerlauf.

$$\eta_{H2,Durchtritt} = \eta_{H2,Durchtritt}^{ref} \cdot \exp \left(\frac{E_{act,H2,Durchtritt} \cdot N_a}{R_g \cdot T} \right) \cdot (\bar{a}_{H2O})^{Exp_{H2,RH}} \cdot \left(y_{O2,Kanal,kath} \cdot \frac{p_{Kanal,kath}}{p_{ref}} \right)^{Exp_{H2,pO2}} \quad (4.23)$$

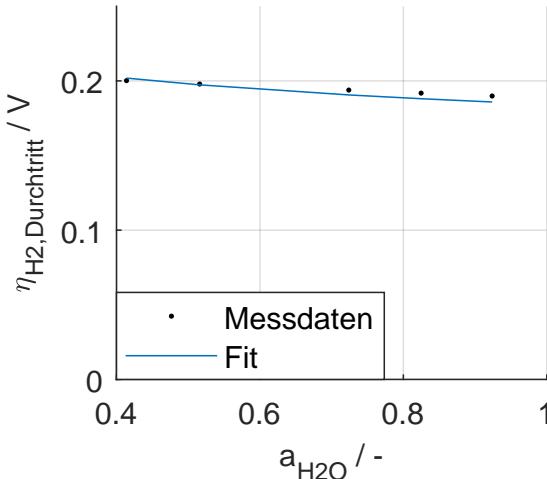


Abbildung 4.18: Verlauf der Überspannung des Wasserstoffdurchtritts in Abhängigkeit der Wasseraktivität im inkrementellen Zellformat;
Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

Die Abbildung 4.18 visualisiert dabei die Abhängigkeit der gemessenen Wasserstoffdurchtrittsüberspannung $\eta_{H2,Durchtritt}$ und des zugehörigen Fits von der mittleren Wasseraktivität a_{H2O} auf Anoden- und Kathodenseite im inkrementellen Zellformat.

Der Wasserstoffdurchtritt wird somit einer eigenen Überspannung $\eta_{H2,Durchtritt}$ zugeordnet, die Überlagerung mit dem beabsichtigten Ladungstransfer bleibt jedoch bestehen. Damit erweitert

sich die Gleichung 4.1 des grundlegenden Modellansatzes um den Wasserstoffdurchtritt zur Gleichung 4.24. Die in Messungen nicht erreichbare, theoretische Zellspannung U_{th} wird thermodynamisch berechnet, aber um den empirischen Einfluss der Überspannung durch Wasserstoffdurchtritt $\eta_{H2,Durchtritt}$ ergänzt.

$$U_{Zelle} = U_{th} - \eta_{H2,Durchtritt} - \eta_{ct,kath} - \eta_{ct,an} - \eta_{ion} - \eta_{ohm} - \eta_{diff,kath} - \eta_{diff,an} \quad (4.24)$$

4.2.3 Diskussion und Vergleich mit anderen elektrochemischen Modellen

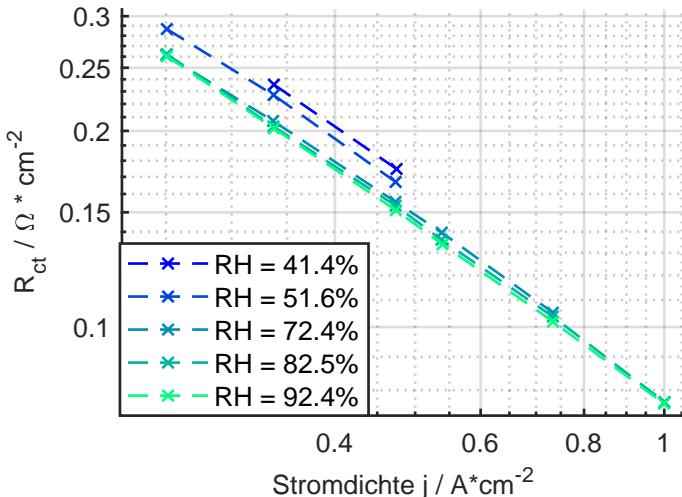


Abbildung 4.19: Verlauf des Ladungstransferwiderstands aus EIS-Fits über der Stromdichte im inkrementellen Zellformat;
Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$,
 $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

Im Folgenden soll der vorgestellte, elektrochemische Modellansatz mit Standardansätzen aus der Literatur verglichen und eingeordnet werden. Aus Abbildung 4.19 ist der Verlauf des Ladungstransferwiderstands R_{ct} über der Stromdichte j ersichtlich. Die aufgetragenen Werte stammen aus EIS-Fits verschiedener Feuchten und Stromdichten. In der logarithmischen Skala der Stromdichte ist das charakteristische, linear dargestellte Tafelverhalten direkt ersichtlich.

Dieser Vergleich lässt sich auch von den Messdaten auf die Gleichungen übertragen. Wird der

klassische Tafelansatz inklusive der Tafelsteigung $\mathbf{b}_{\text{Tafel}}$ in Gleichung 4.25 mit der zusammengefassten Form des Ladungstransferwiderstands $f_{ct}(pO_2, T, a_{H2O})$ aus Gleichung 4.7 verglichen, so werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede deutlich.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{ct}}{\partial j} &= R_{ct} = \frac{R_g \cdot T}{\alpha_{\text{eff}} \cdot F} \cdot \frac{1}{1 \cdot j + j_{H2,\text{Durchtritt}}} \\ &= \mathbf{b}_{\text{Tafel}} \cdot \frac{1}{1 \cdot j + j_{H2,\text{Durchtritt}}} = \mathbf{f}_{ct}(pO_2, T, a_{H2O}) \cdot \frac{1}{\mathbf{R}_{ct,j} \cdot j + j_{H2,\text{Durchtritt}}} \end{aligned} \quad (4.25)$$

Die wichtigste Gemeinsamkeit ist die indirekte Proportionalität zwischen Widerstand und Stromdichte $R_{ct} \sim 1/j$. Unterschiede finden sich hingegen in den Vorfaktoren. Die Tafelsteigung b_{Tafel} wird häufig als ein konstanter, materialspezifischer Wert angenommen [11] oder indirekt über den konstanten Ladungstransferkoeffizienten α_{eff} berechnet [16]. Im hier vorgestellten Ansatz ist dieser Vorfaktor von Betriebsbedingungen abhängig.

Hinsichtlich der Interpretation ist zwischen den einzelnen Materialien zu unterscheiden. Der Tafelansatz betrachtet die ausschließliche Reaktionskinetik unmittelbar am Katalysator. Die gesamte Katalysatorschicht einer PEM-Brennstoffzelle als Umgebung des Katalysators und der ablaufenden Reaktion übt einen deutlichen Einfluss aus. Abhängig von den Betriebsbedingungen verändern sich die Eigenschaften des Ionomers in der Hülle um den Platinkatalysator hinsichtlich Sauerstoffleitfähigkeit und wirksamer Oberfläche, wie im Abschnitt 4.2.1 bereits dargelegt wird. Die Vorfaktoren $f_{ct}(pO_2, T, a_{H2O})$ und $R_{ct,j}$ unterscheiden dabei weiterhin zwischen den externen Einflüssen und der Wirkung des intern innerhalb der Katalysatorschicht produzierten Wassers.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, die Eigenschaften des unmittelbaren Platinkatalysators folgen weiterhin dem Tafel-Verhalten, jedoch beeinflussen die Veränderungen der restlichen Katalysatorschicht die effektiv wirksame katalytische Wirkung. Beides wird im vorgestellten Modellansatz berücksichtigt. Somit ist es möglich, auch Veränderungen des Materialverhaltens im Betrieb auf Basis reproduzierbarer und nachvollziehbarer Messdaten physikalisch interpretierbar abzubilden. Insbesondere für empfindliche, neue Zellgenerationen verringelter Platinmengen ist das ein entscheidender Mehrwert.

Für die Strom-Spannungskennlinie deutlich relevanter ist der Verlauf der **Überspannung**. Dieser wird in Abbildung 4.20 für unterschiedliche Feuchten gezeigt und entspricht den üblichen Verläufen und Erwartungen. In der Gleichung 4.26 wird der übliche Tafelansatz mit dem in Gleichung 4.16 vorgestellten Ansatz verglichen.

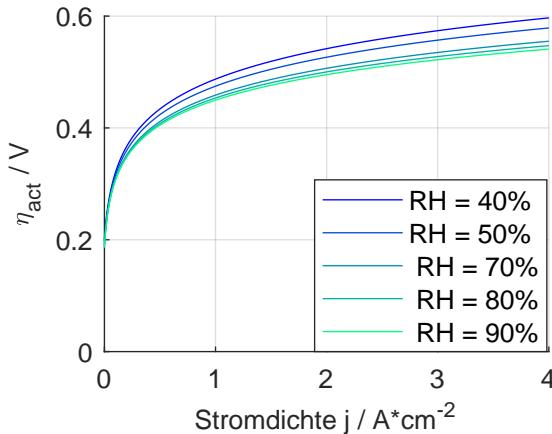


Abbildung 4.20: simulierte Verläufe der simulierten Überspannungen des Kathodenladungstransfers $\eta_{ct,kath}$ nach Gleichung 4.16 über der Stromdichte für unterschiedliche Feuchten im inkrementellen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ C$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

$$\begin{aligned} \eta_{ct} &= \frac{R_g \cdot T}{\alpha_{eff} \cdot F} \cdot \log \left(\frac{j + j_{H2,Durchtritt}}{j_0} \right) + c_{int} \\ &= f_{ct}(p_{O2}, T, a_{H2O}) \cdot \log \left(\frac{R_{ct,j} \cdot j + j_{H2,Durchtritt}}{j_{H2,Durchtritt}} \right) + \eta_{H2,Durchtritt} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Gemeinsam ist beiden Ansätzen die logarithmische Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte. Die Unterschiede hinsichtlich des Vorfaktors für den Ladungstransferwiderstand bleiben bestehen. Größer sind allerdings die Unterschiede der Integrationskonstante c_{int} . Im klassischen Tafelansatz erfolgt hängt die Überspannung von der zu bestimmenden Austauschstromdichte j_0 ab. Die Integrationskonstante definiert die Überspannung bei der Stromdichte $j = 0$. Dadurch enthält dieser Ansatz zwei unbekannte Parameter und braucht mindestens zwei Bedingungen in Form von zwei Spannungswerten. Wie im Abschnitt 4.2.1 zu den Herausforderungen vorgestellt, sind die Verlustarten prinzipiell nicht einzeln direkt messbar. Für kleine Stromdichten (unterhalb 100 mA cm^{-2}) kann die Polarisationskennlinie als Schar zahlreicher Spannungswerte aber an die Ladungstransferüberspannung angenähert werden, wie in [16], [80]. Für die vorliegende, aktuelle und sehr empfindliche Zellgeneration ist das aber nicht möglich, wie ebenfalls im Abschnitt 4.2.1 ausgeführt wird. Deshalb steht nur ein einzelner Spannungswert, die Leerlaufspannung zur Bestimmung der Integrationskonstante zur Verfügung. Wie zur Leerlaufspannung bereits ausgeführt, wird in der vorliegenden Arbeit die Integrationskonstante über den Wasserstoffdurchtritt bestimmt und weicht dadurch vom klassischen Tafelansatz ab.

Durch diese Änderung können somit trotz fehlender Spannungswerte bei niedrigen Stromdichten ein ähnlicher Modellansatz und Verlauf wie beim Tafelansatz erreicht werden. Eine physikalische Interpretation, beispielsweise zur weiteren Materialentwicklung, ist genauso möglich.

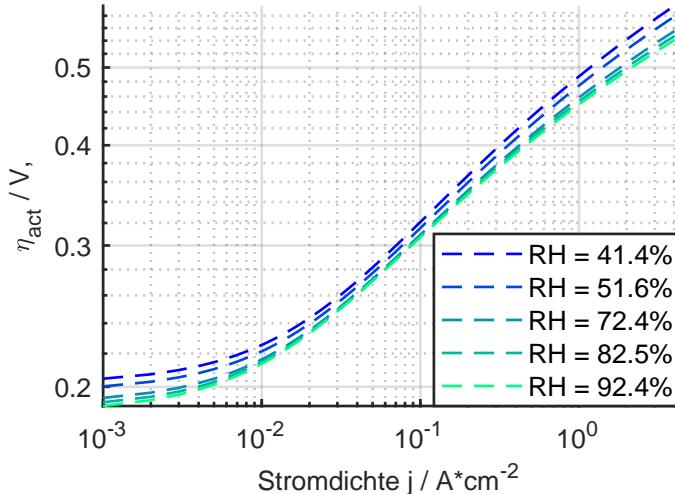


Abbildung 4.21: logarithmisch dargestellter Verlauf der simulierten Überspannung durch Ladungstransfer auf Kathodenseite $\eta_{ct,kath}$ nach Gleichung 4.16;
Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$,
 $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

In Abbildung 4.21 wird der Verlauf der Überspannung η_{ct} für verschiedene Feuchten doppelt logarithmisch über der Stromdichte j aufgetragen. Im klassischen Tafelansatz wird eine Verdopplung der Steigung bei niedriger Stromdichte erwartet. Die Ursache dafür sind veränderte lokale Gradienten der Reaktanten und somit der Stromdichte innerhalb der Katalysatorschicht. Die Verluste durch Ionentransport sind in der Nähe der Membran minimal, die Verluste durch die Gasversorgung innerhalb der Katalysatorschicht dagegen in unmittelbarer Nähe zur GDL. Abhängig von der Stromdichte und Wasserproduktion verschiebt sich dieses Gleichgewicht und äußert sich im stromdichteabhängigen Verlauf der Überspannung.

Obwohl nur in einem Teil des dargestellten Bereichs EIS-Messungen ausgewertet werden können, kann dieser Effekt über eine große Bandbreite von Stromdichten physikalisch plausibel abgebildet werden. An dieser Stelle zeigt sich der Wert des physikalisch plausiblen, der Tafel-Gleichung ähnlichen Fit-Ansatzes für R_{ct} in Gleichung 4.6 und η_{ct} in Gleichung 4.16.

4.2.4 Elektrochemische Validierung

Im Folgenden werden die simulierten Widerstandswerte in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen mit den Widerstandskennfeldern verglichen. Dadurch wird die Fitqualität der Kennfelder und deren Herausforderungen gezeigt, sowie die Basis für den umfassenden Vergleich mit lokal segmentierten EIS-Messdaten und Strom-Spannungskennlinien im Abschnitt 4.3.2 gelegt. Anschließend erfolgt ein Vergleich der Kennlinien. Abschließend werden die Abweichungen und ihre Ursachen kurz diskutiert.

Die Größe der Anodenprozesse liegt üblicherweise um Größenordnungen unterhalb der Prozesse auf Kathodenseite. Die Widerstandswerte der Anodenseite werden deshalb im symmetrischen Betrieb mit Wasserstoff auf beiden Seiten ermittelt [16]. Dieser Betrieb ist im segmentierten Zellaufbau bislang jedoch nicht möglich. Deshalb beschränkt sich die vorliegenden Messungen auf die Kathodenprozesse.

Anschließend werden die resultierenden Strom-Spannungskennlinien der Simulation mit Messwerten verglichen.

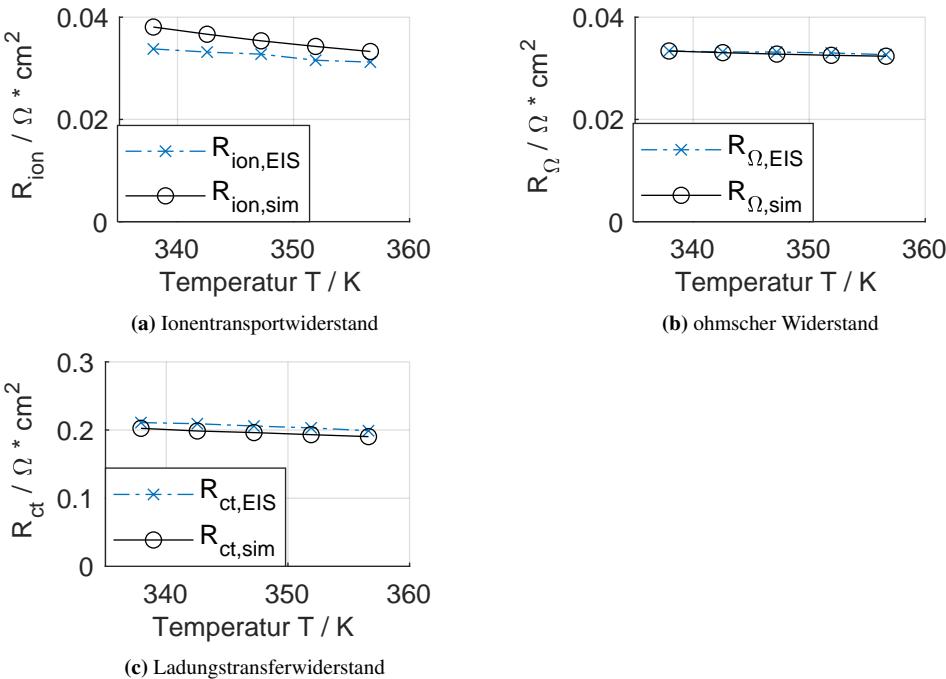


Abbildung 4.22: Vergleich zwischen EIS-Fit (Auszug aus dem Widerstandskennfeld) und Simulation bei unterschiedlichen Temperaturen der Ionentransportwiderstände in (a), der ohmschen Widerstände in (b) und des Ladungstransferwiderstands in (c). Der Ladungstransferwiderstand liegt eine Größenordnung oberhalb der anderen Widerstände, die Achsenkalierungen unterscheiden sich entsprechend.
Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $RH_{Anode/Kathode} = 70\%$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

Insgesamt zeigt sich in Abbildung 4.22 eine hohe Übereinstimmung für die Werte aus Simulation und Messung, relativ zur Reproduzierbarkeit der Versuchsreihen. Die größte Sensitivität des EIS-Fits hinsichtlich des Ionentransportwiderstands R_{ion} zeigt sich in Abbildung 4.22a. Mit dem bisherigen Stand des Kettenleiters ist der Fit des Ionentransportwiderstands sehr sensitiv gegenüber geringsten Messdatenabweichungen. Deshalb ist dieser Fit-Parameter im Vergleich zum Ladungstransfer oder ohmschen Widerstand mit einer deutlich größeren Unsicherheit behaftet. Eine Weiterentwicklung des Kettenleiters ist deshalb die Zielsetzung anderer, derzeit laufender Forschungstätigkeiten am Institut. Der ohmsche Widerstand in Abbildung 4.22b zeigt die größte Übereinstimmung, während der Ladungstransferwiderstand in Abbildung 4.22c einen temperaturabhängigen Versatz zwischen Simulation und EIS-Fit aufweist.

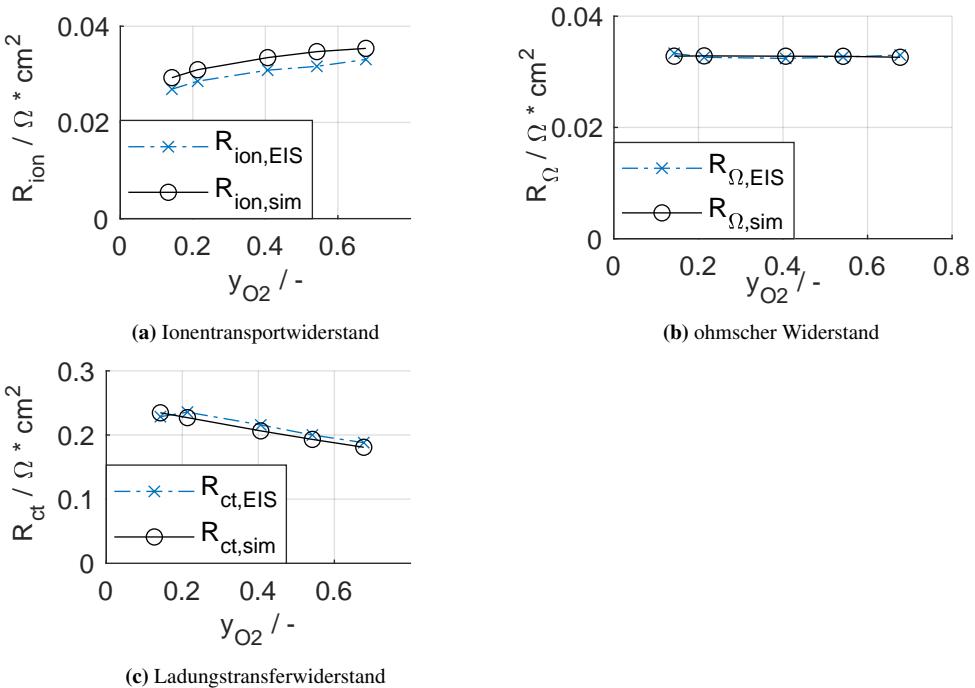


Abbildung 4.23: Vergleich zwischen EIS-Fit und Simulation bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken der Ionentransportwiderstände in (a), der ohmschen Widerstände in (b) und des Ladungstransferwiderstands in (c). Der Ladungstransferwiderstand liegt eine Größenordnung oberhalb der anderen Widerstände, die Achsenkalierungen unterscheiden sich entsprechend.

Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $RH_{Anode/Kathode} = 70\%$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

In der Variation der Sauerstoffpartialdrücke in Abbildung 4.23 zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie in der Temperaturvariation in Abbildung 4.22. Der ohmsche Widerstand in Abbildung 4.23b weist die größte Übereinstimmung auf, der Ionentransportwiderstand in Abbildung 4.23a erneut die geringste. Die Abweichung des Ladungstransferwiderstands in Abbildung 4.23c zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Daraus folgen in der Temperaturvariation in Abbildung 4.22c und in der Feuchtevariation in Abbildung 4.24c eine zusätzliche, systematische Abweichung.

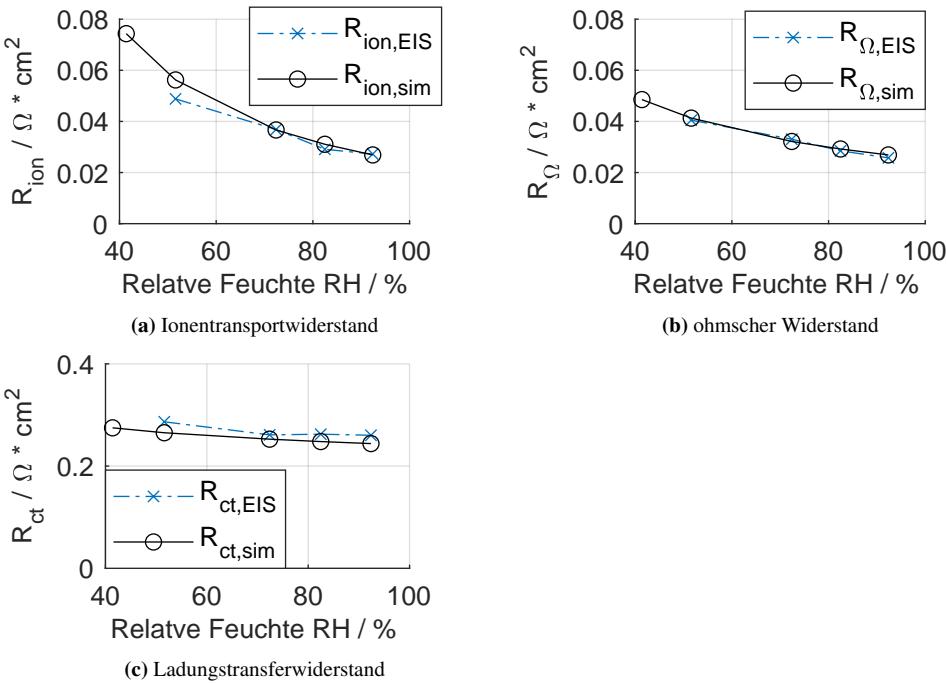


Abbildung 4.24: Vergleich zwischen EIS-Fit und Simulation bei unterschiedlichen relativen Feuchten im Gaskanal der Ionentransportwiderstände in (a), der ohmschen Widerstände in (b) und des Ladungstransferwiderstands in (c). Der Ladungstransferwiderstand liegt eine Größenordnung oberhalb der anderen Widerstände, die Achsenkalierungen unterscheiden sich entsprechend.
Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $P_{\text{Anode/Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $y_{O_2,\text{Kathode}} = 0.54$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

Wie in den Variationen der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks stimmen die ohmschen Widerstände aus Simulation und EIS-Fit in Abbildung 4.24b überein. Der Ionentransportwiderstand in Abbildung 4.24a zeigt bei niedrigeren Feuchten deutliche Abweichungen. Bei extrem niedrigen relativen Feuchten von 40 % ist der EIS-Fit nicht mehr sinnvoll auswertbar.

Für den Ladungstransferwiderstand R_{ct} zeigen sich in Abbildung 4.24c steigende Abweichungen bei niedriger relativer Feuchte des Gases. Das entspricht der herausfordernden EIS-Fitqualität bei niedriger Feuchte. Ursache dafür ist die deutlicher ausgeprägte räumliche Inhomogenität der Materialeigenschaften bei niedriger Befeuchtung. Das Kettenleitermodell homogenisiert diese Eigenschaften jedoch, wodurch die Abweichungen bei niedrigen Feuchten systematisch zunehmen. Diese Differenzen setzen sich für die unterschiedlichen Stromdichten in Abbildung 4.26 und für den Ionentransportwiderstand in Abbildung 4.25 fort.

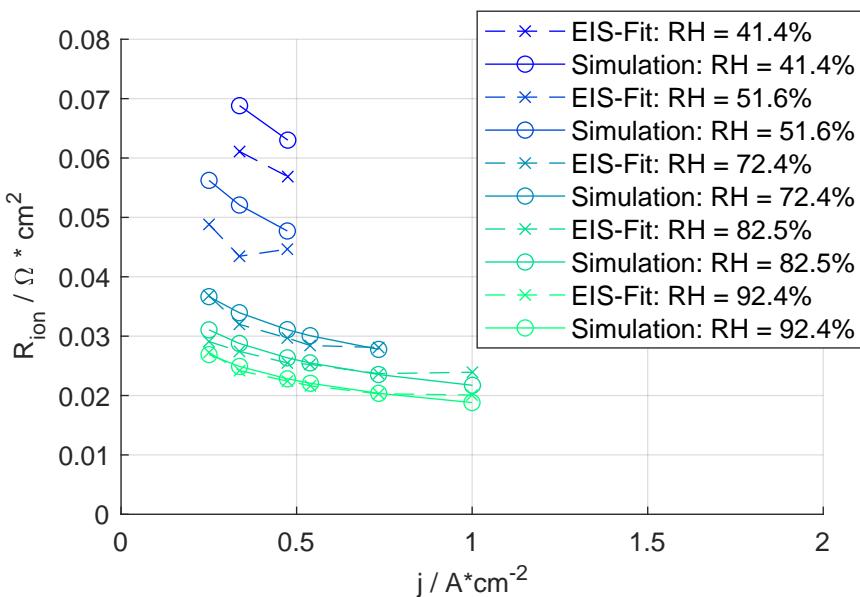


Abbildung 4.25: Vergleich der ionischen Widerstands aus EIS-Fit und Simulation bei unterschiedlichen relativen Feuchten und Stromdichten im inkrementellen Zellformat;
Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$,
 $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

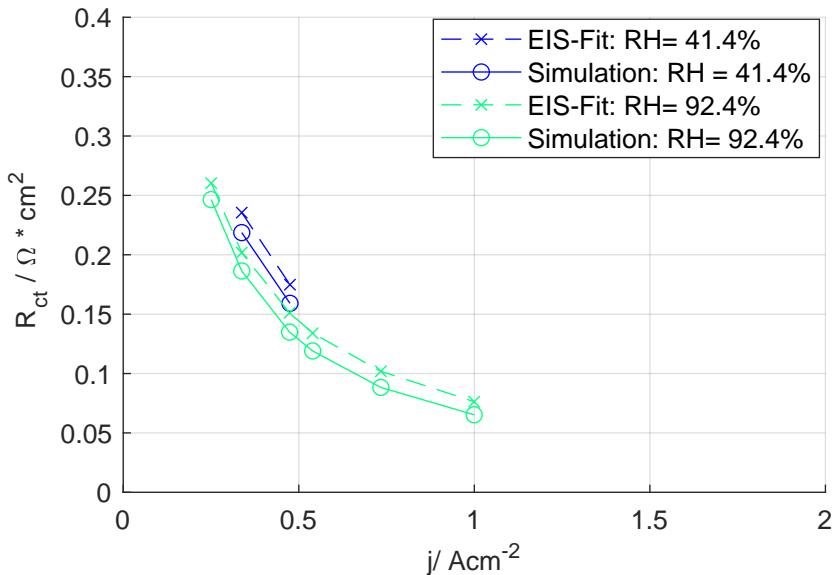


Abbildung 4.26: Vergleich der Ladungstransferwiderstände aus EIS-Fit und Simulation bei unterschiedlichen relativen Feuchten und Stromdichten im inkrementellen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anode/Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $y_{O_2, \text{Kathode}} = 0.54$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

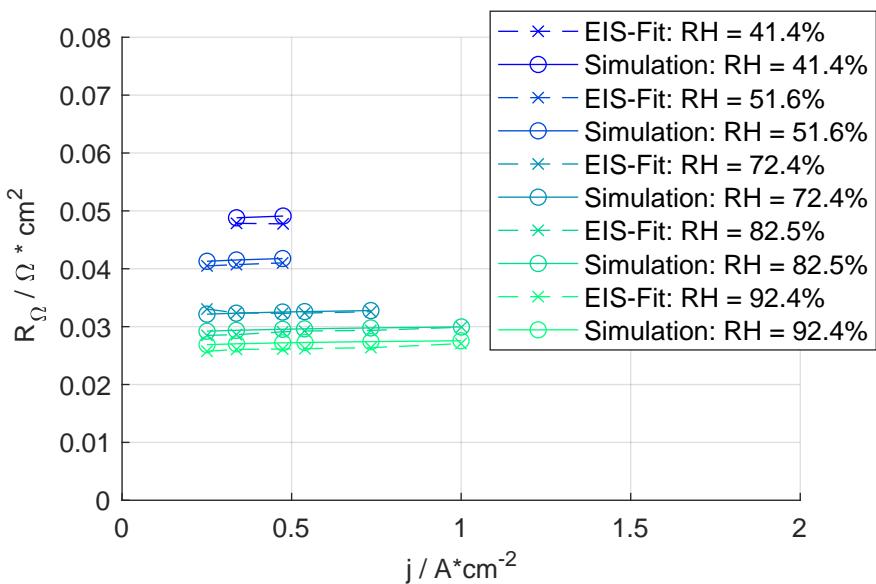
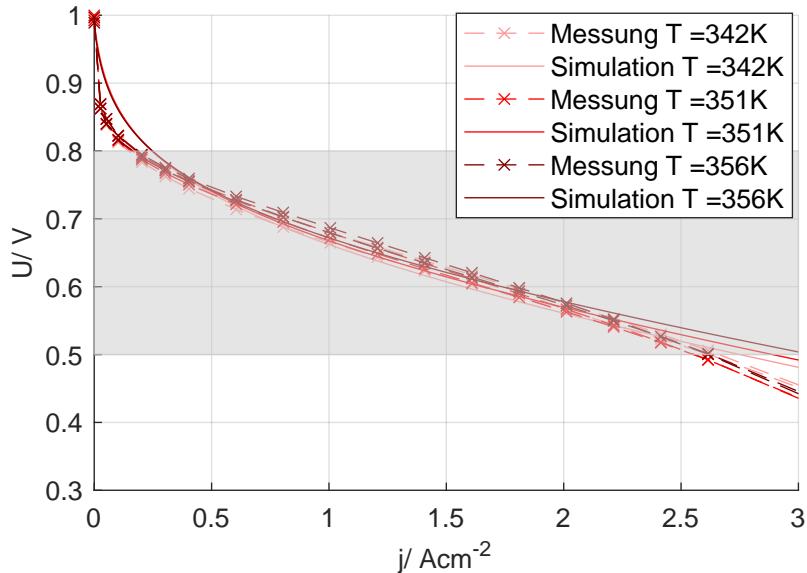
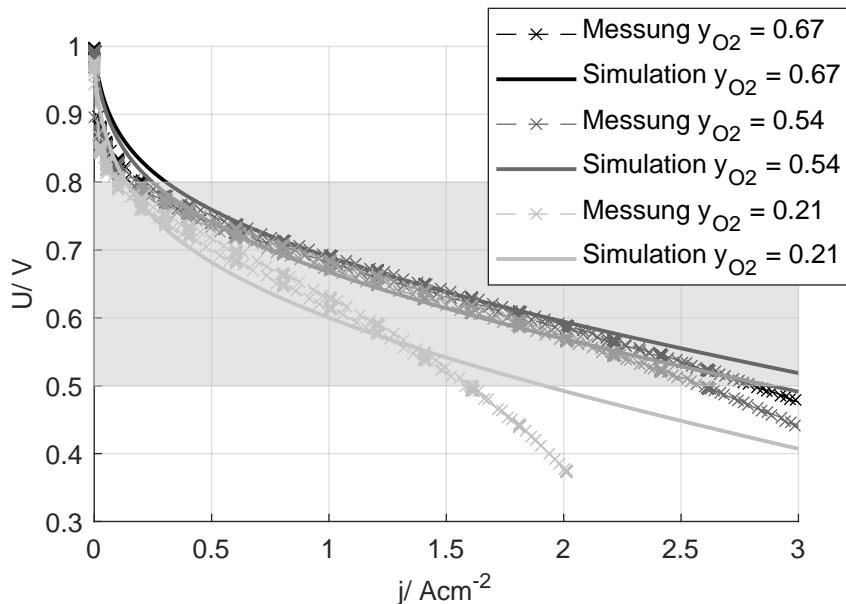


Abbildung 4.27: Vergleich der ohmschen Widerstände aus EIS-Fit und Simulation bei unterschiedlichen relativen Feuchten und Stromdichten im inkrementellen Zellformat;
Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$,
 $p_{\text{Anode/Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $y_{O_2, \text{Kathode}} = 0.54$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

Die ohmschen Widerstände aus EIS-Fit und Simulation stimmen in Abbildung 4.27 für alle Feuchten gut überein.



(a) Temperaturvariation; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite,
 $RH_{Anode/Kathode} = 70\%$, $p_{Anode/Kathode} = 0$ barg, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200$ mL min⁻¹



(b) Sauerstoffpartialdruckvariation; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite,
 $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0$ barg, $RH_{Anode/Kathode} = 70\%$, $\dot{V}_{norm} = 200$ mL min⁻¹

Abbildung 4.28: Vergleich gemessener und simulierter Kennlinien unterschiedlicher Temperaturen in (a) und Sauerstoffpartialdrücke in (b) im inkrementellen Zellformat. Grau hinterlegt ist jeweils der technisch relevante Betriebsbereich.

Die in den Abbildungen 4.28 und 4.29 gezeigten Kennlinien sind ausdrücklich nicht Bestandteil der Parametrierung, sondern eine davon unabhängige Möglichkeit zur Überprüfung der Modellgenauigkeit für unterschiedliche Betriebsbedingungen. Diese simulierten Kennlinien kleiner Aktivflächen bilden den Kern für die folgende, räumliche Erweiterung zur Berücksichtigung lokaler Gradienten innerhalb des Stacks. Es zeigen sich in allen Kennlinien systematische Abweichungen für niedrige Stromdichten und für niedrige Sauerstoffpartialdrücke. Das größte Maß an Übereinstimmung wird im Bereich der technisch relevanten, mittleren Stromdichte, grau hinterlegt, von 0.3 A cm^{-2} bis 1.5 A cm^{-2} erzielt. Bei varierter Feuchte in Abbildung 4.29 zeigen sich die größten Abweichungen für trockene Gase, entsprechend des Vergleichs zwischen EIS-Fit und Simulation, sowie der Fit-Qualität während der Parametrierung.

Im Folgenden sollen die aufgezeigten, systematischen Abweichungen kurz analysiert und diskutiert werden.

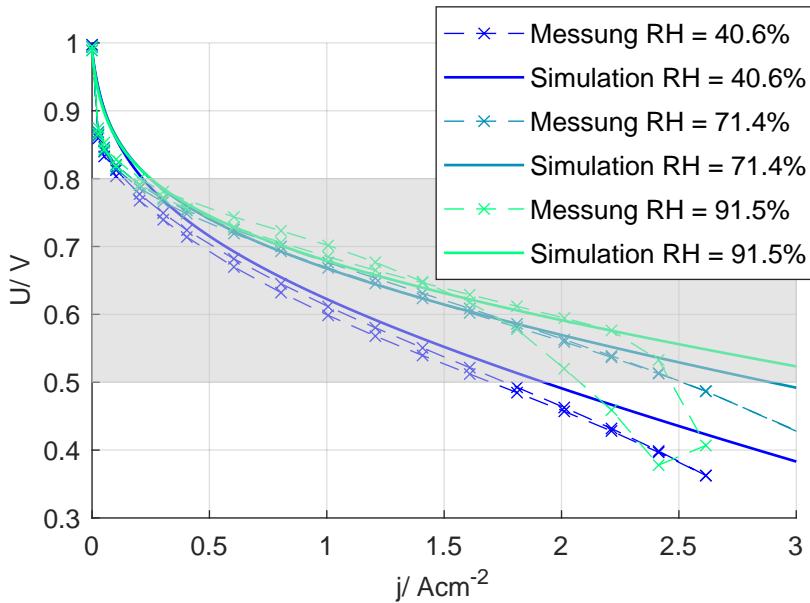


Abbildung 4.29: Vergleich gemessener und simulierter Kennlinien unterschiedlicher relativer Feuchten im inkrementellen Zellformat. Grau hinterlegt ist jeweils der technisch relevante Betriebsbereich.
Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anode/Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $y_{O_2, \text{Kathode}} = 0.54$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

Die deutlichsten Abweichungen betreffen die **niedrigen Stromdichten** und hohen Spannungen, in denen die Zelleistung systematisch überschätzt wird. Wie im Abschnitt 4.2.1 bereits ausgeführt wird, fällt die Spannung bei niedriger, konstanter Stromdichte während der gesamten

Messung kontinuierlich ab. Der Grund dafür ist die Nebenreaktion des Platins zu Platinoxid. Zellen älterer Generationen weisen diesen Effekt in Messungen deutlich geringer ausgeprägt auf. Mit EIS-Messungen kann dieser elektrochemische Vorgang jedoch nicht erfasst werden, weil dieser zeitabhängig sind somit die Zeitinvarianz als Voraussetzungen nicht erfüllt, wie im Abschnitt 2.3.2 bereits erklärt wird. Um diesen parasitären Effekt in der Parametrierung zu vermeiden, werden ausschließlich bei mittlerer Stromdichte EIS-Messungen durchgeführt. Sobald jedoch Platinoxid bei niedriger Stromdichte auftritt, wird die Zellleistung deshalb systematisch überschätzt. Die Simulation beschreibt somit eine maximal mögliche Spannung ohne parasitäre Nebenreaktion zu einem extrem frühen und inkrementell kurzen Zeitraum. Im Betrieb oberhalb 0.8 V je Zelle kann dieser Wert jedoch nie erreicht werden. Umfangreiche Untersuchungen dazu finden sich auch in [80]. Auch dort werden systematische Abweichungen für die Kombination aus EIS-Messungen und niedriger Stromdichte festgestellt. Als Ursache dafür wird die für EIS-Messungen zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidationsmechanismen des Platins genannt. Eine Einordnung und Abgrenzung zur kontinuierlichen Platinoxidbildung als Degradationsmechanismus erfolgt allerdings nicht.

Die zweite systematische Abweichung tritt bei **hohen Stromdichten**, insbesondere in Kombination mit **niedrigen Sauerstoffpartialdrücken** auf. In der vorliegenden Arbeit wird der Ansatz für die Diffusionsüberspannung η_{diff} aus [16] entnommen. Die Ursprünge reichen jedoch bis zur vergleichsweise übersichtlichen SOFC ohne Zwei-Phasen-Effekte, empfindliche Materialien in Katalysator und GDL mit signifikant wechselnden Eigenschaften während des Betriebs zurück [49], [85].

Darin wird eine eindimensionale Gasdiffusion zwischen Gaskanal und Elektrode durch ein poröses Medium konstanter Eigenschaften berechnet. Die molare Diffusion der Gassepezies untereinander und die Knudsen-Diffusion mit der GDL und MPL werden berücksichtigt. Dass sich die Materialeigenschaften der GDL und MPL mit der Befeuchtung durch Gase und Stromdichte ändern kann, indem sich Wasser in den Poren einlagert und das Ionomer aufquellt, wird dagegen vereinfachend nicht berücksichtigt. Auch die Möglichkeit von Querströmungen mit Geschwindigkeitsanteilen sowohl in Richtung des Gaskanals als auch in orthogonal zur Elektrode kann nicht abgebildet werden. Insgesamt führt dieser Ansatz bereits bei der SOFC mit deutlich geringeren Änderungen der Materialeigenschaften im Betrieb zu signifikanten Abweichungen, wie in [49] explizit und ausführlich diskutiert wird.

Weiterführende Untersuchungen sind im inkrementellen Zellformat, wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, wegen des deutlich überstöchiometrischen Betriebs nur bedingt sinnvoll. Das segmentierte Zellformat, wie im Abschnitt 3.2 vorgestellt, verspricht mit anwendungsnäheren Betriebsbedingungen und geometrischen Abmessungen in Zukunft mehr Potential.

Des Weiteren finden sich in [43] theoretische und in [39] messdatenbasierte Hinweise darauf, dass die Diffusion innerhalb der Kathodenkatalysatorschicht explizit zu berücksichtigen, die

Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung auch für höhere Stromdichten verbessern kann. Auch dieser Effekt wird im vereinfachten SOFC-PEMFC-Ansatz bisher vernachlässigt. Die Weiterentwicklung dieses Ansatzes ist Fragestellung parallel am Institut durchgeföhrter Forschungsvorhaben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kann auf den dabei gewonnenen, neuen Erkenntnisstand noch nicht zurückgegriffen werden.

4.2.5 Zusammenfassung des elektrochemischen Modells

Ein elektrochemisches Modell zur Berechnung der Stromdichte und Spannung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen wird im Abschnitt 4.2 vorgestellt. Der Rechenaufwand ist aufgrund der verwendeten, ausschließlich algebraischen Gleichungen begrenzt. In der Parametrierung werden die einzelnen Verlustprozesse durch EIS-Messung, DRT, EIS-Fit und Messungen der Linear Sweep Voltammetry systematisch und zuverlässig separiert. Die herausfordernden deutlichen Änderungen der Materialeigenschaften während des Betriebs werden dabei durch Messung direkt erfasst und explizit berücksichtigt. Die Degradation des empfindlichen Katalysators durch Platinoxid in der Parametrierung wird erfolgreich umgangen. Die physikalisch motivierten Fit-Ansätze und darauf aufbauenden physikalisch sinnvollen Interpretationen enthalten wertvolle Informationen über das Materialverhalten für weiterreichende Schritte, beispielsweise die Materialauslegung oder Auslegung einer Betriebsführung. Die Validierung mit gemessenen Strom-Spannungskennlinien erfolgt strikt getrennt von der Parametrierung. Dabei zeigt sich eine systematische Überschätzung der Leistungsfähigkeit bei niedriger Stromdichte, da die parasitären, degradierenden Nebenreaktionen zu Platinoxid nicht berücksichtigt werden können.

Die Berechnung von Strom-Spannungskennlinien in Abhängigkeit aller relevanten Betriebsbedingungen auf Basis umfangreicher Messdaten mit physikalisch sinnvoll interpretierbaren Modellansätzen für im Betrieb veränderliche Materialeigenschaften heben diesen Ansatz in Kombination mit einer strikten Trennung von Parametrierung und Validierung von den bisher veröffentlichten Alternativen ab. Dieser Ansatz bietet dadurch einen entscheidenden Mehrwert zur Untersuchung der sich überlagernden lokalen Gradienten innerhalb eines PEM-Brennstoffzellenstacks aufgrund geometrischer Abmessungen, der Betriebsbedingungen am Einlass und des verwendeten Aktivmaterials.

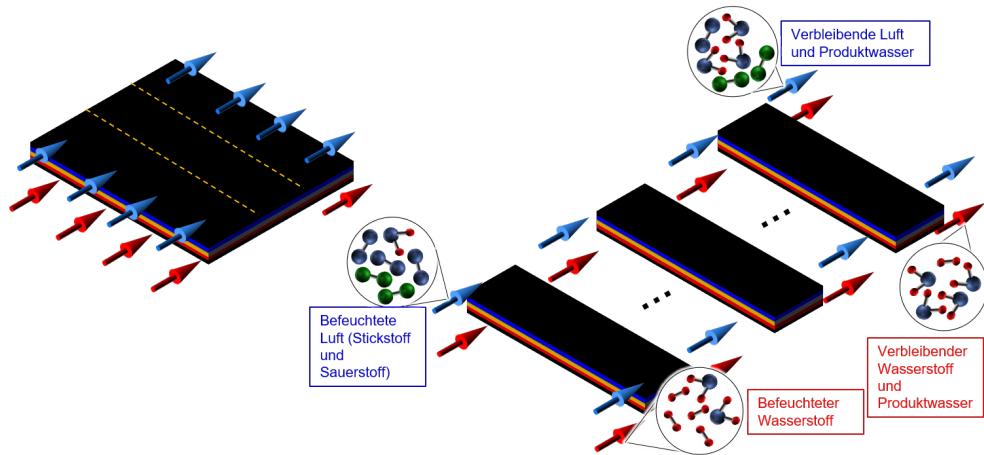


Abbildung 4.30: Druckabfall entlang der Kanalstrecke x in Richtung der Fluidströmung

4.3 Elektrochemisches, ortsaufgelöstes Modell

Wie im Abschnitt 2.2 beschrieben und in Abbildung 2.4 gezeigt, sowie im Abschnitt 4.1 aufgegriffen, verändert sich die Gaszusammensetzung zwischen Einlass und Auslass des Stacks. Sauerstoff und Wasserstoff werden durch die elektrochemische Reaktion verbraucht, Wasser wird produziert. Die elektrochemische Leistungsfähigkeit der PEM-Brennstoffzelle hängt in Form des Sauerstoffpartialdrucks und der relativen Feuchte jedoch deutlich von der Gaszusammensetzung ab, wie im Abschnitt 4.2 gezeigt. Ändern sich diese Zustände ortsabhängig, so ändert sich auch das lokale Zellverhalten. Um diese lokalen Effekte berücksichtigen zu können, wird die gesamte Zellfläche entlang der Gasflussrichtung segmentiert, wie in Abbildung 4.30 dargestellt. Das vorgestellte elektrochemische Modell wird entlang des Kanals mehrfach hintereinander aufgerufen. Aus dem lokalen Gasverbrauch und der lokalen Wasserproduktion wird die Gaszusammensetzung für das nächste Segment berechnet, wie bereits für die SOFC teilweise ähnlich in [53] umgesetzt. Numerisch entspricht diese Vorgehensweise dem expliziten Eulerverfahren.

4.3.1 Wassertransportmodell

Die gesamte Wassermenge zu berechnen, ist allein unzureichend. Wichtig ist die Verteilung des Wassers zwischen Anoden- und Kathodenseite, sowohl elektrochemisch als auch strömungsmechanisch. Elektrochemisch hängen der dominante Kathodenladungstransferwiderstand und die daraus folgende Überspannung in den Gleichungen 4.7 und 4.16 deutlich stärker von der relativen Feuchte auf Kathodenseite ab als vom Wert auf der Anodenseite. Strömungsmechanisch

verändert eine auftretende Zwei-Phasenströmung den Druckabfall, wie im Abschnitt 4.4 gezeigt wird. Die beiden Gaskanalseiten sind bei diesem Effekt unabhängig voneinander, weshalb die Wassermenge der einzelnen Seite relevant ist. In Abbildung 4.31 werden alle innerhalb des Aktivmaterials auftretenden Wassertransportprozesse gezeigt. Rot hervorgehoben sind dabei elekt-

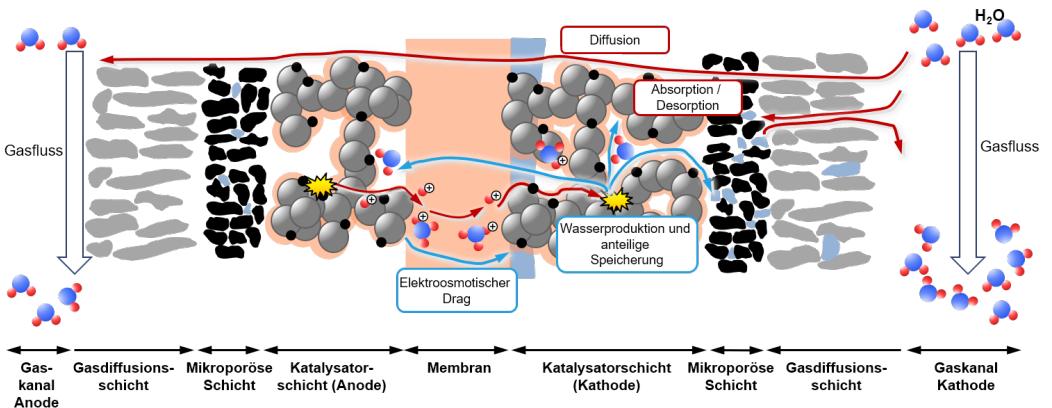


Abbildung 4.31: Auftretende Wassertransportprozesse zwischen Anodengaskanal und Kathodengaskanal während des Betriebs einer PEM-Brennstoffzelle

trochemisch passiven Vorgänge. Das sind diejenigen Vorgänge, die unabhängig von der Reaktion auftreten. Die Diffusion wird von der Wasserdampfpartialdruckdifferenz zwischen Anodengaskanal und Kathodengaskanal verursacht. Die Absorption in das Ionomer hängt dagegen direkt vom absoluten Wasserdampfpartialdruck an der jeweiligen Oberfläche ab. Die elektrochemisch aktivierte Prozesse dagegen werden blau hervorgehoben. Ein Teil des in der Reaktion produzierten Wassers wird direkt im Material eingespeichert. Zusätzlich bewegen sich Wassermoleküle mit den Protonen gemeinsam durch die Membran, dieser Effekt wird elektroosmotischer Drag genannt.

Die Ausprägung dieser gleichzeitig ablaufenden, vorgestellten Prozesse ist deutlich materialabhängig. Materialeigenschaften können somit die lokale Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials deutlich beeinflussen. Daraüber hinaus ist zusätzlich die Geometrie des Flussfeldes und die wirksame Anpresskraft entscheidend für das Wasserverhalten, wie in Abbildung 4.32 gezeigt.

In Abbildung 4.32a wird eine offene Flussfeldstruktur mit breiten Kanälen und schmalen Stegen gezeigt. Das Gas kann offensichtlich auf einer relativ großen Fläche bis zur Katalysatorschicht diffundieren, der diffusionshemmende Einfluss der Stege ist gering. Bevorzugt unter den Stegen jedoch kann sich das Wasser deutlich besser sammeln und dadurch die Katalysatorschicht wirksamer befeuchten. Bei auftretenden Gradienten des Wasserdampfpartialdrucks zwischen Anodengaskanal und Kathodengaskanal ist die Diffusion leichter möglich.

In Abbildung 4.32b ist dieser Effekt deutlich hervorgehoben. Die extrem breiten Stege erhöhen

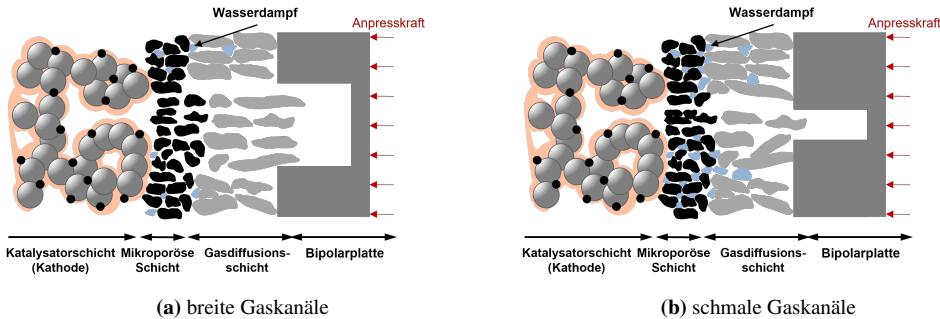


Abbildung 4.32: Auswirkungen unterschiedlicher Flussfeldgeometrien auf den Wasserhaushalt einer PEM-Brennstoffzelle für breite Gaskanäle in (a) und schmale Gaskanäle mit breiten Stegen in (b)

die zurückgehaltene Wassermenge und verbessern somit die lokale Befeuchtung des Ionomers in der Katalysatorschicht. Bei gleicher relativer Feuchte des Gases im Kanal unterscheidet sich das elektrochemische Verhalten des gleichen Aktivmaterials deutlich vom Aufbau mit schmalen Stegen.

Des Weiteren übt auch die Anpresskraft deutlichen Einfluss auf das Materialverhalten aus. Eine Erhöhung dieser Kraft führt zwar zu einer Verringerung des Kontaktwiderstands zwischen Flussfeld und GDL. Zugleich jedoch verringert sich bei starker mechanischer Kompression des Aktivmaterials die Porengröße. Stark komprimiertes Ionomer und Poren können weniger Wasser aufnehmen.

Deshalb ist das elektrochemische Modell aus Abschnitt 4.2 in dieser Form nur für die in den Messungen verwendete Flussfeldgestaltung gültig. Noch wichtiger aber ist, dass die lokale WasserVerteilung zwingend für die Kombination aus verwendeten Aktivmaterial, Flussfeld und Betriebsbedingungen erfasst werden muss. Die standardisierten Verfahren und Werte aus der Literatur, wie im Abschnitt 2.5.3 vorgestellt, sind jedoch aus folgenden Gründen unzureichend:

- Nach inzwischen über 30 Jahren seit der ersten Veröffentlichung des Standardmodells von Springer [50], im Folgenden Springer-Modell genannt, sowie dessen späteren Weiterentwicklungen [58], [62] haben sich die Materialeigenschaften deutlich weiterentwickelt. Das gilt vor allem für die heute um den Faktor zehn dünneren Membranen. Das Springer-Modell basiert auf Messungen der Spezifikation Nafion 117 mit einer Materialstärke von umgerechnet 178 µm [50]. Heutige Membranen weisen in Messungen dagegen eine Materialstärke von maximal 15 µm auf. Daraus folgt eine ganz andere Gewichtung zwischen Absorptionsprozessen an den Oberflächen und der Diffusion durch das gesamte Material hindurch, wie in [25], [26], [86] ausführlich untersucht. Im früheren Stand der Technik gültige Annahmen vor Beginn der Modellparametrierung sind deshalb kritisch zu hinterfragen.

- Im Springer-Modell werden Annahmen zur Betriebsführung getroffen, die mit heutigen Betriebsweisen unvereinbar sind. Das gilt vor allem für die im Springer-Modell getroffene Annahme der stets größeren Feuchte auf Anodenseite gegenüber der Kathodenseite. Ziel des Gegenstroms heutiger Betriebsführungen ist dagegen explizit, einen stackinternen Wasserkreislauf zu erzeugen, sodass die Feuchtegradienten sich entlang der Gasströmung umkehren.
- Die Messbedingungen in den Verfahren, wie in Abschnitt 2.3.4 vorgestellt, sind deutlich abseits des normalen Brennstoffzellenbetriebs. In Abschnitt 4.2.1 jedoch wird gezeigt, wie deutlich sich die Materialeigenschaften im Betrieb verändern können, gerade bei veränderter Befeuchtung.
- In Standardanwendungen werden die Parameter des Wassermodells so lange angepasst, bis simulierte Kennlinie und Messwerte bestmöglich übereinstimmen. Eine derartige Anwendung an dieser Stelle würde jedoch einen vollkommenen Abschied von der strikten Trennung zwischen elektrochemischer Parametrierung und Validierung aus dem Abschnitt 4.2 bedeuten.

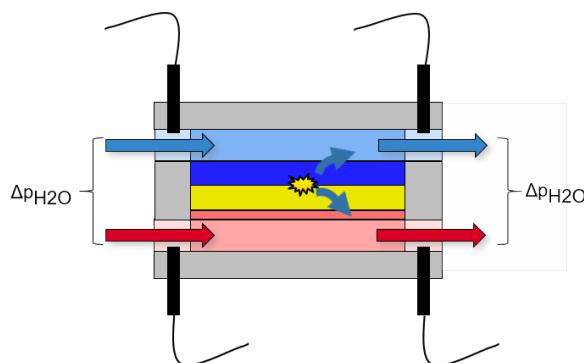


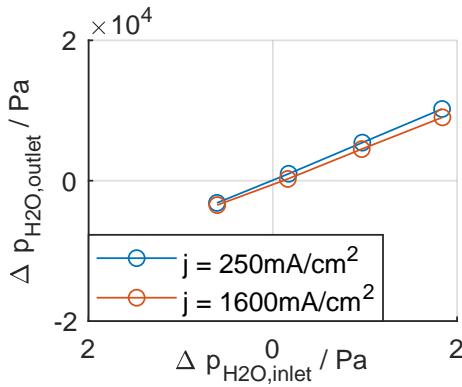
Abbildung 4.33: Parametrierung der Wasserverteilung in einer 1 cm^2 großen Zelle homogener Betriebsbedingungen. Partialdruckdifferenz am Einlass und Stromdichte werden variiert, die Wasserdampfpartialdruckdifferenz am Auslass wird ausgewertet

Die messtechnischen Herausforderungen bleiben jedoch bestehen. Die Materialeigenschaften lassen sich während des Betriebs nicht direkt messen. Stattdessen ist eine andere Lösung auf Basis messbarer Größen notwendig. In Abbildung 4.33 wird ein alternativer Lösungsansatz zur Parametrierung gezeigt. Der Prüfstand mit inkrementeller Zellfläche und deshalb homogenen Betriebsbedingungen, vorgestellt in Abschnitt 3.1, misst die Temperatur und relative Feuchte an Einlass und Auslass für beide Gase. Die Differenz der Wasserdampfpartialdrücke am Einlass wird variiert, um die elektrochemisch passiven Wasservorgänge zu erfassen. Die variierte Stromdichte erfasst die reaktionsabhängigen Vorgänge. Ausgewertet werden die relativen Feuchten am Auslass und somit die dortige Differenz der Wasserdampfpartialdrücke. Ein entsprechender,

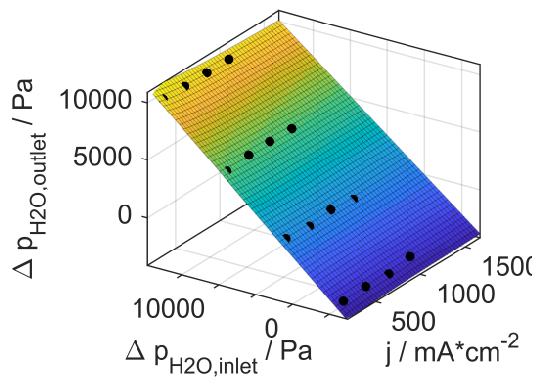
zweidimensional dargestellter Fit in Gleichung 4.27 für zwei ausgewählte Stromdichten ist in der Abbildung 4.34a zu sehen. Die dreidimensional visualisierte Partialdruckdifferenz am Ausgang abhängig von der Differenz am Einlass und der Stromdichte ist in Abbildung 4.34b dargestellt.

$$\Delta p_{H_2O, \text{Auslass}} = Exp_{H_2O,p} \cdot \Delta p_{H_2O, \text{Einlass}} \cdot j^{Exp,H_2O,j} \quad (4.27)$$

Wie leicht ersichtlich ist, zeigt sich dabei ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der



(a) 2D-Fit



(b) 2D-Fit

Abbildung 4.34: Fit der Wasserdampfpartialdruckdifferenz am Auslass in Abhängigkeit der Partialdruckdifferenz am Einlass und der Stromdichte im 2D-Fit (a) und 3D-Fit (b) im inkrementalen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anode/Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $y_{O_2, \text{Kathode}} = 0.54$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$

Wasserverteilung am Auslass $\Delta p_{H_2O, \text{Auslass}}$ und der Verteilung am Einlass $\Delta p_{H_2O, \text{Einlass}}$. Eine Erhöhung der Stromdichte führt primär zu einer Erhöhung der Wassermenge auf Kathodenseite, dort entsteht das Wasser. Wegen der guten Transporteigenschaften steigt aber auch die Wassermenge auf Anodenseite, wenn auch im geringeren Ausmaß. Dieses Verhalten wird durch die partialdruckbezogenen Materialparameter $Exp_{H_2O,p}$ und stromdichtebezogenen Parameter Exp,H_2O,j in Gleichung 4.27 erfasst.

Die Umsetzung zu einem kompletten, in das elektrochemische Modell integrierte Wassertransportmodell wird in Abbildung 4.35 gezeigt. Daraus geht der Ablauf der Berechnung der Wasserverteilung hervor, beginnend mit der Wassermenge am Einlass über die produzierte Wassermenge wird die Verteilung berechnet. Mit der Massenbilanz wird von der Verteilung auf die absoluten Wassermengen der Anoden- und Kathodenseite zurückgerechnet. Das dabei entstehende Gleichungssystem kann nicht analytisch per Hand gelöst werden. Stattdessen wurde die Software Maple dafür verwendet. Die vollständige analytische Lösung ist derart komplex, dass eine physikalische Interpretation nicht sinnvoll möglich ist.

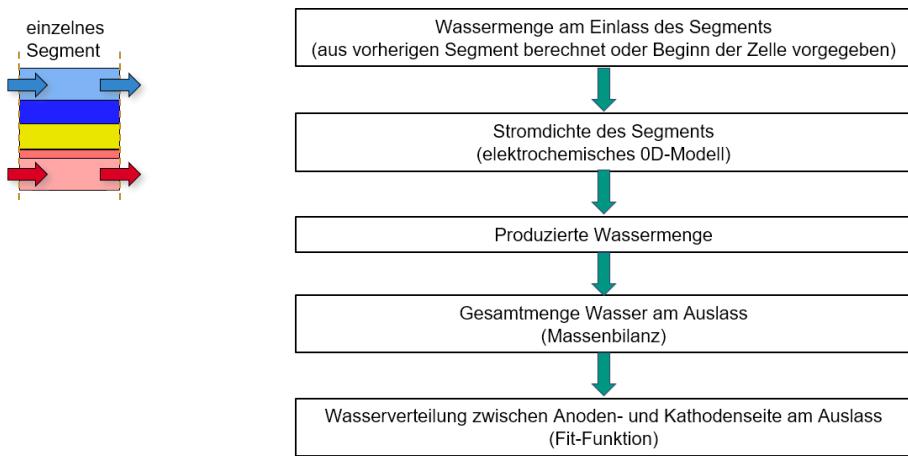


Abbildung 4.35: Ablauf der Berechnungen im Wassertransportmodell für jedes einzelne, elektrochemische Segment

An dieser Stelle soll eine kurze, explizite **Validierung des Wassertransportmodells** durch einen Vergleich mit Messdaten erfolgen. Die Messungen sind aufgenommen mit dem Prüfstand der segmentierter Zellfläche und anwendungsnahen Kanallängen, wie im Abschnitt 3.2 bereits detaillierter vorgestellt. Daraus folgt zugleich, dass für die Validierungsmessungen ein anderes Flussfeld mit breiteren Stegen als zur Parametrierung im inkrementellen Zellformat eingesetzt wird.

Die hier verwendeten, segmentierten Daten sind der gleichen Messung entnommen wie die Messdaten des Druckverlusts in Abschnitt 4.4.5. Dementsprechend wird die Kathodenseite am Einlass ausschließlich mit trockenem Stickstoff beaufschlagt. Damit erfolgt keine elektrochemische Reaktion und somit keine Überlagerung des Druckverlusts. Die Anodenseite wird anwendungstypisch mit befeuchteten Stickstoff versorgt. Durch diese Betriebsbedingungen ist eine unabhängige Validierung des Wassertransportmodells möglich. Im elektrochemisch aktiven Betrieb hängt der Wassereintrag deutlich von der Stromdichte ab. Weicht diese simulierte Größe bereits am Kanalanfang von den Messwerten ab, so erhält auch das Wassertransportmodell eine falsche produzierte Wassermenge und damit eine inkorrekte Gesamtmenge. Dieser Fehler würde sich entlang des Kanals fortsetzen. Eine korrekte Berechnung des Feuchteverlaufs wäre gar nicht mehr möglich. So können aber beide Modellbestandteile unabhängig voneinander validiert werden.

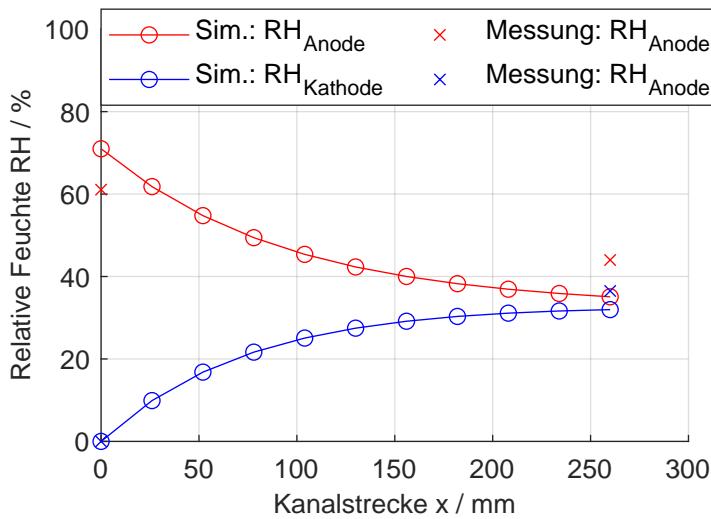


Abbildung 4.36: simulierter Verlauf der relativen Feuchten auf Anodenseite (rote Linie) und auf Kathodenseite (blaue Linie) im Vergleich mit den gemessenen Werten im segmentierten Zellformat.

Wasserstoff auf Anodenseite, Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anode}/\text{Kathode},\text{Auslass}} = 1 \text{ barg}$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$

Abbildung 4.36 zeigt den simulierten Feuchteverlauf entlang der Kanalstrecke. Zusätzlich sind die Messwerte an den Gaseinlässen und Gasauslässen eingezeichnet. Eine grundsätzliche Übereinstimmung ist erkennbar, die simulierten Feuchten liegen jedoch unterhalb der Messwerte. Dafür gibt es zwei Ursachen. Die verwendeten Feuchtesensoren weisen bereits im Neuzustand eine Messtoleranz von 5 % auf. Des Weiteren sind zum Zeitpunkt der Messung bereits deutliche Alterungseffekte eingetreten, worauf kurze Zeit später der Totalausfall aller Feuchtesensoren gefolgt ist.

Zusätzlich gibt es eine zweite, systematische Ursache: die unterschiedlichen Flussfelder in den Messungen der Parametrierung und Validierung.

Das hat zwei Folgen:

- **1. Folge:** Unter den breiteren Stegen des großen Zellformats kann das Wasser besser in der MPL zurückgehalten werden als unter den schmalen Stegen der Parametrierung.
- **2. Folge:** Wie ebenfalls bereits im Abschnitt 3.2 zur Messtechnik ausgeführt, lassen sich die Anpresskräfte der unterschiedlichen Flussfelder nicht direkt miteinander vergleichen. Die verpresste Kontaktfläche zwischen Flussfeld und elastischen Aktivmaterial der segmentierten Zelle mit breiten Stegen und niedrigen Gaskanälen ist nicht quantifizierbar. Die wirksame Verpressung kann deshalb selbst bei bekannter Anpresskraft nicht mit den

Messungen der Parametrierung verglichen werden. Wie in Abbildung 4.32 aber bereits gezeigt, hat auch die Verpressung einen deutlichen Einfluss auf Eigenschaften des Wassertransports.

Werden die Abweichungen zwischen Simulation und Messung in Relation zu den unterschiedlichen Randbedingungen zwischen Parametrierungsmessungen und Validierungsmessungen gesetzt, so zeigt sich eine deutlich höhere Modellgenauigkeit als in der Verwendung 30 Jahre alter Wassertransportmodelle auf Basis inzwischen vollständig veralteten Materialien. Direkt vergleichbare Validierungsmessungen sind wissenschaftlich wünschenswert, jedoch eine Frage organisatorischer Rahmenbedingungen.

4.3.2 Validierung ortsaufgelöste Elektrochemie

Im Folgenden wird das ortsaufgelöste, elektrochemische Modell mit Messdaten des im Abschnitt 3.2 vorgestellten segmentierten Zellformats verglichen. Wie bereits im Abschnitt 3.2 diskutiert und in Abbildung 3.3 wird zur ortsaufgelösten Messung und damit zur Validierung ein anderes Flussfeld als in der Parametrierung verwendet. Die Auswirkungen auf die lokale Wasserverteilung innerhalb des Aktivmaterials werden ebenso in der Abbildung 4.32 verdeutlicht. Die Abbildung 4.37 zeigt die Vorgehensweise und ordnet sie ein in die Parametrierung des 0D-Modells mit EIS-Messungen des inkrementellen Zellformats im Abschnitt 4.2.2 und der Validierung mit gemessenen Strom-Spannungskennlinien des gleichen Formats im Abschnitt 4.2.4.

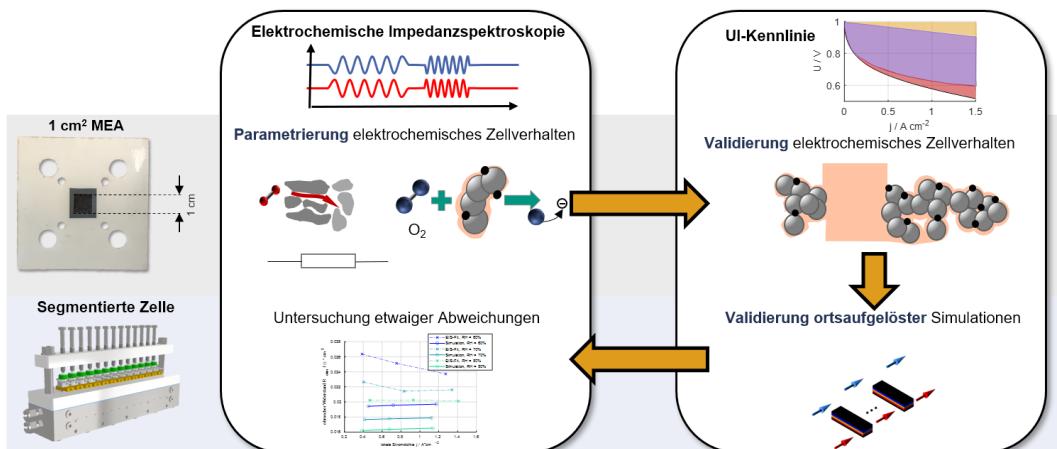


Abbildung 4.37: Vorgehensweise der ortsaufgelösten elektrochemischen Validierung und Einordnung in die Parametrierung und Validierung des elektrochemischen 0D-Modells

Weiterführend sollen an dieser Stelle zuerst die simulierten Kennlinien des größeren Zellformats mit Messwerten verglichen werden. Anschließend wird mittels EIS-Messungen im ersten Segment auf Ursachen der Abweichungen eingegangen. Das erste Segment ermöglicht einen direkten Vergleich zwischen Simulation und Messung, weil die Einlassbedingungen vollständig bekannt und vom Prüfstand kontrolliert werden.

Die Referenzbedingungen des **Kennlinienvergleichs** sind

- Befeuchtete Luft auf Kathodenseite
- Befeuchteter Wasserstoff auf Anodenseite ohne Stickstoff
- 75 °C geregelte, gleichmäßige Temperatur im gesamten Zellgehäuse
- 1 barg geregelter Überdruck am Auslass auf beiden Seiten
- 70 % darauf bezogene, relative Feuchte
- Stöchiometrie 2 auf beiden Seiten

Die Variation der relative Feuchte, des Drucks und der Temperatur erfolgt einzeln nacheinander von diesen Bedingungen ausgehend. Die Messungen werden stöchiometrisch und galvanostatisch durchgeführt.

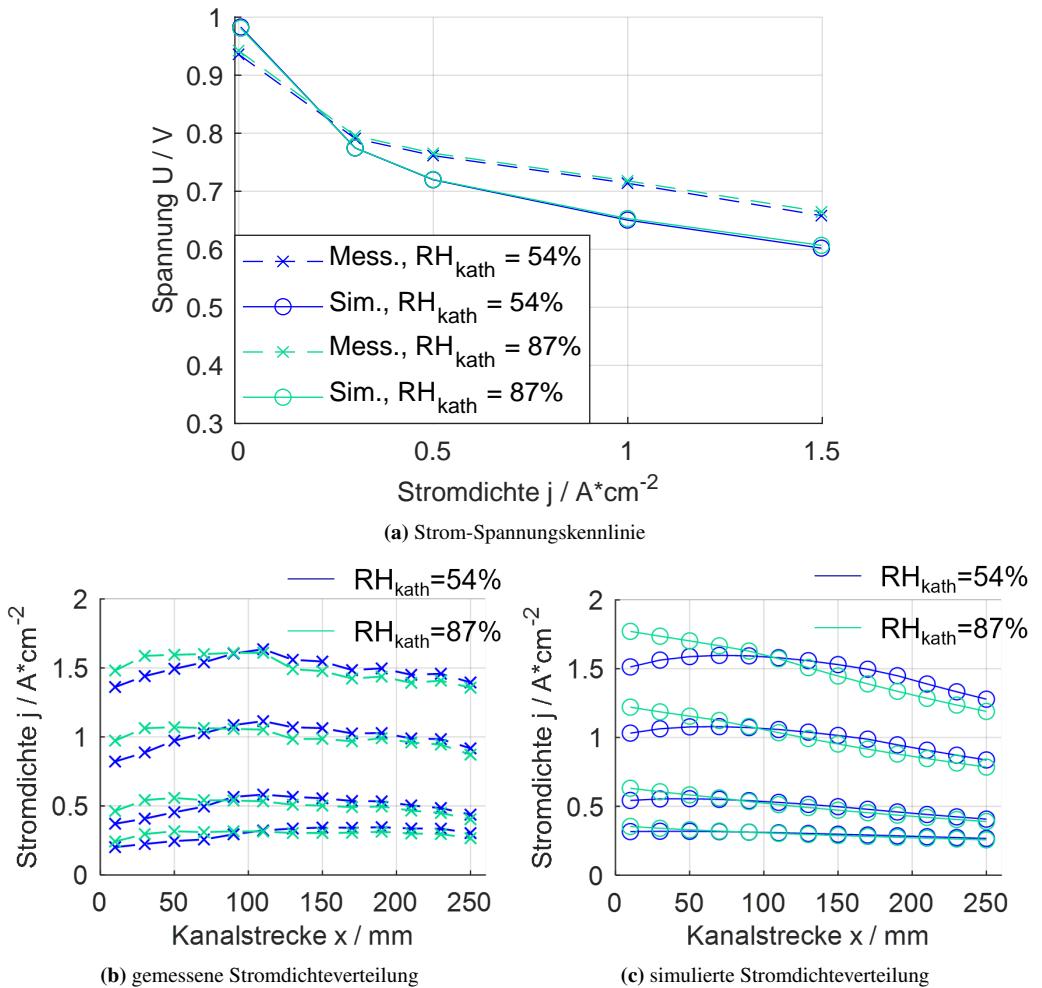


Abbildung 4.38: Vergleich zwischen lokal segmentiert gemessener und simulierter Strom-Spannungskennlinien in (a) und lokalen Stromdichteverteilungen in (b) und (c) bei variierter relativer Feuchte am Gaseinlass. Für alle Simulationen und Messungen wird die mittlere Stromdichte vorgegeben, die resultierenden Spannungen sind Teil des Ergebnis.
Wasserstoff auf Anodenseite, Luft auf Kathodenseite $T = 75^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 2$, $p_{\text{Anode}/\text{Kathode}, \text{Auslass}} = 1 \text{ barg}$

In der Abbildung 4.38a werden die gemessenen Strom-Spannungskennlinien mit den Simulationen für **varierte relative Feuchten auf Kathodenseite** von 54 % bis 87 % verglichen. Insgesamt ist eine systematische Abweichung zwischen Simulation und Messung direkt erkennbar. Bei einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} beträgt sie etwa 60 mV. Oberhalb einer Stromdichte von 0.25 A cm^{-2} nehmen die Abweichungen zwischen Simulation und Messung zu. In diesem

Betriebsbereich treten signifikante ohmsche Verluste zusätzlich zum Ladungstransfer auf. Der ohmsche Widerstand und die Steigung der Ladungstransferüberspannung mit der Stromdichte bestimmen deshalb kombiniert den Verlauf der gesamten Zellspannung.

Das Flussfeld des segmentierten Zellformats zur Validierung hat deutlich schmalere Gaskanäle und dadurch bei gleicher Gesamtbreite der elektrochemisch aktiven Zellfläche mehr Stege als das Flussfeld des inkrementellen Zellformats zur Parametrierung. Das wird bereits im Abschnitt 3.2 detailliert gezeigt. Dadurch kann über die gesamte Zellfläche mehr Wasser im Aktivmaterial gehalten werden. Katalysatorschicht, mikroporöse Schicht und Gasdiffusionslage werden lokal besser befeuchtet, wie im Abschnitt 4.3.1 bereits gezeigt. Die lokal besser befeuchtete Katalysatorschicht fördert den Prozess des Ladungstransfers. Die zusätzliche, lokale Befeuchtung aller anderen Materialschichten verbessert den ohmschen Widerstand. Die Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials bei gleicher relativer Feuchte im Gaskanal ist dadurch höher, die Spannung hat über der Stromdichte aufgetragen einen flacheren Verlauf. Weil Prüfstände nur die relative Feuchte am Einlass der Gaskanäle regeln können, ist dieser Zustand die Bezugsgröße der Parametrierung, sodass lokale Abweichungen im Aktivmaterial aufgrund unterschiedlicher Flussfelder sich unmittelbar in Form veränderter Spannungen bei gleicher Stromdichte auswirken. Aufgrund der unterschiedlichen Flussfelder in Parametrierung und Validierung sind die gezeigten Abweichungen zwischen Simulation und Messung somit plausibel und nicht zu vermeiden.

Der Einfluss der relativen Feuchte auf die Kennlinie der gesamten Zelle ist jedoch in Messung und Simulation sehr gering ausgeprägt. Abbildung 4.38a zeigt die Unterschiede zwischen den gemessenen Kennlinien unterschiedlicher Feuchte detaillierter. Die einzelnen Kennlinien sind visuell nur schwer zu unterscheiden. Im Vergleich dazu sind die Unterschiede zwischen Kennlinien unterschiedlicher Feuchten im inkrementellen Zellformat im Abschnitt 4.2.4 deutlich größer.

Mögliche Ursache dafür sind neben den unterschiedlichen Flussfeldern auch lokale Effekte der längeren Gaskanäle. Deshalb werden in Abbildung 4.38b die Verläufe der gemessenen Stromdichten für unterschiedliche Feuchten verglichen, und in Abbildung 4.38c äquivalent die Simulationen. Die gemessenen Stromdichten in Abbildung 4.38b zeigen, dass sich die maximale Stromdichte bei trockeneren Gasen entlang der Fluidströmung nach hinten im Gaskanal verschieben. Das Aktivmaterial in der Zellfläche am Einlass hat aufgrund der niedrigeren Feuchte zwar eine geringere Leistungsfähigkeit, erzeugt trotzdem eine genügend hohe Stromdichte, um Wasser zu produzieren. Dadurch befeuchtet das Aktivmaterial im vorderen Abschnitt das Gas weiter, sodass in der Zellmitte eine bestmögliche Befeuchtung erreicht wird. Dem Aktivmaterial gelingt es dadurch, Leistungsunterschiede aufgrund unterschiedlicher Befeuchtungen innerhalb der Zellfläche auszugleichen. Durch diesen lokalen Effekt liegen die gemessenen Strom-Spannungskennlinien des inkrementellen Zellformats mit deutlich ausgeprägten Feuchteinfluss und die Kennlinien des größeren Zellformats sehr gut im Einklang.

In der zweiten Kanalhälfte ab dem siebten Segment bei etwa 120 mm Kanalstrecke zeigen sich deutlichere Schwankungen der stationären, lokalen Stromdichte in den Messwerten, jedoch nicht in der Simulation. Als Ursache der gemessenen Schwankungen in der Stromdichte

werden Schwierigkeiten in der elektrischen Kontaktierung einzelner Segmente vermutet, die bei größeren Stromdichten deutlicher ausgeprägt sind.² Diese Zunahme deutet auf einen Einfluss der lokalen Temperaturerhöhung im Aktivmaterial hin, kann aber nicht mit hinreichender Gewissheit festgestellt werden. Unabhängig von der detaillierten Ursache beeinflussen erhöhte Kontaktwiderstände in einzelnen Segmenten oder gar einer Gruppe die Verteilung der Stromdichte. Der Strom verteilt sich entsprechend mehr auf die anderen Segmente mit geringeren Kontaktwiderstand. Die Messgenauigkeit des segmentierten Zellformats ist dadurch geringer als im inkrementellen Zellformat.

Die Tendenzen der Simulationen und Messungen der Kennlinien stimmen hinsichtlich der Kennlinien jedoch insgesamt eindeutig überein. Sowohl der globale Einfluss der relativen Feuchte als auch die lokale Verteilung werden simulativ richtig wiedergegeben.

² Bei den im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Messdaten handelt es sich um die ersten belastbaren und vertrauenswürdigen Daten des segmentierten Zellformats. Dementsprechend ist künftig im Aufbau des Zellgehäuses und in der Durchführung der Messung noch weiteres Optimierungspotential zu heben.

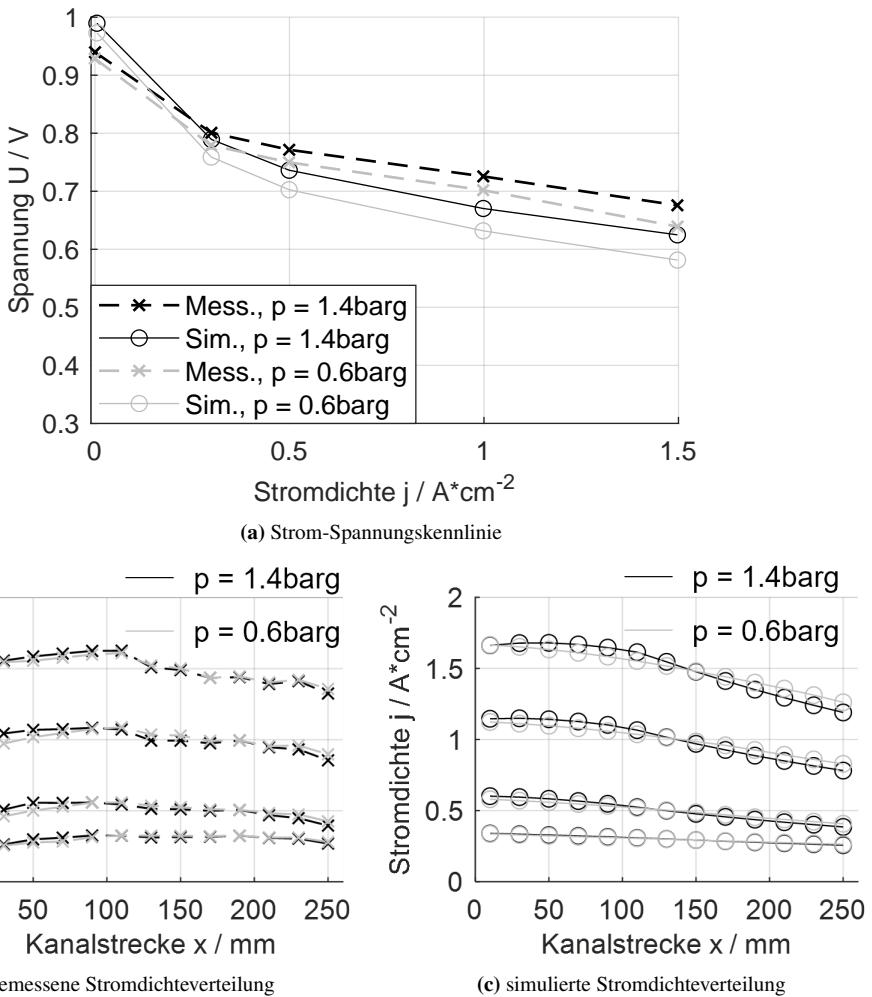


Abbildung 4.39: Vergleich zwischen lokal segmentiert gemessener und simulierter Strom-Spannungskennlinien in (a) und lokalen Stromdichteverteilungen in (b) und (c) bei variiertem Gasdruck am Auslass. Für alle Simulationen und Messungen wird die mittlere Stromdichte vorgegeben, die resultierenden Spannungen sind Teil des Ergebnis.
Wasserstoff auf Anodenseite, Luft auf Kathodenseite $T = 75^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 2$, $RH_{\text{Anode}/\text{Kathode}, \text{Einlass}} = 70\%$

Die **Druckvariation** wird anhand von Strom-Spannungskennlinien in Abbildung 4.39a gezeigt, in den Abbildungen 4.39b und 4.39c als Vergleich gemessener und simulierter Stromdichteverteilungen entlang der Kanalstrecke. Die Überdrücke variieren dabei von 0.6 barg bis 1.4 barg. Wie leicht ersichtlich ist, sind die Unterschiede zwischen den Kennlinien verschiedener Drücke

deutlich ausgeprägt. Bei einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} beträgt die Abweichung, wie bei der Feuchtevariation, knapp 60 mV. Die Spannung steigt bei jeder Stromdichte mit dem Druck. Die lokale Stromdichteverteilung in Abbildung 4.39b zeigt, dass bei höherem Druck die Stromdichte am Kanalanfang etwas mehr steigt als in der Kanalmitte oder am Kanalende. Vorrangig ist der Druckeinfluss jedoch in der Spannung und somit in den Kennlinien sichtbar. Die Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials erfolgt somit nahezu gleichmäßig über die gesamte Zellfläche. Obwohl in der Parametrierung lediglich die Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserstoff, aber nicht der gesamte Gasdruck variiert werden konnte, wird die Änderung des Gasdrucks in der Simulation in Abbildung 4.39c richtig wieder gegeben.

Ein deutlich geringerer Temperatureinfluss ist in allen Strom-Spannungskennlinien von 67°C bis 83°C in Abbildung 4.40a erkennbar. Das steht im Einklang zum Zellverhalten im inkrementellen Zellformat im Abschnitt 4.2.4. Die systematische Abweichung zwischen Simulation und Messung ist vergleichbar mit der Kathodenfeuchtenvariation und der Druckvariation.

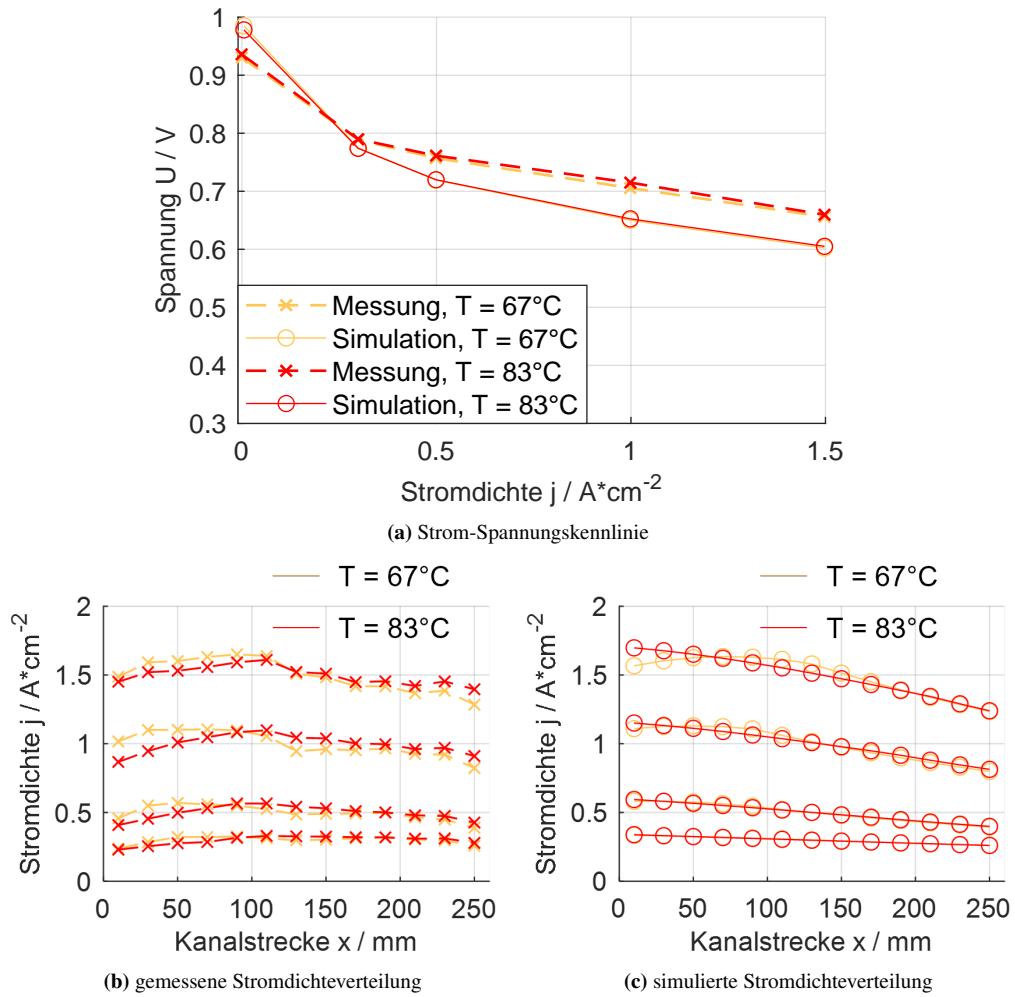


Abbildung 4.40: Vergleich zwischen lokal segmentiert gemessener und simulierter Strom-Spannungskennlinien in (a) und lokalen Stromdichteverteilungen in (b) und (c) bei varierter, entlang der Kanalstrecke homogener Temperatur. Für alle Simulationen und Messungen wird die mittlere Stromdichte vorgegeben, die resultierenden Spannungen sind Teil des Ergebnis.

Wasserstoff auf Anodenseite, Luft auf Kathodenseite $p_{Anode/Kathode,Auslass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode/Kathode} = 2$, $RH_{Anode/Kathode,Einlass} = 70\%$

Die gemessene lokale Stromdichteverteilung in Abbildung 4.40b und die äquivalenten Simulationen in Abbildung 4.40c zeigen einen nur sehr gering ausgeprägten thermischen Einfluss im Betriebsbereich von 75 °C bis 83 °C. Die Messwerte und Simulationen für 67 °C weichen darum ab, jedoch in unterschiedliche Richtungen. In der Messung erhöht sich die Stromdichte am

Kanalbeginn für niedrige Temperaturen und liegt in der zweiten Kanalhälfte unterhalb den anderen Messkurven. Die Simulation verhält sich genau umgekehrt. Die abrupten Schwankungen der Stromdichte in der Kanalmitte sind für die niedrigste Temperatur jedoch am deutlichsten ausgeprägt. Das deutet darauf hin, dass diese Schwankungen thermisch beeinflusst werden. Je niedriger die Temperatur des Zellgehäuses ist, desto größer wird der lokale Temperaturunterschied zur Katalysatorschicht, in der die Reaktionswärme umgesetzt wird. Auf dieser Grundlage lässt sich die Ursache nicht eindeutig klären. Ebenso offen bleibt die Frage, ob der durch die Messtechnik bedingte Einfluss die Stromdichte stärker verändert als der elektrochemische Effekt des Aktivmaterials.

Die **Reproduzierbarkeit der Messungen** bei Referenzbedingungen wird in Abbildung 4.41

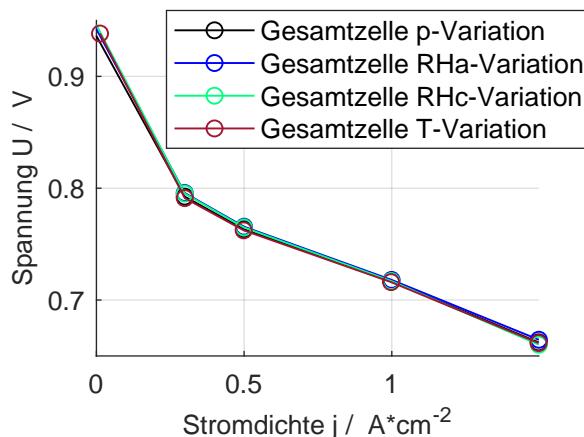


Abbildung 4.41: Strom-Spannungskennlinien der gesamten, segmentierten Zelle nach unterschiedlichen Variationen der Betriebsbedingungen unter Referenzbedingungen
(70 % symmetrische, relative Soll-Feuchte am Gasinlass, 1 barg symmetrischen Überdruck, 75 °C homogene Zelltemperatur)

dargestellt. Die Unterschiede zwischen den verschiedener Variationen sind nur gering ausgeprägt. Eine Degradation ist somit fast nicht feststellbar. Deutlichere Unterschiede von 20 mV bis 30 mV zeigen sich zwischen unterschiedlichen Chargen der Gasdiffusionsschicht und sind auf extern untersuchte Schwankungen der Materialeigenschaften zurückzuführen. Aufgrund der großen Gasmengen sind die Verluste durch Gasdiffusion und damit die zugehörige Überspannung im inkrementellen Zellformat zur Parametrierung so wenig relevant, dass die Abweichungen unterhalb von 3 mV liegen und somit 1/10 des größeren Formats betragen.

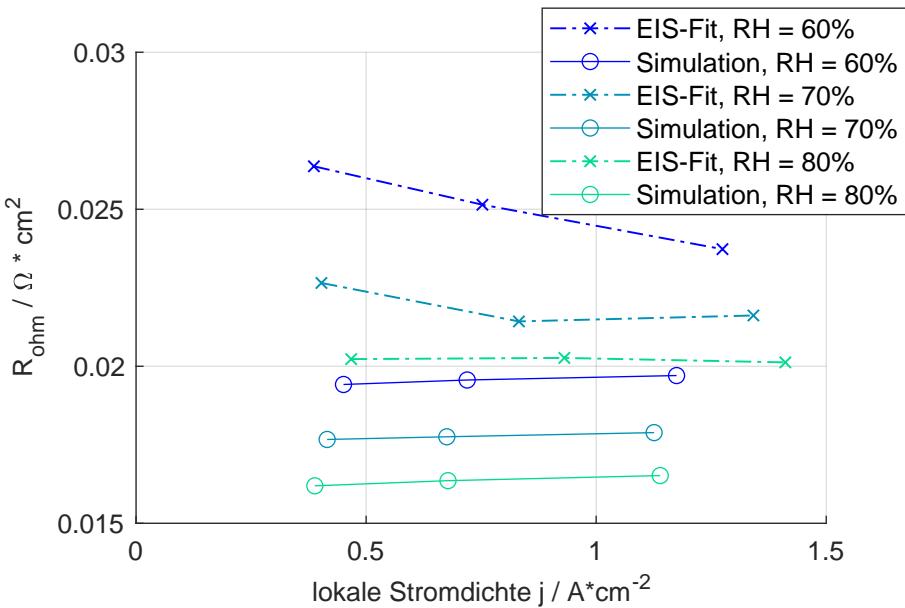
In Relation dazu, zum atmosphärischen Betrieb ohne Überdruck in der Parametrierung und zu den unterschiedlichen Flussfeldern in Parametrierung und Validierung sind die hier gezeigten Abweichungen von etwa 60 mV eine verhältnismäßig gute Modellgenauigkeit.

Die Unterschiede zwischen Simulation und Messungen werden im Folgenden mit Hilfe von **EIS-Messungen und EIS-Fits** detaillierter untersucht. Dabei wird auch die physikalische Plausibilität der Simulationsergebnisse überprüft.

Die Referenzbedingungen der Messungen sind

- Befeuchtete Luft auf Kathodenseite
- Befeuchteter Wasserstoff auf Anodenseite
- 80 °C geregelte, gleichmäßige Temperatur im gesamten Zellgehäuse
- 1 barg geregelter Überdruck am Auslass
- 70 % darauf bezogene, relative Feuchte
- konstanter Gasfluss entsprechend einer Stöchiometrie 2 für die Stromdichte 1.5 A cm^{-2} auf beiden Seiten

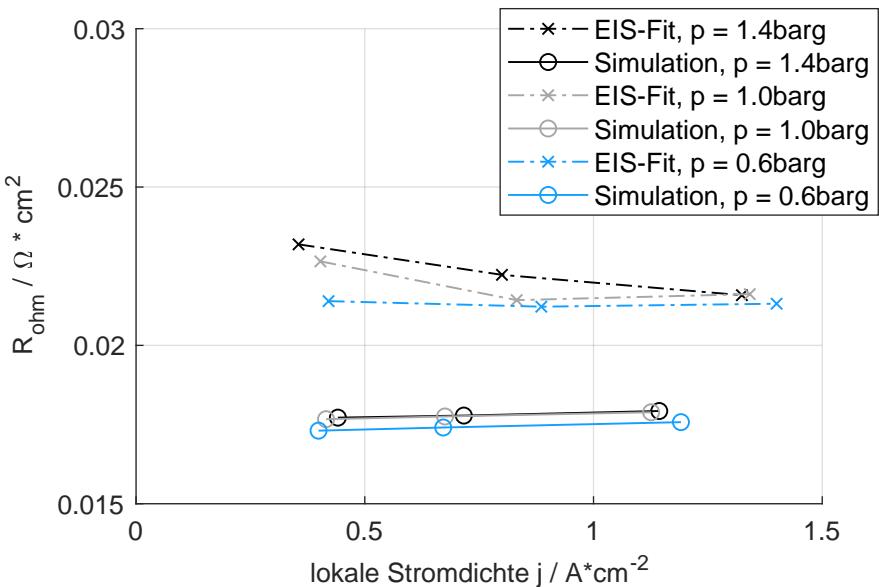
Von diesen Referenzwerten ausgehend werden die relative Feuchte beidseitig von 60 % bis 80 % und der geregelte Überdruck am Auslass von 0.6 barg bis 1.4 barg variiert. In Abhängigkeit dieser Variationen und der lokalen Stromdichte im Segment werden nacheinander der ohmsche Widerstand, der Ladungstransferwiderstand und der Ionentransportwiderstand analysiert.



(a) Variation der relativen Feuchte am Einlass;

Wasserstoff auf Anodenseite, Luft auf Kathodenseite $p_{\text{Anode/Kathode,Auslass}} = 1 \text{ barg}, T = 75^\circ\text{C}$,

$\rho_{\text{Anode/Kathode,Auslass}} = 1 \text{ barg}, \lambda_{\text{Anode/Kathode}} = 2$



(b) Variation des Gasdrucks am Auslass;

Wasserstoff auf Anodenseite, Luft auf Kathodenseite $RH_{\text{Anode/Kathode,Einlass}} = 70\%, T = 75^\circ\text{C}$,

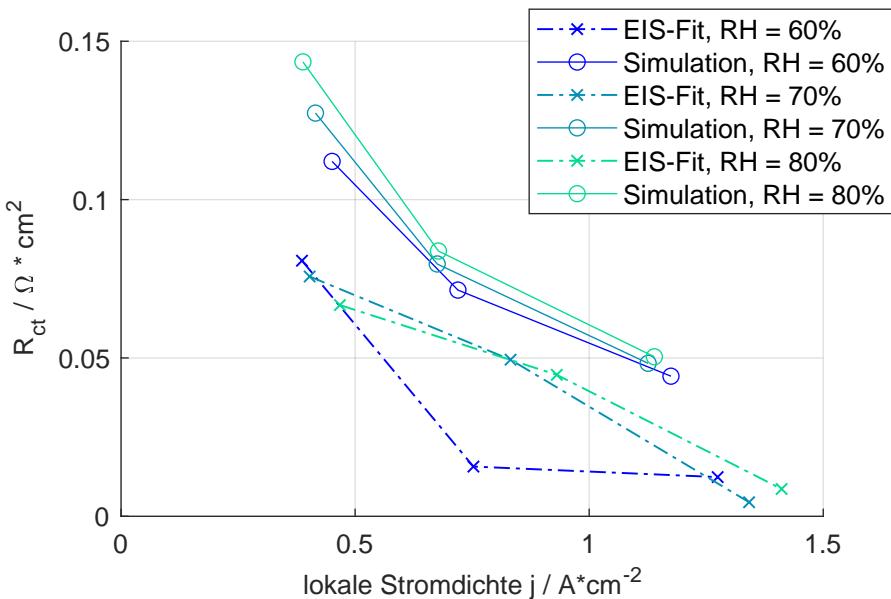
$\rho_{\text{Anode/Kathode,Auslass}} = 1 \text{ barg}, \lambda_{\text{Anode/Kathode}} = 2$

Abbildung 4.42: Segmentiertes Zellformat, erstes Segment: ohmscher Widerstand aus EIS-Fit und Simulation mit Parametern aus dem inkrementellen Zellformat bei unterschiedlichen lokalen Stromdichten, in (a) abhängig von der relativen Feuchte am Einlass, in (b) abhängig vom Gasdruck am Auslass

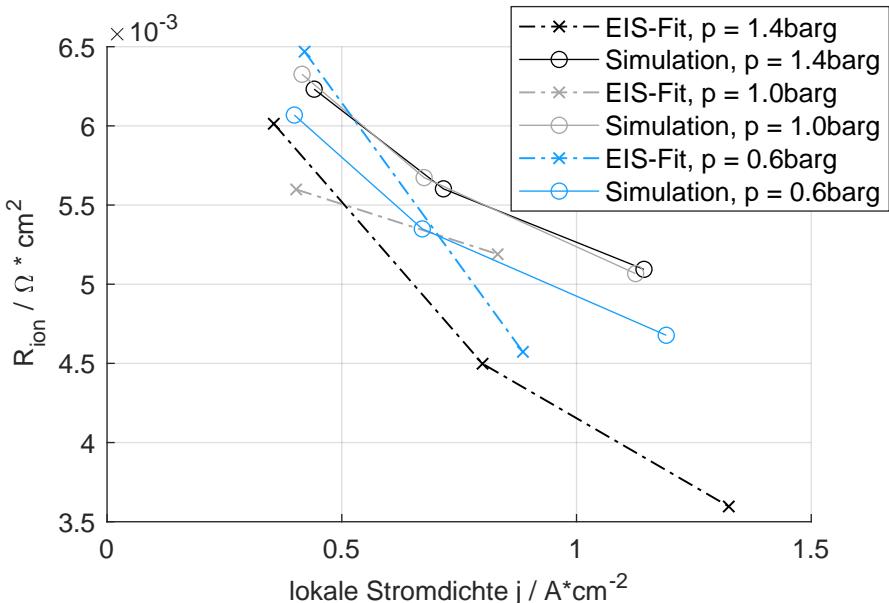
In der Abbildung 4.42 ist der ohmsche Widerstand in Abhängigkeit der varierten Betriebsbedingungen im Verlauf über der Stromdichte gezeigt. Der Einfluss der Befeuchtung in Abbildung 4.42a ist klar zu erkennen, wobei die aus EIS-Fits ermittelten Widerstände oberhalb der simulierten Werte liegen. Diese Abweichung lässt sich auf die unterschiedlichen Messaufbauten der beiden Zellformate zur Parametrierung und dieser Validierung zurückführen. Abbildung 4.42b zeigt die Druckabhängigkeit des ohmschen Widerstands. Diese Abhängigkeit ist aufgrund in der Parametrierung nicht explizit erfasst, der verwendete Prüfstand kann ausschließlich atmosphärisch betrieben werden. Die Annäherung der EIS-Fits für die höchste Stromdichte lässt sich darauf zurückführen, dass sich das Aktivmaterial durch die produzierte Wassermenge selbst befeuchtet. Zusätzlich aus dem Kanal durch die GDL gedrücktes Wasser hat in diesem Betriebspunkt keinen weiteren Einfluss.

Die aus dem EIS-Fit erhaltenen ohmschen Widerstände liegen eine Größenordnung unterhalb des Ladungstransferwiderstands. Somit sind die Unterschiede des ohmschen Widerstands zwischen Simulation und Messung insgesamt sehr gering und wirken sich entsprechend geringfügig auf die simulierte Spannung der Zelle aus.

Eine Validierung ausschließlich durch direkten Vergleich der Messdaten ohne EIS-Fit ist nicht möglich. Der gesamte Polarisationswiderstand R_{pol} ist zwar im Nyquist-Diagramm leicht abzulesen, enthält im segmentierten Zellformat jedoch deutliche Diffusionsanteile. Die elektrochemische Parametrierung im Abschnitt 4.2.2 erfasst diese Verlustanteile jedoch nur indirekt. Deshalb kann zwar eine Verlustüberspannung der Diffusion berechnet werden, aber kein äquivalenter Widerstandswert.



(a) Variation der relativen Feuchte am Einlass;

Wasserstoff auf Anodenseite, Luft auf Kathodenseite $p_{Anode/Kathode,Auslass} = 1 \text{ barg}$, $T = 75^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode,Auslass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode/Kathode} = 2$ 

(b) Variation des Gasdrucks an Auslass;

Wasserstoff auf Anodenseite, Luft auf Kathodenseite $RH_{Anode/Kathode,Einlass} = 70\%$, $T = 75^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode,Auslass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode/Kathode} = 2$

Abbildung 4.43: Segmentiertes Zellformat, erstes Segment: (a) Verläufe des EIS-Fits des Ladungstransferwiderstands über der Stromdichte in der Feuchtevariation,
(b) Verläufe des EIS-Fits des Ionentransportwiderstands über der Stromdichte in der Druckvariation

Vor dem Vergleich des Ladungstransferwiderstands und des Ionentransportwiderstands aus der Simulation mit dem EIS-Fit per Kettenleitermodell, sind die Fit-Daten zu hinterfragen. In Abbildung 4.43a wird für das erste Segment der Verlauf des Ladungstransferwiderstands in der Feuchtevariation am Einlass gezeigt. Der Verlauf des Ionentransportwiderstands des ersten Segments in der Druckvariation wird in Abbildung 4.43b gezeigt. Beide Abbildungen sind repräsentativ für den Verlauf von EIS-Fits abseits des ohmschen Widerstands. Die Verläufe und Abhängigkeiten von varierten Betriebsbedingungen sind physikalisch nicht plausibel, im Gegensatz zu den simulierten Werten. Ein quantitativer Vergleich mit Simulationsdaten zur Bewertung der Modellgenauigkeit ist auf dieser Basis für den Ladungstransferwiderstand und Ionentransportwiderstand nicht sinnvoll möglich.

Die Ursache der unplausiblen Verläufe liegt in der Limitierung der Daten- und Fitqualität des segmentierten Zellaufbaus. In diesem anwendungsnahen Format werden die lokalen Gradienten während des Betriebs bei ökonomisch geringer Gasmenge abgebildet. Daraus folgen deutlich ausgeprägte lokale Unterschiede der Befeuchtung und Partialdrücke von Reaktanten innerhalb jedes Segments. Der Ladungstransfer und Ionentransport weisen im EIS-Fit eine große Empfindlichkeit auf, weshalb die Daten- und Fitqualität dieser Prozesse sich deutlich verringert. Der ohmsche Widerstand ist im EIS-Fit verhältnismäßig einfach zu bestimmen und sehr robust, wie in Abbildung 4.42 gezeigt. Präzise Charakterisierungen des Aktivmaterials hinsichtlich der elektrochemischen Reaktion müssen deshalb weiterhin im inkrementellen Zellformat mit homogenen Betriebsbedingungen und deutlich höherem Gasüberschuss durchgeführt werden.

Des Weiteren ist die Detaillierung des Kettenleitermodells zur Verbesserung der Fitqualität im Fokus derzeit durchgeführter Forschungsvorhaben.

Zusammenfassung der ortsaufgelösten, elektrochemischen Validierung

Zur Validierung des ortsaufgelösten, elektrochemischen Modells werden simulierte Kennlinien und lokale Stromdichteverteilungen mit ihren gemessenen Pendants verglichen. Dabei wird die relative Feuchte des Kathodengases am Einlass, der Gasdruck und die Temperatur systematisch variiert. Mit Hilfe von EIS-Fits im ersten Segment mit bekannten Einlassbedingungen werden die Unterschiede zwischen Simulation und Messung des ohmschen Widerstands weitergehend untersucht. Die Simulation unterschätzt die Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials systematisch um etwa 60 mV.

Die Auswirkungen des in der Parametrierung nur indirekt erfassten Druckeinfluss und der Unterschiede im Flussfeld zwischen Parametrierung und Validierung werden deutlich herausgearbeitet. Ein Vergleich mit den Schwankungen zwischen den Zellexemplaren von bis zu 30 mV erfolgt. Angesichts dieser messtechnischen Rahmenbedingungen kann eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung erzielt werden.

4.4 Strömungsmechanisches Modell

Im Folgenden wird das strömungsmechanische Modell vorgestellt. Aus den für PEM-Brennstoffzellen spezifischen, strömungsmechanischen Herausforderungen werden im Abschnitt 4.4.1 die Anforderungen an das Modell abgeleitet und anschließend der grundsätzliche Modellansatz im Abschnitt 4.4.2 vorgestellt. Danach wird in den Abschnitten 4.4.3 und 4.4.4 auf die einzelnen Gleichungen näher eingegangen. Abschließend wird eine kurze Validierung des Druckverlustmodells mit Messdaten des institutseigenen Prüfstands im Abschnitt 4.4.5 vorgenommen.

4.4.1 Herausforderungen der Strömungsmechanik für PEM-Brennstoffzellen

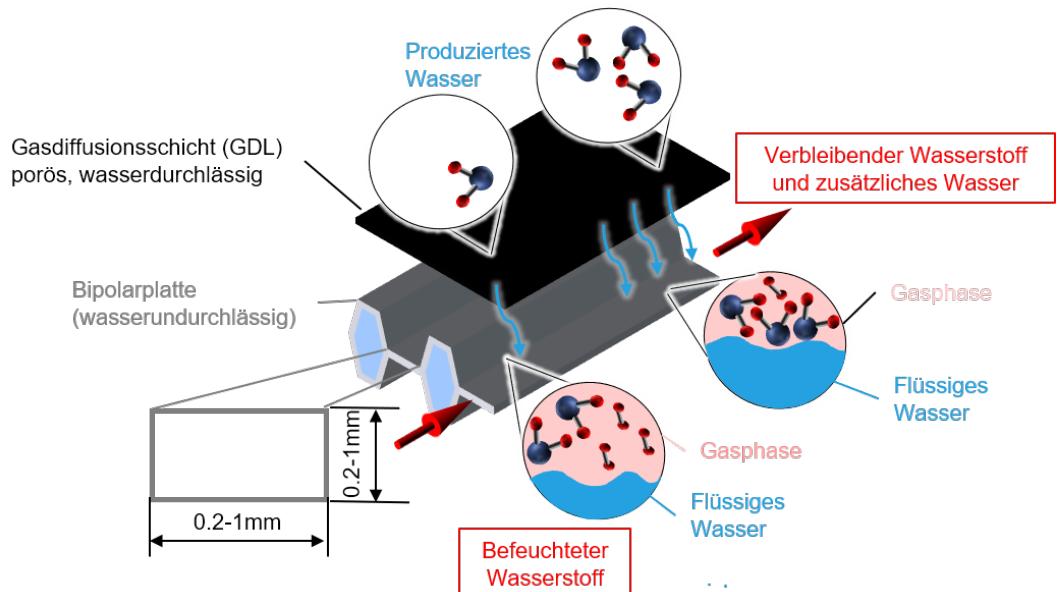


Abbildung 4.44: Schematischer Aufbau einer Bipolarplatte mit angrenzender GDL inklusive anwendungstypische geometrische Abmessungen und auftretende Zwei-Phasenströmung

Wie in Abbildung 4.44 gezeigt, unterscheiden sich die geometrischen Randbedingungen der Strömung entlang PEM-Brennstoffzellen in zwei Merkmalen deutlich von anderen, weit verbreiteten technischen Anwendungen oder akademischen Beispielen. Erstens werden verhältnismäßig kleine Abmessungen der gewöhnlich rechteckigen Gaskanäle mit Höhen und Breiten von 1 mm oder kleiner gewählt. Dadurch sind im Vergleich zu gewöhnlichen Rohrabbmessungen zusätzliche

Effekte in der Interaktion zwischen Fluid und Wand zu erwarten. Zweitens grenzt die Strömung an sehr unterschiedliche Materialien. An drei Seiten bilden metallische, wasserundurchlässige Bipolarplatten einen Gaskanal, während an der vierten Seite die Strömung im Kontakt mit der porösen, wasserdurchlässigen Gasdiffusionslage (GDL) ist.

Auf dieser halboffenen Seite kann permanent zusätzliches Wasser der Kanalströmung zu- oder abgeführt werden. Im Abschnitt 4.3.1 werden die Wassertransportprozesse detaillierter charakterisiert. Aufgrund der niedrigen Temperaturen und der entlang der Strömungsrichtung steigenden Wassermenge ist eine Zwei-Phasenströmung aus Gas und Flüssigkeit im Kanal möglich. Daraus resultieren zusätzliche Druckverluste. Eine weitere Änderung der Gaszusammensetzung folgt aus dem Gasverbrauch in der elektrochemischen Reaktion. Die Gaszusammensetzung weist deshalb deutliche lokale Gradienten in Richtung der Strömungsrichtung auf.

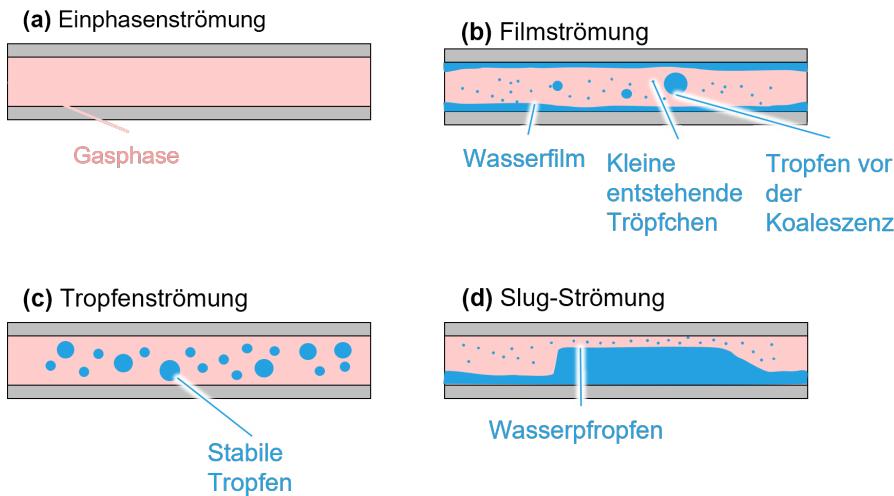


Abbildung 4.45: Übersicht möglicher, auftretender Strömungsformen in Gaskanälen von PEM-Brennstoffzellen, Grafik nach [87].

Daraus resultierend sind in Fluidströmungen entlang PEM-Brennstoffzellen mehrere, deutlich unterschiedliche Strömungsformen zu erwarten, wie in der Abbildung 4.45 dargestellt. Welche dieser Formen an welchem Ort auftritt, ist von den lokalen Strömungsbedingungen, Kanalabmessungen und eingesetzten Materialien abhängig.

Diese Effekte detaillierter zu untersuchen und zu interpretieren, bleibt Forschungsthema anderer parallel ablaufender Arbeiten. Im Rahmen dieser Arbeit dagegen soll der resultierende Druckverlust ausreichend präzise bei geringem Rechenaufwand erfasst werden.

Zusammenfassend werden deshalb folgende Anforderungen an den Modellansatz gestellt:

- Berücksichtigung der zusätzlichen Effekte in kleinen Strömungsgeometrien
- Explizite Betrachtung der lokal veränderlichen Gaszusammensetzung aus Gasverbrauch und Wasserproduktion bis zur Zwei-Phasenströmung
- Begrenzter Rechenaufwand, deshalb (empirische) Vereinfachung

4.4.2 Vorgehensweise und Modellansatz

Die lokalen Gradienten der Gaszusammensetzung resultieren aus der elektrochemischen Reaktion der Brennstoffzelle. Um diese abilden zu können, wird analog zum elektrochemischen Teilmodell eine räumliche Segmentierung entlang der Fluidströmungsrichtung mit zugehöriger Schnittstelle zum Austausch berechneter Werte eingeführt, wie in Abbildung 4.46 gezeigt wird.

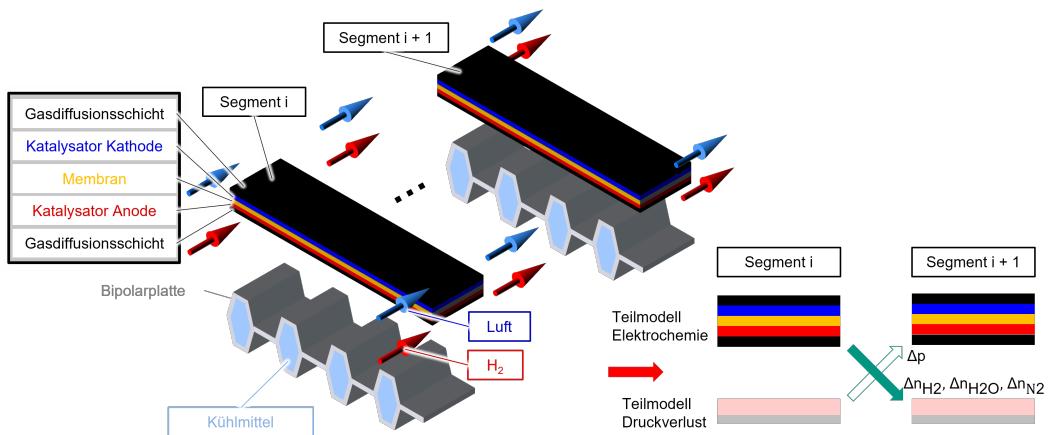


Abbildung 4.46: schematischer Aufbau des entlang der Fluidströmung segmentierten Druckverlustmodell mit Schnittstelle zum elektrochemischen Modell.

Abseits der veränderlichen Gaszusammensetzung gibt es deutliche Parallelen zwischen der PEM-Brennstoffzelle und anderen technischen Anwendungen. Die Notwendigkeit, eine Zwei-Phasenströmung in Rohrleitungen zu Fragestellungen der Dimensionierung vereinfacht berechnet zu können, erstreckt sich über eine große Bandbreite technischer Anwendungen. Bereits 1949 wurden in Berkeley durch Lockhart und Martinelli maßgebliche Untersuchungen dafür anhand von Pipelines durchgeführt und empirische Korrelationen aufgestellt [88]. Spätere Veröffentlichungen reichen über Kühlräume, Wärmetauscher und Wasseraufbereitungsanlagen [89] bis zu PEM-Brennstoffzellen [89], [90], [91], [92].

Diese Untersuchungen und Ansätze bauen auf den grundsätzlichen Überlegungen von [88] auf, indem der Druckverlust der Zwei-Phasenströmung empirisch mit dem Druckverlust einer Phase korreliert wird.

Theoretische Überlegungen zu Scherkräften zwischen den Phasen und an der Fläche zwischen Fluid und Wand führten kombiniert mit weiteren Messungen zu zusätzlichen semi-empirischen Korrekturfaktoren durch [93], bekannt als Chisholm-Parameter. Dabei werden auch die Kombination vorherrschender Strömungsformen der Gas- und Flüssigphase unterschieden (laminar-laminar, laminar-turbulent, turbulent-laminar oder turbulent-turbulent). Dieser Parameter wird um den Einfluss kleiner rechteckiger Kanalgeometrien mit jeweils 1mm Höhe und Breite und brennstoffzellentypischen Durchflussraten anhand von Messungen in [89] erweitert. Inzwischen gibt es eine Vielzahl von veröffentlichten Messungen und Korrelationen unterschiedlicher Fluidzusammensetzungen, geometrischen Abmessungen und Durchflussraten. Eine Übersicht dazu findet sich in [92]. Ein Überblick über derartige Korrelationen abseits der Brennstoffzelle wird in [94] gegeben.

Die Berechnung der **Druckverluste der Gasphase** erfolgt dabei in der Regel anhand der Darcy-Weisbach-Gleichung, unabhängig von der vorliegenden Strömungsform. Diese Gleichung wurde ursprünglich für turbulente, inkompressible Rohrströmungen entwickelt, wie im Abschnitt 2.4.1 gezeigt. Deshalb führt sie bei laminaren Rohrströmungen zu signifikanten Abweichungen. Begonnen wurde die Entwicklung der empirischen Ansätze für Zwei-Phasenströmungen in [88] allerdings für Öl- und Wasserleitungen mit entsprechend turbulenter Strömung. Auch in den anderen technischen Anwendungen mit Rohrleitungen dominiert diese Strömungsform mit einem Anteil über 90 % [33]. Die Weiterentwicklung dieser Ansätze basiert deshalb ebenfalls auf turbulenten Rohrströmungen. Wenn im Betriebszustand oder im technischen Aufbau derartige Änderungen stattfinden, dass mindestens zeitweise laminare Strömungen auftreten können, wird der grundsätzliche Ansatz trotzdem beibehalten. Die veränderte Strömungsform wird stattdessen in den ohnehin notwendigen empirischen Parametern berücksichtigt. Der Chisholm-Parameter C aus der Gleichung 4.40 beispielsweise unterscheidet explizit zwischen den vier Kombinationen auftretender Strömungsformen (laminar-laminar, laminar-turbulent, turbulent-laminar oder turbulent-turbulent) und kann deshalb einen Wertebereich von 5 bis 20 einnehmen [93]. Der brennstoffzellenspezifische Modellansatz in [89] beispielsweise beschränkt die Gültigkeit der empirischen Korrelationen ausdrücklich auf vollentwickelte laminare Strömungen beider Phasen. Mit diesem Ansatz kann das physikalisch anspruchsvolle Problem mit begrenztem Rechenaufwand für anwendungsorientierte Fragestellungen ausreichend gelöst werden. Andere, dezidiert numerisch ausgerichtete Ansätze erhöhen neben dem physikalischen Verständnis den notwendigen Rechenaufwand erheblich.

4.4.3 Ein-Phasendruckverlustmodell

Im Folgenden soll der im Abschnitt 4.4.2 gezeigte Modellansatz anhand der implementierten Gleichungen vertieft werden. Dabei wird mit der Berechnung des Druckverlusts der Gasphase begonnen und anschließend zur Zwei-Phasenströmung übergegangen.

In Gleichung 4.28 wird der Druckverlust der Gasphase durch Reibungseinfluss mit der Darcy-Weisbach-Gleichung berechnet [95]. Dieser Druckverlust hängt von geometrischen Größen Rohrlänge L und hydraulischer Durchmesser D_h des Querschnitts ab. Der Strömungszustand in Form der Fluideichte ρ , der Strömungsgeschwindigkeit u und des Rohreibungskoeffizient f_D bestimmen den Druckabfall ebenso.

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{f_D}{D_h} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot u^2 \quad (4.28)$$

Die molare Masse M des gesamten Gases in Gleichung 4.29 setzt sich zusammen aus den molaaren Massen der einzelnen Bestandteile M_i und ihrer Stoffmengenanteile x_i .

$$M = \sum M_i \cdot x_i \quad (4.29)$$

Die Dichte ρ errechnet sich in Gleichung 4.30 nach dem idealen Gasgesetz mit der Temperatur T , dem Gasdruck p und der allgemeinen Gaskonstante R_g zu

$$\rho = \frac{p \cdot M}{R_g \cdot T} \quad (4.30)$$

Die dynamische Viskosität des Gases μ hängt nach Gleichung 4.31 von den anteiligen dynamischen Viskositäten der einzelnen Bestandteile μ_i ab. Diese werden nach den einschlägigen VDI-Korrelationen [94] berechnet. Der Interaktionsparameter Φ in Gleichung 4.32 folgt aus Wilkes Mischungsgesetz für das gesamte Fluid nach [96].

$$\mu = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \cdot \mu_i}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot \Phi_{i,j}} \quad (4.31)$$

$$\Phi_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{8}} \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \cdot \left[\left(1 + \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{1/2}\right) \cdot \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right] \quad (4.32)$$

Der hydraulische Durchmesser D_h folgt nach [97] aus der Kanalbreite b_{Kanal} und der Kanalhöhe h_{Kanal}

$$D_h = \frac{2 \cdot h_{Kanal} \cdot b_{Kanal}}{h_{Kanal} + b_{Kanal}} \quad (4.33)$$

Die Stoffmenge der Gesamtströmung \dot{n}_{ges} , die Kanalquerschnittsfläche A_{Kanal} , Dichte ρ , und die molare Masse des Gemisch M führen in Gleichung 4.34 zur Strömungsgeschwindigkeit u .

$$u = \frac{M \cdot \dot{n}_{ges}}{\rho \cdot A} \quad (4.34)$$

Auch die Reynoldszahl Re aus Gleichung 4.35 bestimmt in Gleichung 4.36 den Reibungsfaktor f_D . Demnach hängt die Quantität der Reibung sowohl vom Strömungszustand, als auch vom Seitenverhältnis der gewählten Kanalgeometrie a_{Kanal} ab. Die empirische Korrelation zur Berechnung des Reibungsfaktor f_D stammt aus Messdaten in [98]. Die höchste in Simulationen beobachtete Reynoldszahl Re_{max} lag unterhalb 400 und somit eindeutig im laminaren Bereich.

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot D_h}{\mu} \quad (4.35)$$

$$f_D = \frac{55 + 41,5 \cdot \exp\left(\frac{-3,4}{a_{Kanal}}\right)}{Re} \quad (4.36)$$

An dieser Stelle besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Rohreibung und dem Strömungszustand, repräsentiert durch die Reynoldszahl.

4.4.4 Zwei-Phasendruckverlustmodell

Wie bereits im Abschnitt 4.4.2 ausgeführt, wird in Gleichung 4.37 nach [90] und [99] der Druckverlust der kombinierten Gas- und Flüssigphase Δp_{gfl} anhand des Druckverlusts der Gasphase Δp_g und des empirischen Zwei-Phasenkoeffizienten Φ_g berechnet.

$$\Delta p_{gfl} = \Phi_g^2 \cdot \Delta p_g \quad (4.37)$$

Der Martinelli-Parameter χ nach [88] in Gleichung 4.38 beschreibt das Verhältnis aus Druckabfall der Flüssigphase Δp_{fl} und des Druckverlusts der Gasphase Δp_g .

$$\chi^2 = \frac{\Delta p_{fl}}{\Delta p_g} \quad (4.38)$$

Mit Hilfe des Chisholm-Parameters [93] in Gleichung 4.39 wird der Zwei-Phasen-Koeffizient Φ_g von Lockhart-Martinelli aus [88] semi-empirisch um den Chisholm-Parameter C erweitert und korrigiert. Zusätzlich werden an dieser Stelle auch die Strömungsformen der beiden Phasen (laminar oder turbulent) berücksichtigt.

$$\Phi_g^2 = 1 + C \cdot \chi + \chi^2 \quad (4.39)$$

Der Chisholm-Parameter C wiederum wird nach [89], [90] um den Einfluss brennstoffzellentypisch kleiner Gaskanäle und Materialien der Kanalwände erweitert. Der Vorfaktor 5 berücksichtigt dabei die laminar-laminare Strömung.

$$C = 5 \cdot (1 - \exp(-319 \cdot D_h)) \quad (4.40)$$

4.4.5 Strömungsmechanische Validierung

Generell zeigen die unterschiedlichen veröffentlichten empirischen Korrelationen bei einem Vergleich mit Messdaten in [90] eine gute Übereinstimmung mit unterschiedlichen Abweichungen für unterschiedliche Betriebspunkte. Die in [91] gezeigte Abhängigkeit von der verwendeten GDL konnte in einem groben Vergleich von Messungen am Institut und dessen Umfeld bestätigt werden. Um die Genauigkeit der vorgestellten Ansätze explizit für die zuverlässige und verfügbare Materialkombination zu überprüfen, werden in dieser Arbeit Messdaten des institutseigenen Prüfstands verwendet. Dafür wird auf das größere Zellformat aus dem Abschnitt 3.2 zurückgegriffen. Anstatt wie im üblichen Brennstoffzellenbetrieb mit befeuchteter Luft wird die Kathodenseite in diesem Versuch mit reinem Stickstoff versorgt. Dadurch entfällt die elektrochemische Reaktion und somit auch die Änderung der Gaszusammensetzung durch Gasverbrauch und Wasserproduktion. Durch diese Betriebsweise erfolgt die Validierung des strömungsmechanischen Modells unabhängig vom elektrochemischen Modell. Der Wasserstoff auf Anodenseite wird mit einer relativen Feuchte RH von 70 % versorgt, um die Rissbildung innerhalb der Membran durch Austrocknen zu verhindern. Eine wünschenswerte Befeuchtung auch der Kathodenseite oder gar die künstliche Erzeugung einer Zwei-Phasenströmung durch eine Versorgung mit einer relativen

Feuchte über 100 % ist aus technischen Gründen an den vorhandenen Prüfständen nicht möglich. Mit Drucksensoren an den Ein- und Auslässen der Gase werden die Drücke gemessen und im Folgenden ausgewertet.

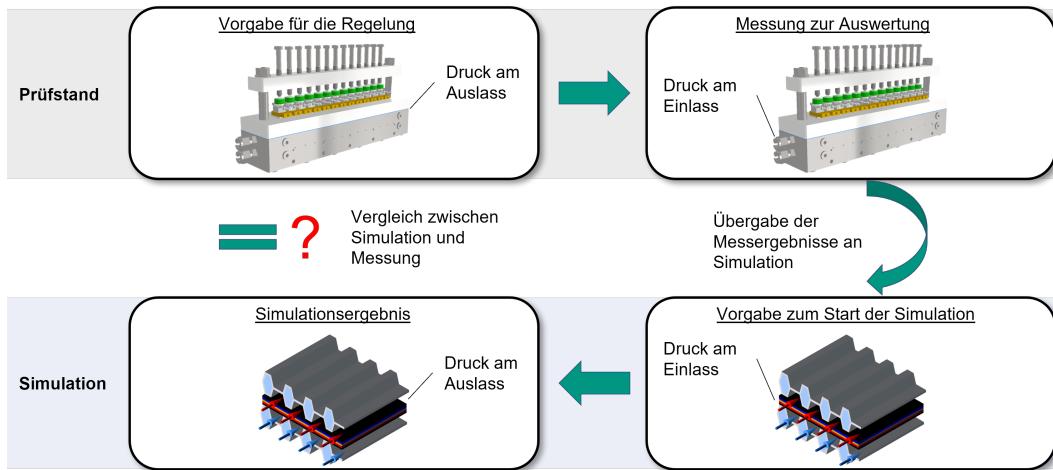
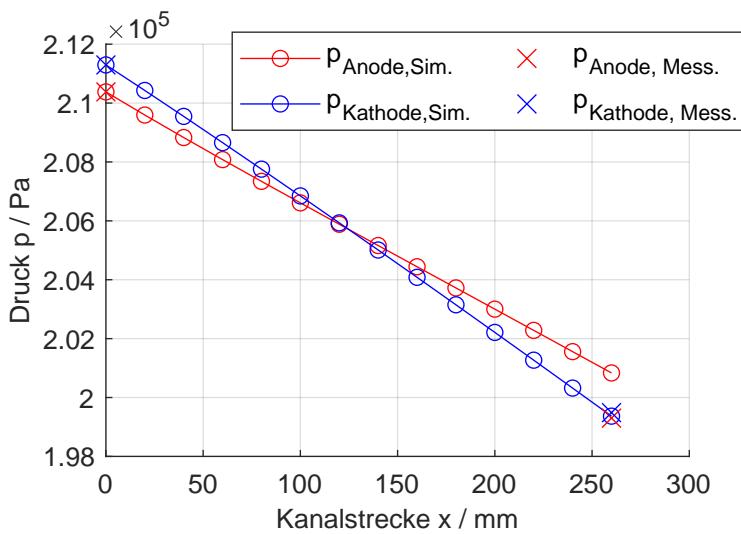
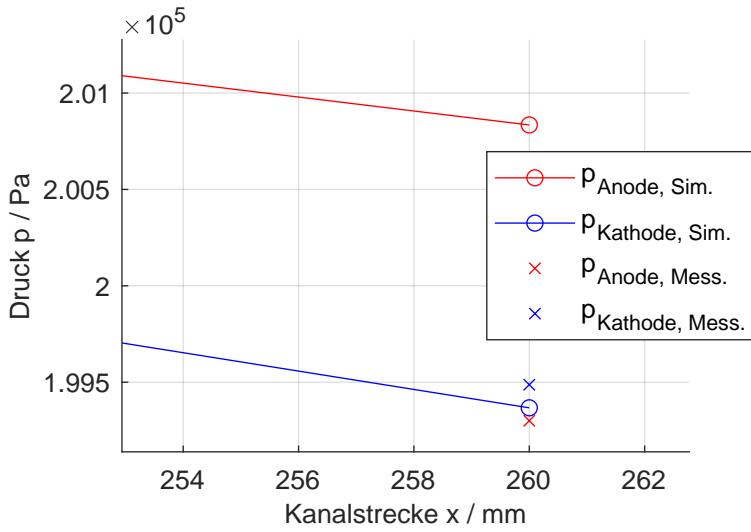


Abbildung 4.47: Schema zur Validierung des Druckverlustmodells mit Messdaten.

Einen Unterschied zwischen Modell und Simulation gibt es hinsichtlich der Vorgabe der Sollwerte, wie in Abbildung 4.47 gezeigt. Am Prüfstand regelt das Druckventil auf den Gasdruck am Auslass. Der Druck am Einlass wird gemessen und ausgewertet. Das Simulationsmodell verfährt genau umgekehrt. Der Druck am Einlass wird vorgegeben und der Wert am Auslass berechnet. Um das Modell trotzdem mit der Simulation vergleichen zu können, werden die gemessene Drücke am Einlass der Simulation vorgegeben und die berechneten Werte am Auslass mit ihren Pendanten aus den Messungen verglichen.



(a) Übersicht über die gesamte Kanalstrecke



(b) detaillierte Druckverläufe am Kanalende

Abbildung 4.48: beispielhafter Druckabfall in Simulation und Messung entlang des Gaskanals im segmentierten Zellformat bei 1.5 L min^{-1} Normvolumenstrom, 70 % befeuchteter Wasserstoff auf Anodenseite und trockenen Stickstoff auf Kathodenseite bei 75°C

Der in Abbildung 4.48a beispielhaft gezeigte Druckabfall entlang des Gaskanals auf Anoden- und Kathodenseite verhält sich erwartungsgemäß annähernd linear. Die simulierten und gemessenen Drücke auf beiden Seiten am Kanalende in Abbildung 4.48b stimmen sehr gut überein.

Die Durchflussrate wurde von 500 mL min^{-1} bis 1500 mL min^{-1} (bezogen auf Standardbedingungen) und der geregelten Überdruck von 0 barg bis 1 barg variiert. Die relativen und absoluten Abweichungen werden in Abbildung 4.49 gezeigt.

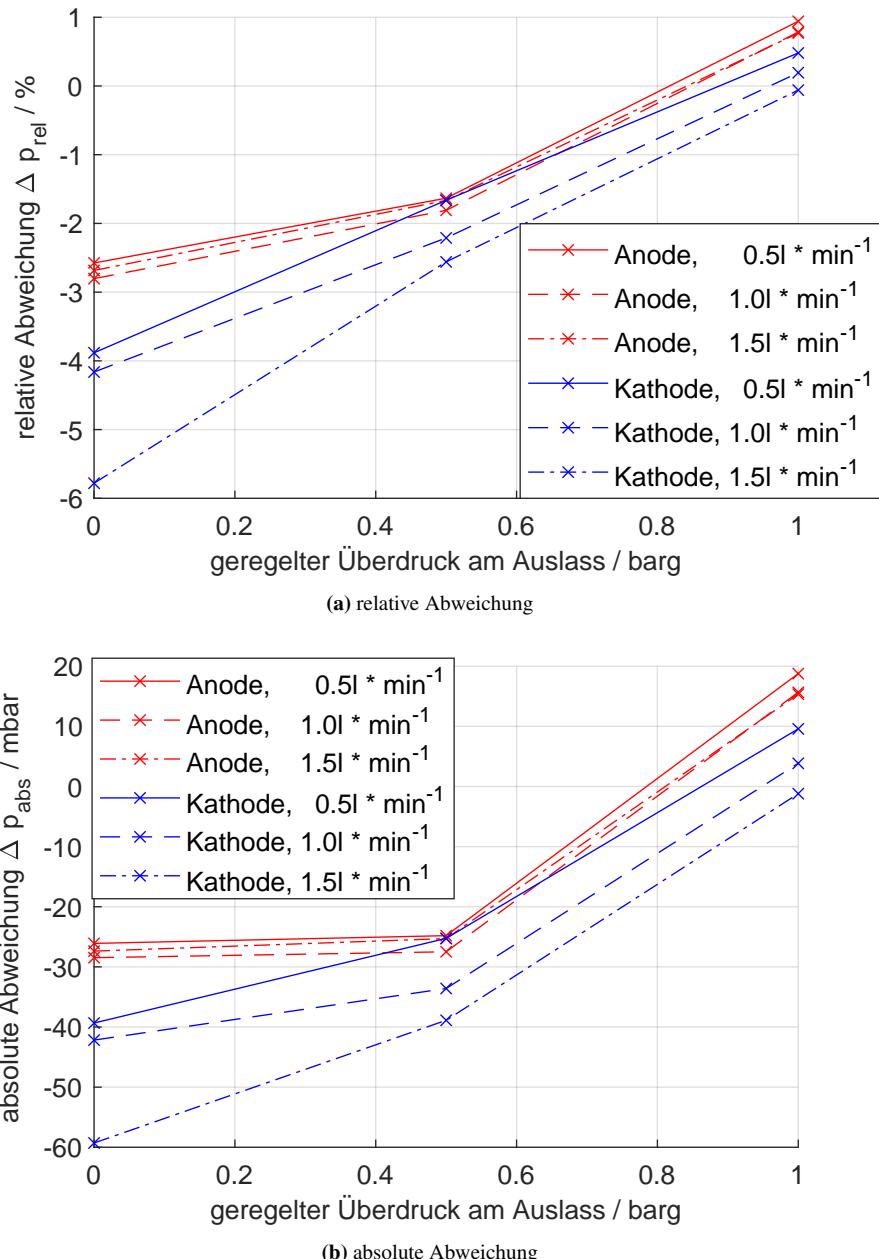


Abbildung 4.49: Auswirkungen der Durchflussraten auf die relativen Abweichungen zwischen Simulation und Messung in (a) und die absolute Abweichung in (b) im segmentierten Zellformat bei 1.5 L min⁻¹ Normvolumenstrom, 70 % befeuchteter Wasserstoff auf Anodenseite und trockenen Stickstoff auf Kathodenseite bei 75 °C.

Die relativen Abweichungen in Abbildung 4.49a liegen überwiegend im Bereich zwischen -4% bis 1% . Die größte Abweichung von 6% und 60 mbar gibt es bei 0 barg Überdruck und maximalen Fluss. In diesem Betriebszustand allerdings unterliegt der Druckregler im Prüfstand einer Stellgrößenbegrenzung. Das Ventil ist am Anschlag geöffnet, Signale des Reglers zur weiteren Öffnung des Ventils, um die Regeldifferenz zu verringern, können nicht umgesetzt werden. Dementsprechend ist die Aussagekraft der Messwerte dieses Betriebspunkts eingeschränkt. Eine systematische Abweichung zeigt sich zwischen Anode- und Kathodenseite. Die Abweichungen sind auf der Anodenseite durchweg geringer, sogar nur geringfügig über der Messgenauigkeit der Drucksensoren von 22.4 mbar (Herstellerangabe). Das korreliert mit der Betriebsbedingung, die für die Anode in diesem Versuch identisch zum normalen Brennstoffzellenbetrieb ist. Auf Kathodenseite sind die Abweichungen zwischen trockenem Stickstoff in diesem Versuch und befeuchteter Luft im normalen Betrieb deutlich größer. Eine höhere Ungenauigkeit der auf den elektrochemisch aktiven Brennstoffzellenbetrieb ausgerichteten empirischen Korrelationen ist deshalb plausibel.

4.4.6 Zusammenfassung des Druckmodells

Die für PEM-Brennstoffzellen typischen Herausforderungen zur Erfassung des Druckabfalls innerhalb der Gaskanäle sind die zusätzlichen Effekte durch sehr kleine Kanalquerschnitte und die Veränderung der Gaszusammensetzung entlang der Fluidströmung durch Gasverbrauch und Wasserproduktion. Dadurch ist stets mit einer Zwei-Phasenströmung zu rechnen, der Rechenaufwand abseits intensiver Detailbetrachtungen jedoch begrenzt zu halten. Dem entgegnet wird ein in der Verfahrens- und Anlagentechnik verbreiteter Ansatz zur Berechnung des einphasigen Druckverlusts nach Darcy, kombiniert mit empirischen Anpassungen um den zusätzlichen Druckverlust aufgrund der Zwei-Phasenströmung nach Lockhart-Martinelli. Weitere empirische Anpassungen um kleine, brennstoffzellenrelevante Kanalquerschnitte und Durchflussmengen erweitern und spezifizieren diesen Ansatz. Die Segmentierung entlang der Strömungsrichtung analog zum elektrochemischen Modell ermöglicht, den Gasverbrauch und die Wasserproduktion entlang der Strömungsrichtung explizit zu berücksichtigen. Mit Messungen am institutseigenen Prüfstand kann gezeigt werden, dass die relative Abweichung stets unter 6% liegt.

4.5 Thermisches Modell

Im Abschnitt 4.5.1 werden zuerst die Relevanz und die Herausforderungen des thermischen Stackverhaltens während des Betriebs im Brennstoffzellensystem vorgestellt. Anschließend wird

im Abschnitt 4.5.2 eine Übersicht über den gewählten, stationären Modellansatz gegeben. Die detaillierten Bilanzgleichungen und Quantifizierung der einzelnen thermischen Prozessen werden in den Abschnitten 4.5.3 und 4.5.4 hergeleitet. Abschnitt 4.5.5 zeigt das Berechnungsverfahren auf und im Abschnitt 4.5.6 erfolgt eine transiente Erweiterung des stationären Modellansatzes. Eine Zusammenfassung des gesamten thermischen Modells wird im Abschnitt 4.5.7 gegeben.

4.5.1 Relevanz und Herausforderungen des thermischen Stackverhaltens

Wie im Abschnitt 4.2 zur Elektrochemie gezeigt, sind nahezu alle elektrochemischen Prozesse temperaturabhängig. Die elektrochemische Reaktion setzt aufgrund der Reaktionsentropie und Verlustprozessen Wärme frei, wodurch die stackinternen Temperatur weiter steigen können. Detaillierter wird darauf in den Abschnitten 4.5.2 und 4.5.3 eingegangen.

Die relative Feuchte ist ebenso maßgeblich für das elektrochemische Verhalten und wird von der Temperatur über den Sättigungsdampfdruck mitbestimmt. Daraus folgt eine zusätzliche, indirekte Beeinflussung der Zelleistung durch die Temperatur. In Extremfällen kann eine zu niedrige Temperatur auch zur Kondensation größerer Wassermengen führen und somit in der Katalysatorschicht, der Gasdiffusionsschicht oder in den Gaskanälen zu Flutungseffekten führen.

Die temperaturempfindlichste Komponente innerhalb des Stacks ist die Membran in Nähe zur Reaktion im Katalysator. Deren Temperatur im Inneren kann nicht direkt gemessen werden, muss aber in der Betriebsführung zum Bauteilschutz berücksichtigt werden. Bei zu hoher Temperatur, insbesondere in Kombination mit geringer relativer Feuchte, droht die Membran auszutrocknen und nach Rissbildung mechanisch zu versagen. Wenn dieser Fall in einem Stack an auch nur einer einzigen Zellen auftritt, ist der Betrieb sofort zu beenden. Dieses Szenario muss deshalb von der Betriebsführung zwingend vermieden werden.

Die Umsetzung der Temperaturregelung auf Systemebene ist allerdings sehr herausfordernd. Das Leistungsvermögen der Wärmeübertrager für die Betriebsgase und des Kühlwassers ist in Fahrzeugen durch den verfügbaren Bauraum begrenzt [100], [101]. Zusätzlich weisen die thermischen Massen des Stacks systemweit verhältnismäßig große Trägheiten auf. Dadurch sind zu hohe Temperaturen des Kühlmittels in Folge schlechter Betriebsführung zeitlich erst spät messbar und die Betriebsführung auf eine zuverlässige Prädiktion oder Vorsteuerung angewiesen [100].

Die konventionelle Regelung, wie in Abbildung 4.50 gezeigt, stützt sich dabei auf die gemessene Kühlwassertemperatur am Einlass und die Temperatur am Auslass. Die Einlassstemperatur wird vom Thermostatventil bestimmt. Dieses leitet einen Teil des heißen Wassers am Wärmeübertrager vorbei. Die resultierende Wassertemperatur folgt aus dem Mischungsverhältnis beider Wasserströme und damit der Ventilstellung. Die Temperaturerhöhung des Kühlwassers zwischen Einlass und Auslass wird über den Massenstrom des Kühlmittels und somit der Drehzahl der

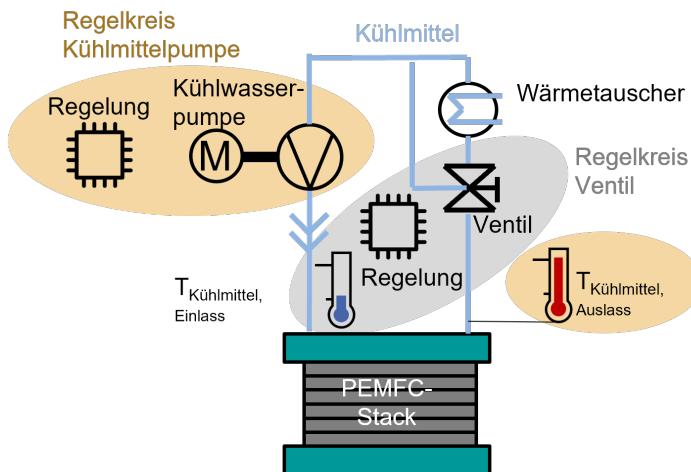


Abbildung 4.50: konventionelle Temperaturregelung in einem Brennstoffzellensystem, bestehend aus zwei sich überkreuzenden Regelkreisen der Kühlmittelpumpe und des Ventils

Kühlmittelpumpe geregelt. Die Regelungsziele unterscheiden sich dabei erheblich zwischen den technischen Ausführungen. Sie hängen vom Lastprofil, verfügbaren Bauraum, der Leistungsfähigkeit der eingesetzten Komponenten und maximal verträglicher Temperaturen ab [63], [100]. Die lokale Membrantemperatur zu messen, ist während des Betriebs nicht möglich. Dadurch kann eine Überschreitung der materialbedingt zulässigen Maximaltemperatur von der Betriebsführung nicht direkt erfasst werden. In konventioneller technischer Umsetzung muss deshalb eine ausgeprägte Sicherheitsreserve eingehalten werden, indem das Temperaturniveau deutlich unterhalb der zulässigen Grenzwerte bleibt. Dadurch steigen allerdings die Leistungsaufnahme der Kühlmittelpumpe, der Bauraumbedarf des Wärmeübertragers oder die maximal mögliche Stackleistung muss begrenzt werden. Den inneren Zustand des Stacks in Form der lokalen Membrantemperatur beobachten zu können, ermöglicht, den Stack bei geringerer Sicherheitsreserve näher an der zulässigen Maximaltemperatur betreiben zu können. Daraus folgt ein unmittelbarer Mehrwert für die Betriebsführung, sowie Systemleistung und Systemwirkungsgrad.

4.5.2 Übersicht und Modellansatz

In der Abbildung 4.51 wird der konventionelle Aufbau eines PEMFC-Stacks mit Bipolarplatten, Aktivmaterial, Gasführungen und Kühlmittelkanälen gezeigt. Alle thermisch relevanten Prozesse sind darin eingezeichnet. Dabei handelt es sich nach [102], [103], [104] um

- Freigesetzte Wärme, Entropie und Verluste in Folge der elektrochemischen Reaktion im Aktivmaterial

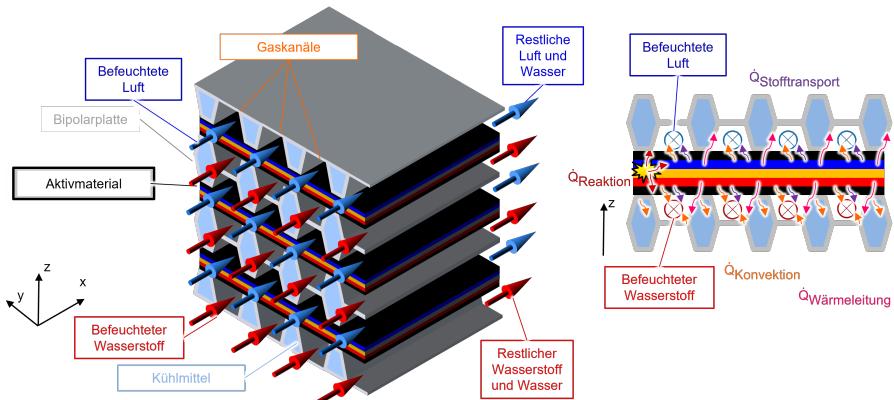


Abbildung 4.51: PEM-Brennstoffzellenstack, links dreidimensional dargestellt und rechts im Querschnitt gezeigt

- Wärmeleitung zwischen dem Aktivmaterial und den Bipolarplatten
- Konvektion zwischen dem Aktivmaterial und den Anoden- und Kathodengasen
- Konvektion zwischen der Bipolarplatte und dem Kühlmittel
- Wärmeübergang durch Stofftransport
- Freie Konvektion zwischen Bipolarplatten und Umgebungsluft (nicht eingezeichnet, da am wenigsten relevant)

Diese Wärmetransfers erfolgen, wie in Abbildung 4.51 dargestellt, orthogonal zur Fluidströmung in z-Richtung, ausgehend vom Wärmeumsatz im Aktivmaterial. Die Temperatur unmittelbar am Ort der Reaktion im Aktivmaterial ist deshalb während des normalen Betriebs höher als in allen Komponenten des Stacks. Entlang der Strömungsrichtung der Fluide (x-Richtung) wird innerhalb der Festkörper Bipolarplatte und Aktivmaterial Wärme geleitet. Die Fluide, vor allem das Kühlwasser, transportieren durch ihre Strömung in x-Richtung Wärme aus dem Stack ab und wirken so einer kontinuierlichen Erwärmung des gesamten Stacks entgegen.

Zur adäquaten Abbildung dieser Effekte sind demnach lokale Auflösungen in beide Richtungen (x-Richtung und z-Richtung) notwendig, wie in der Abbildung 4.52 gezeigt wird.

In z-Richtung werden die Grenzen zwischen unterschiedlichen Kontrollvolumen an den Phasengrenzen gesetzt, beispielsweise zwischen dem Festkörper Bipolarplatte und dem Kühlmittel, sowie zwischen Bipolarplatte und dem jeweiligen Gas. Die Festkörper metallische Bipolarplatte und Aktivmaterial aus verschiedenen Polymeren unterscheiden sich in ihren thermischen Eigenschaften so weit, dass auch sie in unterschiedliche Kontrollvolumen unterteilt werden, obwohl es sich bei beiden um Festkörper handelt. Darüber hinaus ist das Aktivmaterial als Ort der elektrochemischen Reaktion und temperaturempfindlichen Material so relevant, dass der Erkenntnisgewinn aus dieser expliziten Betrachtung einen leicht erhöhten Rechenaufwand rechtfertigt. Durch diese Aufteilung können alle wesentlichen Wärmetransferprozesse erfasst und mit fünf Kontrollvolumen der Rechenaufwand begrenzt bleiben. Diese feste Aufteilung ist unabhängig

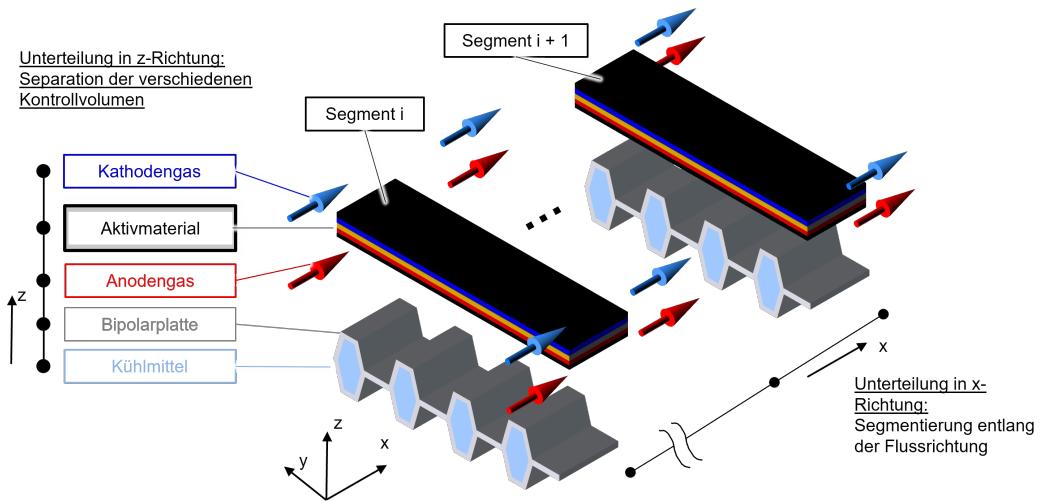


Abbildung 4.52: Darstellung der räumlichen Auflösungen in x-Richtung entlang der Fluidströmung und in z-Richtung orthogonal dazu durch das Aktivmaterial hindurch

von Nutzereingaben.

In x-Richtung erfolgt eine Segmentierung aller Kontrollvolumen entlang der Flussrichtung, erkennbar am Index i in den Bilanzgleichungen. Diese Gleichungen werden im Abschnitt für alle Kontrollvolumen aufgestellt. Die Anzahl der Segmente kann während der Nutzung verändert werden. Aufgrund der fehlenden Auflösung in y-Richtung kann hier im Unterschied zu CFD-Simulationen bei gleichbleibenden Rechenaufwand auf die Vereinfachung zu einer Wiederhol-einheit aus einem halben Steg und einem halben Kanal verzichtet werden. Stattdessen umfasst ein Segment die gesamte Breite des aktiven Zellmaterials mit allen Stegen und Kanälen.

Mathematisch zusammengeführt werden die x-Richtung und z-Richtung der lokalen Auflösung im Abschnitt 4.5.5 zum Lösungsverfahren.

4.5.3 Bilanzgleichungen

Die Bilanzgleichungen der einzelnen Kontrollvolumen werden in den Gleichungen 4.41 bis 4.44 nacheinander mit Hilfe des thermischen Gleichgewichts nach [102], [103], [104] aufgestellt. Diese sind gültig auf Segmentebene, erkennbar am Index i . Sie enthalten die umgesetzte Wärme $\dot{Q}_{gen,i}$, Konvektionsanteile $\dot{Q}_{konv,i}$, festkörperinterne Wärmeleitung $\dot{Q}_{leit,i}$ und Enthalpieströme durch Stofftransport \dot{H}_i . Aufgrund des vorerst angenommen, stationären Betriebs ändert sich die innere Energie U nicht mit der Zeit, es gilt $\frac{dU}{dt} = 0$. Ausführungen zum transienten Betrieb sind Abschnitt 4.5.6 zu entnehmen.

Aktivmaterial

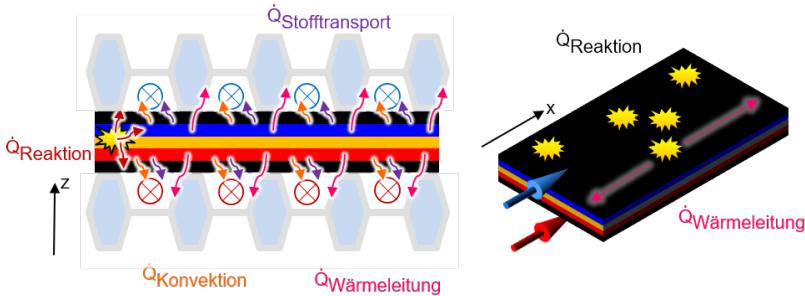


Abbildung 4.53: Wärmebilanz des Aktivmaterials eines Segments, dargestellt in Richtung beider räumlichen Auflösungen

Aus der Abbildung 4.53 folgt die Bilanzgleichung des Aktivmaterials in Gleichung 4.41. Sie enthält für jedes Segment i die umgesetzte Wärme der elektrochemischen Reaktion $\dot{Q}_{gen,i}$, konvektive Wärmeströme des Anodengases $\dot{Q}_{konv,an,i}$ und des Kathodengases $\dot{Q}_{konv,kath,i}$. Die Wärmeleitung wird formal, explizit zwischen der anodenseitigen Bipolarplatte $\dot{Q}_{leit,BP,an,i}$ und der kathodenseitigen Bipolarplatte $\dot{Q}_{leit,BP,kath,i}$ unterschieden. Die Enthalpieströme in Folge des Stofftransport zwischen Aktivmaterial und Gaskanal sind in $\dot{H}_{kath,i}$ und $\dot{H}_{an,i}$ enthalten. $\dot{H}_{N_2,i}$ repräsentiert die Stickstoffdiffusion durch das Aktivmaterial hindurch.

$$\begin{aligned} \frac{dU_{Aktivmaterial,i}}{dt} &= \dot{Q}_{gen,i} - \dot{Q}_{konv,an,i} - \dot{Q}_{konv,kath,i} \\ &\quad - \dot{Q}_{leit,BP,an,i} - \dot{Q}_{leit,BP,kath,i} - \dot{H}_{kath,i} - \dot{H}_{an,i} - \dot{H}_{N_2,i} = 0 \end{aligned} \quad (4.41)$$

Anoden- und Kathodengas

Abbildung 4.54 verdeutlicht die Gasbilanzgleichungen 4.42 für das Segment i . Darin sind, unter Berücksichtigung der Vorzeichen, die bereits in Gleichung 4.41 vorgestellten Wärmetransfers zwischen Aktivmaterial und Gasraum enthalten. Zusätzlich sind der Enthalpieeintrag durch Fluiddströmung $\dot{H}_{ein,an/kath,i}$ und Enthalpieaustrag $\dot{H}_{aus,an/kath,i}$ enthalten.

$$\frac{dU_{Gas,an/kath,i}}{dt} = \dot{Q}_{konv,Aktivmaterial,i} - \dot{Q}_{konv,BP,i} + \dot{H}_{MEA,i} - \dot{H}_{ein,an/kath,i} - \dot{H}_{aus,an/kath,i} = 0 \quad (4.42)$$

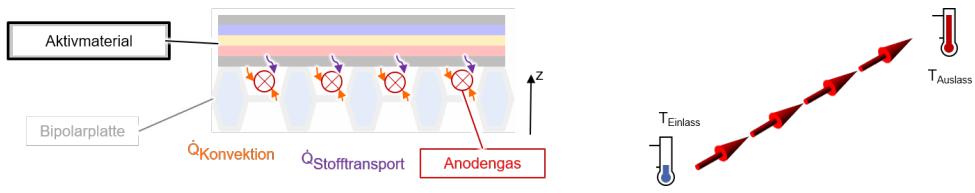


Abbildung 4.54: Wärmebilanz des Anodengases in einem Segment, dargestellt in Richtung beider räumlichen Auflösungen, Kathodengas analog dazu

Kühlmittel

In Abbildung 4.55 wird die Bilanzgleichung des Kühlmittels im Segment i in Gleichung 4.43 verdeutlicht. Auch diese Gleichung setzt sich aus konvektiven Anteilen $\dot{Q}_{konv,BP,an,i}$ und $\dot{Q}_{konv,BP,kath,i}$, sowie Eintrag $\dot{H}_{Kuehl,ein,i}$ und Austrag $\dot{H}_{Kuehl,aus,i}$ der Kühlmittelströmung zusammen.

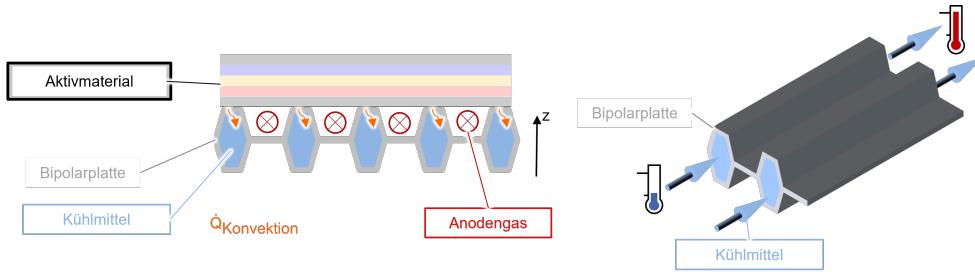


Abbildung 4.55: Wärmebilanz des Kühlmittels in einem Segment, dargestellt in Richtung beider räumlichen Auflösungen

$$\frac{dU_{Kuehl,i}}{dt} = \dot{Q}_{konv,BP,an,i} - \dot{Q}_{konv,BP,kath,i} - \dot{H}_{Kuehl,ein,i} - \dot{H}_{Kuehl,aus,i} = 0 \quad (4.43)$$

Bipolarplatten

Abbildung 4.56 zeigt die Wärmetransportprozesse der Bipolarplatte zur Verdeutlichung der Bilanzgleichung 4.44. Zusätzlich zu den bereits vorgestellten Gleichungsbestandteilen des Wärmeaustausch findet innerhalb des Festkörpers eine interne Wärmeleitung parallel zur Kanalstrecke in x-Richtung statt. Diese wird repräsentiert durch $\dot{Q}_{leit,BP,i}$.

$$\begin{aligned} \frac{dU_{BP,i}}{dt} &= \dot{Q}_{konv,an,i} - \dot{Q}_{konv,kath,i} - \dot{Q}_{leit,Aktivmaterial,i} \\ &\quad - \dot{Q}_{konv,kuehl,i} - \dot{Q}_{konv,Umgebung,i} + \dot{Q}_{leit,BP,i} \end{aligned} \quad (4.44)$$

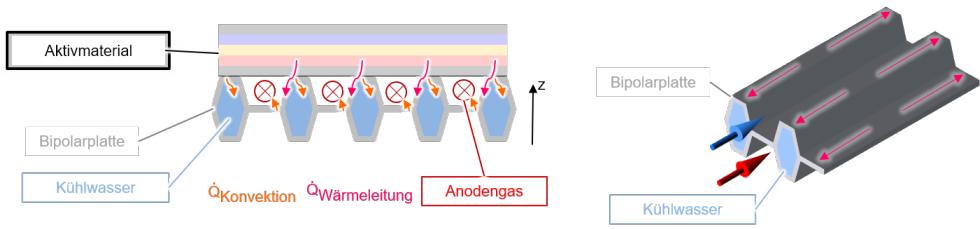


Abbildung 4.56: Wärmebilanz einer Bipolarplatte in einem Segment, dargestellt in Richtung beider räumlichen Auflösungen

4.5.4 Thermische Prozesse

Im Folgenden wird auf die einzelnen thermischen Vorgänge näher eingegangen. Soweit nicht explizit andere Quellen angegeben sind, erfolgen die Berechnungen nach [94], [105].

Wärmeeintrag in das Aktivmaterial

Die im Aktivmaterial umgesetzte Wärme \dot{Q}_{gen} setzt sich für Brennstoffzellen allgemein zusammen aus einem reversiblen (thermodynamischen) Wärmeanteil \dot{Q}_{rev} und einem irreversiblen (durch Verluste verursachten) Wärmeanteil \dot{Q}_{irrev} der elektrochemischen Reaktion [106], [107]. Für PEM-Brennstoffzellen kann aufgrund der niedrigen Temperaturen noch Wärmeumsatz des Phasenwechsels $\dot{Q}_{Phasenwechsel}$ dazu kommen, wie in Gleichung 4.45 gezeigt.

$$\dot{Q}_{gen} = \dot{Q}_{rev} + \dot{Q}_{irrev} + \dot{Q}_{Phasenwechsel} \quad (4.45)$$

Reversibler Wärmeeintrag

Die reversible Wärme durch Änderung der Entropie wegen der elektrochemischen Reaktion ergibt sich nach [107], [108] zu

$$\dot{Q}_{rev} = j \cdot \frac{-T}{2 \cdot F} \cdot (S_{H_2O} - \frac{1}{2} \cdot S_{O_2} - S_{H_2}) \cdot A \quad (4.46)$$

Die aktive Fläche A_{aktiv} rechnet den flächenbezogenen Wert der Wärme in die absolute Wärme um. F ist dabei die Faraday-Konstante. Die molare Entropie der einzelnen Reaktanden S_i hängen nach Gleichung 4.47 von ihrer spezifischen, isobaren Wärmekapazität $c_{p,i}$ und der molaren Entropie der Komponente i unter Standardbedingungen S_i^0 mit der Referenztemperatur $T_{ref} = 298.15$ K bei Referenzdruck $p_{ref} = 1.013 \times 10^3$ Pa ab [105], [107].

$$S_i = S_i^0(T_{ref}, p_{ref}) + c_{p,i} \cdot M_i \cdot \log\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) - R_g \cdot \log\left(\frac{p_i}{p_{ref}}\right) \quad (4.47)$$

Irreversibler Wärmeeintrag

Der irreversible Wärmeeintrag \dot{Q}_{rev} ergibt sich nach [102], [104], [106] in Gleichung 4.48 zu

$$\dot{Q}_{irrev} = j \cdot (\sum \eta) \cdot A = j \cdot (U_{th} - U_a) \cdot A \quad (4.48)$$

Die Summe der im Betriebspunkt anfallenden Verluste folgen aus ihren Überspannungen η und der lokalen Stromdichte j . Äquivalent dazu kann die Summe der Überspannungen als Differenz zwischen der theoretischen Leerlaufspannung U_{th} und der Arbeitsspannung U_a angegeben werden.

Zugeordnet werden diese Prozesse alle dem Festkörper Aktivmaterial, wie bei [102], [104], [106]. Weil das elektrochemische Modell aus Abschnitt 4.2 für die Zusammensetzung des Gases im Kanal parametriert ist, wird auch hier der Gaszustand im Kanal verwendet.

Andere Modellansätzen untersuchen explizit und detailliert die Änderung des Gaszustands vom Kanal über poröse Schichten bis zum Katalysator, wobei detailliertere Materialeigenschaften notwendig sind [107]. Dadurch kann deutlicher zwischen dem reversiblen Wärmeeintrag \dot{Q}_{rev} unmittelbar am Katalysator und dem irreversiblen Wärmeeintrag \dot{Q}_{irrev} unterschieden werden.

Phasenwechsel

Nach abgeschlossener elektrochemischer Reaktion kann dampfförmiges Wasser aufgrund der vergleichsweise niedrigen Temperatur und hohen lokalen Feuchte innerhalb der Katalysatorschicht oder GDL kondensieren. Es wird angenommen, dass dieser Prozess vor dem Erreichen des Gaskanals abgeschlossen ist. Die bei Kondensation freigesetzte bzw. Verdunstung aufgenommene Wärmemenge $\dot{Q}_{Phasenwechsel}$ hängt nach Gleichung 4.49 von der verflüssigten Wassermenge $\Delta\dot{n}_{H_2O,fluessig}$ und der Enthalpiedifferenz des Phasenwechsels $\Delta H_{Phasenwechsel}$ ab.

$$\dot{Q}_{Phasenwechsel} = \Delta\dot{n}_{H_2O,fluessig} \cdot \Delta H_{Phasenwechsel} \quad (4.49)$$

Das Vorzeichen des Wassermenge gibt an, ob Kondensation oder Verdunstung stattfindet. In der Regel findet bei PEM-Brennstoffzellen aber ausschließlich Kondensation statt. Auch dieser Prozess wird der MEA zugewiesen. Weitere Ausführungen zur Abbildung des Wasserverhaltens von PEM-Brennstoffzellen im Modell finden sich in Abschnitt 4.3.1.

Erzwungene Konvektion

Die erzwungene Konvektion \dot{Q}_{konv} hängt nach Gleichung 4.50 vom Wärmeübergangskoeffizient h , von der Übertragungsfläche A und von der Temperaturdifferenz zwischen Festkörper $T_{Festkoerper}$ und der mittleren Fluidtemperatur T_{Fluid} ab.

$$\dot{Q}_{konv} = h_{an/kath/kuehl} \cdot A_{Konvektion} \cdot (T_{Festkoerper} - T_{Fluid}) \quad (4.50)$$

Aus Abbildung 4.51 geht hervor, dass dieser Prozess zwischen Fluiden in den Kanälen auf der einen Seite und den Festkörpern Bipolarplatte und Aktivmaterial auf der anderen Seite erfolgt. Auch zwischen Kühlmittel und Bipolarplatte tritt erzwungene Konvektion auf.

Besonderheit kleiner Kanäle

Wie bereits in der Strömungsmechanik für Brennstoffzellen im Abschnitt 4.4 gezeigt, so stellen die kleinen Kanalquerschnitte die strömungsmechanischen Ansätze vor Herausforderungen. Diese beginnen etwa bei Kanallängen oder Kanalhöhen unterhalb von 1 mm.

Thermodynamisch tritt dieser Effekt bereits bei größeren Kanälen auf. Strömungen in reckteckigen statt kreisförmigen Querschnitten innerhalb eines Materials können sich unterhalb einer minimalen Kanalabmessung von 2 mm zwar noch hydrodynamisch voll entwickeln, thermodynamisch aber nicht mehr vollkommen. Es treten deutliche, teilweise auch abrupte Temperaturgradienten am Rand auf. Diese können nur eingeschränkt mit gemittelten Kennzahlen, wie der Nusselt-Zahl erfasst werden [109].

Weil aber bereits vergleichsweise große Kanalabmessungen mit 1 mm Breite und Höhe innerhalb des thermodynamisch kritischen Bereichs liegen und anwendungsahe Auslegungen teilweise zu noch kleineren Kanälen führen, ist eine Anpassung der Nusselt-Zahl Nu nach Gleichung 4.51 notwendig. Wie beim hydraulischen Durchmesser D_h ist auch hier wieder das Seitenverhältnis a_{Kanal} aus Höhe und Breite geometrisch relevant.

$$Nu_{kleinesRechteck} = 8,235 \cdot (1 - 2,0421 \cdot a_{Kanal} + 3,0853 \cdot a_{Kanal}^2 - 2,4765 \cdot a_{Kanal}^3 + 1,0578 \cdot a_{Kanal}^4 - 0,1861 \cdot a_{Kanal}^5) \quad (4.51)$$

Dieses Phänomen wurde erstmals für Wärmetauscher mit kleinen Strömungsquerschnitten in der Verfahrenstechnik in den 1950er Jahren theoretisch hergeleitet [109]. Die Näherung mittels Reihenentwicklung in Gleichung 4.51 bleibt bei einer Abweichung unter $\pm 0.03\%$, reduziert den notwendigen Rechenaufwand deutlich [110]. Eine experimentelle Bestätigung für Kanalseitenlängen von 0.2 mm bis 2 mm erfolgte in [111]. Der für PEM-Brennstoffzellen relevante Wertebereich von 0.2 mm bis 1 mm ist davon vollkommen eingeschlossen.

Die Nusseltzahl Nu wird zur Berechnung des Wärmetransferkoeffizienten h in Gleichung 4.52 benötigt.

$$h_{an/kath} = \frac{Nu_{kleinesRechteck} \cdot \kappa_{an/kath}}{D_{h,an,kath}} \quad (4.52)$$

Die Wärmeleitfähigkeit κ wird dabei analog zur dynamischen Viskosität μ in Gleichung 4.31 abhängig von der Gaszusammensetzung wie in Gleichung 4.32 berechnet.

Wärmetransport durch Stofftransport

Durch die Strömung der Gase und Kühlmittel entlang der Kanäle in x-Richtung wird Wärme in den Stack ein- und ausgetragen. Der zusätzliche Stofftransport in z-Richtung durch das Aktivmaterial hindurch verursacht einen zusätzlichen Wärmeaustausch. Dabei handelt es sich um die Reaktanten der elektrochemischen Reaktion und dem Wassertransport von einer Elektrodenseite zur anderen. Das Aktivmaterial, das Anodengas und das Kathodengas stehen dadurch in einem zusätzlichen Wärmeaustausch.

$$\dot{H}_{ein/aus} = \sum_i \dot{n}_i \cdot c_{v,i} \cdot T_{ein/aus} \quad (4.53)$$

Die Variable i unterscheidet dabei zwischen den Gasen Wasserstoff H_2 , Stickstoff N_2 , Wasserdampf H_2O_{Dampf} und flüssiges Wasser $H_2O_{fluessig}$. Die resultierenden Enthalpieströme $\dot{H}_{ein/aus}$ setzen sich nach [104] in Gleichung 4.53 aus den Stoffmengenströmen der jeweils vorhandenen Komponenten \dot{n}_i , ihren Wärmekapazitäten $c_{v,i}$ und der lokalen Temperatur $T_{ein/aus}$ zusammen. Zwischen flüssigem und dampfförmigem Wasser wird dabei explizit unterschieden.

Wärmeleitung

Die Wärmeleitung lässt sich mit Gleichung 4.54 berechnen:

$$\dot{Q}_{kond} = \kappa \cdot \frac{A}{d} \cdot (T_1 - T_2) \quad (4.54)$$

Dabei wird angenommen, dass ein stationärer, eindimensionaler Wärmestrom durch eine homogene, isotrope Schicht ohne innere Wärmequelle vorliegt. Weiterhin gelten konstante Materialeigenschaften, perfekte thermische Kontakte an den Grenzflächen sowie gleichmäßige Temperaturverteilungen an den betrachteten Flächen. Unter diesen Bedingungen hängt der Wärmestrom linear von der Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ ab. Die Wärmeleitfähigkeit κ unterscheidet sich jedoch stark zwischen den verwendeten Materialien. Während die metallische Bipolarplatten Wärme sehr effizient leiten, ist die Wärmeleitfähigkeit polymerbasierter Aktivmaterialien um etwa zwei Größenordnungen geringer.

Wärmeverluste an die Umgebung

Die Bipolarplatten erwärmen sich während des Betriebs deutlich, die Umgebungsluft des Stacks aber nicht. Dadurch ist ein Wärmeaustausch $\dot{Q}_{Umgebung,konv+rad}$ mit der Umgebung nach Gleichung 4.55 zu erwarten.

$$\dot{Q}_{Umgebung,konv+rad} = h_{Umgebung,konv+rad} \cdot A_{Gehaeuse} \cdot (T_{Bp} - T_{Umgebung}) \quad (4.55)$$

Im Proportionalitätsfaktor $h_{Umgebung,konv+rad}$ wird in Gleichung 4.56 die freie Konvektion der Umgebungsluft am Stackgehäuse mit der Oberflächenstrahlung nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz zusammengefasst [103]. Relevante Parameter sind dabei die Stefan-Boltzmann-Konstante σ und der Emissionsgrad ϵ , der die Abweichung vom idealen, schwarzen Strahler quantifiziert.

$$h_{Umgebung,conv+rad} = h_{Umgebung,konv} + \epsilon \cdot \sigma \cdot (T_{Bp} + T_{Umgebung}) \cdot (T_{Bp}^2 + T_{Umgebung}^2) \quad (4.56)$$

Eine erfolgreiche (Teil-)Isolierung wird angenommen. Übliche Stackkonstruktionen weisen ein günstiges Verhältnis zwischen der Gehäuseoberfläche und der im gesamten Stack aktiven Fläche von in der Regel 300 bis 350 Zellen aus. Für Laboranwendungen mit nur einer einzelnen, aktiven Zelle ändert sich das drastisch. Die Oberfläche des Gehäusedeckels und Gehäusebodens sind bereits doppelt so groß wie die Fläche der einzelnen Zelle, dazu kommen vier Seitenwände. In derartigen Fällen gewinnt die Wärmeabgabe deutlich an Relevanz und muss explizit und detaillierter berücksichtigt werden.

4.5.5 Berechnungsverfahren

Die Bilanzgleichungen aller Gase, des Kühlmittels, des Aktivmaterials und der Bipolarplatte vom Segment 1 am Einlass bis Segment N am Auslass werden aufgestellt. Gesucht werden die Temperaturen aller Segmente und Komponenten. Für die Festkörper Aktivmaterial und Bipolarplatte auf der einen Seite wird anders vorgegangen als für die Fluide Kühlmittel, Anodengas und Kathodengas auf der anderen Seite. Die Berechnung der Temperaturen für Aktivmaterial und Bipolarplatte bilden den Kern der gesamten Temperaturberechnungen in Form eines linearen Gleichungssystems

$$\mathbf{A} \cdot \vec{T} = \vec{b} \quad (4.57)$$

Der Temperaturvektor \vec{T} wird folgendermaßen aufgestellt:

$$\vec{T} = \begin{pmatrix} T_{Aktivmaterial}(Segment1) \\ T_{Bipolarplatte}(Segment1) \\ \dots \\ T_{Bipolarplatte}(SegmentN) \end{pmatrix} \quad (4.58)$$

Erweitert wird dieser Vektor um vier Zeilen für die jeweils zwei Neumann-Randbedingungen an Ein- und Auslass. Daraus folgt die $(4 \cdot N + 4) \times (4 \cdot N + 4)$ -dimensionale Matrix \mathbf{A} und der $(4 \cdot N + 4) \times 1$ -dimensionale Vektor \vec{b} für die Segmentzahl N .

Sowohl Aktivmaterial als auch Bipolarplatte weisen eine Vielzahl thermischer Interaktionen und damit Abhängigkeiten innerhalb des Stacks auf. Sie tauschen nicht nur untereinander Wärme aus, sondern auch mit allen Gasen und dem Kühlmittel. Des Weiteren weist das Aktivmaterial die Besonderheiten des Wärmeumsatzes wegen der Reaktion und den Phasenwechsel des Wassers auf. Über den Stofftransport kommen weitere Wärmetransporte mit den beiden Gasräumen dazu. Dementsprechend zahlreich sind die Einträge in der Matrix des linearen Gleichungssystems.

Das Kühlmittel und die Gase weisen weniger Interaktion innerhalb des Stacks auf, weshalb eine entsprechende Matrix im Gleichungssystem deutlich dünner besetzt wäre. Die Berechnung der Fluidtemperaturen erfolgt deshalb sequentiell von Segment zu Segment entlang der Strömung.

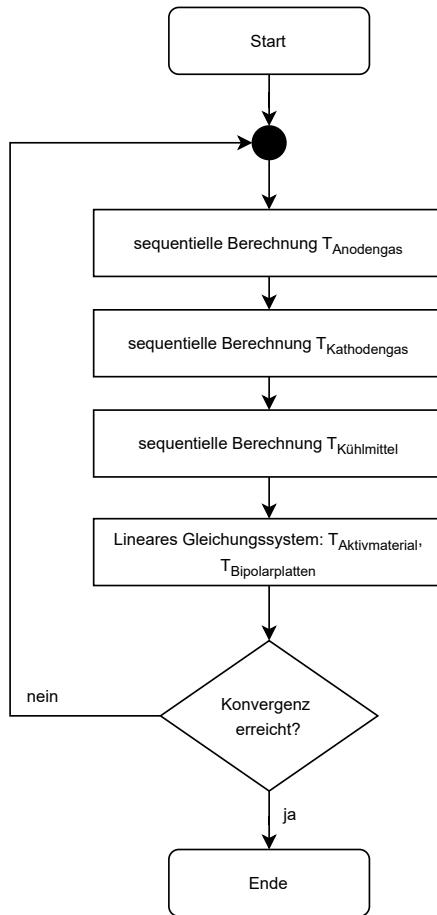


Abbildung 4.57: Ablaufdiagramm zur Berechnung aller Temperaturen

Aus der Abbildung 4.57 geht die Reihenfolge der Berechnungsschritte hervor. Zuerst werden die Temperaturen aller Fluide Anodengas, Kathodengas und Kühlmittel sequentiell entlang der

Strömungsrichtung berechnet. Darauf folgt das lineare Gleichungssystem der Festkörper Aktivmaterial und Bipolarplatten. Diese Schleife wird mindestens zweifach durchlaufen und erst dann beendet, wenn das Konvergenzkriterium in Gleichung 4.59 erfüllt ist.

$$\max_{i=1,\dots,N} \left| \frac{T_{Aktivmaterial,n,i} - T_{Aktivmaterial,n-1,i}}{T_{Aktivmaterial,n-1,i}} \right| < 1e-6 \quad (4.59)$$

Insgesamt hat sich gezeigt, dass mit diesem iterativen, hybriden Ansatz der sequentiellen Berechnung der Fluidtemperaturen kombiniert mit dem linearen Gleichungssystem für die Festkörper die benötigte Rechenzeit um etwa 5 % gegenüber einem rein linearen Gleichungssystem verringert werden kann.

4.5.6 Erweiterung: transienter Modellansatz

Wie im Abschnitt 4.5.3 zu den thermischen Bilanzgleichungen ausgeführt, fokussiert sich das vorgestellte Modell auf lokale Gradienten während des stationären Betriebs.

In der Anwendung können jedoch Laständerungen des Gesamtsystems auftreten. Je nach Auslegung und Betriebsführung kann dabei auch das transiente Verhalten des Brennstoffzellensystems und des Brennstoffzellenstacks relevant werden.³

Das dynamische 0D-Modell eines PEMFC-Stacks einer vorherigen, am Institut entstandenen Arbeit [102] berechnet in Simulink zeitabhängige Temperaturänderungen der Gase, des Kühlmittels und des restlichen Stacks als einzelnen Festkörper. Dabei werden die Gase und das Kühlmittel räumlich von Einlass zu Auslass ohne räumliche Auflösung homogenisiert. Empirisch vereinfachte Stack- und Materialparameter gehen in vier Differentialgleichungen ein. Diese erfassen die einzelnen physikalischen Vorgänge adäquat.

Als Ausblick für mögliche, weitere Schritte ist dieses dynamische Teilmodell mit dem hier vorgestellten, stationären Modellansatz verknüpft worden, wie in Abbildung 4.58 dargestellt. Die innere Energien U_i der Kontrollvolumen Festkörper, Kühlmittel und Gase ändern sich abhängig von der Zeit t . Die rechte Seite der Bilanz ändert sich deshalb zu $\frac{dU}{dt} \neq 0$. Dieser zeitabhängige Wert wird im dynamischen 0D-Modell berechnet und an das stationäre Modell als Randbedingung übergeben. Die Wärmebilanzen und somit auch das Gleichungssystem werden entsprechend erweitert. Die räumliche Aufteilung auf die einzelnen Segmente in x-Richtung erfolgt proportional zur freigesetzten Wärme.

³ In PKW-Anwendungen beispielsweise werden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Im Toyota Mirai ist die Pufferbatterie relativ klein ausgeführt. Das Brennstoffzellensystem muss deshalb sehr dynamisch innerhalb kurzer Zeit auf veränderte Lastanforderungen reagieren. Honda dagegen führt die Brennstoffzelle als Range Extender für ein überwiegend batterieelektrisches Fahrzeug aus. Dabei läuft die Brennstoffzelle in nur wenigen, vorab definierten Betriebspunkten ohne direkten Einfluss des Fahrprofils.

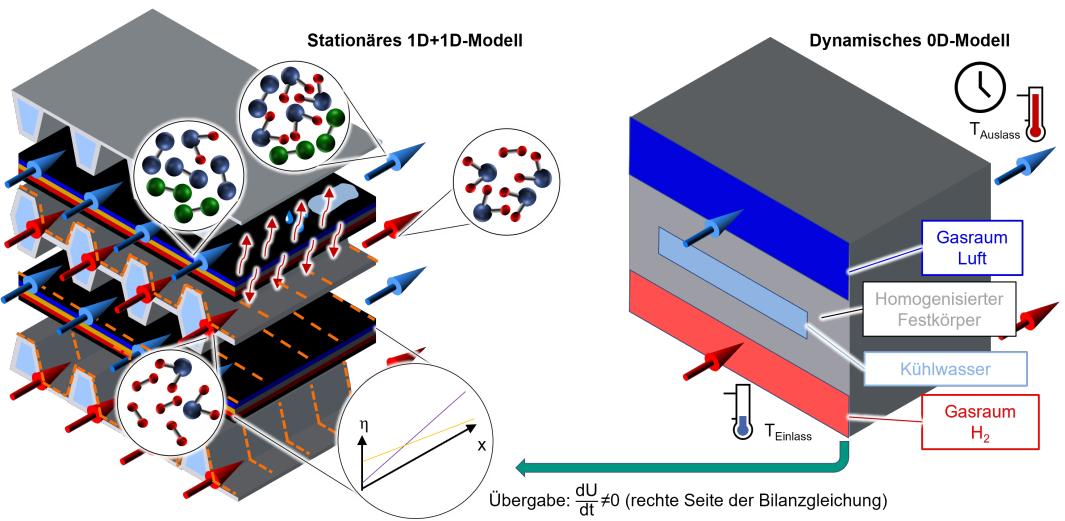


Abbildung 4.58: Schema zur Kopplung des stationären Modells mit einem dynamischen 0D-Modell aus [102]

Das beruht auf der Annahme, dass sich die Entropieänderung proportional zum Wärmeumsatz aufteilt. Prinzipiell funktioniert diese Modellerweiterung, allerdings sind noch detailliertere Untersuchungen der dabei erhaltenen Simulationsergebnisse und ein umfangreicher Vergleich mit (im Rahmen dieser Arbeit nicht verfügbaren) Messdaten eines gesamten Stacks notwendig.

4.5.7 Zusammenfassung des thermischen Modells

Wie im Abschnitt 4.5.1 ausgeführt, werden Leistung und Wirkungsgrad des Aktivmaterials maßgeblich thermisch beeinflusst. Zusätzlich muss die temperaturempfindliche Membran als heißeste Komponente des Stacks vor Überhitzung geschützt werden, ohne direkt messtechnisch erfasst werden zu können. Zusätzliche technische Herausforderungen der Umsetzung von Temperierungskreisläufen in technischen Anwendungen steigern die Relevanz einer expliziten Beobachtung der Temperaturverteilung im Stack für die Betriebsführung. In den Abschnitten 4.5.2 bis 4.5.4 wird deshalb ein thermisches Modell mit lokaler Auflösung in zwei Richtungen vorgestellt. Dabei entlang der Fluidflussrichtung (x -Richtung) segmentiert und orthogonal dazu durch das Aktivmaterial in z -Richtung die Gase, das Kühlmittel und die Festkörper Bipolarplatte und Aktivmaterial separiert. Die Bilanzgleichungen für alle dabei erhaltenen Segmente werden aufgestellt. Alle relevanten, thermischen Vorgänge innerhalb des Stacks werden explizit berücksichtigt – von der elektrochemischen Reaktion mit Wärmeumsatz über den Wärmetransport bis zum auftretenden Phasenwechsel. Der besondere Einfluss kleiner Kanäle wird dabei explizit berücksichtigt. Die Berechnung der Temperaturen erfolgt im Abschnitt 4.5.5 über die Bilanzgleichungen mittels eines linearen Gleichungssystems für die Festkörpertemperaturen und mit einer

sequentiellen Temperaturberechnung entlang der Flussrichtung für die Fluide. Eine Erweiterung um ein lokal homogenisiertes, transientes 0D-Modell zur Erfassung zeitlicher Änderungen wird im Abschnitt 4.5.6 kurz vorgestellt.

4.6 Multiphysikalisches Gesamtmodell

Auf Basis der vorgestellten Teilmodelle Elektrochemie, Druckverlust und Temperatur in den Abschnitten 4.2 bis 4.5 entsteht ein multiphysikalischer Beobachter des PEM-Brennstoffzellenstacks. Wie aus der Abbildung 4.59 hervorgeht, werden die Modellgrenzen direkt an den Ein- und Auslässen des Stacks gezogen. Wie diese im System generiert werden können, wird im Hintergrund angedeutet, ist aber nicht Bestandteil des Modells.

Dementsprechend beziehen sich alle Teilmodelle auf die Fluidzustände am Einlass und die anliegende Last in Form des Gesamtstroms. An die Systemumgebung zurückgegeben werden die Fluidzustände am Auslass und die resultierende elektrische Spannung, entsprechende Leistung und der Wirkungsgrad. Zusätzlich werden die lokalen Verläufe von Druck, Gaszusammensetzung (inklusive relativer Feuchte), der Temperatur und der resultierenden lokalen Stromdichte explizit beobachtet.

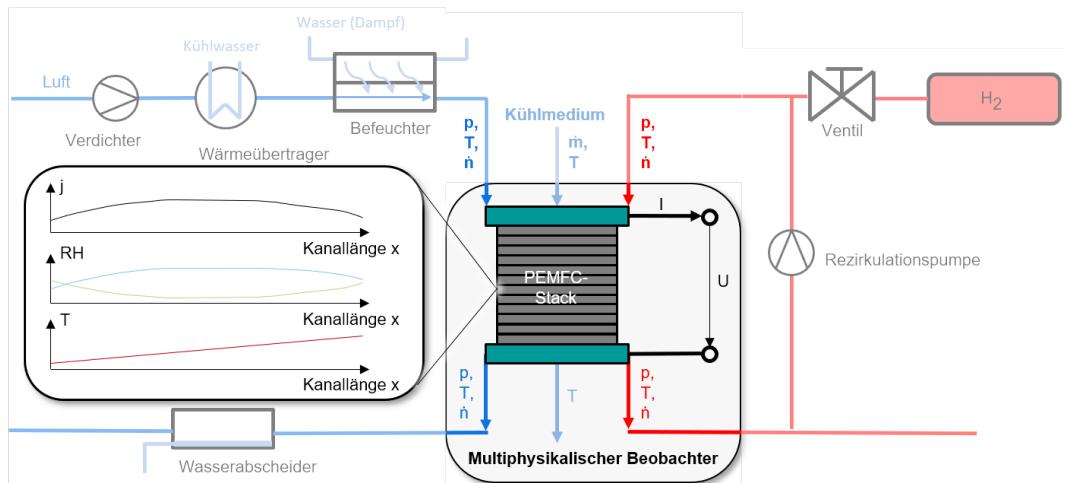


Abbildung 4.59: multiphysikalischer Stackbeobachter im Systemkontext. Hervorgehoben sind die Modellgrenzen zum restlichen Brennstoffzellensystem und beobachteten, internen, lokalen Gradienten.

4.6.1 Multiphysikalische Interaktionen und Iterationen

Für die Kombination mehrerer physikalischer Effekte zu einem multiphysikalischen Beobachter müssen die Teilmodelle in Relation zueinander gesetzt werden. Die Abbildung 4.60 zeigt schematisch die interdisziplinären Interaktionen zwischen den einzelnen physikalischen Effekten. Die elektrochemische Reaktion beispielsweise bestimmt über die umgesetzte Wärme die Temperaturverteilung im gesamten Sack. Über die Änderung der Gaszusammensetzung beeinflusst sie zusätzlich den Druckabfall innerhalb der Gaskanäle bis hin zu einer Zwei-Phasenströmung wegen großer Wasserproduktion. Gleichzeitig hängt die elektrochemische Reaktion aber auch direkt von der Temperatur und vom Gasdruck. Alle anderen physikalischen Größen interagieren auch mindestens indirekt miteinander. Das kann nicht nur über die elektrochemische Reaktion als

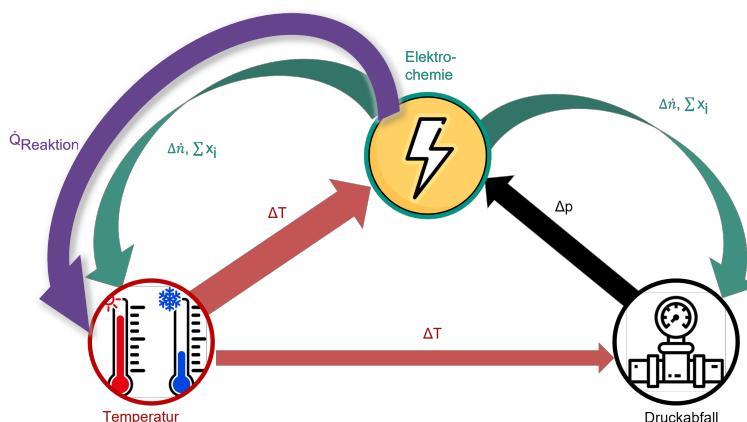


Abbildung 4.60: schematische Darstellung der interdisziplinären Interaktionen, die in einem multiphysikalischen Gesamtmodell zu berücksichtigen sind.

Zentrum aller Vorgänge erfolgen, sondern zusätzlich auch über die Kondensation. Der Übergang zu einer Zwei-Phasenströmung hängt von der Fluidzusammensetzung (in Folge der elektrochemischen Reaktion) und dem temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck ab. Davon wiederum beeinflusst werden die Fluidzusammensetzung und über die Kondensationswärme die Temperatur selbst. Zusätzlich ändert sich auch der Druckabfall. Eine direkte, geradlinige Berechnung ist deshalb nicht möglich und ein iteratives Vorgehen auf der Ebene des Gesamtmodells zwingend erforderlich.

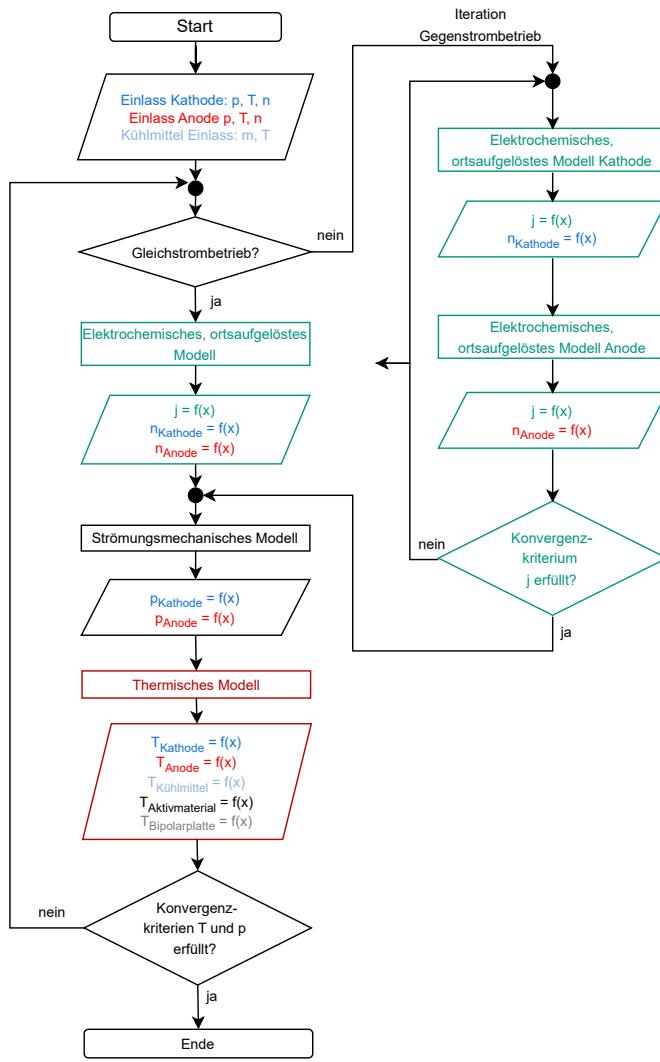


Abbildung 4.61: Iteration auf der Ebene des Gesamtmodells, in der die elektrochemischen, strömungsmechanischen und thermischen Teilmodelle nacheinander bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums aufgerufen werden. Im Gegenstrombetrieb wird dem elektrochemischen, ortsaufgelösten Teilmodell eine zusätzliche Iterationsschleife mit dem zusätzlichen Konvergenzkriterium der Stromdichte hinzugefügt.

Die Abbildung 4.61 zeigt das Iterationsschema zwischen den verschiedenen Teilmodellen. Als Startwerte vorgegeben werden Druck, Zusammensetzung und Temperatur beider Gase am Einlass, sowie Massenstrom des Kühlmittels in Kombination mit der zugehörigen Kühlmitteleinlasstemperatur. Aus dem elektrochemischen Teilmodell, in Abbildung 4.61 grün markiert, folgen die lokale Verteilung der Stromdichte und Gaszusammensetzung entlang der Kanalstrecke. Das strömungsmechanische Modell berechnet örtlich aufgelöst den Druckabfall zwischen Einlass und Auslass für beide Seiten. Die Temperaturverteilung aller relevanten Komponenten des gesamten Stacks werden im Temperaturmodell berechnet.

Diese Iterationen n werden bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums der Temperatur des Aktivmaterials $T_{Aktivmaterial}$ in Gleichung 4.60 und des Kathodengasdrucks $p_{Kathode}$ in Gleichung 4.61 für alle Segmente N erfüllt sind.

$$\max_{i=1,\dots,N} \left| \frac{T_{Aktivmaterial,n,i} - T_{Aktivmaterial,n-1,i}}{T_{Aktivmaterial,n-1,i}} \right| < 1e-5 \quad (4.60)$$

$$\max_{i=1,\dots,N} \left| \frac{p_{kath,n,i} - p_{kath,n-1,i}}{p_{Kathode,n-1,i}} \right| < 1e-5 \quad (4.61)$$

Der Wechsel vom Betrieb im Gleichstrom der Gase zum Gegenstrom führt zu einer iterativen Aufspaltung des elektrochemischen Modellteils mit dem zusätzlichen Konvergenzkriterium in Gleichung 4.62, wie in Abbildung 4.61 dargestellt. Darauf wird im Folgenden detaillierter eingegangen.

$$\max_{i=1,\dots,N} \left| \frac{j_{Segment,n,i} - j_{Segment,n-1,i}}{j_{Segment,n-1,i}} \right| < 1e-3 \quad (4.62)$$

4.6.2 Gleichstrom und Gegenstrom

Die grundlegende Lösungsmethode heißt back-and-forth shooting method und wird bereits im Abschnitt 2.4.2 der numerischen Grundlagen vorgestellt. In der Elektrochemie wird diese Methode im Gegenstrom von Anoden- und Kathodengas notwendig, wie in Abbildung 4.62 dargestellt. Das erste Segment liegt am Einlass des Kathodengases mit bekanntem Fluidzustand und zugleich am Auslass des Anodengases. Dieser Zustand ist aufgrund des Wasserstoffverbrauchs, der Wasserproduktion und des Wassertransports unbekannt.

Im ersten Schritt wird ein konstanter Gaszustand über den gesamten Kanal auf Anodenseite angenommen. Gasverbrauch und Wasserproduktion der Anode werden in diesem ersten Schritt

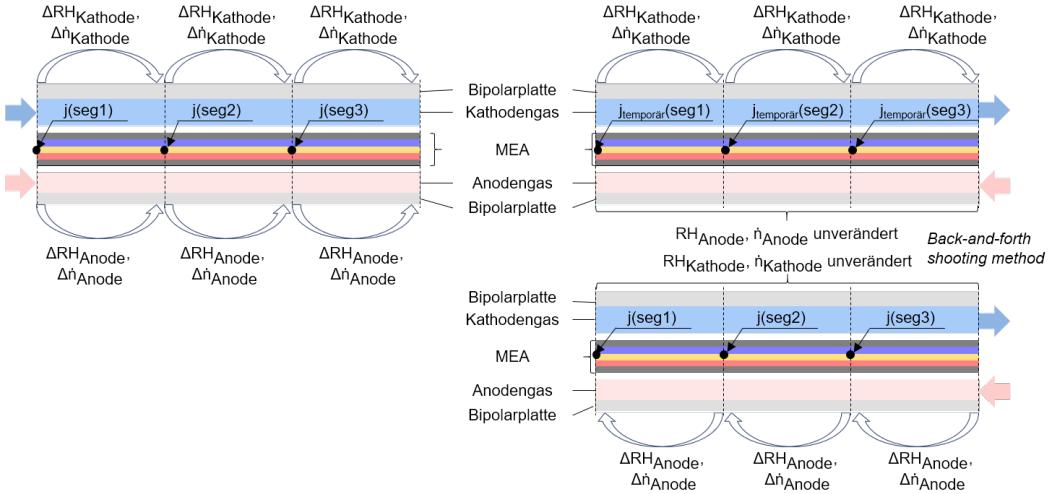


Abbildung 4.62: elektrochemische Iterationen im Gleichstrombetrieb und im Gegenstrombetrieb

vernachlässigt. Mit dem expliziten Eulerverfahren werden die Änderungen auf Kathodenseite entlang der Kathodenflussrichtung (vorwärts) berechnet. Mit den dabei erhaltenen Werten der Kathodenseite werden anschließend die Änderungen auf Anodenseite rückwärts entlang der Kanalstrecke berechnet, ebenfalls mit dem expliziten Eulerverfahren. Diese Iteration von Kathodenseite (vorwärts) und Anodenseite (rückwärts) wird so lange wiederholt, bis das Konvergenzkriterium in Gleichung 4.62 erfüllt ist. Um die Anzahl der Iterationsschritte bis zur Konvergenz zu verringern, wird gezielt mit der Kathodenseite angefangen. Wie im Abschnitt 4.2 und in [16] gezeigt, ist die Anode für das elektrochemische Verhalten weniger relevant. Deshalb ist die erste Annahme einer konstanten, gradientenfreien Anodenseite im ersten Schritt näher an der physikalisch korrekten Lösung und eine schnellere Konvergenz wird erreicht.

4.6.3 Diskretisierungsschemata und Modellklassifikation

In Abbildung 4.63 werden die angewendeten Diskretisierungsschemata der unterschiedlichen Teilmodelle in einer Schnittdarstellung durch den Stack hindurch gezeigt. In der oberen Hälfte ist der Schnitt allerdings um einen halben Kanal seitlich versetzt, um den Kühlmittelkanal erfassen zu können. Die größten Unterschiede finden sich dabei zwischen dem elektrochemischen Modell und dem Druckverlustmodell auf der einen Seite und dem Temperaturmodell auf der anderen Seite. Für die Elektrochemie und die Strömungsmechanik wird das in Abschnitt 2.4.2 erklärte Eulerverfahren verwendet. Dementsprechend werden die Randwerte am Beginn eines Segments, beispielsweise Gasmenge und -zusammensetzung in der Elektrochemie, als konstant für das gesamte Segment angenommen. Die Berechnung der resultierenden Größen Stromdichte

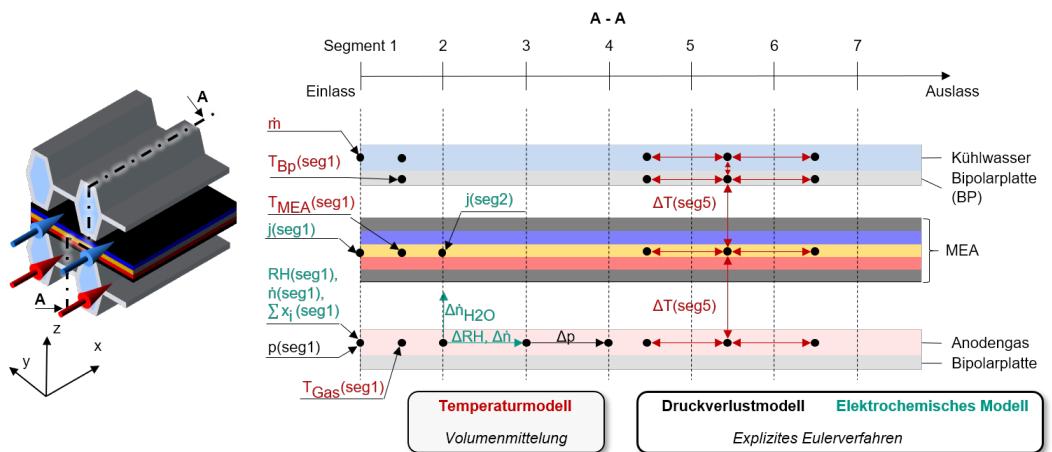


Abbildung 4.63: Visualisierung der unterschiedlichen Diskretisierungsschemata für die Elektrochemie, den Druckverlust und die Temperaturverteilung

oder Druckabfall erfolgt für dieses Segment auf dieser Basis. Die neuen Gaszusammensetzungen und -drücke werden erst am Beginn des nächsten Segments als Randwert für die neue Berechnung angenommen. So können bei niedrigen Rechenaufwand die Änderungen entlang des Kanals sequentiell erfasst werden. In der Realität weisen auch die Segmente in sich lokale Gradienten auf. Bei einer zu geringen Anzahl von Segmenten wird beispielsweise der maximale Gasdruck des Einlasses für eine große Strecke entlang des Gaskanals angenommen. Daraus resultiert eine rechnerisch hohe Stromdichte und die lokale Leistung wird in diesem Bereich systematisch überschätzt. Das elektrochemische und das strömungsmechanische Teilmodell profitieren somit einerseits hinsichtlich vom einfachen Diskretisierungsschema und Berechnungsverfahren, sind andererseits aber auch auf eine hinreichend große Anzahl von Segmenten angewiesen.

Das thermische Modell dagegen basiert auf Bilanzgleichungen, wie im Abschnitt 4.5.3 vorgestellt. Für diese Bilanzen sind sowohl die Werte des in Strömungsrichtung (x-Richtung) vorherigen wie nachfolgenden Segments und die orthogonal dazu in z-Richtung benachbarten Segmente erforderlich, wie Abbildung 4.63 gezeigt. Das heißt, jede errechnete Temperatur eines einzelnen Segments ist stets das Resultat ihrer Nachbartemperaturen in alle aufgelösten Richtungen und somit von allen Rändern abhängig. Durch die Bilanzierung wird über das repräsentierte Volumen gemittelt. Auch dieser Wert wird wieder als konstant innerhalb des jeweiligen Segments angenommen. Aufgrund der aufwendigeren Bilanzierung ist der Rechenaufwand je Segment deutlich höher. Selbst bei einer niedrigen Anzahl thermischer Segmente werden die Gradienten allerdings noch über alle Segmentgrenzen berücksichtigt. Die Simulationen sind dadurch robuster gegenüber systematischen Fehlern durch eine zu grobe Diskretisierung.

Auch hinsichtlich der Modellklassifikation unterscheiden sich die Teilmodelle deutlich. Beim elektrochemischen Modell handelt es sich um ein 1D+1D-Modell. Der Gasverbrauch und die

Wasserproduktion in x-Richtung entlang der Gasströmungen werden explizit erfasst und abgebildet. Der Wassertransport orthogonal dazu in z-Richtung wird ebenfalls berücksichtigt. Die Verteilung zwischen Anoden- und Kathodenseite in z-Richtung folgt einer definierten Fit-Funktion in Abhängigkeit der Stromdichte und in beiden Kanälen vorhandenen, gesamten Wassermenge. Die Verteilung in z-Richtung hängt somit von den Änderungen in x-Richtung ab. Somit handelt es nicht um ein konventionelles, gleichberechtigt beide Richtungen auflösendes 2D-Modell, sondern um ein gekoppeltes 1D+1D-Modell. Die Änderungen der Reaktanden-Partialdrücke zwischen Gaskanal und Katalysator in Folge der Diffusion durch die GDL, ebenfalls in z-Richtung, werden zur Berechnung der Diffusionsüberspannung verwendet. Von einer expliziten Berechnung des restlichen Gaszustands inklusive der Partialdrücke der anderen Gasbestandteile am Katalysator wird aber abgesehen. Das führt zu einer vorrangigen räumlichen Auflösung der Gaszusammensetzung in x-Richtung, wie in Abbildung 4.63 dargestellt.

Das strömungsmechanische Modell ist ein ausschließliches 1D-Modell, es werden ausschließlich die Druckabfälle in x-Richtung erfasst. Das thermische Modell dagegen löst explizit in x- und z-Richtung auf, weshalb es sich um ein 2D-Modell handelt.

Insgesamt fokussiert sich das vorliegende interdisziplinäre Gesamtmodell auf die relevantesten Effekte in x-Richtung und z-Richtung. Die Kopplung zwischen den beiden Richtungen erfolgt elektrochemisch allerdings indirekt, weshalb das Gesamtmodell die meisten Gemeinsamkeiten mit 1D+1D-Modellen aufweist.

4.6.4 Wahl der Segmentanzahl

Wie bereits im vorherigen Abschnitt 4.6.3 gezeigt, weisen das elektrochemische und das strömungsmechanische Modell einen geringen Rechenaufwand je Segment auf, reagieren allerdings aufgrund ihres expliziten Eulerverfahrens empfindlich auf eine zu niedrige Anzahl von Segmenten. Der Rechenaufwand des thermischen Modells dagegen steigt mit der Segmentanzahl N deutlich auf $(3 \cdot N + 3)$ Gleichungen. Dieses Modell reagiert allerdings weniger empfindlich gegenüber einer zu niedrigen Anzahl von Segmenten.

Aufgrund dieser Charakteristika werden im vorliegenden, interdisziplinären Gesamtmodell stets die gleiche Anzahl von Segmenten der Elektrochemie und des Druckabfalls verwendet. Die Anzahl der Temperatursegmente kann entweder gleich groß oder niedriger sein. Bei einer unterschiedlichen Anzahl, aber einem ganzzahligen Vielfachen zwischen beiden Zahlen wird, wie in Abbildung 4.64 gezeigt, jedem Temperatursegment die gleiche Anzahl Segmente Elektrochemie fest zugeordnet. Benachbarte elektrochemische Segmente weisen somit stets Unterschiede in der Stromdichte, Gaszusammensetzung und im Druck auf, können aber die gleiche Temperatur zugewiesen bekommen. Bei unterschiedlichen Segmentzahlen, aber keine ganzzahligen Vielfachen werden dem in Kathodenflussrichtung letzten Temperatursegment die überzähligen elektrochemischen Segmente zugeordnet. Am Ende des Kathodengaskanals sind die lokalen Gradienten

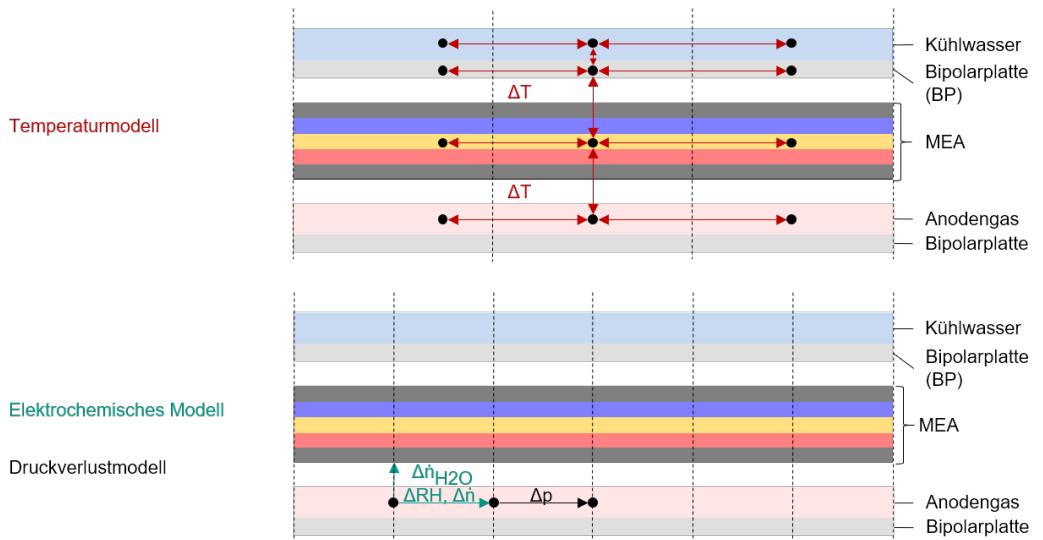


Abbildung 4.64: Aufteilung der thermischen Segmente auf elektrochemische Segmente bei unterschiedlicher Anzahl

in der Regel geringer ausgeprägt. In [63] wird eine mögliche Anwendung ähnlicher Modelle wie dem Vorliegenden zur Auslegung von Systemregelungen aufgezeigt. Zur Reduzierung der Rechenzeit werden dort allerdings nur fünf Segmente entlang des gesamten Gaskanals diskretisiert. Für die Temperaturoberechnung erscheint das sinnvoll und nachvollziehbar zu sein, für die Elektrochemie allerdings sollten beim hier vorliegenden Ansatz mindestens zehn Segmente verwendet werden. Die weiterführenden, simulativen Studien in Kapitel verwenden 13 Segmente und übernehmen damit die messtechnische Diskretisierung des Prüfstands aus Abschnitt 3.2. Dies erleichtert einen späteren, ausführlicheren Vergleich zwischen Simulationen und Messungen, sobald die passenden, organisatorischen Rahmenbedingungen geschaffen sind - zu welchem Zeitpunkt auch immer.

4.7 Zusammenfassung des Modellansatzes

Im Rahmen dieses Kapitels wird ein multiphysikalischer Stackbeobachtungsmodell zur Erfassung aller für die Betriebsführung und Vorauslegung relevanten Kenngrößen und einflussreichen, stackinternen physikalischen Vorgänge inklusive der resultierenden, lokalen Gradienten der Betriebsbedingungen vorgestellt. Das Gesamtmodell unterteilt sich in drei Teilmodelle: Elektrochemie, Strömungsmechanik und Thermodynamik.

Im elektrochemischen Teilmodell wird das elektrochemische Verhalten des Aktivmaterials entlang der Fluidströmung diskretisiert für lokal veränderliche Betriebsbedingungen berechnet. Die

Parametrierung der einzelnen physikalischen Prozesse innerhalb des verwendeten Aktivmaterials und des Flussfelds erfolgt explizit und ausschließlich mit Messungen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und der Linear Sweep Voltammetry. Dabei wird die strikte Trennung der Parametrierung von der Validierung mittels Strom-Spannungskennlinie eingehalten. Die lokale Wasserverteilung auf Anoden- und Kathodenseite wird mittels Stoffmengenbilanzen und empirischer Funktionen auf Basis gemessener relativen Feuchten berechnet. Von den Grundlagen über den Wassertransport bis zum ortsaufgelösten, elektrochemischen Modell erfolgen Validierungen mit Messdaten. Etwaige Abweichungen werden analysiert und diskutiert. Insgesamt kann eine gute Modellgenauigkeit im Rahmen der gegebenen Randbedingungen erreicht werden.

Das strömungsmechanische Teilmodell erfasst den 1D-Druckabfall der Ein- oder Zwei- Phasenströmung entlang der Gaskanäle. Dabei wird auf bewährte, empirische Modellansätze aus der Literatur zurückgegriffen. Besondere Berücksichtigung finden die Randeffekte der besonders kleinen Kanalabmessungen, wie sie für PEM-Brennstoffzellen typisch sind. Ein Vergleich mit Messdaten zeigt eine maximale Abweichung von 6 %.

Das thermische Teilmodell erfasst zweidimensional entlang der Fluidströmungsrichtung und orthogonal dazu durch das Aktivmaterial hindurch alle thermisch relevanten Vorgänge. Darin sind alle Prozesse von der umgesetzten Reaktionswärme über den Phasenwechsel bis zum Wärmetransport erfasst.

Alle drei Teilmodelle werden iterativ zu einem Gesamtmodell zusammengefasst. Dabei werden die Unterschiede zwischen Gleichstrom und Gegenstrom hervorgehoben und Maßnahmen zur Reduzierung des Rechenaufwands für Anwendungen der Betriebsführung vorgestellt.

5 Simulationsstudien

Ziel dieses Kapitels ist die umfangreiche, simulative Untersuchung der elektrischen Leistung, des Wirkungsgrads, der minimalen, lokalen relativen Feuchte und maximalen, lokalen Membran-temperatur. Nach Definition von Referenzbedingungen im Abschnitt 5.1 und der ausführlichen Untersuchung lokaler Gradienten im Abschnitt 5.2 werden im Abschnitt 5.3 die Betriebsbedingungen variiert, sowie ihre Auswirkungen umfassend untersucht. Abschließend werden im Abschnitt 5.4 ausgewählte, elektrochemische Materialparameter simulativ verändert und ihre Auswirkungen auf den Stackbetrieb quantifiziert. Wie in technischen Anwendungen üblich, werden die Auswirkungen dieser Veränderungen in Kennfeldern dargestellt. Zum besseren Verständnis oder der Verdeutlichung ausgewählter Details werden zusätzlich einzelne Kennlinien gezeigt. Die Simulationen und somit die Darstellung der Ergebnisse erfolgen dabei stets auf Ebene einer einzelnen Gesamtzelle. Dementsprechend werden in den folgenden Abbildungen die Spannung und Leistung je Zelle angegeben. Die Gesamtspannung und Gesamtleistung des Stacks folgen aus diesen Werten multipliziert mit der Anzahl der aktiven Zellen in elektrischer Reihenschaltung.

5.1 Definition der Referenzbetriebsbedingungen

Den Simulationen liegt folgende Stack- und Flussfeldgeometrie zu Grunde:

- Stack mit 350 Zellen in Reihe
- 260 mm Kanallänge und 300 cm^2 Aktivfläche je Zelle
- Flussfeld: 1x1mm Kanäle mit 1x1mm Stegen
- Gemisch Kathode: Luft, verdichtet und befeuchtet
- Gemisch Anode: 12 % Stickstoff, 88 % Wasserstoff, verdichtet und befeuchtet
- Kühlmitteleinlasstemperatur $T_{Kuehlmittel,Einlass} = 80^\circ\text{C}$
- Gaseinlasstemperatur $T_{Gas,Einlass} = 80^\circ\text{C}$
- Temperatur der Umgebungsluft $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$ (Annahme einer partiellen Isolation durch das Gehäuse)
- relative Feuchte am Kathodeneinlass $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$
- relative Feuchte am Anodeneinlass $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$

- Gasdruck am Einlass $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 2 \text{ bar} = 1 \text{ barg}$
- Stöchiometrie Anode $\lambda_{Anode} = 1.25$, Stöchiometrie Kathode $\lambda_{Kathode} = 2$

Vorgestellte Variationen der Betriebsbedingungen erfolgen auf Basis dieser Referenzbetriebsbedingungen, sofern nicht explizit anders angegeben. Die elektrische Last wird in Form einer mittleren Stromdichte der gesamten Zelle vorgegeben.

Der Kühlmittelmassenstrom wird proportional zur geforderten Last erhöht. Aufgrund des temperaturempfindlichen Aktivmaterials wird ein Temperaturanstieg des Kühlmittels von lediglich 3 K zwischen Einlass und Auslass angestrebt. Die zugehörigen Kühlmittelmassenströme sind simulativ vorab in einem Bereich von 0.2 A cm^{-2} bis 1 A cm^{-2} ermittelt worden. Der Bezug auf die Differenz zwischen Kühlmitteleinlass- und Kühlmittelaustrittstemperatur entspricht der Vorgehensweise von Brennstoffzellensystemen in Anwendungen. Diese beiden Temperaturwerte werden stets gemessen und von der Betriebsführung verwendet. Die Membrantemperatur ist physikalisch zwar relevanter und aussagekräftiger, kann aber nicht direkt gemessen werden. Sie wird deshalb als Bestandteil des Beobachtermodells ausgewertet.

5.2 Lokale Analyse der Referenzbetriebsbedingungen

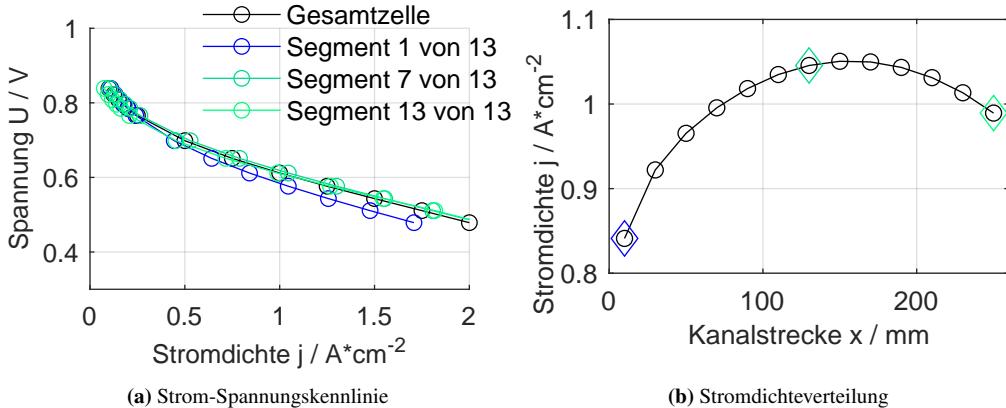


Abbildung 5.1: Stromspannungskennlinie ausgewählter Segmente vom Gaseinlass (Segment 1) bis zum Gasauslass (Segment 13) im Gleichstrom (a); lokale Verteilung der Stromdichte bei einer mittleren Stromdichte der Gesamtzelle von 1 A cm^{-2} (b); Betriebsbedingungen entsprechen der Referenz aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Die Strom-Spannungskennlinie im Gleichstrom in Abbildung 5.1a zeigt nur geringe Unterschiede zwischen den ausgewählten Segmenten und der Kennlinie der gesamten Zelle. Am deutlichsten unterscheidet sich dabei das erste Segment vom Rest. Diese Unterschiede sind auch in der lokalen Stromdichteverteilung in Abbildung 5.1b zu erkennen. Im Mittel über die gesamte Zellfläche ergibt sich eine Stromdichte von 1 A cm^{-2} , die Stromdichte nimmt zuerst in Fluidströmungsrichtung zu und anschließend wieder ab. Das lässt auf zwei gegenläufige Effekte schließen.

Der erste Effekt ist die zunehmende Befeuchtung durch elektrochemisch produziertes Wasser entlang der Fluidströmungsrichtung im Gleichstrom. Dadurch steigt die Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials bis etwa zur Mitte der Kanalstrecke an. Anschließend dominiert der zweite Effekt der abnehmenden Konzentration der Reaktionsgase. Bedingt durch den Sauerstoff- und Wasserstoffverbrauch des Aktivmaterials sinkt die Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials am Kanalende. Insgesamt ist diese Stromdichteverteilung jedoch verhältnismäßig homogen. Dem verwendeten Aktivmaterial gelingt es gut, lokale Unterschiede der Betriebsbedingungen hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Stromdichte und Zellspannung auszugleichen. Diese Kombination aus

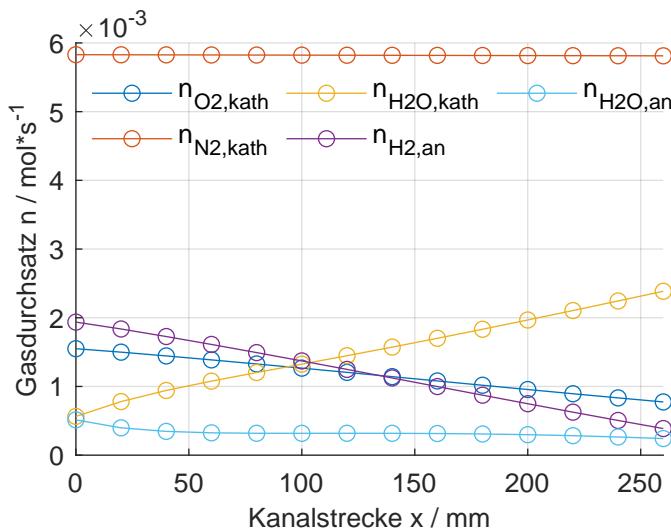


Abbildung 5.2: lokaler Verlauf der Gasmengen auf Anoden- und Kathodenseite entlang der Kanalstrecke x . Die Betriebsbedingungen entsprechen den Referenzbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{\text{Einlass}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{Umgebung}} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{\text{Kathode,Einlass}} = 30\%$, $RH_{\text{Anode,Einlass}} = 80\%$, $p_{\text{Anode/Kathode,Einlass}} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{\text{Anode}} = 1.25$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 2$

Befeuchtung und Gasverbrauch zeigt sich auch im lokal aufgelösten Gasumsatz entlang der Fluidströmung. Abbildung 5.2 zeigt den deutlichen Rückgang der Sauerstoff- und Wasserstoffmengen. Zugleich steigt die Wassermenge entlang des Kanals deutlich an. Diese Differenz zwischen

Kathoden- und Anodenseite ist auf zwei sich verstärkende Ursachen zurückzuführen. Erstens ist auf Kathodenseite durch die verwendete Luft der trockene Stickstoffanteil mit 79 % deutlich höher als auf Anodenseite mit 12 %. Des Weiteren bezieht sich die Stöchiometrie auf das Verhältnis des vorhandenen Sauerstoffs oder Wasserstoffs und der notwendigen Gasmenge. Wird die Stöchiometrie erhöht, steigt die Stickstoffmenge proportional. Weil die Stöchiometrie auf Kathodenseite mit 2 deutlich höher als auf Anodenseite mit 1.25 ist, ist der Stickstoffanteil der Kathode sehr hoch. Die Wassermenge am Einlass folgt aus der relativen Feuchte und den Partikul dr cken der einzelnen Gasbestandteile.

Aufgrund der unterschiedlichen Gesamtgasmengen auf Anoden- und Kathodenseite unterscheiden sich die Druckabfälle innerhalb der identisch geformten Kanäle in Abbildung 5.3. Die Kanäle mit dem Querschnitt von 1mm Höhe und 1mm Breite sind für PEM-Brennstoffzellen verh ltnism ig groß und der Druckabfall entsprechend klein. Dass die Druckdifferenz zwischen Einlass und Auslass auf der Kathodenseite größer als auf der Anodenseite ist, kann auf die größere, kathodenseitige Gasmenge zurückgeführt werden.

Die Temperaturverteilung in Abbildung 5.4 entlang der Fluidströmung der unterschiedlichen

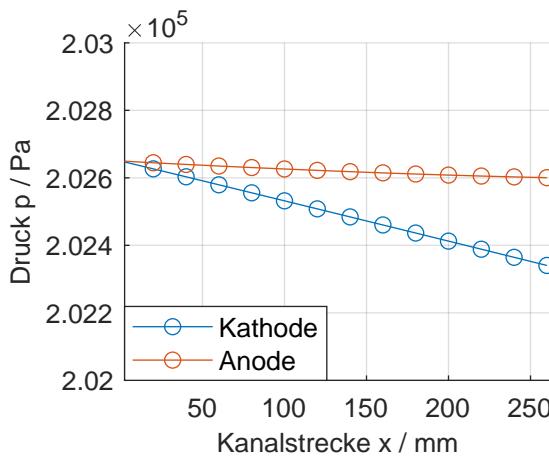


Abbildung 5.3: Verlauf der Gasdrücke auf Anoden- und Kathodenseite entlang der Kanalstrecke. Die Betriebsbedingungen entsprechen den Referenzbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Komponenten entspricht den Erwartungen. Das Aktivmaterial weist durchgängig die höchste Temperatur auf, das Kühlmittel ohne direkten Kontakt zum Ort der Reaktion die niedrigste. Von der gemessenen Kühlmitteltemperatur am Einlass und Auslass, wie in technischen Anwendungen zu finden, kann somit nur grob auf die Membrantemperatur geschlossen werden. Eine

explizite Beobachtung ist deshalb für die Betriebsführung besonders wertvoll, vor allem für vielfältig empfindliche Aktivmaterialen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden. Der geforderte Temperaturanstieg des Kühlmittels von 3 K zwischen Einlass und Auslass entspricht den geforderten Sollvorgaben.

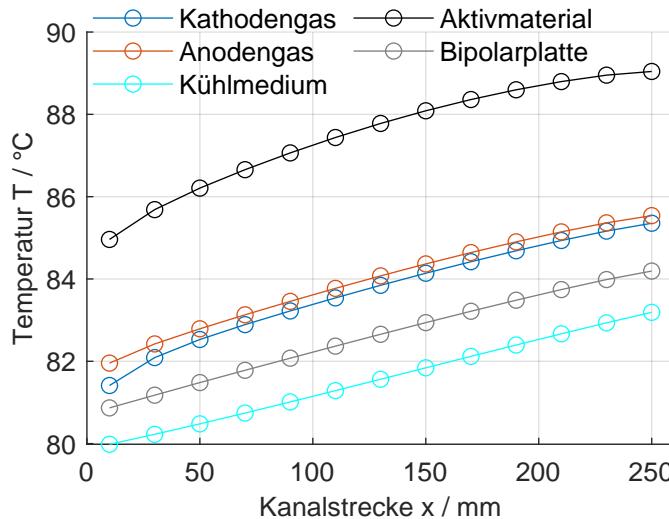


Abbildung 5.4: Temperaturverlauf aller Kontrollvolumen des thermischen Modells entlang der Kanalstrecke im Referenzpunkt aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Der stackinterne Wasserhaushalt wird in Abbildung 5.5 gezeigt. Das verwendete Aktivmaterial kann unterschiedliche Wasserdampfpartialdrücke auf beiden Seiten gut ausgleichen, wie in Abbildung 5.5a gezeigt. Trotz deutlicher Unterschiede zwischen Anoden- und Kathodenseite am Einlass herrschen nach der Hälfte der Kanalstrecke durchweg nahezu gleiche Partialdrücke auf beiden Seiten. Elektrochemisch relevant ist jedoch die relative Feuchte in Abbildung 5.5b. Auch diese gleicht sich deutlich zwischen Anode und Kathode über die Kanalstrecke an. Da alle relativen Feuchten unterhalb 100 % bleiben, tritt in diesem Betriebspunkt im Gaskanal lokal keine Kondensation auf.

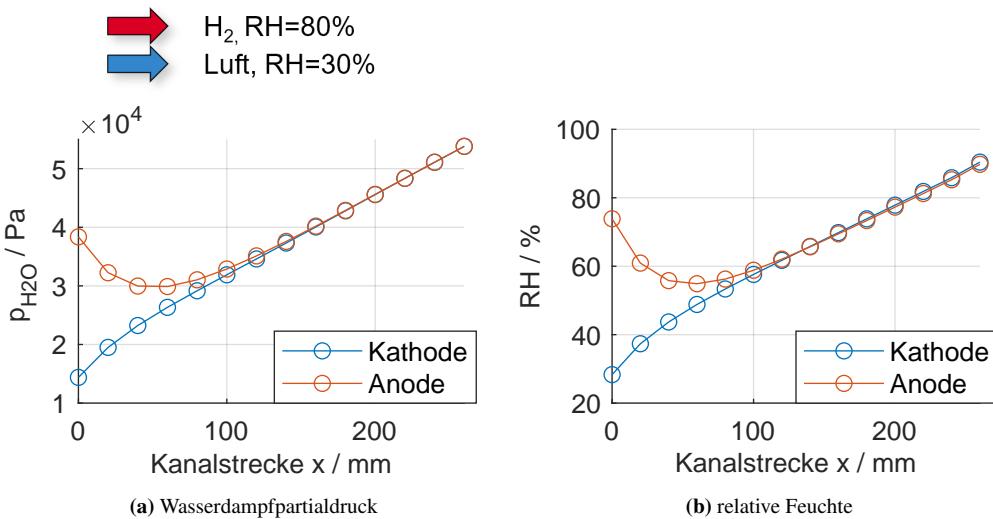


Abbildung 5.5: lokale Verläufe der Wasserdampfpartialdrücke entlang der Kanalstrecke im Gleichstrom in (a), lokale Verläufe der relativen Feuchte im Gleichstrom in (b), beide Größen unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1 simuliert:

Luft auf Kathodenseite, H₂ mit 12 % N₂ auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Die lokale Verteilung der elektrochemischen Überspannungen in Abbildung 5.6 spiegelt diese Effekte wider. Die zunehmende Feuchte am Kanalanfang¹ führt im ersten Drittel der Kanalstrecke zu einer Reduzierung der Überspannung des Ladungstransfers in Abbildung 5.6a. Aufgrund der abnehmenden Sauerstoffmenge entlang der Kanalstrecke steigt die Überspannung des Ladungstransfers im zweiten Drittel der Kanalstrecke wieder leicht an, verläuft jedoch insgesamt sehr gleichmäßig. Die Überspannung des ohmschen Widerstands in Abbildung 5.6b verläuft nicht einheitlich. Feuchte- und Temperaturgradient überlagern sich. Die Diffusionsüberspannung ist verhältnismäßig niedrig wegen der moderaten Stromdichte von 1.5 A cm^{-2} , der vergleichsweise hohen Stöchiometrie und des $1 \times 1 \text{ mm}$ -Flussfelds guter Gasversorgung mittels breiter Kanäle. Diesem Aktivmaterial gelingt es somit, die Auswirkungen der lokalen Gradienten in den Betriebsbedingungen gut auszugleichen.

¹ Die Angaben zur relativen Feuchte zugeführter Gase beziehen sich auf eine Nenntemperatur von 80°C , die tatsächlichen Temperaturen weichen davon ab, siehe Temperaturverlauf in Abbildung 5.4. Abgebildet wird die lokale relative Feuchte abhängig von der lokalen Temperatur.

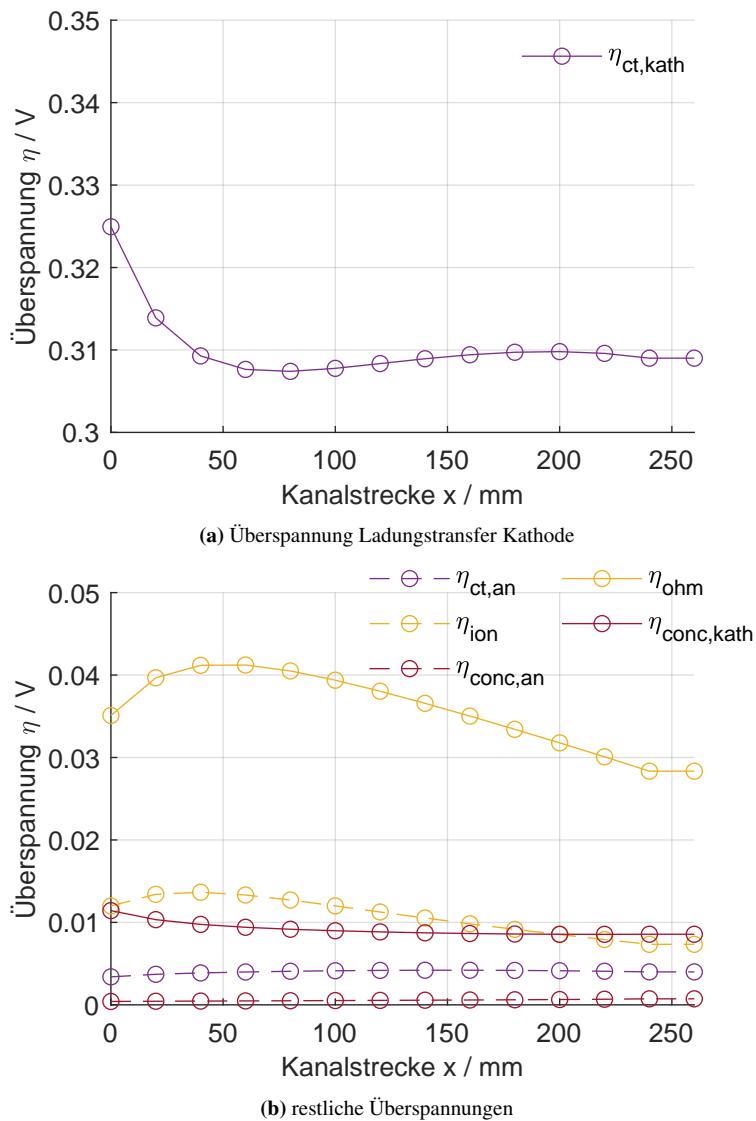


Abbildung 5.6: lokaler Verlauf der simulierten Überspannungen η entlang der Kanalstrecke (a): Ladungstransfer Kathode, (b): restliche Überspannungen. Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Die wichtigste Maßnahme zur Veränderung des stackinternen Wasserhaushalts ist der Wechsel vom Gleichstrom zum Gegenstrom. Im Gleichstrom steigen die relativen Feuchten beider Gase

aufgrund der elektrochemischen Wasserproduktion entlang der gleichen Fluidströmungsrichtung. Dadurch sind beide Gase an ihren Auslässen deutlich feuchter als am Einlass, die Zelle muss sich im ersten Kanalabschnitt selbst befeuchten. Im Gegenstrom liegen sich Ein- und Auslass der beiden Seiten direkt gegenüber, wodurch ein gleichmäßigerer Feuchteverlauf erreicht werden soll. Abbildung 5.7 zeigt die unterschiedlichen lokalen Feuchteverläufe für Gleichstrom und Gegenstrom.

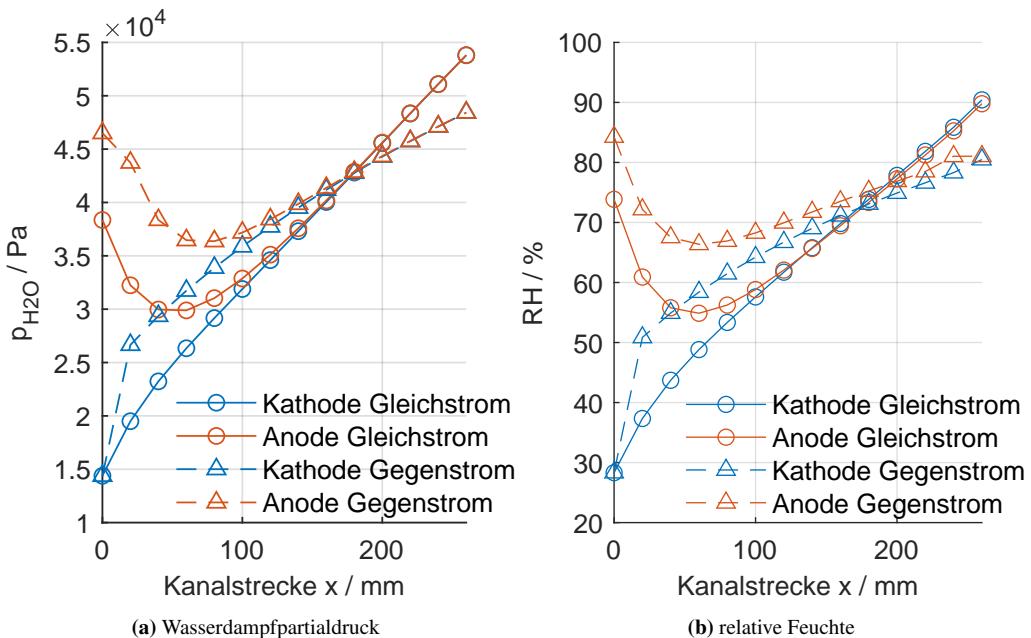


Abbildung 5.7: lokale Verläufe der Wasserdampfpartialdrücke entlang der Kanalstrecke zwischen Gaseinlass und Gasauslass im Gleichstrom in (a), lokale Verläufe der relativen Feuchte im Gleichstrom in (b), Kathoden- gasfluss von links nach rechts, Anodengasfluss im Gegenstrombetrieb von rechts nach links, Simulation unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Im Gleichstrom strömen das trockene Kathodengas und das mäßig befeuchtete Anodengas von links nach rechts, wie in Abbildung 5.8a gezeigt. Beide Gase nehmen entlang der gemeinsamen Strömungsrichtung produziertes Wasser auf.

Im Gegenstrom trifft bei der Kanalstrecke $x = 0$ das trockene Kathodengas auf die Wassermenge am Auslass des Anodenkanals. Deshalb ist die Differenz zwischen dem Wasserdampfpartialdruck der Anodenseite und der Kathodenseite an dieser Stelle in Abbildung 5.7a um 70 mbar

und somit 20 % größer als im Gleichstrombetrieb. Nach dem ersten Drittel der Kanalstrecke beträgt die Partialdruckdifferenz zwischen Gegenstrom und Gleichstrom 50 mbar. Das entspricht im Vergleich zum Kanalanfang einer Reduktion um 20 mbar oder 28 %.

Der Verlauf der relativen Feuchten entlang der Kanalstrecke in Abbildung 5.7a verhält sich ähnlich. Im Gegenstrombetrieb ist die Kathodenfeuchte in der ersten Hälfte der Kanalstrecke zehn Prozentpunkte größer als beim Betrieb im Gleichstrom. Im letzten Drittel der Kanalstrecke wiederum ist die Kathodenfeuchte des Gleichstrombetriebs zehn Prozentpunkte größer als im Gegenstrombetrieb. Die Gradienten der relativen Feuchte zwischen Einlass und Auslass unterscheiden sich ebenfalls deutlich. Im Abschnitt der Kanalstrecke von 100 mm bis 200 mm steigt die Anodenfeuchte im Gleichstrombetrieb um 20 Prozentpunkte, wohingegen die Differenz im Gleichstrom lediglich 10 % beträgt. Dies entspricht einer doppelt so gleichmäßigen, lokalen Wasserverteilung des Gegenstrombetriebs entlang der Kanalstrecke.

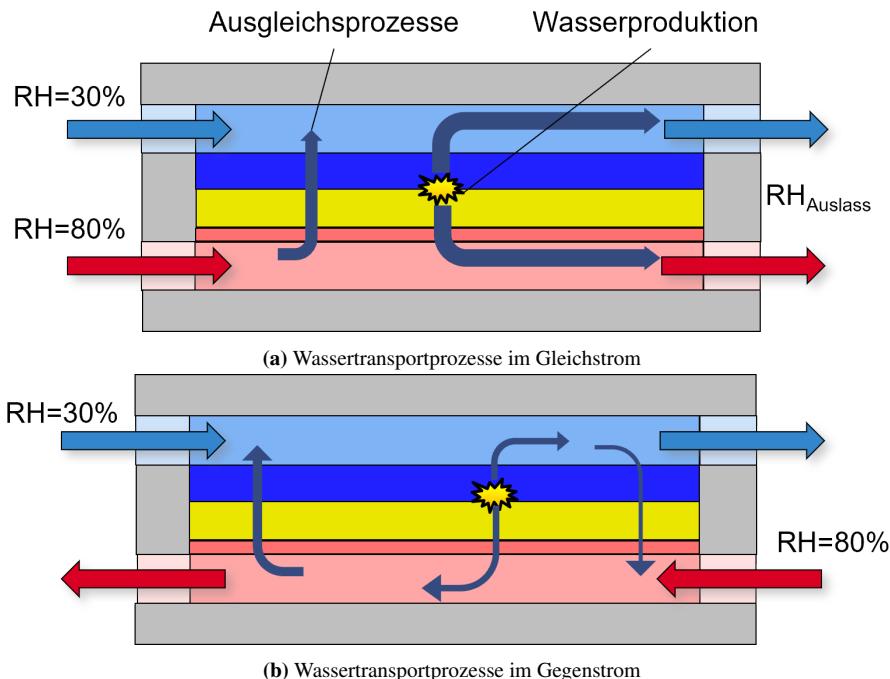


Abbildung 5.8: schematische Erklärung der unterschiedlichen Wassertransportprozesse für Gleichstrom in (a) und Gegenstrom in (b). Die dargestellten Ausgleichsprozesse und Wasserproduktion erfolgen entlang der gesamten Zellfläche. Die reduzierte Darstellung erfolgt aus Gründen der Übersichtlichkeit.

Im Gleichstrombetrieb in Abbildung 5.8a nehmen beide Gase das elektrochemisch produzierte Wasser entlang der Kanalströmung auf. Die Wassermenge innerhalb der Gaskanäle steigt somit

kontinuierlich und erreicht das jeweilige Maximum am Gasauslass. Der Wassertransport durch das Aktivmaterial zwischen Anoden- und Kathodenseite gleicht somit die Differenzen am Einlass aus und verteilt das zusätzlich entstandene Wasser.

Im Gegenstrombetrieb in Abbildung 5.8b liegen sich der Einlass des Kathodengases und der Auslass des Anodengases direkt gegenüber. Das heißt, der Ort der geringsten Befeuchtung in den Gaskanälen der Kathodenseite und der Ort maximaler Befeuchtung auf Anodenseite werden nur durch das Aktivmaterial voneinander getrennt. Dementsprechend deutlich ausgeprägt sind die Wassertransportprozesse in diesem Teil des Aktivmaterials. Am entgegengesetzten Rand des Aktivmaterials ist dieser Effekt aufgrund der höheren, externen Befeuchtung des Anodengases geringer ausgeprägt. Zwischen diesen beiden Rändern bildet sich ein Wasserkreislauf durch das Aktivmaterial hindurch zwischen Anoden- und Kathodenseite aus. Die Befeuchtung des gesamten Aktivmaterials wird dadurch im Gegenstrombetrieb deutlich gleichmäßiger als im Gleichstrombetrieb, wie in Abbildung 5.7 gezeigt. Die maximale, lokale Befeuchtung wird dadurch verringert, weshalb Kondensationseffekte im geringeren Umfang und Ausmaß auftreten.

Entsprechend der veränderten, lokalen Feuchteverteilung unterscheiden sich die lokalen Stromdichteveilungen von Gleichstrom und Gegenstrom in Abbildung 5.9.

Im Gegenstrom wird ein Teil des akkumulierten Wassers der Anodenseite durch das Aktivma-

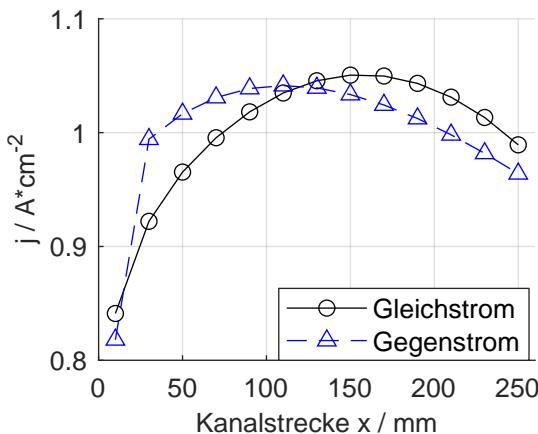


Abbildung 5.9: lokale Verläufe der Stromdichten entlang der Kanalstrecke für Gleichstrom und Gegenstrom unter einer mittleren Stromdichte der gesamten Zelle von 1 A cm^{-2} . Die resultierende elektrische Spannung ist in beiden Fällen aber nahezu identisch. Auf diesen Sachverhalt wird im Abschnitt 5.3 näher eingegangen. Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{\text{Einlass}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{Umgebung}} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{\text{Kathode},\text{Einlass}} = 30\%$, $RH_{\text{Anode},\text{Einlass}} = 80\%$, $p_{\text{Anode/Kathode},\text{Einlass}} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{\text{Anode}} = 1.25$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 2$

terial hindurch in das erste Drittel der Kathodenkanäle transportiert. Dadurch erfolgt lokal eine stärkere stackinterne Befeuchtung der Kathodenseite, weshalb in diesem Teil der Kanalstrecke eine höhere Stromdichte als bei Gleichstrom möglich ist. Die Konsequenz dieser gleichmäßigeren Wasserverteilung ist eine insgesamt gleichmäßigere Leistung durch Verschiebung der maximalen Leistungsfähigkeit in Richtung Kathodeneinlass (am linken Rand dargestellt). Eine Verschiebung des Leistungsmaximums in Richtung der maximalen Sauerstoffmenge am Kathodeneinlass kann prinzipiell die Gesamtleistung der Zelle steigern. Das gilt insbesondere für Aktivmaterial mit Limitierungen im Gastransport. Derartiges Material neigt mit abnehmender Sauerstoffkonzentration entlang der Kathodengaskanäle zu einer deutlich inhomogenen Leistung. Umso relevanter ist eine möglichst hohe Leistungsfähigkeit am Kanalanfang bei maximaler Sauerstoffmenge. Dieser Effekt bei dem hier verwendeten Aktivmaterial allerdings sehr gering ausgeprägt.

Zur abschließenden Analyse des Referenzbetriebspunkts in Abbildung 5.10 sollen die Mehrphaseneffekte explizit im Gleichstrombetrieb untersucht werden. Dazu wird im Gleichstrombetrieb der Sollwert der relativen Feuchte am Kathodeneinlass auf 80 % erhöht und somit an die Anodenfeuchte angeglichen. Beide Werte beziehen sich auf die Referenztemperatur der Zuleitung von 80 °C. Die relative Feuchte bezieht sich dagegen auf die ermittelte, lokale Temperatur, woraus Abweichungen am Kanalanfang in resultieren. Derartige Kombinationen von Betriebsbedingungen können beispielsweise nach starker Lastreduzierung auftreten, wenn die stackexterne Befeuchtung den neuen Betriebspunkt noch nicht erreicht hat.

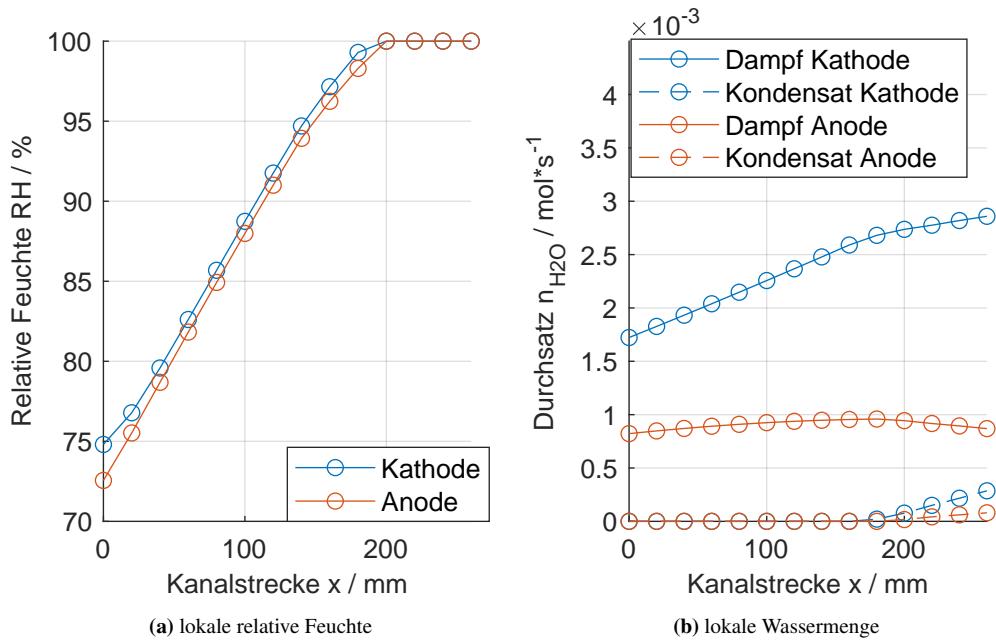


Abbildung 5.10: Visualisierung der Mehrphaseneffekte im Gleichstrombetrieb mit dem lokalen Verlauf der relativen Feuchte in (a) und der Stoffmenge Wasser (b). Relative Anoden- und Kathodenfeuchte an den Gaseinlässen betragen 80 %, ansonsten werden die Referenzbedingungen aus Abschnitt 5.1 übernommen: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Die Simulation in Abbildung 5.10a zeigt, dass auf beiden Seiten am Kanalende die maximale relative Feuchte von 100 % erreicht wird und somit Wasser kondensieren muss. In Abbildung 5.10b ist die Menge des Kondensats am Ende der Kanalstrecke erkennbar. Die Stoffmenge des Wasserdampfs verringert sich um die kondensierte Wassermenge entsprechend der Stoffmengenerhaltung auf Anodenseite. Auf der Kathodenseite ist dieser Effekt von steigender Gastemperatur entlang der Kanalstrecke überlagert. Bei höherer Temperatur des Kathodengases kann mehr Wasserdampf aufgenommen werden. Dadurch steigt die Dampfmenge trotz 100 % Sättigung weiter an und kompensiert einen Teil der auftretenden Kondensation.

In Abbildung 5.11 wird der Einfluss der Kondensationswärme auf die Temperaturverteilung im letzten Kanaldrittel offensichtlich. Die präzise Erfassung der lokalen Wasserverteilung ist somit nicht nur hinsichtlich der Austrocknung der Membran, sondern auch für deren Temperatur sehr relevant.

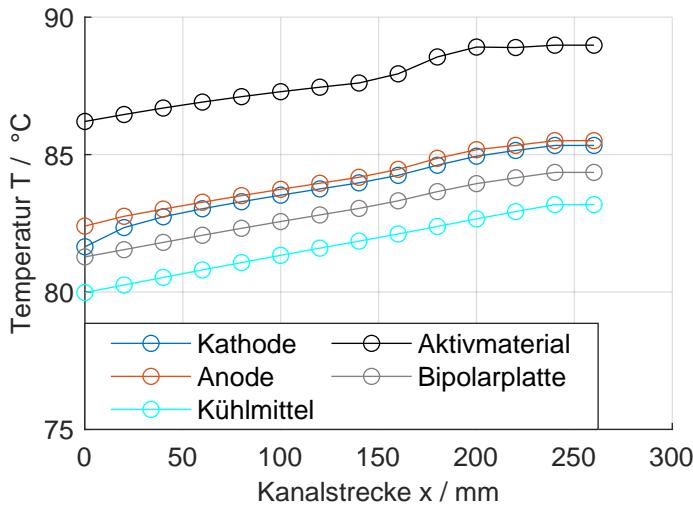


Abbildung 5.11: lokaler Temperaturverlauf aller Kontrollvolumen des thermischen Modells unter auftretenden Phasenwechseln. Relative Anoden- und Kathodenfeuchte an den Gaseinlässen betragen 70 %, ansonsten werden die Referenzbedingungen aus Abschnitt 5.1 übernommen:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Zwischenfazit

Die lokale Analyse der Referenzbetriebsbedingungen mit partiellen Änderungen zur Verdeutlichung der Mehrphaseneffekte zeigt, wie sich zahlreiche unterschiedliche elektrochemische, thermische und strömungsmechanische Effekte überlagern und simulativ abgebildet werden können. Die Komplexität und Nichtlinearität dieser Wechselwirkungen werden dabei offensichtlich. Die für die Betriebsführung und die Vorauslegung relevante Frage ist jedoch: Welche Kombination von Betriebsbedingungen ist zu bevorzugen, um

- eine hohe Leistung oder einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen?
- ohne dabei die Membran zu überhitzen oder auszutrocknen?

Diese relevante Frage wird zunächst im Abschnitt 5.3 in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen untersucht und anschließend im Abschnitt 5.4 in Abhängigkeit der Eigenschaften des Aktivmaterials.

Weitere, technisch relevante Fragestellungen sind:

- Wie kann eine Flutung ganzer Kanäle oder ganzer Zellen vermieden werden?
- Wie kann eine Unterversorgung mit Wasserstoff vermieden werden?

Beide Fragestellungen sind in (perspektivisch) kommerziellen Anwendungen relevant. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch ein Flussfeld mit jeweils 1 mm Kanalbreite und -höhe verwendet. Dadurch kann eine vollständige Flutung aller Kanäle bereits vor Beginn des Betriebs deutlich entgegengewirkt werden.

In der Simulation wird die Versorgung des Stacks mit Wasserstoff durch das System als zuverlässig angenommen und die Stöchiometrie hinreichend groß gewählt. Dadurch kann sich, wie bereits in der Modellentwicklung, auch die Simulationsstudie auf die Kathodenseite fokussieren.

5.3 Untersuchung des Einfluss variierter Betriebsbedingungen

Im Folgenden werden (i) Kathodengasfeuchte am Kanaleinlass, (ii) Fluideinlasstemperaturen, (iii) Kühlmitteldurchsatz und (iv) Gasdruck am Kanaleinlass variiert und vor dem Hintergrund der Optimierungskriterien elektrische Leistung und elektrischer Wirkungsgrad, sowie der Betriebsgrenzen maximaler, lokaler Membrantemperatur und minimaler, lokaler Gasfeuchte ausgewertet. Vom Materialhersteller vorgegebene Grenzwerte zu Temperatur und Gasfeuchte sind leider nicht bekannt. Im Betrieb am Prüfstand erweisen sich bislang Temperaturen oberhalb von 90 °C und relativen Feuchten unter 40 % als kritisch. Im Rahmen dieser Arbeit werden deshalb die lokalen Maximaltemperaturen und minimalen lokalen Feuchten dargestellt und untersucht. Eine abschließende Bewertung ist auf dieser Basis jedoch nicht möglich. Dieser Schritt wäre bei einer technischen Umsetzung unverzichtbar.

Wie in technischen Anwendungen üblich, werden die Auswirkungen dieser Veränderungen in Kennfeldern dargestellt. Zum besseren Verständnis oder der Verdeutlichung ausgewählter Details werden zusätzlich einzelne Kennlinien gezeigt.

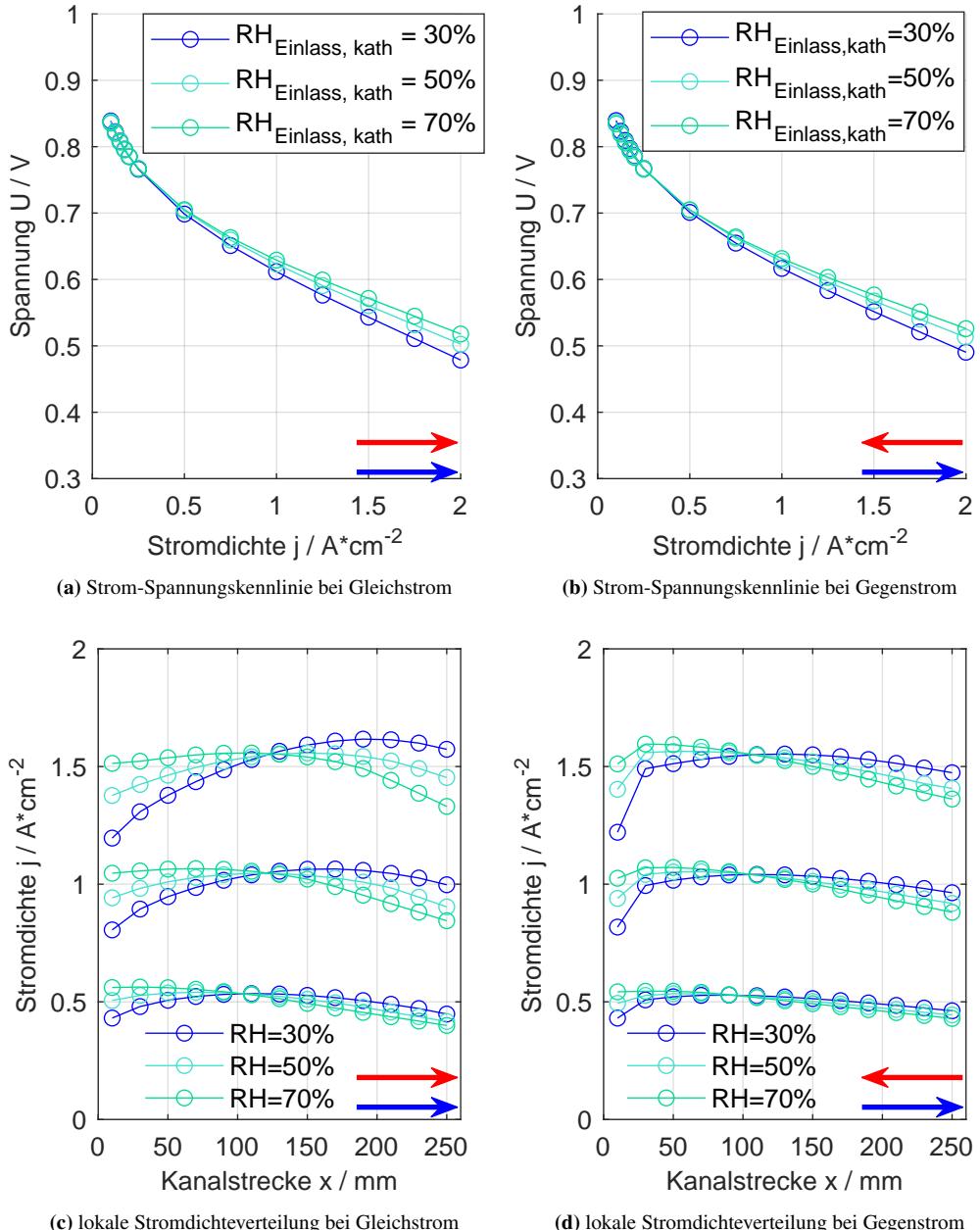


Abbildung 5.12: Strom-Spannungskennlinien der Gesamtzelle unterschiedlicher, relativer Feuchten am Kathodeneinlass von 30 %, 50 % und 70 % bei Gleichstrom in (a) und bei Gegenstrom in (b); zugehörige lokale Stromdichteverteilungen für mittlere Stromdichten der Gesamtzelle von $0.5 A \cdot cm^{-2}$, $1 A \cdot cm^{-2}$ und $1.5 A \cdot cm^{-2}$ bei Gleichstrom in (c) und Gegenstrom in (d); blauer Pfeil Kathodengasrichtung, roter Pfeil Anodengasrichtung; Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ C$, $T_{Umgebung} = 60^\circ C$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1$ barg, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

(i) Kathodengasfeuchte am Kanaleinlass

Abbildung 5.12a zeigt die **Strom-Spannungskennlinien** bei 30, 50 und 70 % relativer Kathodengasfeuchte am Kanaleinlass für den Gleichstrombetrieb und Abbildung 5.12b für entgegengesetzt gerichtete Gasströme. Wie bereits beim Vergleich der Simulation mit Messdaten im Abschnitt 4.3.2 zeigen sich auch hier nur geringfügige Unterschiede zwischen den Kennlinien der gesamten Zelle mit leichten Verbesserungen bei höherer Befeuchtung. Im Gegenstrom ist die Leistungsfähigkeit der Zelle geringfügig besser.

Der Effekt der Selbstbefeuchtung der Zelle bei trockenem Gas am Einlass zeigt sich erneut in der lokalen StromdichteVerteilung in den Abbildungen 5.12c und 5.12d. Eine hohe relative Kathodengasfeuchte am Kanaleinlass, beispielsweise 70 %, führt zu einer maximalen, lokalen Stromdichte unmittelbar am Beginn des Kanals. Eine zunehmende Verarmung des Gases an Reaktanten reduziert die Stromdichte entlang der Kanalstrecke. Eine geringere Befeuchtung des Gases am Einlass allerdings führt zu einer niedrigeren, lokalen Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials im ersten Drittel der Kanalstrecke und erniedrigt somit auch Stromdichte. Das elektrochemisch produzierte Wasser wird mit der Gasströmung entlang des Kanals transportiert, verbessert in der Kanalmitte die Befeuchtung und erhöht damit die lokale Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials in der Mitte der Kanalstrecke. Die lokale Stromdichte erreicht dort ihr Maximum, bevor sie wegen der Verarmung an Reaktanten im Gas zurückgeht. Dieser Effekt der Selbstbefeuchtung ist im Gleichstrombetrieb in den Abbildungen 5.12a und 5.12c besonders deutlich ausgeprägt. Im Gegenstrom verteilt sich die Stromdichte lokal gleichmäßiger, wie Abbildung 5.12d zu entnehmen ist. Die grundsätzliche Tendenz, dass sich die Stromdichte mit höherer, stackexterner Befeuchtung des Kathodengases in Richtung Kathodeneinlass verschiebt, bleibt jedoch erhalten.

Die **elektrische Leistung** einer Zelle in einem Stack ist in Abbildung 5.13a im Gleichstrombetrieb und in Abbildung 5.13b im Gegenstrombetrieb dargestellt. Äquivalent zur Strom-Spannungskennlinie ergibt sich auch hier eine nur geringfügig ausgeprägte Abhängigkeit von der relativen Feuchte des Kathodengases am Einlass. Mit steigender Stromdichte sind diese Unterschiede deutlicher ausgeprägt. Die elektrischen Leistungen beider Betriebsmodi sind vergleichbar, sie unterscheiden sich lediglich um ungefähr 1 %. Für die technische Auslegung relevant ist das Gesamtverhalten aus erzielter Stackleistung und aufgenommener Befeuchterleistung, sowie dem notwendigen Bauraum zur externen Befeuchtung. Die in Abbildung 5.13 gezeigte Abhängigkeit der Stackleistung von der Befeuchtung am Gaseinlass ist jedoch gering ausgeprägt. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass für dieses Aktivmaterial die externe Befeuchtung kleiner dimensioniert werden kann. Eine abschließende Beurteilung ist jedoch nur auf Systemebene und dadurch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit möglich.

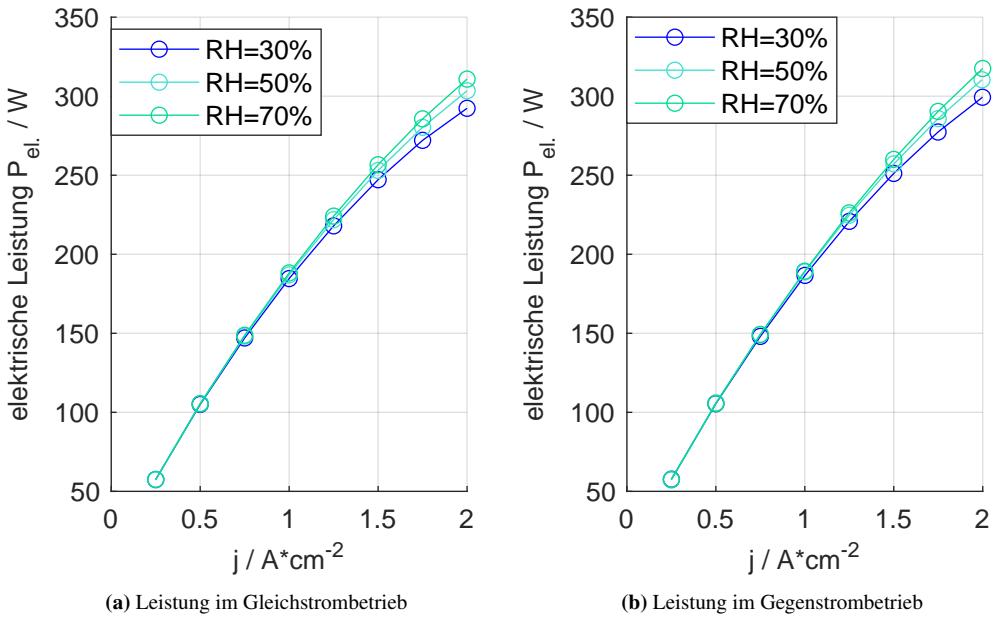


Abbildung 5.13: elektrische Leistung je Zelle in Abhängigkeit der Stromdichte für variierte relative Feuchten am Gas-einlass der Kathodenseite von 30 %, 50 % und 70 % bei Gleichstrom in (a) und Gegenstrom in (b); unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Der **elektrische Wirkungsgrad** wird nach Gleichung 2.4 aus Abschnitt 2.2 berechnet. Abbildung 5.14a zeigt den Verlauf für 30, 50 und 70 % relative Kathodenfeuchte am Einlass bei Gleichstrom und Abbildung 5.14b bei Gegenstrom. Die etwas geringere Leistung bei trockenen Gasen spiegelt sich in entsprechend um einen Prozentpunkt niedrigeren Wirkungsgraden wider. Deutlicher ausgeprägt ist jedoch die Abhängigkeit des Wirkungsgrads von der Stromdichte. Wie es für Brennstoffzellen charakteristisch ist, sinkt der Wirkungsgrad deutlich mit der Last, repräsentiert durch die geforderte Stromdichte. Geringere Stromdichten sind somit hinsichtlich des Wirkungsgrads förderlich. Allerdings darf dabei die Spannung nicht zu sehr steigen, um dauerhaft schädliche Platinoxidbildung zu vermeiden, wie ausführlich im Abschnitt 4.2.1 dargelegt. Die Größenordnung des simulierten Wirkungsgrads ist aufgrund des Bezugs auf den Brennwert anstatt auf den Heizwert in Kombination mit dem Betrieb bei relativ hoher Stöchiometrie plausibel.

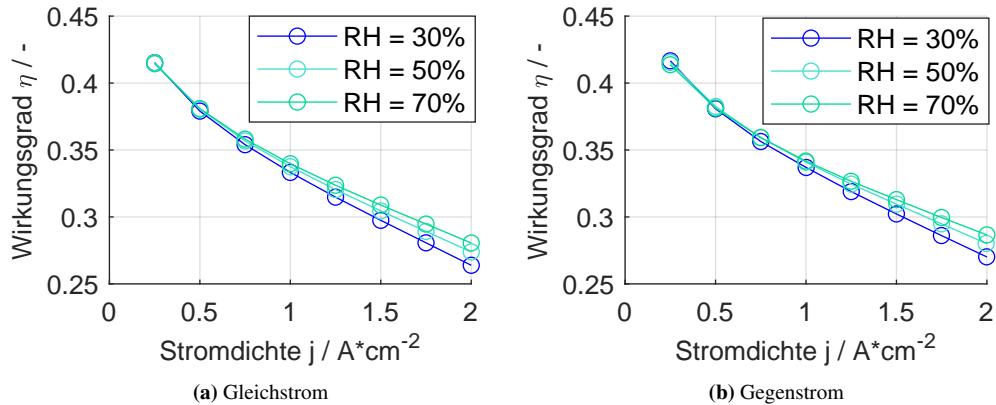


Abbildung 5.14: elektrischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Stromdichte und variiertem relater Feuchte am Kathodengaseinlass von 30 %, 50 % und 70 % bei Gleichstrom in (a) und Gegenstrom in (b) unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ C$, $T_{Umgebung} = 60^\circ C$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1$ barg, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Abbildung 5.15 gibt einen Überblick über die **maximale, lokale Membrantemperatur** in Abhängigkeit der Stromdichte und der relativen Feuchte des Kathodengases am Einlass. Mit höherer Last steigt die umgesetzte Wärme im Stack und der Wirkungsgrad sinkt, wie in Abbildung 5.14 bereits gezeigt. Beides führt zu höheren Maximaltemperaturen. In der Lastvariation von $0.25 A \cdot cm^{-2}$ bis $2 A \cdot cm^{-2}$ steigt die Membrantemperatur um 10 K. Die Kennfelder für Gleichstrom und Gegenstrom ähneln sich dabei über weite Betriebsbereiche mit einer Differenz von 1 K, weisen jedoch im Detail einen Unterschied aus. Dieser wird in Abbildung 5.16 verdeutlicht. Die lokale Membrantemperatur für varierte Kathodeneinlassfeuchten weisen bei einer beispielhaften Stromdichte von $1 A \cdot cm^{-2}$ unterschiedliche lokale Verläufe auf.

Der Temperaturanstieg für die Kathodengasfeuchte am Kanaleinlass 30 % im Gleichstrombetrieb, dargestellt in Abbildung 5.16a, folgt der lokalen Stromdichteverteilung. Eine bessere Befeuchtung erhöht die Stromdichte am Anfang der Kanalstrecke, entsprechend steigt dort der Wärmeumsatz und die daraus folgende Temperatur. Bei 70 % relativer Feuchte am Einlass tritt jedoch zwischen 150 und 200 mm Kanalstrecke Kondensation im Aktivmaterial auf, erkennbar am sprunghaften Anstieg der Temperatur des Aktivmaterials um 2 K in Abbildung 5.16a. Die Membran erwärmt sich dadurch im letzten Drittel der Kanalstrecke und somit dem Ort höchster Temperaturen zusätzlich. Der Temperaturanstieg und dessen Betrag entsprechen den physikalischen Erwartungen, sobald mit dem Auftreten von Kondensation zu rechnen ist. Der deutliche Gradient ist auf die Diskretisierung entlang der Kanalstrecke zurückzuführen. Simulationen höherer Ortsauflösung, beispielsweise in CFD-Ansätzen, verfügen über deutlich höhere räumliche Auflösungen. Dadurch erfolgt dieser Temperaturanstieg weniger sprunghaft, sondern deutlich gleichmäßiger. Die für Betriebsführungen und Vorauslegung relevanten Informationen über den

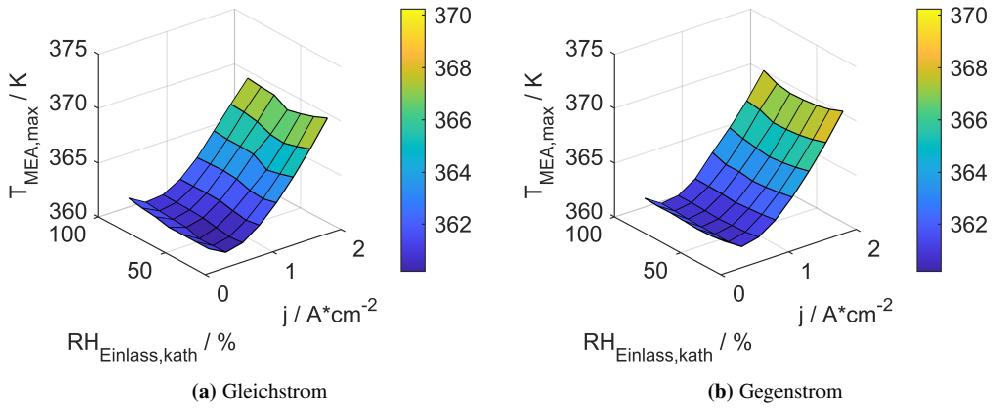


Abbildung 5.15: Kennfelder der maximalen, lokalen Membrantemperatur in Abhängigkeit der variierten relativen Feuchte am Kathodengaseeinlass und der Stromdichte der Gesamtzelle bei Gleichstrombetrieb in (a) und bei Gegenstrombetrieb in (b) unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
 Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$,
 $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$,
 $\lambda_{Kathode} = 2$

Ort und das Ausmaß sind jedoch auch im hier vorgestellten Ansatz enthalten- bei vergleichsweise sehr geringem Rechenaufwand.

Im Gegenstrombetrieb in Abbildung 5.17b ist der Phasenwechsel noch geringer ausgeprägt. In den hier untersuchten Betriebsbereichen sind diese Auswirkungen des Phasenwechsels vernachlässigbar. Durch den vergleichsweise hohen Kühlmitteldurchsatz aus Gründen der Vorsicht gegenüber dem empfindlichen Aktivmaterial ist der Sicherheitsabstand zur kritischen Membrantemperatur von 90 °C ausreichend groß. Kommerzielle oder perspektivisch kommerzielle Anwendungen werden zur Steigerung des Systemwirkungsgrads den Kühlmitteldurchsatz reduzieren und den Stack somit in Betriebspunkten nahe der maximal zulässigen Membrantemperatur betreiben. Dieser Betrieb knapp unterhalb der maximal zulässigen Membrantemperatur ist Gegenstrombetrieb ohne sprunghaften Temperaturanstieg somit deutlich robuster umsetzbar. Im Gleichstrombetrieb muss die Betriebsführung dagegen die lokale Membrantemperatur intensiver beobachten oder größere Sicherheitsreserven berücksichtigen.

Die zweite materialbedingte Betriebsgrenze ist die notwendige, **minimale lokale Gasfeuchte**, um das Austrocknen der Membran zu verhindern. Während des Betriebs direkt beeinflusst werden kann nur die relative Feuchte der Zuleitungen zum Stack durch die systemweiten Komponenten zur Befeuchtung, nicht jedoch die Änderungen innerhalb des Stacks. Dieses Verhalten wird durch die Vorgabe der Gaseinlasstemperatur und darauf bezogene Gaszusammensetzung in der Simulation berücksichtigt. In Simulation und Betrieb unterliegt die relative Feuchte lokalen

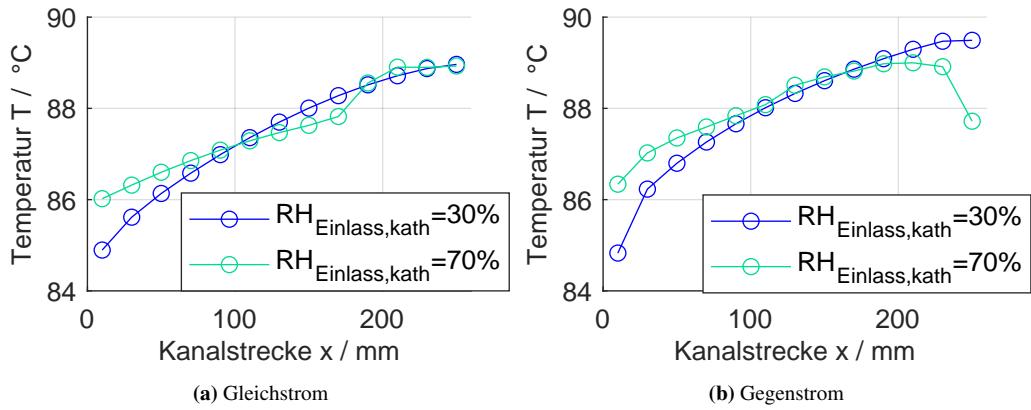


Abbildung 5.16: lokaler Verlauf der Membrantemperatur entlang der Kanalstrecke für unterschiedliche relative Feuchten am Kathodengaseinlass von 30 % und 70 % bei 1 A cm^{-2} bei Gleichstrom in (a) und Gegenstrom in (b), ansonsten unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{\text{Einlass}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{Umgebung}} = 60^\circ\text{C}$, $\text{RH}_{\text{Anode,Einlass}} = 80\%$, $p_{\text{Anode/Kathode,Einlass}} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{\text{Anode}} = 1.25$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 2$

Veränderungen durch komplexe Wassertransportprozesse und elektrochemische Wasserproduktion. Deren Ausprägung hängt jedoch stark von der lokalen Stromdichte und lokalen Temperaturen ab. Entsprechend herausfordernd und zugleich relevant sind die Beobachtung und Prädiktion dieser kritischen Betriebsgrenzen auf der gesamten Zellfläche.

Abbildung 5.17 zeigt diese in Abhängigkeit der Kathodengasfeuchte am Kanaleinlass und der Stromdichte. Dazu wird für jedes Segment entlang der Kanalstrecke der Mittelwert aus den relativen Feuchten im Anoden- und Kathodengaskanal gebildet. Der minimale Mittelwert der gesamten Kanalstrecke wird anschließend in diesem Kennfeld aufgetragen. Die Mittelwertbildung berücksichtigt die technisch übliche Befeuchtung primär über die Anodenseite, sofern die Wassertransportfähigkeit des Aktivmaterials ausreichend gut ausgeprägt ist. Wie bereits im Abschnitt 4.3.1 zur Quantifizierung des Wassertransports gezeigt, ist diese Voraussetzung beim verwendeten Aktivmaterial eindeutig erfüllt. Wie bereits in der elektrochemischen Parametrierung und Validierung bezieht sich die berechnete Wassermenge auf den Gaskanal.

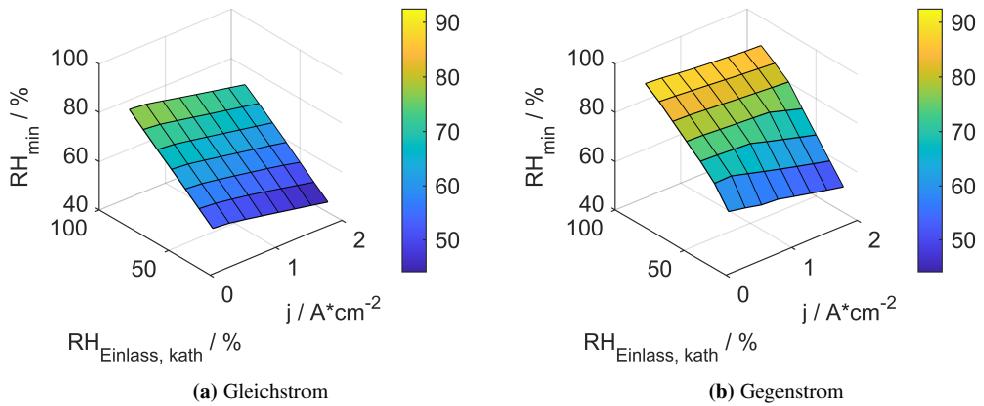


Abbildung 5.17: Kennfelder minimaler lokaler relativer Feuchte in Abhängigkeit der relativen Feuchte am Kathoden-gaseinlass und der Stromdichte der Gesamtzelle, in (a) bei Gleichstrombetrieb und in (b) bei Gegen-strombetrieb unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
 Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$,
 $RH_{Anode.Einlass} = 80\%$, $P_{Anode/Kathode.Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Dass die minimale lokale Gasfeuchte des gesamten Gaskanals mit steigender Kathodengasfeuchte am Kanaleinlass steigt, ist intuitiv verständlich. Eine höhere Last erhöht ebenso die Temperatur, wodurch die relative Feuchte bei gleicher Wasserdampfmenge zurückgeht. Die minimale, lokale Gasfeuchte sinkt somit mit der Stromdichte, eine verstärkte externe Befeuchtung ist notwendig, um das Austrocknen des Materials zu verhindern. Auch wenn keine vollkommen verlässlichen Grenzwerte zur minimal notwendigen Befeuchtung der Membran vorliegen, so lassen sich im Rahmen dieser Arbeit grundsätzliche Tendenzen untersuchen. Die exakte technische Umsetzung und Anwendung kann zu einem späteren Zeitpunkt außerhalb der universitären Forschung erfolgen.

Deutliche Unterschiede weisen dabei die beiden möglichen Gasrichtungen auf. Der Gegenstrom führt über einen großen Bereich von Betriebsbedingungen hinweg zu einer deutlich höheren, minimalen lokalen relativen Feuchte, wie in Abbildung 5.17a und 5.17b gezeigt. Der Unterschied zwischen den Strömungsrichtungen kann bis zu zehn Prozentpunkte betragen. Lediglich bei extrem niedriger Feuchte und hoher Last ähneln sich beide Strömungsanordnungen.

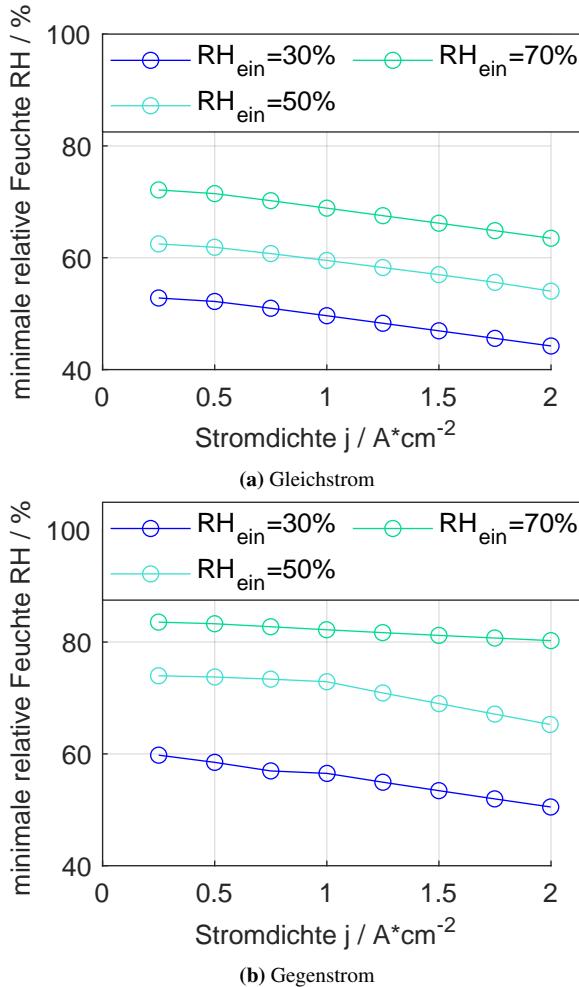


Abbildung 5.18: Kennfelder minimaler lokaler relativer Feuchte in Abhängigkeit der relativen Feuchte am Kathoden-Gaseinlass und der Stromdichte der Gesamtzelle, in (a) bei Gleichstrombetrieb und in (b) bei Gegenstrombetrieb, ansonsten unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ C$, $T_{Umgebung} = 60^\circ C$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Detaillierter wird dieser Effekt in Abbildung 5.18 gezeigt. Im Gleichstrom in Abbildung 5.18a fällt die minimale, lokale Gasfeuchte kontinuierlich mit der Stromdichte, während sich im Gegenstrom in Abbildung 5.18b ein Plateau konstanter minimaler Feuchte ausbildet. Dieses reicht für hohe Feuchten über den gesamten untersuchten Wertebereich der Stromdichte und erfasst für niedrige Feuchten noch die Stromdichten unterhalb 1 A cm^{-2} . Die systematisch gleichmäßige Wasserverteilung entlang der Kanalstrecke im Gegenstrombetrieb, wie in Abbildung 5.7 bereits

gezeigt, verringert somit deutlich die Gefahr des Austrocknens der Membran.

In der technischen Umsetzung erleichtert das nicht nur die Betriebsführung, sondern ermöglicht auch den Betrieb mit geringerer stackexterner Befeuchtung. Die entsprechenden Systemkomponenten können somit kleiner dimensioniert werden und nehmen weniger Leistung auf, wodurch der Systemwirkungsgrad steigen kann. In technischen Anwendungen findet der Gegenstrom deshalb weite Verbreitung und wird in den folgenden Variationen als Referenzbetriebsweise verwendet, sofern nicht explizit anders angegeben.

(ii) Fluideinlasstemperaturen

Zur Validierung der elektrochemischen Basis im 0D-Modell im Abschnitt 4.2.4 und zum ortsaufgelösten elektrochemischen Modell im Abschnitt 4.3.2 finden sich bereits Strom- Spannungskennlinien und lokale Stromdichteveilungen für unterschiedliche Temperaturen. Dabei zeigt sich konsequent der geringe Einfluss der Temperatur auf das elektrochemische Verhalten des verwendeten Aktivmaterials. Dementsprechend gering sind auch die Unterschiede in der elektrischen Leistung und im Wirkungsgrad des Stacks. Im Vergleich dazu sind auf Systemebene durch die Dimensionierung der Oberfläche des Wärmeübertragers und des dafür notwendigen Bauraums in der technischen Anwendung deutlich stärker ausgeprägte Unterschiede zu erwarten.

Signifikante Unterschiede zeigten dagegen die **minimale, lokale Gasfeuchte**, dargestellt für beide Strömungsrichtungen in Abbildung 5.19. Im Gegenstrombetrieb sind die Extremwerte der minimalen lokalen Feuchte für variierte Temperaturen mit bis zu 15 Prozentpunkten deutlicher ausgeprägt.

Die Ursachen finden sich in der Abhängigkeit der relativen Feuchte von der Temperatur. Abbildung 5.20a zeigt den lokalen Temperaturverlauf der Betriebsgase für die Initialtemperaturen 80 °C und 90 °C im Gegenstrombetrieb. Initialtemperaturen entsprechen den Temperaturen in der elektrochemisch passiven Zuleitung außerhalb des Stacks und stackinternen Gasverteilung zwischen den Zellen. Der reaktionsbedingte Wärmeumsatz führt jedoch bereits im ersten Segment der Kanalstrecke zu einer leichten Temperaturerhöhung. In Abbildung 5.20b findet sich der Verlauf der relativen Feuchte.

Für beide gezeigten Betriebsbedingungen steigt die Temperatur entlang der Kanalstrecke kontinuierlich an. Um die relative Feuchte konstant zu halten, ist deshalb eine größere Wassermenge notwendig. Wie aus der rechten Hälfte der Abbildung für die niedrigere Temperatur hervorgeht, steigt die relative Feuchte des Kathodengas sogar deutlich entlang des Kanals. Die bei 85 °C statt 80 °C zusätzlich notwendige Wassermenge ist somit geringer als die elektrochemisch produzierte Wassermenge.

Bei der höheren, initialen Temperatur von 90 °C steigt die relative Feuchte des Kathodengases

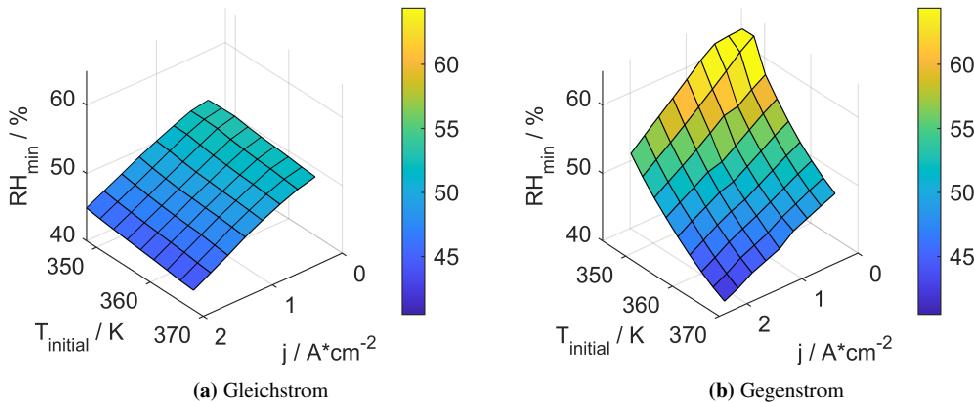


Abbildung 5.19: Kennfelder minimaler lokaler relativer Feuchte in Abhängigkeit der fluidischen Initialtemperatur und der Stromdichte der Gesamtzelle bei Gleichstrombetrieb in (a) und bei Gegenstrombetrieb in (b), ansonsten unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
 Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode, Einlass} = 30\%$,
 $RH_{Anode, Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

zwar auch entlang der Kanalstrecke, in der Abbildung von links nach rechts, jedoch deutlich geringer. Auch das Anodengas hat eine deutlich geringere relative Feuchte. Die zusätzlich notwendige Wassermenge für eine konstante relative Feuchte bei 95 °C am Auslass statt 90 °C am Einlass ist demnach größer als die elektrochemisch produzierte Wassermenge zwischen Gaseinlass und Gasauslass. Dadurch wird die Zelle bei trockeneren Bedingungen betrieben. Die Gase am Einlass wurden bereits an die veränderte Temperatur angepasst, sodass sie die gleiche relative Feuchte aufwiesen. Diese Maßnahme allein ist offenbar unzureichend. Parallel zur Temperatur ist in dieser Stackkonfiguration die relative Feuchte am Einlass zu erhöhen. Alternativ kann das Flussfeld mit breiteren Stegen angepasst werden, sodass mehr produziertes Wasser im Aktivmaterial zurückgehalten wird.

Physikalisch basiert dieser Effekt auf der exponentiellen Abhängigkeit der relativen Feuchte von der Temperatur. Die 5K Temperaturdifferenz von 90°C zu 95°C führen zu einer größeren Änderung als 5K Temperaturdifferenz zwischen 80 und 85°C. Aufgrund dieser Abhängigkeiten ist die Temperaturregelung eines Stacks bei Gegenstrom und hohen Temperaturen besonders relevant zum Schutz der empfindlichen Membran. Die Betriebsführung muss deshalb bei Gegenstrom den Stack bei niedrigerer Temperatur und damit höherer Feuchte betreiben, wodurch ein erhöhter Kühlmitteldurchsatz bei niedrigerem Systemwirkungsgrad notwendig ist. Wenn dieser Effizienzverlust vermieden werden soll, muss die Betriebsführung im Gegenstrom Temperaturänderungen innerhalb des Stacks inklusive der Auswirkungen auf die relative Feuchte sehr genau beobachten und prädizieren können. Das ermöglicht, durch geeignete Stellgrößenänderungen an Kuhlmittelventilen und -pumpe rechtzeitig Abhilfe zu schaffen und die Stacktemperaturen auf einem konstanten Niveau zu belassen. Die ortsaufgeloste, multiphysikalische Beobachtung

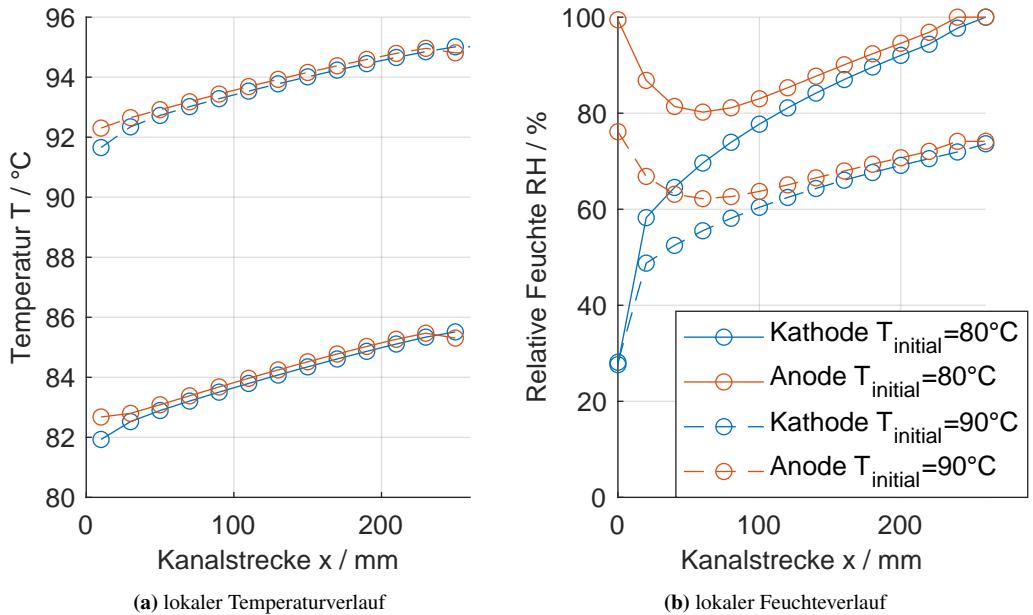


Abbildung 5.20: lokaler Verlauf der Gastemperaturen entlang der Kanalstrecke für variierte Initialtemperaturen von 75°C bis 95°C bei Gegenstrom in (a) und lokaler Verlauf der relativen Feuchte in (b), Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

bietet der Betriebsführung deshalb einen besonderen Mehrwert, die konventionell üblichen Sicherheitsreserven zu verringern und zugleich die Temperaturgrenzen einhalten zu können. Die stackexternen Komponenten wie Kühlmittelpumpe und Wärmetauscher können somit effizienter betrieben werden, der Wirkungsgrad des Gesamtsystems steigt.

Die Wechselwirkung zwischen Befeuchtung und Temperatur ist für den Gleichstrom deutlich übersichtlicher und intuitiv zugänglicher. Beide Gase strömen entlang der Kanalstrecke von trocken zu nass und von kalt zu warm. Dadurch verringert sich der Störeinfluss durch Temperaturgradienten deutlich, die Feuchteunterschiede sind signifikant geringer ausgeprägt. Der Gleichstrom ist somit robuster gegenüber des Temperatureinflusses auf die lokale Feuchteverteilung.

(iii) Kühlmittelmassenstrom

Wie bereits bei der Temperaturvariation zeigen sich die Auswirkungen bei der Variation des

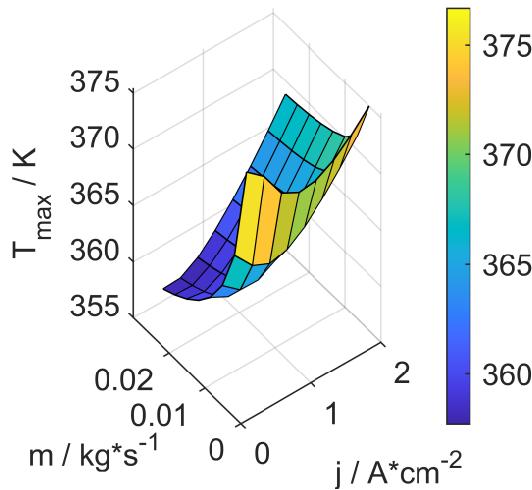


Abbildung 5.21: Kennfeld der maximalen Aktivmaterialtemperatur in Abhängigkeit des Kühlmittelmassenstroms und der Stromdichte, ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Kühlmittelmassenstroms am deutlichsten in der lokalen Verteilung. Die nichtlineare Abhängigkeit der **maximalen, lokalen Membrantemperatur** vom Kühlmitteldurchsatz und der Last wird im Kennfeld in Abbildung 5.21 verdeutlicht.

Zum besseren Verständnis dieser Zusammenhänge erfolgt in Abbildung 5.22 die Darstellung des Temperaturverlaufs des Aktivmaterials und des Kühlmittels im Gleichstrombetrieb². Der Kühlmittelmassenstrom wird dabei beispielhaft um den Faktor 0.5 variiert.

Entlang der Kanalstrecke steigen die Temperaturen kontinuierlich an. Aufgrund der freigesetzten Reaktionswärme ist die Temperatur des Aktivmaterials stets größer als die Temperatur des Kühlmittels. Bei einer Halbierung des Kühlmittelmassenstroms vergrößern sich die Temperaturgradienten entlang der Kanalstrecke deutlich. Während die Temperatur des Kühlmittels in beiden Fällen einem linearen Verlauf entlang der Kanalstrecke folgt, verhält sich die Membrantemperatur nichtlinear.

Durch den verringerten Kühlmitteldurchsatz wird weniger Wärme entlang der Kanalstrecke ausgetragen. Das Kühlmittel kann dadurch im thermischen Gleichgewicht weniger Wärme von der Bipolarplatte und dem Aktivmaterial aufnehmen. Dadurch wird der Wärmetransport zwischen dem Aktivmaterial, der Bipolarplatte und dem Kühlmittel limitiert, die Membrantemperatur und

² Die hier gezeigten Prozesse erfolgen ebenso im Gegenstrombetrieb. Gleiche Strömungsrichtungen auf Anoden- und Kathodenseite und damit einhergehend erleichtern jedoch, diese nachzuvollziehen. Die Wahl dieses Betriebsmodus erfolgt an dieser Stelle deshalb aus Gründen der Didaktik, nicht der technischen Relevanz

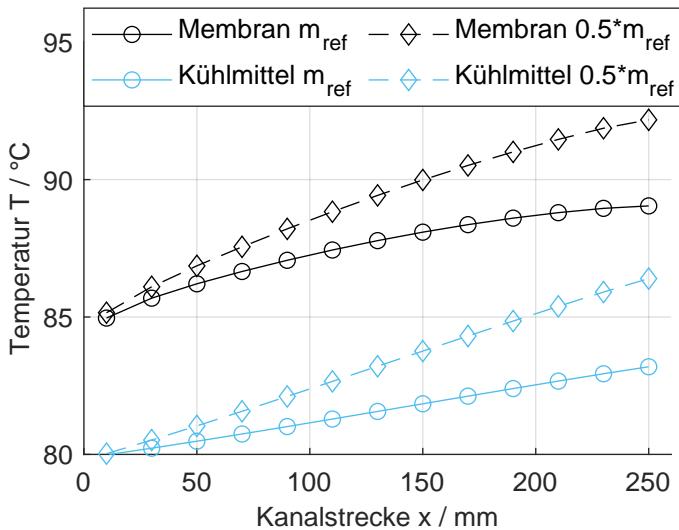


Abbildung 5.22: lokaler Verlauf der Temperaturen des Aktivmaterials und des Kühlmittels entlang der Kanalstrecke für unterschiedliche Massenströme des Kühlmittels für eine mittlere Stromdichte 1 A cm^{-2} , ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Kühlmitteltemperatur steigen gleichmäßig an. Bei größerem Kühlmitteldurchsatz wird entsprechend mehr Wärme entlang der Kanalstrecke ausgetragen. Das Kühlmittel kann deshalb mehr Wärme aufnehmen, wodurch sich der Wärmetransport vom Aktivmaterial zum Kühlmittel verbessert. Die Temperaturdifferenz verringert sich deshalb im beispielhaften Betriebspunkt der Abbildung 5.22.

In anderen Betriebspunkten stehen die freigesetzte, von der Stromdichte abhängige Wärme und die vom Massenstrom abhängige Aufnahmekapazität des Kühlmittels in unterschiedlichen Verhältnissen. Daraus resultiert der deutlich nichtlineare Verlauf der maximalen, lokalen Membrantemperatur in Abbildung 5.21.

Basierend auf empirischen Erfahrungen mit dem verwendeten Aktivmaterial sind Membrantemperaturen ab 90°C als kritisch zu erachten. Der Kühlmitteldurchsatz muss deshalb von der Betriebsführung adäquat angepasst werden. Die in Abbildung 5.22 gezeigte Halbierung des Kühlmittelmassenstroms ist daher entsprechend kritisch einzuschätzen.

Bei anwendungsnäheren Flussfeldern mit breiteren Stegen als dem hier verwendeten Flussfeld mit 1mm breiten Stegen kann mehr Wärme durch das Kühlmittel abgeführt werden. Die Absolutwerte von maximaler Membrantemperatur und Massenstrom können je nach Flussfeldgeometrie somit deutlich von den hier vorgestellten Werten abweichen. Für eine experimentelle Validierung

mit Hilfe der im Abschnitt 3.2 vorgestellten, ortsaufgelösten Messtechnik ist eine Erweiterung um ein flüssiges Kühlmedium notwendig. Aktuell wird die Temperatur im Flussfeld über Heizpatronen aktiv auf einen konstanten Wert geregelt.

(iv) Gasdruck am Kanaleinlass

Wie in Abbildung 5.23 gezeigt, führt ein leicht erhöhter Gasdruck um 1 bar zu deutlich hö-

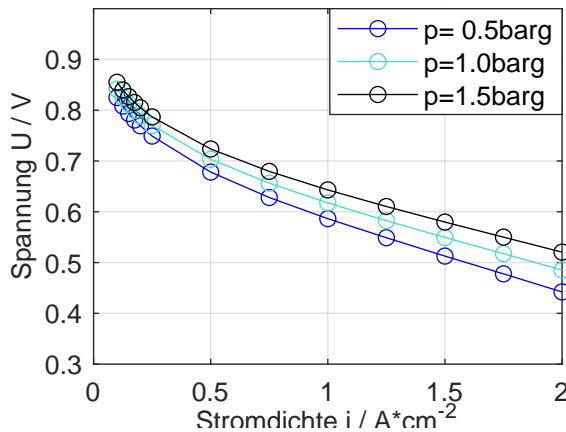


Abbildung 5.23: Strom-Spannungskennlinien der Gesamtzelle für unterschiedliche Gasdrücke, ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{\text{Einlass}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{Umgebung}} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{\text{Kathode},\text{Einlass}} = 30\%$, $RH_{\text{Anode},\text{Einlass}} = 80\%$, $\lambda_{\text{Anode}} = 1.25$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 2$

heren elektrischen Spannungen der einzelnen Zelle für alle Stromdichten. Wie bereits im Abschnitt 4.2 gezeigt, ist der Ladungstransfer auf Kathodenseite die dominante Verlustart von PEM-Brennstoffzellen.

Mit dem Gasdruck steigen der Sauerstoffpartialdruck im Gaskanal und damit auch an der Katalysatorschicht. Dadurch verringert sich der Ladungstransferverlust, wodurch die Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials steigt und eine höhere Spannung in der Strom-Spannungskennlinie aufweist, wie in Abbildung 5.24 verdeutlicht.

In der Variation des Gasdrucks zeigen sich in den Strom-Spannungskennlinien die deutlichsten Unterschiede aller untersuchten Parameter. Für das verwendete Aktivmaterial ist der Gasdruck verglichen mit der Gasfeuchte oder Temperatur somit der Betriebsparameter mit dem größten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit. Dementsprechend positiv beeinflusst wird auch die **elektrische Leistung** in Abbildung 5.25. Durch die Erhöhung des Überdrucks von 1 barg auf 3 barg ist eine Steigerung der Leistung um bis zu 20 % bei einer Stromdichte von $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ möglich. Der

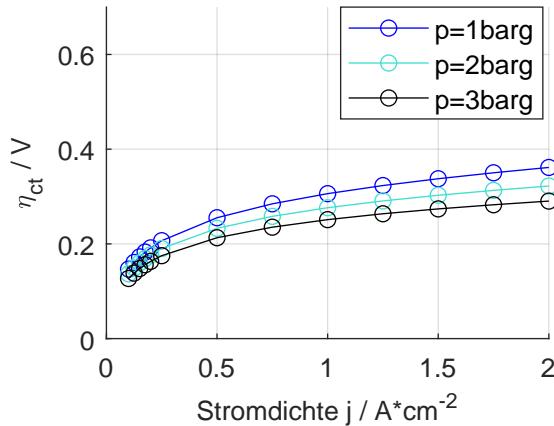


Abbildung 5.24: Ladungstransferverluste der Kathode im ersten Kanalabschnitt für unterschiedliche Gasdrücke, ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ C$, $T_{Umgebung} = 60^\circ C$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

stackbezogene, elektrische **Wirkungsgrad** in Abbildung 5.26 erhöht sich dabei um sechs Prozentpunkte.

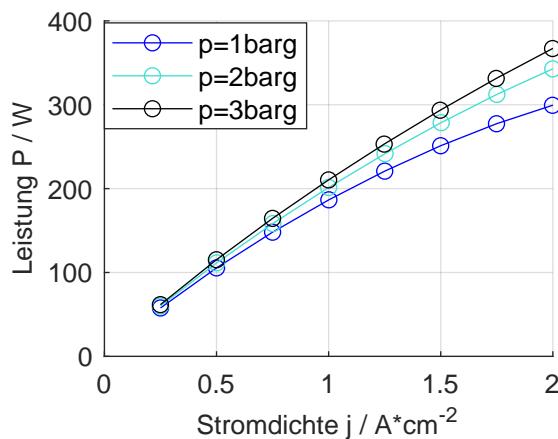


Abbildung 5.25: Kennlinien der elektrischen Leistung je Zelle in Abhängigkeit des Gasdrucks und der Stromdichte der Gesamtzelle, ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ C$, $T_{Umgebung} = 60^\circ C$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

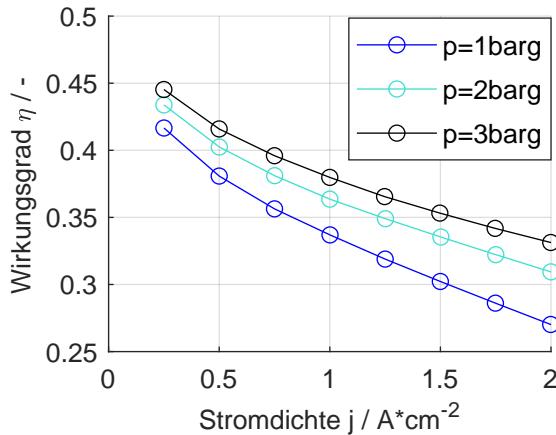


Abbildung 5.26: elektrischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit des Gasdrucks und der Stromdichte der Gesamtzelle; ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{\text{Einlass}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{Umgebung}} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{\text{Kathode},\text{Einlass}} = 30\%$, $RH_{\text{Anode},\text{Einlass}} = 80\%$, $\lambda_{\text{Anode}} = 1.25$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 2$

Beide zeigen eine deutliche Sensibilität gegenüber dem Gasdruck, der sich vor allem bei höheren Stromdichten deutlich auswirkt. Für beide Größen gilt allerdings die Einschränkung, dass im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die stackinternen Vorgänge und somit die Bruttowerte von Leistung und Wirkungsgrad untersucht werden. In der technischen Umsetzung sind jedoch die Nettoleistung und der Nettowirkungsgrad des Systems in Abhängigkeit des Luftverdichters und anderer Systemkomponenten mit signifikanter Leistungsaufnahme relevant. Für derartige Untersuchungen bilden die hier vorgestellten Ansätze zur Untersuchung des Stackverhaltens eine wichtige Grundlage, ersetzen sie aber nicht.

Stackintern deutlich relevanter ist der Druckeinfluss auf die **minimale, lokale relative Feuchte**, dargestellt für Gleichstrom in Abbildung 5.27a und Gegenstrom in Abbildung 5.27b. Wie erwartet, ist die relative Feuchte im Gegenstrom bei gleichen Einlassbedingungen auf einem insgesamt höheren Niveau als im Gleichstrom. Es zeigt sich allerdings ein mit der Temperaturvariation in Abbildung 5.19 vergleichbarer Effekt der Plateaubildung mit deutlich ausgeprägten Gradienten im Kennfeld des Gegenstrombetriebs. Das Gleichstromkennfeld verläuft wesentlich gleichmäßiger.

Ein höherer Druck am Gaseinlass führt zu mehr Leistung des Aktivmaterials am Beginn der Kanalstrecke und somit dort zu mehr Wärme. Durch die Druckerhöhung von 1 barg bis 3 barg steigt lokal die Temperatur geringfügig um 2 K an, die lokale relative Feuchte sinkt entsprechend. Im Gegenstrom überlagern sich deshalb die Temperatur- und Feuchtegradienten, analog

zur Temperaturvariation. Der Gleichstrombetrieb ist wiederholt hinsichtlich der lokalen, minimalen Feuchte robuster gegenüber Änderungen der Betriebsbedingungen.

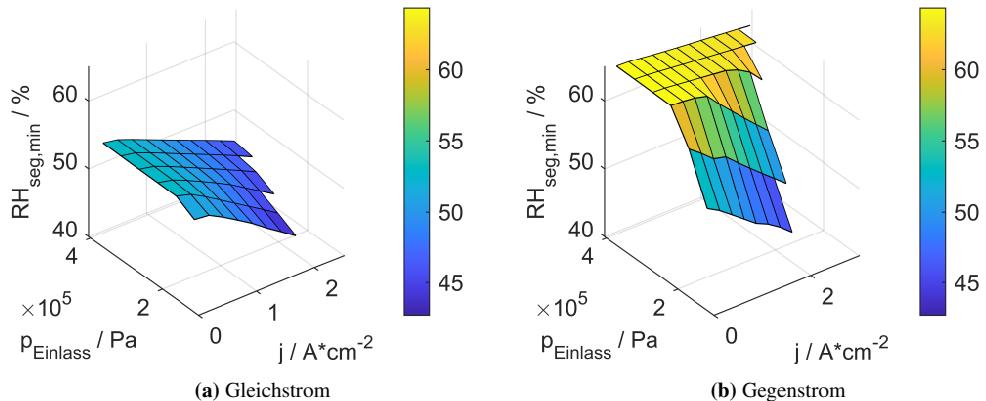


Abbildung 5.27: Kennfelder minimaler lokaler relativer Feuchte in Abhängigkeit des Gasdrucks am Einlass und der Stromdichte der Gesamtzelle bei Gleichstrombetrieb in (a) und bei Gegenstrombetrieb in (b), restliche Betriebsbedingungen entsprechen den Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Zusammenfassung der Variation der Betriebsbedingungen

- Die Leistung und der Wirkungsgrad des Brennstoffzellenstacks in der untersuchten Konfiguration hängen am deutlichsten von der Stromdichte und somit der geforderten Last ab. Höhere Stromdichten führen zu höheren Leistungen und verringern zugleich den Wirkungsgrad. Der maximale Wirkungsgrad wird bei sehr geringer Stromdichte erreicht. In diesem Betriebsbereich besteht allerdings die Gefahr der Bildung von Platinoxid. Diese Zusammenhänge sind charakteristisch für PEM-Brennstoffzellen und können im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden.
- Zusätzlich beeinflussen die Gasdrücke am Stackeinlass Leistung und Wirkungsgrad signifikant. Höhere Gasdrücke verbessern Leistung und Wirkungsgrad des Stacks zugleich. Im Brennstoffzellensystem ist diese Abhängigkeit unter Einbeziehung des Luftverdichters differenzierter und ausführlicher zu betrachten. Temperaturänderungen und Feuchteänderungen am Einlass dagegen zeigen für die untersuchte Kombination aus Aktivmaterial und Stackdesign nur geringe Auswirkungen auf das Leistungsverhalten.

- Die relative Feuchte der Gase am Stackeinlass, die Initialtemperatur des Kühlmittels am Stackeinlass und der Kühlmittelmassenstrom bestimmen die lokale Verteilung der Betriebsbedingungen innerhalb des Stacks. Das gilt im besonderen Maße für die maximale Membrantemperatur und die lokale, minimale relative Feuchte der Gase.
- In der Auswertung aller variierten Betriebsbedingungen zeigt der Gegenstrom eine prinzipbedingt gleichmäßige Wasserverteilung innerhalb des Stacks, sodass die externe Befeuchtung im Vergleich zum Gleichstrom reduziert werden kann. Zugleich zeigt sich der Gegenstrom empfindlicher hinsichtlich der Überlagerung von Feuchte- und Temperaturgradienten, wodurch die Betriebsführung in der Einhaltung der materialbedingten Grenzwerte für Temperatur und Feuchte stärker gefordert wird. Gerade in diesem Fall hat eine multiphysikalische Beobachtung des Inneren im Stack einen besonderen Wert.

5.4 Untersuchung der Auswirkung verschiedener Materialeigenschaften

Der bisher implizit gezeigte Einfluss des verwendeten Aktivmaterials auf die systemrelevante Leistung, den Wirkungsgrad oder die Einhaltung der Betriebsgrenzen soll im Folgenden an zwei Stellen explizit verdeutlicht werden. Zuerst wird simulativ die Fähigkeit des Aktivmaterials zum Wassertransport von Anoden- zu Kathodenseite (oder umgekehrt) verändert. Anschließend wird der Ladungstransfer im Kathodenkatalysator simulativ variiert.

Variation der Wassertransportfähigkeit

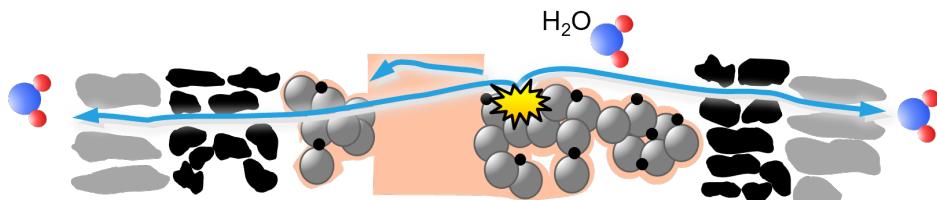
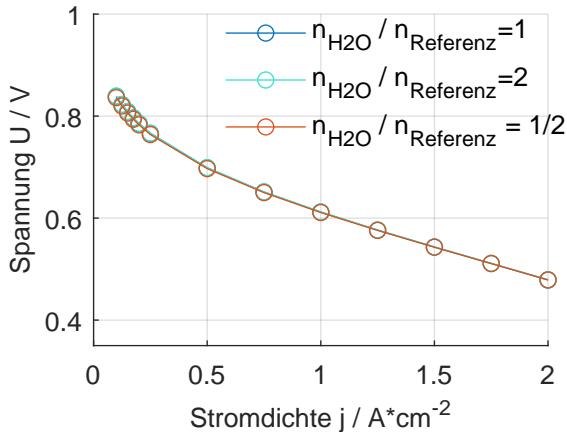


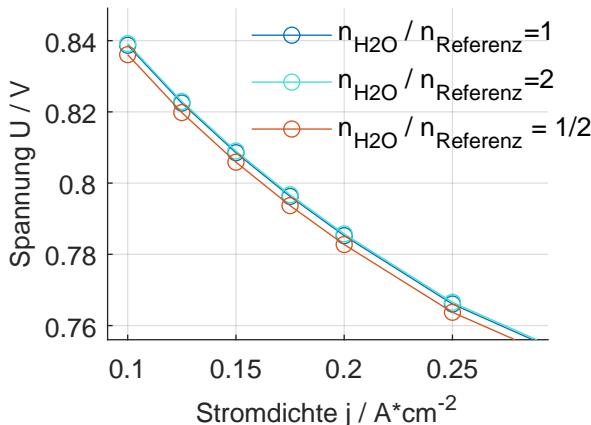
Abbildung 5.28: schematischer Ablauf der simulativ variierten, materialinternen Wassertransportprozesse zwischen Anoden- und Kathodengaskanal

In Abbildung 5.28 wird das physikalische Prinzip des Wassertransports zwischen den beiden Seiten des Aktivmaterials verdeutlicht. Unterschiedlich ausgeprägte Gradienten des Wasserdampfpartialdrucks führen den Wassertransport von der Seite mit hohem Partialdruck zur Seite des niedrigen Partialdrucks herbei. Die Proportionalitätskonstante zwischen Partialdruckdifferenz

am Einlass und am Auslass der Zelle hängt primär von der Durchlässigkeit des Aktivmaterials und sekundär von der Breite der Gaskanäle ab. Dieser Modellansatz wird im Abschnitt 4.3.1 ausführlich vorgestellt und validiert. Konstruktiv lässt sich die Durchlässigkeit gegenüber Wasser durch die Dicke der einzelnen Materialschichten, insbesondere der Membran, beeinflussen. Auch strukturelle Parameter wie Materialzusammensetzung, Materialkompression und zusätzliche Schichten zur Materialverstärkung können diese Eigenschaft beeinflussen.



(a) Gesamte Kennlinie



(b) Betriebsbereich niedrige Stromdichte

Abbildung 5.29: Strom-Spannungskennlinien variiert Wasserdiffusion und Wassertransports durch elektrischen Strom, gesamte Kennlinie in (a) und Betriebsbereich niedriger Stromdichte detailliert in (b) unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Im Folgenden wird bei unveränderten Kanalabmessungen das Verhältnis transportierter Wassermenge zur Referenzmenge n_{H2O}/n_{Ref} um bis zu 50 % verbessert und verschlechtert. Die Auswirkungen auf die Strom-Spannungskennlinie ist in der Abbildung 5.29a gezeigt und offensichtlich

sehr gering ausgeprägt. In Abbildung 5.29b wird deshalb der Betriebsbereich niedriger Stromdichte detaillierter gezeigt. Ausschließlich im Bereich sehr niedriger Stromdichten sind Unterschiede in der Strom- Spannungskennlinie erkennbar. Mit zunehmender Stromdichte und damit elektrochemischer Wasserproduktion gelingt es dem Aktivmaterial noch deutlicher, die lokalen Gradienten der Wasserverteilung entlang der Kanalstrecke auszugleichen. Gleichermaßen ist auch in der lokalen Stromdichteverteilung entlang der Kanalstrecke erkennbar.

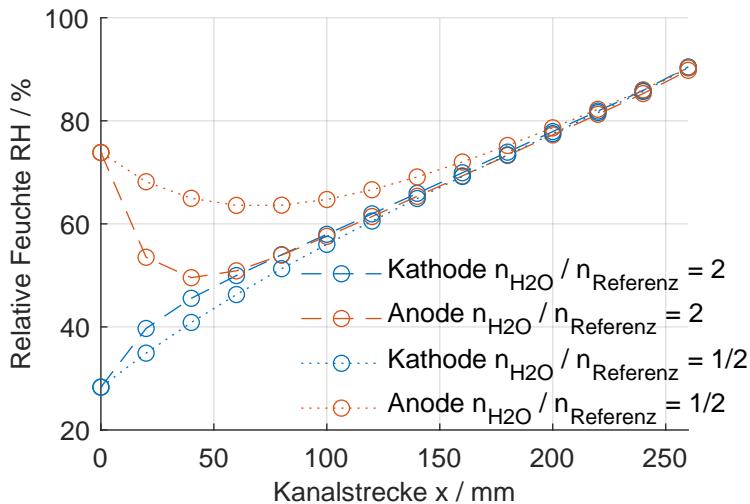


Abbildung 5.30: Verlauf der lokalen relativen Feuchte entlang der Kanalstrecke für um 50 % verbesserte und verschlechterte Wassertransportparameter unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:
Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgabe} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Die lokale Verteilung der relativen Feuchte in Abbildung 5.30 zeigt dagegen einen deutlichen Einfluss der materialbedingten Wasserdurchlässigkeit. Eine Verschlechterung um 50 % verdoppelt nahezu die notwendige Kanalstrecke zum Ausgleich der Feuchteunterschiede zwischen Anoden- und Kathodengas am Einlass. Eine um 50 % verbesserte Wassertransportfähigkeit dagegen führt bereits direkt am Einlass zur Angleichung beider relativen Feuchten. Die im Rahmen dieser Variationen untersuchte minimale lokale relative Feuchte mittelt über den Anoden- und Kathodenwert. Dadurch fließen die Wassertransporteigenschaften des Aktivmaterials nicht direkt ein.

Dieses Aktivmaterial bleibt in seiner elektrochemischen Leistungsfähigkeit somit auch bei einer materialbedingten Veränderung der lokalen Verteilung konstant. Deshalb sollen im nächsten Schritt die unmittelbar elektrochemischen Eigenschaften explizit variiert werden. Aufgrund der

herausragenden Bedeutung des Ladungstransfers auf Kathodenseite wird der Fokus auf den zugehörigen Katalysator gelegt.

Variation der Katalysatoreigenschaften

Simulativ wird der Ladungstransferwiderstand variiert. Dieser Parameter quantifiziert den Verlustprozess des elektrochemischen Ladungstransfers in der Katalysatorschicht und somit das Kernelement der Reaktion. Die Größe des Ladungstransferwiderstandes kann unterschiedlich beeinflusst werden:

- Eine größere und feiner verteilte Platinmenge im Katalysator vergrößert die katalytisch wirksame Oberfläche und reduziert somit den Ladungstransferwiderstand. Ein weiterentwickeltes, gegenüber Sauerstoff durchlässigeres Ionomer fördert den Sauerstofftransport zu den Platinpartikeln. Dadurch verringert sich der Ladungstransferwiderstand ebenfalls.
- Degradationsprozesse der Katalysatorschicht erschweren den Ladungstransferprozess mit zunehmender Betriebsdauer. Dadurch steigt der Ladungstransferwiderstand während des Betriebs an.

Der Ladungstransferwiderstand R_{ct} wird deshalb von 90 % bis 150 % des experimentell ermittelten Referenzwerts $R_{ct,ref}$ am Lebensbeginn aus Abschnitt 4.2 variiert. Die Verringerung des Widerstands um zehn Prozentpunkte auf das Verhältnis $R_{ct}/R_{ct,ref} = 0.9$ inkludiert künftigen Fortschritt in der Materialentwicklung.

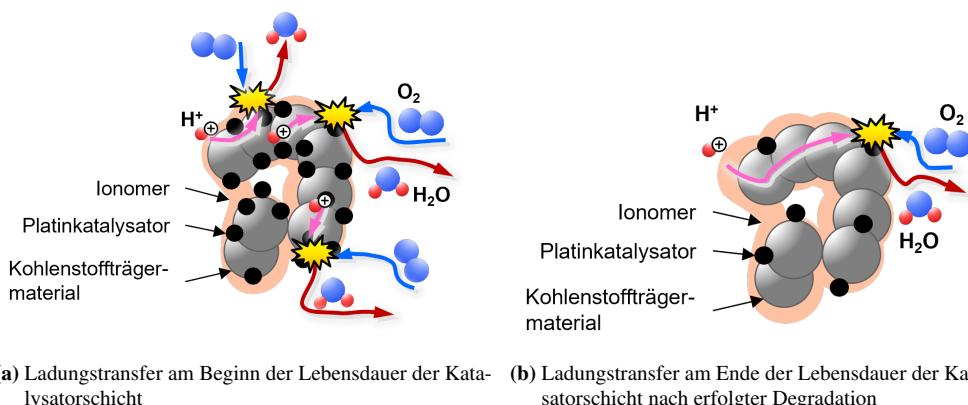
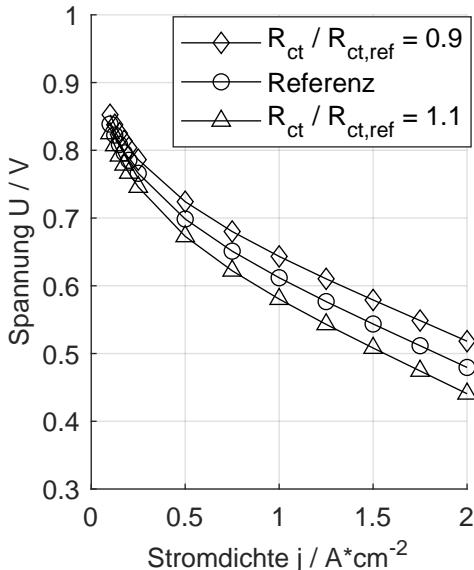
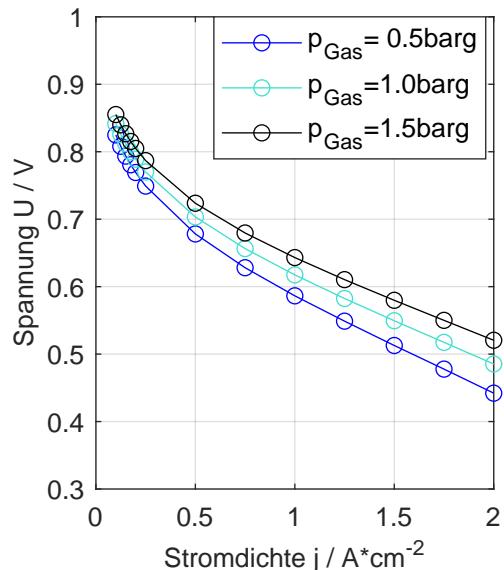


Abbildung 5.31: Visualisierung des Ladungstransfers am Beginn (a) und am Ende (b) der Lebensdauer der Katalysatorschicht

Eine Verschlechterung um bis zu 50 Prozentpunkten, das entspricht einem Verhältnis zum Referenzwert $R_{ct}/R_{ct,ref} = 1.5$, orientiert sich an den Zielen des US-amerikanischen Department of Energy. Dieses strebt eine maximal zulässige Katalysatordegradation von 40 % bis zum Ende der technischen Lebensdauer an [112]. Derart deutlich ausgeprägte Veränderungen sind in der Abbildung 5.31a zu Beginn der Lebensdauer der Katalysatorschicht und in Abbildung 5.31b nach erfolgter Degradation am Ende der Lebensdauer der Katalysatorschicht dargestellt.



(a) Variation Referenzwert des Ladungstranferwiderstands



(b) Variation des Gasdrucks

Abbildung 5.32: Vergleich der Strom-Spannungskennlinien unterschiedlicher Gasdrücke variierter Ladungstranferwiderstände in (a) zum Vergleich Variation des Gasdrucks in (b). Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Eine Verbesserung oder Verschlechterung des Ladungstransfers in Abbildung 5.32a um zehn Prozentpunkte entspricht einem Verhältnis zum Referenzwert von $R_{ct}/R_{ct,ref} = 0.9$. Diese Verbesserung führt ungefähr zu einer gleichen Änderung der elektrischen Spannung wie eine Druckänderung des Kathoden- und Anodengas um 0.5 bar in Abbildung 5.32b. Eine vergleichsweise geringfügige Änderung einer der wichtigsten Materialeigenschaften hat somit eine vergleichbare Wirkung wie die deutliche Änderung des Gasdrucks als wichtigster Betriebsbedingung. Diese Änderungen in der Strom- Spannungskennlinie setzen sich fort hinsichtlich der **Leistung** und des **Wirkungsgrads**.

Mittelbar beeinflusst wird dagegen die **maximale lokale Membrantemperatur**, wie in Abbildung 5.33 gezeigt. Eine Verringerung des Ladungstransferwiderstands auf bis zu 90 % des experimentell ermittelten Referenzwertes (entspricht dem Verhältnis $R_{ct}/R_{ct,ref} = 0.9$) steigern den Wirkungsgrad, verringert die Verlustwärme und senkt damit die Maximaltemperatur geringfügig. Deutliche Degradationserscheinungen in Form eines um bis zu 50 % erhöhten Widerstands (entspricht dem Verhältnis $R_{ct}/R_{ct,ref} = 1.5$) senken den Wirkungsgrad und erhöhen damit die Maximaltemperatur im Aktivmaterial. Durch die verringerte Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials muss zur Bereitstellung der gleichen elektrischen Leistung die Stromdichte weiter erhöht werden. Dadurch steigt auch das Temperaturniveau zusätzlich an.

Deutlich ausgeprägte Temperaturerhöhungen im Laufe der Betriebszeit markieren in technischen Anwendungen häufig das Ende der nutzbaren Lebensdauer. Dieses ist dann erreicht, sobald im definierten Lastpunkt die Möglichkeiten zur Kühlung nicht mehr ausreichen, um den Stack im thermisch zulässigen Betriebsfenster zu halten. Durch die hier vorgestellte Variation können derartige Vorgänge am Ende des Betriebs bereits vorab im Auslegungsprozess berücksichtigt werden.

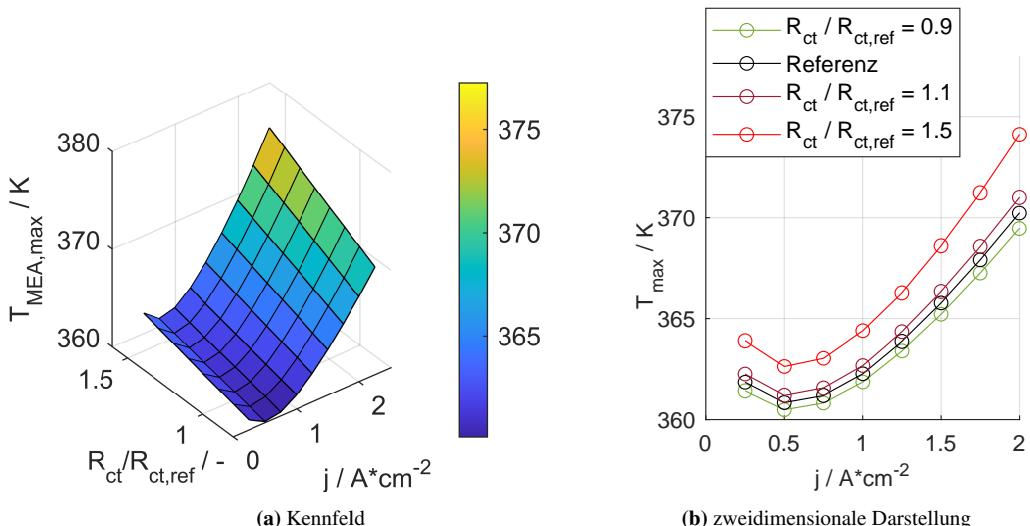


Abbildung 5.33: Kennfeld der maximalen, lokalen Membrantemperatur in Abhängigkeit des Ladungstransferwiderstand zum Referenzwert in (a), zweidimensionale Darstellung der Abhängigkeit der Maximaltemperatur vom Ladungstransferwiderstand und Stromdichte in (b); Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Dementsprechend relevant in der Auslegung und der Betriebsführung ist das Zusammenwirken von Betriebsbedingungen und verwendeten Aktivmaterial. Die Auswirkungen des materialbedingten Ladungstransferwiderstand auf die Leistung und somit den Wirkungsgrad, sowie die Einhaltung der geforderten, lokalen Betriebsgrenzen kann somit vom Aktivmaterial bis zur systemrelevanten Gesamtgröße abgebildet werden.

Variation der internen Befeuchtung des Katalysators

Der Ladungstransfer am Kathodenkatalysator hängt stark von der lokalen Befeuchtung ab. Diese kann auf zwei Wegen erreicht werden, wie in Abbildung 5.34 verdeutlicht wird. Die externe Befeuchtung lässt Wasserdampf aus dem Gaskanal durch die Gasdiffusionsschicht hindurch zur Katalysatorschicht diffundieren. In der materialinternen Befeuchtung wird ein Teil des elektrochemisch produzierten Wassers in der Katalysatorschicht, der mikroporösen Schicht und der Gasdiffusionschicht zurückgehalten. Dadurch erhöht sich innerhalb des Materials lokal die relative Feuchte, vor allem unter den Stegen des Flussfelds.

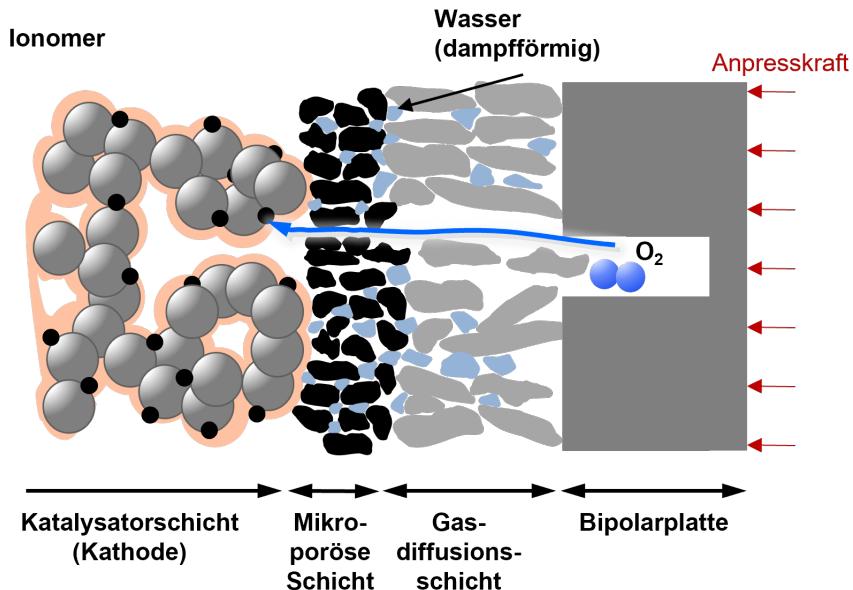


Abbildung 5.34: schematische Visualisierung der Speicherung des Wassers in der Mikroporösen Schicht und in der Gasdiffusionslage. Dadurch wird der Wasserabtransport durch die Gasströmung im Gaskanal der Bipolarplatte erschwert und der Katalysatorschicht steht zusätzliches Wasser zur Befeuchtung zur Verfügung.

Eine bessere interne Befeuchtung führt zu einer höheren lokalen Feuchte am Katalysator. Dadurch steigt die Permeabilität des Ionomers gegenüber Sauerstoff, das Ionomer schwellt an und die wirksame Katalysatoroberfläche vergrößert sich, wie bereits im Abschnitt 4.2.1 gezeigt. Wird für eine solche Materialkonfiguration die Stromdichte erhöht, fällt der Ladungstransferwiderstand stärker ab. Die Steigung des Ladungstransfers mit der Stromdichte $R_{ct,j}$ ist entsprechend größer. Die Ladungstransferüberspannung erhöht sich weniger stark mit der Stromdichte, die Zelle erreicht eine höhere Spannung. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.35 mittels Strom-Spannungskennlinien abgebildet. Die unterschiedlichen Steigungen der Kennlinien mit der Stromdichte sind deutlich erkennbar und ausschließlich auf die varierte Stromabhängigkeit des Ladungstransfers zurückzuführen.

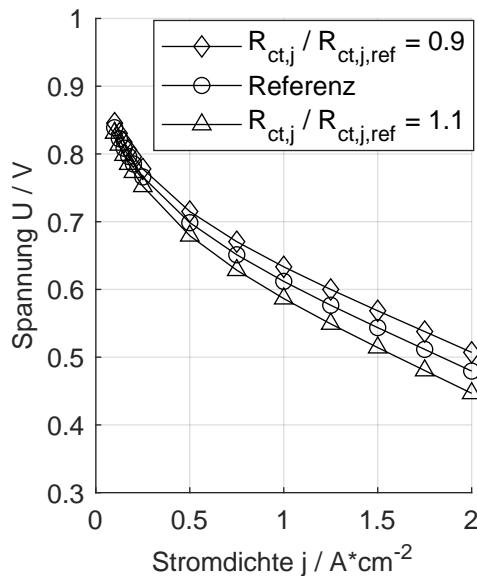


Abbildung 5.35: Strom-Spannungskennlinien varierter Änderungsraten des Ladungstransferwiderstands mit der Stromdichte um $\pm 10\%$; Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1:

Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ C$, $T_{Umgebung} = 60^\circ C$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1$ barg, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$

Simulativ ist die stromdichteabhängige, materialinterne Befeuchtung ein Bestandteil der Änderungsrate des Ladungstransferwiderstands über der Stromdichte $R_{ct,j}$. Dieser Parameter beschreibt die Steigung des Ladungstransferwiderstands mit der Stromdichte und wird unabhängig von der externen Befeuchtung variiert. Das in Abbildung 5.35 gezeigte Verhältnis $R_{ct,j}/R_{ct,j,ref} = 0.9$ bedeutet, dass der Ladungstransferwiderstand um 10 % geringer mit der Stromdichte ansteigt.

Dadurch steigt die Leistungsfähigkeit. Umgekehrt führt das Verhältnis $R_{ct,j}/R_{ct,j,ref} = 1.1$ zu einem um 10 % stärkeren Anstieg des Ladungstransferwiderstands und somit verringelter Leistungsfähigkeit.

Technisch umsetzen lassen sich derartige Variationen durch den Einsatz anderer Gasdiffusionschichten und mikroporöser Schichten. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Flussfeldern mit breiteren Stegen, um eine größere Wasseransammlung zu ermöglichen. Oder es wird eine andere Ionomerzusammensetzung eingesetzt. Die Korrelationen zwischen dem elektrochemischen Materialverhalten und den einzelnen Materialeigenschaften der einzelnen Schichten werden in nachfolgenden, noch laufenden Forschungsarbeiten quantifiziert.

Die dabei zu beobachteten Auswirkungen auf Strom-Spannungskennlinien sind in ihrer makroskopischen Wirkung während des Betriebs vergleichbar mit denen der variierten Platinbeladung des Katalysators in Abbildung 5.32 und sekundäre Effekte wie die Temperaturverteilung in Abbildung 5.33. Die physikalischen Ursachen der internen Befeuchtung, beispielsweise GDL-Eigenschaften oder Stegbreite, unterscheiden sich jedoch deutlich von der Platinbeladung. Die lokalen Gradienten der Gaskonzentrationen, Stromdichte und Temperatur zwischen Membran und Flussfeld unterscheiden sich ebenso. Derartige, vertiefte Untersuchungen sind allerdings der detaillierten Materialentwicklung vorbehalten.

5.5 Zusammenfassung der Simulationsstudien

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der vorgestellten Simulationsstudien am 1x1mm-Flussfeld zusammengefasst.

Strömungsrichtungen der Gase

Der Gegenstrombetrieb und Gleichstrombetrieb unterscheiden sich für das untersuchte Aktivmaterial hinsichtlich der Leistung der Gesamtzelle um 1 %, ebenso hinsichtlich des Wirkungsgrads. Deutliche Unterschiede zeigen sich dagegen in der lokalen, stackinternen Wasserverteilung und damit der lokalen Stromdichteverteilung. Im Gegenstrombetrieb können unterschiedliche relative Feuchten der Gase am Einlass innerhalb des Stacks besser ausgeglichen werden als im Gleichstrombetrieb. Die Wassermenge verteilt sich gleichmäßiger entlang der Kanalstrecke, die minimale, lokale relative Feuchte ist um bis zu zehn Prozentpunkte größer. Dadurch wird die Abhängigkeit des Gegenstrombetriebs von der externen Befeuchtung verringert. Der Gleichstrombetrieb bietet dagegen die Vorteile, robuster gegenüber Temperatur- und Druckänderungen zu sein.

In beiden Betriebsmodi hängen die minimale lokale relative Feuchte, maximale Membrantemperatur und StromdichteVerteilung direkt von der Wasserverteilung ab. Die Strömungsrichtung muss zur Beobachtung der minimalen Feuchte und Maximaltemperatur deshalb explizit berücksichtigt werden. Der resultierende Gesamtstrom und die Zellspannung ändern sich dagegen kaum. Das verwendete Aktivmaterial kann diese lokalen Unterschiede in den Betriebsbedingungen hinsichtlich der Leistungsfähigkeit und Wirkungsgrad nahezu vollständig ausgleichen. Die Strömungsrichtung ist hinsichtlich dieser Optimierungskriterien durch die Betriebsführung wenig relevant. Für andere Aktivmaterialien und Flussfeldgeometrien können sich diese Sachverhalte deutlich ändern, die Betriebsstrategie ist entsprechend anzupassen.

Leistung und Wirkungsgrad

Leistung und Wirkungsgrad werden am stärksten von der Stromdichte beeinflusst, stehen dort aber in einem deutlichen Zielkonflikt. Eine Erhöhung der Stromdichte von 0.25 A cm^{-2} bis 2 A cm^{-2} verfünfacht die elektrische Leistung, halbiert jedoch dabei den Wirkungsgrad. Die deutlichste Steigerung von Leistung und Wirkungsgrad ist durch eine Erhöhung des Gasdrucks am Einlass möglich. Durch eine Druckerhöhung um 2 barg kann die Leistung im untersuchten Betriebsbereich um bis zu 20 % und der Wirkungsgrad um sechs Prozentpunkte gesteigert werden. Die lokale Stromdichte und damit auch Feuchte- und Temperaturgradienten bleiben davon unbeeinflusst. Eine mit der Druckerhöhung vergleichbare Veränderung der Leistungsfähigkeit kann durch Verbesserung des Katalysators, beispielsweise durch eine höhere Platinbeladung, erreicht werden. Die Katalysatorverbesserung um 10 %, simulativ repräsentiert durch den Ladungstransferwiderstand, ist dabei mit einer Druckerhöhung um 0.5 bar vergleichbar.

Lokale Maximaltemperatur des Aktivmaterials

Die maximale Temperatur des Aktivmaterials steigt mit der mittleren Stromdichte von 0.25 A cm^{-2} bis 2 A cm^{-2} um 10 K, obwohl der Kühlmittelmassenstrom bereits proportional erhöht wird. Der Temperaturunterschied des Kühlmittels zwischen Einlass und Auslass bleibt dadurch konstant, die Materialtemperaturen steigen deutlich und die stackinternen Temperaturgradienten erhöhen sich ebenfalls. Die lokale Temperaturverteilung und daraus folgende Maximaltemperatur hängen zusätzlich von den Einlasstemperaturen der Fluide und dem Kühlmittelmassenstrom ab, wie prinzipiell zu erwarten und schwierig zu quantifizieren ist. Insbesondere bei großer Last, höheren Einlasstemperaturen und einem zu geringen Kühlmittelmassenstrom erreicht die Membrantemperatur lokal ein kritisches Niveau, ohne durch verminderte Leistung von außen eindeutig und leicht erkennbar zu sein.

Für die Betriebsführung ist die Beobachtung der Maximaltemperatur innerhalb des Stacks deshalb besonders relevant. Die explizite Beobachtung kann Materialschäden ebenso sicher vermeiden wie großzügige Sicherheitsreserven, dabei jedoch den Gesamtwirkungsgrad des Systems

deutlich erhöhen.

Minimale lokale relative Feuchte

Neben der bereits gezeigten Abhängigkeit der gesamten, lokalen Feuchteverteilung von den Strömungsrichtungen der Betriebsgase wird die Gefahr des lokalen Austrocknens von den Wassertransporeigenschaften des Aktivmaterials und des Flussfelds beeinflusst. Durch Fortschritte in der Materialentwicklung kann somit die Herausforderung für die Betriebsführung, Materialschäden im Betrieb zu vermeiden, verringert werden.

Im Allgemeinen führt der Gegenstrombetrieb zu einem insgesamt gleichmäßigeren und höheren Niveau der Befeuchtung innerhalb des Stacks. Die minimalen Feuchten sind in großen Teilen des Betriebsbereichs um bis zu zehn Prozentpunkte höher als im Gleichstrombetrieb. Dem lokalen Austrocknen der Membran kann somit konstruktiv entgegengewirkt werden. Allerdings können sich bei Gegenstrombetrieb Feuchte- und Temperaturgradienten unter anliegender, elektrischer Last ungünstig überlagern. Dadurch sinkt die relative Feuchte lokal deutlich ab. Im Gegenstrom führt eine Temperaturveränderung der Fluide am Einlass von 75 °C bis 95 °C dadurch zu einer Differenz von 15 Prozentpunkten der minimalen, lokalen relativen Feuchte. Bei Gleichstrom beträgt dieser Unterschied lediglich einen Prozentpunkt. Die Gefahr des lokalen Austrocknens der Membran durch Temperaturänderung ist somit im Gegenstrombetrieb deutlich größer. Die Betriebsführung muss deshalb eine größere Reserve zum (angenommenen) Mindestwert der relativen Feuchte von 40 % halten oder lokale Temperaturänderungen innerhalb des Stacks hinreichend genau und frühzeitig prädizieren. Die lokal aufgelöste, multiphysikalische Beobachtung des Zusammenwirkens von Wassermenge und Temperaturverteilung bietet deshalb besonders für entgegengesetzte Strömungsrichtungen der Gase einen besonderen Mehrwert gegenüber konventionellen Regelungsansätzen.

Fazit der Simulationsstudien

Für einen Betrieb des Stacks mit dem charakterisierten Aktivmaterial in Kombination mit einem 1x1mm-Flussfeld bei hoher Effizienz sind niedrige Stromdichten zu bevorzugen. Die Strömungsrichtungen, Fluideinlasstemperaturen, externe Befeuchtung oder Gasdrücke am Einlass haben in diesem Betriebsbereich für das verwendete Aktivmaterial einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Wirkungsgrad der gesamten Zelle.

Für hohe Leistungen sind dagegen hohe Stromdichten und erhöhter Gasdruck am Stackeinlass vorteilhaft. Diese Maßnahmen verringern allerdings durch Leistungsaufnahme peripherer Komponenten absehbar den Systemwirkungsgrad. Andere Betriebsbedingungen beeinflussen die Leistung der gesamten Zellfläche dagegen im vernachlässigbaren Umfang. Die lokalen Betriebsbedingungen unterscheiden sich jedoch deutlich, dem verwendeten Aktivmaterial gelingt,

die Auswirkungen auf das elektrische Betriebsverhalten deutlich zu begrenzen und stets eine nahezu konstante Gesamtleistung zu erreichen. Die Betriebsbedingungen sind deshalb unter den Gesichtspunkten des Bauteilschutzes, der Effizienz der peripheren Systemkomponenten und des Systemwirkungsgrads zu wählen.

Zum Schutz der Membran vor lokalem Austrocknen ist im Allgemeinen der Gegenstrombetrieb zu bevorzugen. Die Feuchte- und Temperaturverteilung ist deutlich homogener und auf einem insgesamt deutlich höheren Niveau als im Gleichstrombetrieb. Bei Anwendungen mit deutlichen Temperatur- oder Laständerungen können sich im Gegenstrombetrieb allerdings die lokalen Temperatur- und Feuchtegradienten derartig ungünstig überlagern, dass die Membran lokal sehr deutlich austrocknet. Dieses Phänomen muss von der Betriebsführung sicher erkannt werden. Andernfalls muss die Sicherheitsreserve der Befeuchtung deutlich erhöht oder der Gleichstrombetrieb gewählt werden.

Zum Schutz vor lokaler Überhitzung der Membran im Betrieb eignet sich der Gegenstrombetrieb aufgrund des deutlich gleichmäßigeren Temperaturniveaus. Die Temperaturänderungen durch Lastwechsel müssen allerdings von der Betriebsführung antizipiert werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zielsetzung

Zentrale Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen dem verwendeten PEM-Brennstoffzellenaktivmaterial, der lokalen Gradienten der Betriebsbedingungen innerhalb des Stacks und den auf Systemebene relevanten Größen Wirkungsgrad, Leistung und Einhaltung der Betriebsgrenzen.

Die Auslegung von Brennstoffzellensystemen und deren Betriebsführungen mit unterschiedlichen Bauformen der einzelnen Komponenten, noch vielfältigeren Möglichkeiten für deren Anordnung und zusätzlich einzuhaltende (konstruktive) Randbedingungen weist ein hohes Maß an Komplexität auf. Dementsprechend können im frühen Stadium der Entwicklung zahlreiche Simulationen erforderlich sein. Zugleich verhält sich das Aktivmaterial elektrochemisch nicht-linear, lokale Gradienten der Betriebsbedingungen bilden sich innerhalb des Stacks und überlagern sich mit gegenseitigen Wechselwirkungen. Die physikalische Interpretation wird dadurch erschwert, eine direkte Auslegung von Material, Stack und System ist dadurch nicht möglich.

Der vorgestellte Modell- und Untersuchungsansatz soll die relevantesten ortsabhängigen, stack-internen Wechselwirkungen mit deren Auswirkungen für Systemanwendungen erfassen und für Interpretationen zugänglich machen. Aufgrund der großen Anzahl relevanter Simulationsdurchläufe ist der Rechenaufwand je Simulation dabei jedoch deutlich zu begrenzen. Dadurch wird ein Beitrag zur Vorauslegung von Brennstoffzellensystemen und deren Betriebsführung aufgezeigt.

Modellentwicklung

Das vorgestellte Modell umfasst mit der elektrochemischen Reaktion innerhalb des Aktivmaterials, dem Druckabfall entlang der Gaskanäle und der Temperaturverteilung innerhalb des gesamten Stacks alle relevanten physikalischen Prozesse. Die daraus folgenden Gradienten der Betriebsbedingungen Gaszusammensetzung, Druck und Temperaturen werden entlang der Fluidströmung und orthogonal dazu durch das Aktivmaterial hindurch zweidimensional erfasst. Die lokale Stromdichte des Aktivmaterials wird ebenfalls lokal aufgelöst quantifiziert.

Die Grundlage des Modells bildet ein umfassend für PEM-Brennstoffzellen aktuell anwendungs-naher Materialkonfigurationen weiterentwickeltes 0D-Modell der Elektrochemie. Dieses Teilmodell berechnet die Strom-Spannungskennlinien in Abhängigkeit der lokalen Betriebsbedingungen mittels algebraischer Gleichungen und unterscheidet dabei explizit zwischen den Beiträgen

der unterschiedlichen Verlustprozesse. Die Auswirkungen der einzelnen materialbedingten Verlustmechanismen sind dadurch für Interpretationen und künftige Optimierungen außerhalb dieser Arbeit zugänglich.

Das elektrochemische Teilmodell wird entlang der Kanalstrecke mehrfach hintereinander aufgerufen, um die lokal veränderlichen Betriebsbedingungen zu berücksichtigen und die daraus folgende, lokal diskretisierte Stromdichte berechnen zu können. Zusätzlich ist ein Wassertransportmodell zur Erfassung der Wasserverteilung zwischen Anodengaskanal und Kathodengaskanal notwendig. Ein neu entwickelter Ansatz auf Basis von Messdaten und Stoffmengenbilanzen wird im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und vorgestellt.

Das strömungsmechanische Teilmodell erfasst den Druckabfall zwischen Gaseinlass und Gasauslass jeweils auf Anoden- und Kathodenseite. Die Besonderheit kleiner Kanalgeometrien, wie sie für PEM-Brennstoffzellen typisch sind, wird dabei ebenso berücksichtigt wie die je nach Betriebspunkt auftretende Zwei-Phasenströmung. Die verwendeten, empirischen Modellansätze mit ihren dort validierten Zahlenwerten werden aus der Literatur entnommen.

Das thermische Teilmodell erfasst zweidimensional aufgelöst alle Wärmetransportprozesse innerhalb des Stacks, den Wärmeumsatz der elektrochemischen Reaktion und auftretende Wasserkondensation.

Die zahlreichen Wechselwirkungen zwischen den Prozessen und sich überlagernden Gradienten der Betriebsbedingungen verhindern eine direkte Simulation im Gesamtmodell. Stattdessen werden die einzelnen Teilmodelle iterativ aufgerufen. In dieser Iteration wird auch zwischen dem Betrieb des Stacks bei Gleichstrom oder Gegenstrom unterschieden.

Parametrierung und Validierung

Das grundlegende, elektrochemische 0D-Modell der Elektrochemie wird umfangreich mittels Messungen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und Linear Sweep Voltammetry für kleinformatige Zellen mit homogenen Betriebsbedingungen parametriert. Während dieser Messungen werden alle relevanten Betriebsbedingungen relative Feuchte, Partialdrücke der Reaktanten, die Temperatur und die anliegende Stromdichte zielgerichtet im reproduzierbaren Betriebsbereich variiert. Die Validierung erfolgt davon getrennt mit gemessenen Strom-Spannungskennlinien.

Die Validierung ist im mittel- und langfristig stabilen Betriebsbereich mittlerer Spannungen erfolgreich. Systematische Abweichungen zeigen sich im Bereich hoher Spannungen, da die zeitlich kontinuierliche Bildung von Platinoxid, sowie die deshalb stetig fallende Spannung im stationären Modell nicht berücksichtigt werden können.

Für die ortsaufgelöste Elektrochemie wird das Wassertransportmodell mittels Feuchtemessungen an kleinformatigen Zellen parametriert und mit gemessenen Feuchten an Zellen mit 260 mm Kanallänge validiert. Die unterschiedlichen Zellformate für Parametrierung und Validierung weisen jedoch deutliche Unterschiede im verwendeten Flussfeld auf. Daraus folgen systematische Abweichungen zwischen Messung und Simulation. Gleichermaßen gilt für die Validierung der

ortsauflösten Elektrochemie in Form gemessener und simulierter StromdichteVerteilung. Die Tendenzen stimmen überein, eine systematische Abweichung ist jedoch nicht vermeidbar. Das strömungsmechanische Modell enthält dagegen Parameterwerte für eine große Bandbreite unterschiedlicher Geometrien aus der Literatur. Eine Validierung mit den Messwerten ist deshalb sehr erfolgreich mit relativen Abweichungen unterhalb 6 %.

Charakteristisch für das verwendete Aktivmaterial ist die Fähigkeit, unterschiedliche Betriebsbedingungen hinsichtlich der resultierenden Leistung vergleichsweise gut ausgleichen zu können. Nachteilig ist allerdings die vergleichsweise deutlich ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber zu geringer Befeuchtung oder zu hoher Temperaturen. Diese Materialeigenschaften prägen die vorgestellten Untersuchungen und überlagern teilweise sogar deren Ergebnisse. Die Betriebsführung muss deshalb materialbedingt die Kombinationen aus geringer Befeuchtung bei hoher Temperatur mit Sicherheit vermeiden, hat jedoch im sonstigen Betriebsbereich einen vergleichsweise großen Freiheitsgrad.

Zwischen dem Betrieb bei Gleichstrom oder Gegenstrom lassen sich deutliche Unterschiede in der lokalen, stackinternen Wasserverteilung und damit der Stromdichte beobachten. Der Gegenstrom kann unterschiedliche Befeuchtungen der Gase am Einlass besser ausgleichen und ist damit weniger abhängig von externer Befeuchtung. Bei gleichen Einlassbedingungen liegt die minimale, lokale relative Feuchte etwa um 10 Prozentpunkte höher als beim Gleichstrombetrieb. Im Gegenstrom zeigen sich jedoch deutliche Wechselwirkungen zwischen Temperatur- und Druckänderungen auf der einen Seite und den daraus folgenden, lokalen Feuchteänderungen. Dadurch kann sich die lokale, minimale relative Feuchte deutlich verringern. Dieses Phänomen muss von der Betriebsführung zumindest berücksichtigt, wenn nicht gar explizit beobachtet werden. Der Betrieb im Gleichstrom erweist sich dagegen als robuster.

Leistung und Wirkungsgrad lassen sich am deutlichsten durch die Druckerhöhung steigern. Die lokale Verteilung der Stromdichte und damit auch die Gradienten der restlichen Betriebsbedingungen bleiben dabei konstant. Eine mit der Druckerhöhung von 0.5 bar(g) vergleichbare Steigerung der Leistung ist durch die Verbesserung des Katalysators um 10 % möglich, beispielsweise durch eine höhere Platinbeladung oder optimierte Befeuchtung der Katalysatorsschicht durch andere Gasdiffusionslagen mit veränderten Flussfeldern. Ebenso deutlich wirkt sich die Verschlechterung der katalytischen Wirkung in Folge von Degradationsprozessen während des Betriebs aus.

Die lokale Maximaltemperatur des Aktivmaterials verändert sich ebenfalls nach Degradation des Katalysators. Durch den schlechteren Wirkungsgrad steigt das generelle Temperaturniveau und am Ort der höchsten Temperatur kann die maximal zulässige Temperatur überschritten werden. Eine über die Lebensdauer mögliche Degradation des Katalysators von 50 % führt bereits bei einer mittleren Last von 2 Acm^{-2} zu einem Temperaturanstieg des Aktivmaterials um 5 K. Mit

fortschreitender Betriebsdauer ist somit eine stärkere Kühlung notwendig. Sobald die Kühlwirkung durch das Brennstoffzellensystem nicht mehr ausreichend gesteigert werden kann, ist das Ende der Lebensdauer des Aktivmaterials und somit des gesamten Stacks erreicht. In welchem Maß sich die Sicherheitsreserve zwischen der Temperatur des Aktivmaterials und der maximal zulässigen Temperatur am Ende der Lebensdauer verringert, kann somit bereits vorab durch Anpassung der Parameterwerte berücksichtigt werden.

Während des Betriebs führen hohe Stromdichten, hohe Einlasstemperaturen und ein geringer Kühlmittelmassenstrom zu kritisch hohen Temperaturen der Membran. Beim verwendeten Aktivmaterial ändert sich die elektrische Leistungsfähigkeit während des Temperaturanstiegs aber kaum, wodurch die eindeutige Erfassung dieses Vorgangs von außen erschwert wird. Die orts- aufgelöste, multiphysikalische Beobachtung bietet für diese Materialkombination deshalb einen besonderen Mehrwert.

Abgrenzung zu anderen Modellansätzen

Dem vorgestellten Modellansatz gelingt es, alle Prozesse innerhalb des gesamten Stacks physikalisch interpretierbar abzubilden- von der Elektrochemie im Aktivmaterial über die Strömungsmechanik in den Kanälen bis zur Thermodynamik in allen Bestandteilen des Gehäuses. Darüber hinaus werden die lokalen Gradienten aller Betriebsbedingungen und somit auch deren Extremwerte erfasst. Dadurch wird gegenüber einfachen Übertragungsfunktionen oder Messdaten von Strom und Spannung des gesamten Stacks ein Mehrwert in der Auslegung der Betriebsführung und des Brennstoffzellensystems geschaffen. Weitere Verbesserungsmöglichkeiten in der Interaktion zwischen dem eingesetzten Aktivmaterial, der Stackkonstruktion und der Anpassung der Systemkomponenten in der Peripherie des Stacks lassen sich damit auswerten.

Die umfangreiche und explizite Abbildung, wie sich die Materialeigenschaften des Aktivmaterials mit den lokalen Betriebsbedingungen ändern, vertieft das physikalische Verständnis der materialinternen Vorgänge. Der Transfer dieses Verständnis auf Stack- und Systemebene geht somit über die Materialcharakterisierung hinaus und schafft Anhaltspunkte zur weiteren, gemeinsamen Anpassung von Material, Stack und System.

Zur Beherrschung der zahlreichen Variationsmöglichkeiten im Systemaufbau, in den Systemkomponenten, im Stackaufbau und im verwendeten Aktivmaterial ist der Rechenaufwand je Simulation deutlich begrenzt. Die Rechenzeit liegt um Größenordnungen unterhalb von CFD-Simulationen. Alle elektrochemischen Parameter entstammen Messungen mit dem verwendeten Aktivmaterial und Flussfeld bei homogenen Betriebsbedingungen, wodurch eine eindeutige Zuordnung zwischen elektrochemischen Verhalten und den Betriebsbedingungen gewährleistet ist. Bei dieser Charakterisierung des Aktivmaterials wird eindeutig zwischen Parametrierung und Validierung unterschieden, wovon die Zuordnung des Spannungsabfalls zu den einzelnen Verlustprozessen profitiert. Auch dieses Kriterium unterscheidet den vorgestellten Modellansatz von bisherigen Veröffentlichungen und gängiger Simulationssoftware.

Fazit und Ausblick

Der vorgestellte Modellansatz bietet zahlreiche Anknüpfungspunkte für interessante wie relevante Forschungsvorhaben. Auf Ebene des Aktivmaterials kann die Materialcharakterisierung in Form detailreicherer Kettenleitermodelle vertieft werden. Dadurch kann perspektivisch die Fitqualität in einem größeren Betriebsbereich weiter gesteigert werden. Des Weiteren wird angestrebt, den Einfluss elementarer Materialkennzahlen, wie beispielsweise der Beladung mit Katalysatormaterial pro Zellfläche, auf die resultierende Überspannung und damit Leistungsfähigkeit der Zelle direkt zu erfassen. Ein derartiges Vorhaben zielt in Richtung der Materialentwicklung und wird bereits am Institut umgesetzt. Der hier vorgestellte Modellansatz bietet die anschließende Möglichkeit zum Transfer auf die Stack- und Systemebene.

Genauso relevant ist die Veränderung der Materialeigenschaften während des Betriebs. Dazu werden bereits am Institut die Änderungen im Zellverhalten durch herausragende Degradationsprozesse untersucht. Im hier vorgestellten Modell können derartige Veränderungen in Form veränderter Parametersätze berücksichtigt werden. Die daraus folgenden Konsequenzen für Leistung, Wirkungsgrad und die Betriebsgrenzen können mit dem vorgestellten Stackbeobachtungsmodell untersucht werden. Die Betriebsführung kann somit an die Betriebsdauer und fortschreitende Degradation angepasst werden.

Auf Stackebene und somit lokal aufgelöst lassen sich mit Hilfe fortgeschrittener Messtechnik bei anwendungsnaher Stöchiometrie die Diffusionsverluste detaillierter quantifizieren. Diese Detaillierung zielt vorrangig auf die Abhängigkeit der Diffusionsverluste von lokal variablen Gasfeuchten, Partialdrücken der Reaktanten, Anpresskräften des Flussfelds oder der Konstruktion des Flussfelds. Ein derartiges Vorhaben mit klarer Fokussierung auf vergleichenden Messungen wird derzeit bereits ebenfalls im Institut umgesetzt. Daraus gewonnene Erkenntnisse können in Form angepasster Gleichungen für die Diffusionsüberspannung in das elektrochemische Modell integriert werden. Davon wird sich eine höhere Modellgenauigkeit bei hoher Stromdichte oder niedriger Stöchiometrie erhofft.

Die Gasdiffusion hängt allerdings von der lokalen Wasser- und Wasserdampfmenge ab. Zur Quantifizierung lokaler Gasdiffusionsprozesse ist deshalb die valide Erfassung der lokalen Wasserverteilung entlang der Kanalstrecke. Dazu ist das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Modell zum Wassertransport auf die verwendete Flussfeldgeometrie des räumlich aufgelösten Messaufbaus zu übertragen, durch zusätzliche Versuchsreihen zu detaillieren und simulativ weiter zu entwickeln. Diese Schritte sind bereits in Vorbereitung.

Auch das strömungsmechanische Modell bietet Anknüpfungspunkte für weitere Forschungsvorhaben. Die empirischen Ansätze führen zwar zu einer anwendungsbezogenen zufriedenstellenden Modellgenauigkeit, sind jedoch hinsichtlich des physikalischen Verständnisses der Zweiphasenströmung in kleinen Kanälen beschränkt. Um dieses zu erhöhen, sind separate, grundlegende Experimente und strömungsmechanische Überlegungen notwendig. Daraus gewonnene

Erkenntnisse über den detaillierten Ort des Phasenwechsels in Kanalströmungen oder Wechselwirkungen zwischen lokalen Drücken, Gaszusammensetzungen und Temperaturen können anschließend den vorgestellten Modellansatz erweitern. Ein derartiges Vorhaben wird bereits am Institut für Strömungsmechanik (ISM) umgesetzt.

Die naheliegendste Möglichkeit zur Weiterentwicklung ist jedoch, den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten, elektrochemischen Modellansatz für die gleiche Flussfeld zu parametrieren und zu validieren. Darauf aufbauend wären detailliertere Charakterisierungen des Aktivmaterials inklusive des Wassertransports möglich.

In Richtung der technischen Realisierung und (perspektivisch) kommerziellen Anwendung sind zusätzlich zum Brennstoffzellenstack die peripheren Komponenten im Brennstoffzellensystemen miteinzubeziehen. Das gilt insbesondere für die Untersuchung des Systemwirkungsgrads, der Systemleistung und des technisch umsetzbaren Betriebsbereichs der angestrebten Anwendung.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Lohse, *Hanwha Energy nimmt 50-MW-Brennstoffzellen-Kraftwerk in Betrieb*, 2020. (besucht am 17. Apr. 2024). [Online]. Available: <https://power-to-x.de/hanwha-energy-nimmt-50-mw-brennstoffzellen-kraftwerk-in-betrieb/>.
- [2] W. Kempkens, *Premiere für ein Wasserstoff-Kraftwerk*, 2022. (besucht am 17. Apr. 2024). [Online]. Available: [https://www.ingenieur.de/fachmedien/vdi-energie-umwelt/energie-vdi-energie-umwelt/energiaversorgung/premiere-fuer-ein-wasserstoff-kraftwerk/](https://www.ingenieur.de/fachmedien/vdi-energie-umwelt/energie-vdi-energie-umwelt/energierversorgung/premiere-fuer-ein-wasserstoff-kraftwerk/).
- [3] *Brennstoffzellen-Lkw : Daimler Truck baut kundennahe Erprobungsflotte von Mercedes-Benz GenH2 Trucks*, 2023. (besucht am 17. Apr. 2024). [Online]. Available: <https://www.daimlertruck.com/newsroom/pressemittelung/brennstoffzellen-lkw-daimler-truck-baut-kundennahe-erprobungsflotte-von-mercedes-benz-genh2-trucks-52552943>.
- [4] *Truck Yeah!* (Besucht am 17. Apr. 2024). [Online]. Available: <https://www.bosch.com/de/stories/brennstoffzellen-lkw-nikola-two/>.
- [5] *AIDA Nachhaltigkeit*, 2024. (besucht am 17. Apr. 2024). [Online]. Available: <https://aida.de/unternehmen/nachhaltigkeit/innovative-technologien>.
- [6] A. Kvist, *Fuel cell manufacturer Blue World Technologies closes financing round with Maersk Growth and EIFO*, 2023. (besucht am 17. Apr. 2024). [Online]. Available: <https://www.blue.world/fuel-cell-manufacturer-blue-world-technologies-closes-financing-round-with-maersk-growth-and-eifo/>.
- [7] *Um Schiffslängen voraus*, 2022. (besucht am 17. Apr. 2024). [Online]. Available: <https://www.freudenberg.com/de/presse-medien/pressemittelungen/detail/um-schiffslaengen-voraus>.
- [8] *Entwicklung eines Brennstoffzellensystems für den maritimen Bereich*, 2023. (besucht am 17. Apr. 2024). [Online]. Available: <https://www.schiffundhafen.de/nachrichten/schiffbau/detail/entwicklung-eines-brennstoffzellensystems-fuer-den-maritimen-bereich.html>.
- [9] *ZEROe Towards the world's first hydrogen-powered commercial aircraft*. (besucht am 17. Apr. 2024). [Online]. Available: <https://www.airbus.com/en/innovation/low-carbon-aviation/hydrogen/zeroe>.

- [10] *First ZEROe engine fuel cell successfully powers on*, 2024. (besucht am 17. Apr. 2024). [Online]. Available: <https://www.airbus.com/en/newsroom/stories/2024-01-first-zeroe-engine-fuel-cell-successfully-powers-on>.
- [11] M. Eikerling und A. Kulikovsky, *Polymer Electrolyte Fuel Cells*, 1. Auflage. Boca Raton: CRC Press, Sep. 2014. [Online]. Available: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781439854068>.
- [12] E. Ivers-Tiffée, *Batterien und Brennstoffzellen, Skriptum zur Vorlesung*, WS16/17. Karlsruhe: Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [13] Richard Zahoransky, Hrsg., *Energietechnik: Systeme zur konventionellen und erneuerbaren Energieumwandlung. Kompaktwissen für Studium und Beruf*, 9. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2022.
- [14] M. Heinzmann, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, “Advanced impedance study of polymer electrolyte membrane single cells by means of distribution of relaxation times”, *J. Power Sources*, Jg. 402, Nr. September, S. 24–33, 2018.
- [15] M. Heinzmann, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, “Impedance modelling of porous electrode structures in polymer electrolyte membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, Jg. 444, Nr. October, 2019.
- [16] M. Heinzmann, “Analyse und Modellbildung von PEM-Brennstoffzellen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie”, Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), 2023, S. 166. [Online]. Available: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000161293>.
- [17] M. Schönleber, D. Klotz und E. Ivers-Tiffée, “A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests”, *Electrochim. Acta*, Jg. 131, S. 20–27, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.034>.
- [18] H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel und E. Ivers-Tiffée, “Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells”, *J. Appl. Electrochem.*, Jg. 32, Nr. 8, S. 875–882, 2002.
- [19] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz und E. Ivers-Tiffée, “Studies on LiFePO₄ as cathode material using impedance spectroscopy”, *J. Power Sources*, Jg. 196, Nr. 12, S. 5342–5348, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.121>.
- [20] J. Illig, M. Ender, T. Chrobak, J. P. Schmidt, D. Klotz und E. Ivers-Tiffée, “Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄ -Cathodes by Impedance Modeling”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 159, Nr. 7, A952–A960, 2012.

- [21] J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián und J. Pérez Peña, “Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry”, *J. Chem. Educ.*, Jg. 77, Nr. 9, S. 1195, Sep. 2000. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed077p1195>.
- [22] P. Zahrul, I. Hartung, S. Kirsch, G. Huebner, F. Hasché und H. A. Gasteiger, “Voltage Cycling Induced Losses in Electrochemically Active Surface Area and in H₂/Air-Performance of PEM Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 163, Nr. 6, F492–F498, 2016.
- [23] P. Schneider, C. Sadeler, A.-C. Scherzer, N. Zamel und D. Gerteisen, “Fast and Reliable State-of-Health Model of a PEM Cathode Catalyst Layer”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 166, Nr. 4, F322–F333, 2019.
- [24] C. Gerling, M. Hanauer, U. Berner und K. Andreas Friedrich, “Full Factorial In Situ Characterization of Ionomer Properties in Differential PEM Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 168, Nr. 8, S. 84504, 2021. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/ac1812>.
- [25] P. W. Majsztrik, M. B. Satterfield, A. B. Bocarsly und J. B. Benziger, “Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes”, *J. Memb. Sci.*, Jg. 301, Nr. 1-2, S. 93–106, 2007.
- [26] M. B. Satterfield und J. B. Benziger, “Non-Fickian Water Vapor Sorption Dynamics by Nafion Membranes”, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 112, Nr. 12, S. 3693–3704, 2008.
- [27] S. Didierjean, J. C. Perrin, F. Xu, G. Maranzana, M. Klein, J. Mainka und O. Lottin, “Theoretical evidence of the difference in kinetics of water sorption and desorption in Nafion®membrane and experimental validation”, *J. Power Sources*, Jg. 300, S. 50–56, 2015.
- [28] F. Xu, S. Leclerc, D. Stemmelen, J. C. Perrin, A. Retournard und D. Canet, “Study of electro-osmotic drag coefficients in Nafion membrane in acid, sodium and potassium forms by electrophoresis NMR”, *J. Memb. Sci.*, Jg. 536, S. 116–122, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.067>.
- [29] R. C. Sellin, K. Mozet, A. Ménage, J. Dillett, S. Didierjean und G. Maranzana, “Measuring electro-osmotic drag coefficients in PFSA membranes without any diffusion assumption”, *Int. J. Hydrol. Energy*, Jg. 44, Nr. 45, S. 24905–24912, 2019.
- [30] A. Husar, A. Higier und H. Liu, “In situ measurements of water transfer due to different mechanisms in a proton exchange membrane fuel cell”, *J. Power Sources*, Jg. 183, Nr. 1, S. 240–246, 2008.

- [31] M. Erni, M. H. Nik Suhaimi, W. R. Wan Daud, E. H. Majlan und K. Miftah, “Operating temperature effects on water transport behavior in a single cell PEMFC”, *Appl. Mech. Mater.*, Jg. 52-54, S. 1153–1158, 2011.
- [32] J. H. Spurk und N. Aksel, *Strömungslehre Einführung in die Theorie*, 8. überarb. Heidelberg Dordrecht London New York: Springer, 2010, S. 574.
- [33] H. Sigloch, *Technische Fluidmechanik*, 11. Auflag. Berlin: Springer Vieweg, 2022.
- [34] H. Schade, E. Kunz, F. Kameier und C. O. Paschereit, *Strömungslehre*, 5. Auflage. Berlin, Boston: De Gruyter, Feb. 2022, S. 652. [Online]. Available: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110641455/html>.
- [35] T. Eirola, “Convergence of the back-and-forth shooting method for solving two-point boundary-value problems”, *J. Optim. Theory Appl.*, Jg. 41, Nr. 4, S. 559–572, 1983.
- [36] G. S. Kim, P. C. Sui, A. A. Shah und N. Djilali, “Reduced-dimensional models for straight-channel proton exchange membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, Jg. 195, Nr. 10, S. 3240–3249, 2010.
- [37] A. Z. Weber, R. L. Borup, R. M. Darling, P. K. Das, T. J. Dursch, W. Gu, D. Harvey, A. Kusoglu, S. Litster, M. M. Mench, R. Mukundan, J. P. Owejan, J. G. Pharoah, M. Secanell und I. V. Zenyuk, “A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 161, Nr. 12, F1254–F1299, 2014.
- [38] J. Zhao, X. Li, C. Shum und J. McPhee, “A Review of physics-based and data-driven models for real-time control of polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Energy AI*, Jg. 6, S. 100114, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.egyai.2021.100114>.
- [39] S. Gößling, *2-D + 1-D ortsaufgelöste Modellierung von PEM-Brennstoffzellen*, 1. Auflage. München: Verlag Dr. Hut, 2019.
- [40] S. Caux, Y. Gaoua und P. Lopez, “A combinatorial optimisation approach to energy management strategy for a hybrid fuel cell vehicle”, *Energy*, Jg. 133, S. 219–230, 2017.
- [41] N. Marx, D. Hissel, F. Gustin, L. Boulon und K. Agbossou, “On the sizing and energy management of an hybrid multistack fuel cell – Battery system for automotive applications”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Jg. 42, Nr. 2, S. 1518–1526, 2017.
- [42] J. H. Jung, S. Ahmed und P. Enjeti, “PEM fuel cell stack model development for real-time simulation applications”, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, Jg. 58, Nr. 9, S. 4217–4231, 2011.
- [43] A. A. Kulikovsky, “A Physically-Based Analytical Polarization Curve of a PEM Fuel Cell”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 161, Nr. 3, F263–F270, 2014.

- [44] J. T. Pukrushpan, “Modeling and control of fuel cell systems and fuel processors”, Dissertation, The University of Michigan, 2003, S. 133. arXiv: 0302290 [cond-mat].
- [45] F. Musio, F. Tacchi, L. Omati, P. Gallo Stampino, G. Dotelli, S. Limonta, D. Brivio und P. Grassini, “PEMFC system simulation in MATLAB-Simulink® environment”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Jg. 36, Nr. 13, S. 8045–8052, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.093>.
- [46] J. D. Rojas, C. Kunusch, C. Ocampo-Martinez und V. Puig, “Control-Oriented Thermal Modeling Methodology for Water-Cooled PEM Fuel-Cell-Based Systems”, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, Jg. 62, Nr. 8, S. 5146–5154, 2015.
- [47] L. Boulon, K. Agbossou, D. Hissel, P. Sicard, A. Bouscayrol und M. C. Péra, “A macroscopic PEM fuel cell model including water phenomena for vehicle simulation”, *Renew. Energy*, Jg. 46, S. 81–91, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2012.03.009>.
- [48] A. Saadi, M. Becherif, D. Hissel und H. S. Ramadan, “Dynamic modeling and experimental analysis of PEMFCs: A comparative study”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Jg. 42, Nr. 2, S. 1544–1557, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.180>.
- [49] A. Leonide, “SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy”, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2010.
- [50] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski und S. Gottesfeld, “Polymer Electrolyte Fuel Cell Model”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 138, S. 2334–2342, 1991.
- [51] D. S. Falcão, V. B. Oliveira, C. M. Rangel, C. Pinho und A. M. Pinto, “Water transport through a PEM fuel cell: A one-dimensional model with heat transfer effects”, *Chem. Eng. Sci.*, Jg. 64, Nr. 9, S. 2216–2225, 2009.
- [52] Y. Jiang, Z. Yang, K. Jiao und Q. Du, “Sensitivity analysis of uncertain parameters based on an improved proton exchange membrane fuel cell analytical model”, *Energy Convers. Manag.*, Jg. 164, Nr. March, S. 639–654, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.002>.
- [53] D. Klotz, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, “Dynamic Electrochemical Model For SOFC-Stacks”, *ECS Meet. Abstr.*, Jg. MA2009-02, Nr. 12, S. 1285–1285, 2009.
- [54] W. Gu, D. R. Baker, Y. Liu und H. A. Gasteiger, “Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) down-the-channel performance model”, *Handb. Fuel Cells*, Dez. 2010. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470974001.f500044>.

- [55] A. Goshtasbi, B. L. Pence und T. Ersal, “A real-time pseudo-2d bi-domain model of PEM fuel cells for automotive applications”, in *Proc. ASME 2017 Dyn. Syst. Control Conf.*, Tysons, Virginia, USA, 2017, S. 10.
- [56] S. A. Freunberger, M. Santis, I. A. Schneider, A. Wokaun und F. N. Büchi, “In-Plane Effects in Large-Scale PEMFCs”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 153, Nr. 2, A396, 2006.
- [57] T. F. Fuller, “Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 140, Nr. 5, S. 1218, 1993.
- [58] T. V. Nguyen und R. E. White, “A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 140, Nr. 8, S. 2178–2186, 1993.
- [59] A. Goshtasbi, P. García-Salaberri, J. Chen, K. Talukdar, D. G. Sanchez und T. Ersal, “Through-the-Membrane Transient Phenomena in PEM Fuel Cells: A Modeling Study”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 166, Nr. 7, F3154–F3179, 2019.
- [60] G. A. Futter, P. Gazdzicki, K. A. Friedrich, A. Latz und T. Jahnke, “Physical modeling of polymer-electrolyte membrane fuel cells: Understanding water management and impedance spectra”, *J. Power Sources*, Jg. 391, Nr. December 2017, S. 148–161, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.070>.
- [61] B. Xie, G. Zhang, Y. Jiang, R. Wang, X. Sheng, F. Xi, Z. Zhao, W. Chen, Y. Zhu, Y. Wang, H. Wang und K. Jiao, ““3D+1D” modeling approach toward large-scale PEM fuel cell simulation and partitioned optimization study on flow field”, *eTransportation*, Jg. 6, S. 100 090, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.etran.2020.100090>.
- [62] J. S. Yi und T. V. Nguyen, “An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 145, S. 1149–1159, 1998.
- [63] S. Gößling, N. Nickig und M. Bahr, “2-D + 1-D PEM fuel cell model for fuel cell system simulations”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Jg. 46, Nr. 70, S. 34 874–34 882, Okt. 2021. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319921031700>.
- [64] E. Crespi, G. Guandalini, S. Gößling und S. Campanari, “Modelling and optimization of a flexible pressurized PEMFC power plant for grid balancing purposes”, *Int. J. Hydro*, Jg. 46, S. 13 190–13 205, 2021.
- [65] L. C. Pérez, L. Brandão, J. M. Sousa und A. Mendes, “Segmented polymer electrolyte membrane fuel cells-A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Jg. 15, Nr. 1, S. 169–185, 2011.

- [66] P. Oppek, S. Raab und A. Weber, “Spatially Resolved Analysis of the Influence of Three-Dimensional Flow Field Structures on Loss Processes in PEMFCs”, *ECS Trans.*, Jg. 114, Nr. 5, S. 427–436, Sep. 2024. [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/11405.0427ecst>.
- [67] M. Eikerling, “Water Management in Cathode Catalyst Layers of PEM Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 153, Nr. 3, E58, 2006.
- [68] A. Hakenjos, “Untersuchung zum Wasserhaushalt von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen”, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2006. [Online]. Available: <http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/3066/>.
- [69] H. Scholz, “Modellierung und Untersuchung von Flutungsphänomenen in Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen”, Dissertation, RWTH Aachen, 2015, S. 178.
- [70] T. Kaneko, M. Ohki, H. Kanesaka, Y. Yoshimoto und I. Kinoshita, “Effect of ionomer swelling and capillary condensation of water on porous characteristics in cathode catalyst layers of polymer electrolyte membrane fuel cells under humidified conditions”, *Int. J. Heat Mass Transf.*, Jg. 200, 2023.
- [71] J. B. Pyo, S. Lee und T. S. Kim, “Intrinsic swelling behavior of free-standing nanoporous ionomer-bound carbon films”, *Polym. Test.*, Jg. 100, S. 107 241, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107241>.
- [72] G. Huang, M. Mandal, N. U. Hassan, K. Groenhout, A. Dobbs, W. E. Mustain und P. A. Kohl, “Ionomer Optimization for Water Uptake and Swelling in Anion Exchange Membrane Electrolyzer: Oxygen Evolution Electrode”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 167, Nr. 16, S. 164 514, 2020.
- [73] D. Wang und C. J. Cornelius, “Modeling ionomer swelling dynamics of a sulfonated polyphenylene, pentablock copolymers, and nafion”, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, Jg. 55, Nr. 5, S. 435–443, 2017.
- [74] M. Prokop, M. Drakselova und K. Bouzek, *Review of the experimental study and prediction of Pt-based catalyst degradation during PEM fuel cell operation*, 2020.
- [75] J. Mitzel, Q. Zhang, P. Gazdzicki und K. A. Friedrich, “Review on mechanisms and recovery procedures for reversible performance losses in polymer electrolyte membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, Jg. 488, Nr. October 2020, S. 229 375, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229375>.
- [76] P. Zahrul, “Untersuchungen zur Aktivität und Stabilität von Membran-Elektroden-Einheiten für PEM-Brennstoffzellen”, Dissertation, Technische Universität München, 2019.

- [77] P. W. Atkins, J. de Paula und J. J. Keeler, *Physikalische Chemie*, 6. Auflage. Weinheim: John Wiley & Sons, 2021, S. 1234.
- [78] E. Colombo, A. Bisello, A. Casalegno und A. Baricci, “Mitigating PEMFC Degradation During Start-Up: Locally Resolved Experimental Analysis and Transient Physical Modelling”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 168, Nr. 5, S. 54 508, 2021. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/abf4eb>.
- [79] T. Gaumont, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, S. Didierjean, J. Pauchet und L. Guétaz, “Measurement of protonic resistance of catalyst layers as a tool for degradation monitoring”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Jg. 42, Nr. 3, S. 1800–1812, 2017.
- [80] C. Gerling, M. Hanauer, U. Berner und K. Andreas Friedrich, “PEM Single Cells under Differential Conditions: Full Factorial Parameterization of the ORR and HOR Kinetics and Loss Analysis”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 169, Nr. 1, S. 014 503, 2022. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/ac44ba>.
- [81] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, A. Clark und H. A. Gasteiger, “Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 154, Nr. 2, B279, 2007.
- [82] C. Francia, V. S. Ijeri, S. Specchia und P. Spinelli, “Estimation of hydrogen crossover through Nafion®membranes in PEMFCs”, *J. Power Sources*, Jg. 196, Nr. 4, S. 1833–1839, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.058>.
- [83] S. A. Vilekar und R. Datta, “The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, Jg. 195, Nr. 8, S. 2241–2247, 2010.
- [84] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song und J. Zhang, “Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells”, *J. Power Sources*, Jg. 167, Nr. 1, S. 25–31, 2007.
- [85] S. Primdahl und M. Mogensen, “Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 146, Nr. 8, S. 2827–2833, 1999.
- [86] M. J. Cheah, I. G. Kevrekidis und J. Benziger, “Effect of interfacial water transport resistance on coupled proton and water transport across Nafion”, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 115, Nr. 34, S. 10 239–10 250, 2011.
- [87] I. S. Hussaini und C. Y. Wang, “Visualization and quantification of cathode channel flooding in PEM fuel cells”, *J. Power Sources*, Jg. 187, S. 444–451, 2009.
- [88] R. W. Lockhart und R. C. Martinelli, “Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two component flow in pipes”, *Chem. Eng. Prog.*, Jg. 45.1, S. 38–48, 1949.

- [89] N. J. English und S. G. Kandlikar, “An experimental investigation into the effect of surfactants on air-water two-phase flow in minichannels”, *Heat Transf. Eng.*, Jg. 27, Nr. 4, S. 99–109, 2006.
- [90] L. Zhang, X. T. Bi, D. P. Wilkinson, R. Anderson, J. Stumper und H. Wang, “Gas-liquid two-phase flow behavior in minichannels bounded with a permeable wall”, *Chem. Eng. Sci.*, Jg. 66, Nr. 14, S. 3377–3385, 2011.
- [91] M. Grimm, E. J. See und S. G. Kandlikar, “Modeling gas flow in PEMFC channels: Part i - Flow pattern transitions and pressure drop in a simulated ex situ channel with uniform water injection through the GDL”, *Int. J. Hydrot. Energy*, Jg. 37, Nr. 17, S. 12 489–12 503, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.001>.
- [92] S. G. Kandlikar, E. J. See und R. Banerjee, “Modeling Two-Phase Pressure Drop along PEM Fuel Cell Reactant Channels”, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 162, Nr. 7, F772–F782, 2015.
- [93] D. Chisholm, “Lockhart-Martinelli Basis for the Correlation Flow for Two-Phase”, *Int. J. Heat Mass Transf.*, Jg. 10, S. 1767–1778, 1967.
- [94] V. e.V., Hrsg., *VDI-Wärmeatlas*, 11., bearb. Berlin, Heidelberg: SpringerVieweg, 2013, S. 1786. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-19981-3>.
- [95] R. L. Mott und J. A. Untener, *Applied fluid mechanics*, 17. Aufl. Boston: Pearson Higher Ed, 2015.
- [96] J. J. Baschuk und X. Li, “Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks based on a hydraulic network approach”, *Int. J. Energy Res.*, Jg. 28, Nr. 8, S. 697–724, 2004.
- [97] T. L. Bergman und A. S. Lavine, *Fundamentals of heat and mass transfer* Fundamentals of heat and mass transfer, 8. Auflage. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2017. [Online]. Available: <https://search.worldcat.org/de/title/1182850705>.
- [98] T. Wilberforce, Z. El Hassan, E. Ogungbemi, O. Ijaodola, F. N. Khatib, A. Durrant, J. Thompson, A. Baroutaji und A. G. Olabi, “A comprehensive study of the effect of bipolar plate (BP) geometry design on the performance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Jg. 111, Nr. April, S. 236–260, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.081>.
- [99] R. Anderson, D. P. Wilkinson, X. Bi und L. Zhang, “Two-phase flow pressure drop hysteresis in an operating proton exchange membrane fuel cell”, *J. Power Sources*, Jg. 196, Nr. 19, S. 8031–8040, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.050>.

- [100] O. Berger, "Thermodynamische Analyse eines Brennstoffzellensystems zum Antrieb von Kraftfahrzeugen", Diss., Universität Duisburg-Essen, Duisburg-Essen, 2009. arXiv: arXiv:1011.1669v3.
- [101] T. Hasegawa, H. Imanishi, M. Nada und Y. Ikogi, "Development of the Fuel Cell System in the Mirai FCV", *SAE Tech. Pap.*, Jg. 2016-April, Nr. April, 2016.
- [102] P. König, "Modellgestützte Analyse und Simulation von stationären Brennstoffzellensystemen", Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe (TH), 2007.
- [103] F. Gao, B. Blunier und A. Miraoui, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells Modeling*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2050072>.
- [104] A. Headley, B. Hadisujoto, D. Chen und T. J. Moon, "Development and Validation of a Dynamic Thermal Model for a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", in *Proc. ASME 2013 11th Fuel Cell Sci. Eng. Technol. Conf. FuelCell2013*, 2013, S. 1–10.
- [105] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan und F. Mayinger, *Thermodynamik* (Springer-Lehrbuch). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. [Online]. Available: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-30098-1>.
- [106] L. M. Pant, M. R. Gerhardt, N. Macauley, R. Mukundan, R. L. Borup und A. Z. Weber, "Along-the-channel modeling and analysis of PEFCs at low stoichiometry: Development of a 1+2D model", *Electrochim. Acta*, Jg. 326, 2019.
- [107] N. Russner, S. Dierickx, A. Weber, R. Reimert und E. Ivers-Tiffée, "Multiphysical modelling of planar solid oxide fuel cell stack layers", *J. Power Sources*, Jg. 451, S. 1–42, 2020.
- [108] Z.-i. Takehara, K. Kanamura und S. Yoshioka, "Thermal Energy Generated by Entropy Change in Solid Oxide Fuel Cell", *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 136, Nr. 9, S. 2506–2511, 1989.
- [109] S. Marco und L. Han, "A note on limiting laminar Nusselt number in ducts with constant temperature gradient by analogy to thin-plate theory", *Trans. ASME*, Jg. 77, S. 625–630, 1955.
- [110] R. K. Shah, A. L. London und F. M. White, *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*. New York; San Francisco; London: Academic press, 1980, Bd. 102, S. 256–257.
- [111] P. S. Lee und S. V. Garimella, "Thermally developing flow and heat transfer in rectangular microchannels of different aspect ratios", *Int. J. Heat Mass Transf.*, Jg. 49, Nr. 17-18, S. 3060–3067, 2006.

- [112] U. S. D. Fuel und C. Tech, “FCTT AST and Polarization Curve Protocols for PEMFCs - U.S. DRIVE Fuel Cell Tech Team Cell Component Accelerated Stress Test and Polarization Curve Protocols for PEM Fuel Cells”, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, Techn. Ber., 2013. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/articles/fuel-cell-tech-team-accelerated-stress-test-and-polarization-curve>.
- [113] H. Löhn, “Leistungsvergleich von Nieder- und Hochtemperatur- Brennstoffzellen – Experimentelle Untersuchungen , Modellierung und numerische Simulation”, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [114] D. D. Boettner, G. Paganelli, Y. G. Guezennec, G. Rizzoni und M. J. Moran, “Proton exchange membrane fuel cell system model for automotive vehicle simulation and control”, *J. Energy Resour. Technol. ASME*, Jg. 124, Nr. 1, S. 20–27, 2002.
- [115] N. Konno, S. Mizuno, H. Nakaji und Y. Ishikawa, “Development of compact and high-performance fuel cell stack”, *SAE Int. J. Altern. Powertrains*, Jg. 4, Nr. 1, S. 123–129, 2015.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zusammenwirken der unterschiedlichen Skalen: vom Brennstoffzellensystem über den Stack bis zum Aktivmaterial	4
2.1	schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle	7
2.2	Anordnung der unterschiedlichen Materialschichten innerhalb einer PEM-Brennstoffzelle	9
2.3	schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle	10
2.4	Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstacks, interne physikalische Prozesse und resultierende lokale Gradienten	11
2.5	schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle	12
2.6	Beispielhafte, gemessene Strom-Spannungskennlinie mit steigender und fallender Stromdichte im inkrementellen Zellformat; befeuchteter Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 0 \text{ barg}$, $RH_{Anode/Kathode} = 40\%$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $T=78^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	14
2.7	Ablauf einer elektrochemischen Impedanzmessung, a) zeitlicher Verlauf der Strom- und Spannungssignale b) Darstellung der frequenzabhängigen Messergebnisse in einem Nyquistplot [16]	15
2.8	a) Nyquist-Plot einer Impedanzmessung verschiedener Frequenzen b) Darstellung der Verteilungsfunktion $g(f)$ über der Frequenz f , [16]	17
2.9	Messergebnisse einer Cyclo-Voltammetrie, durchgeführt bei einer Scanrate von 150 mV s^{-1} , 80°C , 200 mL min^{-1} (bei Standardbedingungen), relative Feuchte Anode $RH_{an} = 95\%$, Kathodenseite ohne Befeuchtung	18
2.10	schematischer Ablauf der Linear Sweep Voltammetry innerhalb des Aktivmaterials zur Bestimmung der Wasserstoffdurchtrittstromdichte	19
2.11	Ablauf des "back-and-forth-shooting-Methode, zuerst vorwärts von links nach rechts, anschließend umgekehrt von rechts nach links.	22
3.1	Schematischer Messaufbau mit voneinander getrennten Strom- und Spannungspfaden zur Vier-Punkt-Messung, Flussfeldern aus Gold und Aktivmaterial [14]	31
3.2	Zellgehäuse mit variablen und unabhängigen Segmenten auf Anodenseite, Gaszufuhr und Sensorik an Gasein- und -auslässen.	33

3.3	Abmessungen der unterschiedlichen, anwendungsnahen Flussfelder auf Anoden- und Kathodenseite	34
4.1	Vereinfachung des Stacks zu einer einzelnen, mittleren Zelle	38
4.2	Anordnung der unterschiedlichen Materialschichten innerhalb einer PEM-Brennstoffzelle	39
4.3	relevanteste Eigenschaften der Membran, der Katalysatorschichten, der mikroporösen Schichten und der Gasdiffusionsschichten .	39
4.4	Veränderungen der Materialeigenschaften während des Betriebs bei unterschiedlich großen Stromdichten	40
4.5	Degradationsprozesse innerhalb des Katalysators einer PEM-Brennstoffzelle	41
4.6	hinsichtlich Degradationseffekte zu vermeidender, kritischer Betriebsbereich	42
4.7	Umfang des elektrochemischen 0D-Modells: Quantifizierung der einzelnen Verlustanteile und der resultierenden Zelleistung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen am Einlass, Erfassung der veränderten Gaszusammensetzung nach der elektrochemischen Reaktion	43
4.8	elektrochemischer Modellansatz von der Durchführung der Simulation in der obersten Ebene über die Parametrierung der Verlustwiderstände in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen in der Mitte bis zu den (EIS-) Messungen mit unmittelbarer Messdatenauswertung in der untersten Ebene	44
4.9	Messdatenanalyse zur Trennung der Prozesse	46
4.10	Parametrierung des Simulationsmodell auf Basis von Kettenleiterfits der EIS-Messungen	46
4.11	Aufbau des Kettenleitermodells aus [16] in Gegenüberstellung der repräsentierten Materialstruktur der beiden Katalysatorschichten und der Membran	48
4.12	Fit der EIS-Widerstandskennfelder in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen, beispielhaft gezeigt für die symmetrische Feuchtevariation; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite bei $T = 78^\circ\text{C}$, $y_{O_2, \text{Kathode}} = 0.54$ und $p_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 0 \text{ barg}$	49
4.13	Zusammenhang zwischen den Widerständen aus den EIS-Fits und der Stromspannungskennlinie in (b) auf Basis des Kleinsignalverhaltens in (a)	52
4.14	Überspannung der einzelnen Verlustarten folgen aus der Integration der zugehörigen EIS-Widerstände R_{EIS} über der Stromdichte j	52
4.15	Ablauf der Nebenreaktion in Folge des Wasserstoffdurchtritts	57
4.16	Verlauf der Stromdichte des Wasserstoffdurchtritts in Abhängigkeit der Wasseraktivität im inkrementellen Zellformat; befeuchteter Wasserstoff auf Anodenseite und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	57

4.17	Fit der zusätzlichen Überspannung $\eta_{H2,Durchtritt}$ im Leerlauf als Differenz berechneter und gemessener Leerlaufspannungen im inkrementellen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	58
4.18	Verlauf der Überspannung des Wasserstoffdurchtritts in Abhängigkeit der Wasseraktivität im inkrementellen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	60
4.19	Verlauf des Ladungstransferwiderstands aus EIS-Fits über der Stromdichte im inkrementellen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$. . .	61
4.20	simulierte Verläufe der simulierten Überspannungen des Kathodenladungstransfers $\eta_{ct,kath}$ nach Gleichung 4.16 über der Stromdichte für unterschiedliche Feuchten im inkrementellen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	63
4.21	logarithmisch dargestellter Verlauf der simulierten Überspannung durch Ladungstransfer auf Kathodenseite $\eta_{ct,kath}$ nach Gleichung 4.16; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	64
4.22	Vergleich zwischen EIS-Fit (Auszug aus dem Widerstandskennfeld) und Simulation bei unterschiedlichen Temperaturen der Ionentransportwiderstände in (a), der ohmschen Widerstände in (b) und des Ladungstransferwiderstands in (c). Der Ladungstransferwiderstand liegt eine Größenordnung oberhalb der anderen Widerstände, die Achsenkalierungen unterscheiden sich entsprechend. Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $RH_{Anode/Kathode} = 70\%$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	66

4.23	Vergleich zwischen EIS-Fit und Simulation bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken der Ionentransportwiderstände in (a), der ohmschen Widerstände in (b) und des Ladungstransferwiderstands in (c). Der Ladungstransferwiderstand liegt eine Größenordnung oberhalb der anderen Widerstände, die Achsenkalierungen unterscheiden sich entsprechend. Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $RH_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 70\%$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	67
4.24	Vergleich zwischen EIS-Fit und Simulation bei unterschiedlichen relativen Feuchten im Gaskanal der Ionentransportwiderstände in (a), der ohmschen Widerstände in (b) und des Ladungstransferwiderstands in (c). Der Ladungstransferwiderstand liegt eine Größenordnung oberhalb der anderen Widerstände, die Achsenkalierungen unterscheiden sich entsprechend. Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,\text{Kathode}} = 0.54$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	68
4.25	Vergleich der ionischen Widerstands aus EIS-Fit und Simulation bei unterschiedlichen relativen Feuchten und Stromdichten im inkrementellen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,\text{Kathode}} = 0.54$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	69
4.26	Vergleich der Ladungstransferwiderstands aus EIS-Fit und Simulation bei unterschiedlichen relativen Feuchten und Stromdichten im inkrementellen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,\text{Kathode}} = 0.54$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	70
4.27	Vergleich der ohmschen Widerstands aus EIS-Fit und Simulation bei unterschiedlichen relativen Feuchten und Stromdichten im inkrementellen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,\text{Kathode}} = 0.54$, $\dot{V}_{\text{norm}} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	71
4.28	Vergleich gemessener und simulierter Kennlinien unterschiedlicher Temperaturen in (a) und Sauerstoffpartialdrücke in (b) im inkrementellen Zellformat. Grau hinterlegt ist jeweils der technisch relevante Betriebsbereich.	72

4.29	Vergleich gemessener und simulierter Kennlinien unterschiedlicher relativer Feuchten im inkrementellen Zellformat. Grau hinterlegt ist jeweils der technisch relevante Betriebsbereich. Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	73
4.30	Druckabfall entlang der Kanalstrecke x in Richtung der Fluidströmung	76
4.31	Auftretende Wassertransportprozesse zwischen Anodengaskanal und Kathodengaskanal während des Betriebs einer PEM-Brennstoffzelle	77
4.32	Auswirkungen unterschiedlicher Flussfeldgeometrien auf den Wasserhaushalt einer PEM-Brennstoffzelle für breite Gaskanäle in (a) und schmale Gaskanäle mit breiten Stegen in (b)	78
4.33	Parametrierung der Wasserverteilung in einer 1 cm^2 großen Zelle homogener Betriebsbedingungen. Partialdruckdifferenz am Einlass und Stromdichte werden variiert, die Wasserdampfpartialdruckdifferenz am Auslass wird ausgewertet	79
4.34	Fit der Wasserdampfpartialdruckdifferenz am Auslass in Abhängigkeit der Partialdruckdifferenz am Einlass und der Stromdichte im 2D-Fit (a) und 3D-Fit (b) im inkrementellen Zellformat; Wasserstoff auf Anodenseite, Sauerstoff und Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode} = 0 \text{ barg}$, $y_{O2,Kathode} = 0.54$, $\dot{V}_{norm} = 200 \text{ mL min}^{-1}$	80
4.35	Ablauf der Berechnungen im Wassertransportmodell für jedes einzelne, elektrochemische Segment	81
4.36	simulierter Verlauf der relativen Feuchten auf Anodenseite (rote Linie) und auf Kathodenseite (blaue Linie) im Vergleich mit den gemessenen Werten im segmentierten Zellformat. Wasserstoff auf Anodenseite, Stickstoff auf Kathodenseite, $T = 78^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode,Auslass} = 1 \text{ barg}$, $\dot{V}_{norm} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$	82
4.37	Vorgehensweise der ortsaufgelösten elektrochemischen Validierung und Einordnung in die Parametrierung und Validierung des elektrochemischen 0D-Modells	83
4.38	Vergleich zwischen lokal segmentiert gemessener und simulierter Strom-Spannungskennlinien in (a) und lokalen Stromdichteveerteilungen in (b) und (c) bei variiertem relativer Feuchte am Gaseinlass. Für alle Simulationen und Messungen wird die mittlere Stromdichte vorgegeben, die resultierenden Spannungen sind Teil des Ergebnis. Wasserstoff auf Anodenseite, Luft auf Kathodenseite $T = 75^\circ\text{C}$, $\lambda_{Anode/Kathode} = 2$, $p_{Anode/Kathode,Auslass} = 1 \text{ barg}$	85

4.39	Vergleich zwischen lokal segmentiert gemessener und simulierter Strom-Spannungskennlinien in (a) und lokalen Stromdichteveerteilungen in (b) und (c) bei variiertem Gasdruck am Auslass. Für alle Simulationen und Messungen wird die mittlere Stromdichte vorgegeben, die resultierenden Spannungen sind Teil des Ergebnis. Wasserstoff auf Anodenseite, Luft auf Kathodenseite $T = 75^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 2$, $RH_{\text{Anode}/\text{Kathode},\text{Einlass}} = 70\%$	88
4.40	Vergleich zwischen lokal segmentiert gemessener und simulierter Strom-Spannungskennlinien in (a) und lokalen Stromdichteveerteilungen in (b) und (c) bei varierter, entlang der Kanalstrecke homogener Temperatur. Für alle Simulationen und Messungen wird die mittlere Stromdichte vorgegeben, die resultierenden Spannungen sind Teil des Ergebnis. Wasserstoff auf Anodenseite, Luft auf Kathodenseite $p_{\text{Anode}/\text{Kathode},\text{Auslass}} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{\text{Anode}/\text{Kathode}} = 2$, $RH_{\text{Anode}/\text{Kathode},\text{Einlass}} = 70\%$	90
4.41	Strom-Spannungskennlinien der gesamten, segmentierten Zelle nach unterschiedlichen Variationen der Betriebsbedingungen unter Referenzbedingungen (70 % symmetrische, relative Soll-Feuchte am Gasinlass, 1 barg symmetrischen Überdruck, 75°C homogene Zelltemperatur)	91
4.42	Segmentiertes Zellformat, erstes Segment: ohmscher Widerstand aus EIS-Fit und Simulation mit Parametern aus dem inkrementellen Zellformat bei unterschiedlichen lokalen Stromdichten, in (a) abhängig von der relativen Feuchte am Einlass, in (b) abhängig vom Gasdruck am Auslass	93
4.43	Segmentiertes Zellformat, erstes Segment: (a) Verläufe des EIS-Fits des Ladungstransferwiderstands über der Stromdichte in der Feuchtevariation, (b) Verläufe des EIS-Fits des Ionentransportwiderstands über der Stromdichte in der Druckvariation	95
4.44	Schematischer Aufbau einer Bipolarplatte mit angrenzender GDL inklusive anwendungstypische geometrische Abmessungen und auftretende Zwei-Phasenströmung	97
4.45	Übersicht möglicher, auftretender Strömungsformen in Gaskanälen von PEM-Brennstoffzellen, Graphik nach [87].	98
4.46	schematischer Aufbau des entlang der Fluidströmung segmentierten Druckverlustmodell mit Schnittstelle zum elektrochemischen Modell.	99
4.47	Schema zur Validierung des Druckverlustmodells mit Messdaten.	104

4.48	beispielhafter Druckabfall in Simulation und Messung entlang des Gaskanals im segmentierten Zellformat bei 1.5 L min^{-1} Normvolumenstrom, 70 % befeuchteter Wasserstoff auf Anodenseite und trockenen Stickstoff auf Kathodenseite bei 75°C	105
4.49	Auswirkungen der Durchflussraten auf die relativen Abweichungen zwischen Simulation und Messung in (a) und die absolute Abweichung in (b) im segmentierten Zellformat bei 1.5 L min^{-1} Normvolumenstrom, 70 % befeuchteter Wasserstoff auf Anodenseite und trockenen Stickstoff auf Kathodenseite bei 75°C	107
4.50	konventionelle Temperaturregelung in einem Brennstoffzellensystem, bestehend aus zwei sich überkreuzenden Regelkreisen der Kühlmittelpumpe und des Ventils	110
4.51	PEM-Brennstoffzellenstack, links dreidimensional dargestellt und rechts im Querschnitt gezeigt	111
4.52	Darstellung der räumlichen Auflösungen in x-Richtung entlang der Fluidströmung und in z-Richtung orthogonal dazu durch das Aktivmaterial hindurch	112
4.53	Wärmebilanz des Aktivmaterials eines Segments, dargestellt in Richtung beider räumlichen Auflösungen	113
4.54	Wärmebilanz des Anodengases in einem Segment, dargestellt in Richtung beider räumlichen Auflösungen, Kathodengas analog dazu	114
4.55	Wärmebilanz des Kühlmittels in einem Segment, dargestellt in Richtung beider räumlichen Auflösungen	114
4.56	Wärmebilanz einer Bipolarplatte in einem Segment, dargestellt in Richtung beider räumlichen Auflösungen	115
4.57	Ablaufdiagramm zur Berechnung aller Temperaturen	121
4.58	Schema zur Kopplung des stationären Modells mit einem dynamischen 0D-Modell aus [102]	123
4.59	multiphysikalischer Stackbeobachter im Systemkontext. Hervorgehoben sind die Modellgrenzen zum restlichen Brennstoffzellensystem und beobachteten, internen, lokalen Gradienten.	124
4.60	schematische Darstellung der interdisziplinären Interaktionen, die in einem multiphysikalischen Gesamtmodell zu berücksichtigen sind.	125
4.61	Iteration auf der Ebene des Gesamtmodells, in der die elektrochemischen, strömungsmechanischen und thermischen Teilmodelle nacheinander bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums aufgerufen werden. Im Gegenstrombetrieb wird dem elektrochemischen, ortsaufgelösten Teilmodell eine zusätzliche Iterationsschleife mit dem zusätzlichen Konvergenzkriterium der Stromdichte hinzugefügt.	126

4.62	elektrochemische Iterationen im Gleichstrombetrieb und im Gegenstrombetrieb	128
4.63	Visualisierung der unterschiedlichen Diskretisierungsschemata für die Elektrochemie, den Druckverlust und die Temperaturverteilung	129
4.64	Aufteilung der thermischen Segmente auf elektrochemische Segmente bei unterschiedlicher Anzahl	131
5.1	Stromspannungskennlinie ausgewählter Segmente vom Gaseinlass (Segment 1) bis zum Gasauslass (Segment 13) im Gleichstrom (a); lokale Verteilung der Stromdichte bei einer mittleren Stromdichte der Gesamtzelle von 1 A cm^{-2} (b); Betriebsbedingungen entsprechen der Referenz aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	134
5.2	lokaler Verlauf der Gasmengen auf Anoden- und Kathodenseite entlang der Kanalstrecke x . Die Betriebsbedingungen entsprechen den Referenzbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	135
5.3	Verlauf der Gasdrücke auf Anoden- und Kathodenseite entlang der Kanalstrecke. Die Betriebsbedingungen entsprechen den Referenzbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	136
5.4	Temperaturverlauf aller Kontrollvolumen des thermischen Modells entlang der Kanalstrecke im Referenzpunkt aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	137

5.5	lokale Verläufe der Wasserdampfpartialdrücke entlang der Kanalstrecke im Gleichstrom in (a), lokale Verläufe der relativen Feuchte im Gleichstrom in (b), beide Größen unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1 simuliert: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	138
5.6	lokaler Verlauf der simulierten Überspannungen η entlang der Kanalstrecke (a): Ladungstransfer Kathode, (b): restliche Überspannungen. Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	139
5.7	lokale Verläufe der Wasserdampfpartialdrücke entlang der Kanalstrecke zwischen Gaseinlass und Gasauslass im Gleichstrom in (a), lokale Verläufe der relativen Feuchte im Gleichstrom in (b), Kathodengasfluss von links nach rechts, Anodengasfluss im Gegenstrombetrieb von rechts nach links, Simulation unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	140
5.8	schematische Erklärung der unterschiedlichen Wassertransportprozesse für Gleichstrom in (a) und Gegenstrom in (b). Die dargestellten Ausgleichsprozesse und Wasserproduktion erfolgen entlang der gesamten Zellfläche. Die reduzierte Darstellung erfolgt aus Gründen der Übersichtlichkeit.	141
5.9	lokale Verläufe der Stromdichten entlang der Kanalstrecke für Gleichstrom und Gegenstrom unter einer mittleren Stromdichte der gesamten Zelle von 1 A cm^{-2} . Die resultierende elektrische Spannung ist in beiden Fällen aber nahezu identisch. Auf diesen Sachverhalt wird im Abschnitt 5.3 näher eingegangen. Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	142

5.10	Visualisierung der Mehrphaseneffekte im Gleichstrombetrieb mit dem lokalen Verlauf der relativen Feuchte in (a) und der Stoffmenge Wasser (b). Relative Anoden- und Kathodenfeuchte an den Gaseinlässen betragen 80 %, ansonsten werden die Referenzbedingungen aus Abschnitt 5.1 übernommen: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$. . .	144
5.11	lokaler Temperaturverlauf aller Kontrollvolumen des thermischen Modells unter auftretenden Phasenwechseln. Relative Anoden- und Kathodenfeuchte an den Gaseinlässen betragen 70 %, ansonsten werden die Referenzbedingungen aus Abschnitt 5.1 übernommen: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	145
5.12	Strom-Spannungskennlinien der Gesamtzelle unterschiedlicher, relativer Feuchten am Kathodeneinlass von 30 %, 50 % und 70 % bei Gleichstrom in (a) und bei Gegenstrom in (b); zugehörige lokale Stromdichteverteilungen für mittlere Stromdichten der Gesamtzelle von 0.5 A cm^{-2} , 1 A cm^{-2} und 1.5 A cm^{-2} bei Gleichstrom in (c) und Gegenstrom in (d); blauer Pfeil Kathodengasrichtung, roter Pfeil Anodengasrichtung; Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	147
5.13	elektrische Leistung je Zelle in Abhängigkeit der Stromdichte für variierte relative Feuchten am Gaseinlass der Kathodenseite von 30 %, 50 % und 70 % bei Gleichstrom in (a) und Gegenstrom in (b); unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	149
5.14	elektrischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Stromdichte und varierter relativer Feuchte am Kathodengaseinlass von 30 %, 50 % und 70 % bei Gleichstrom in (a) und Gegenstrom in (b) unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	150

5.15	Kennfelder der maximalen, lokalen Membrantemperatur in Abhängigkeit der variierten relativen Feuchte am Kathodengaseinlass und der Stromdichte der Gesamtzelle bei Gleichstrombetrieb in (a) und bei Gegenstrombetrieb in (b) unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	151
5.16	lokaler Verlauf der Membrantemperatur entlang der Kanalstrecke für unterschiedliche relative Feuchten am Kathodengaseinlass von 30 % und 70 % bei 1 A cm^{-2} bei Gleichstrom in (a) und Gegenstrom in (b), ansonsten unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	152
5.17	Kennfelder minimaler lokaler relativer Feuchte in Abhängigkeit der relativen Feuchte am Kathodengaseinlass und der Stromdichte der Gesamtzelle, in (a) bei Gleichstrombetrieb und in (b) bei Gegenstrombetrieb unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	153
5.18	Kennfelder minimaler lokaler relativer Feuchte in Abhängigkeit der relativen Feuchte am Kathodengaseinlass und der Stromdichte der Gesamtzelle, in (a) bei Gleichstrombetrieb und in (b) bei Gegenstrombetrieb, ansonsten unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	154

- 5.19 Kennfelder minimaler lokaler relativer Feuchte in Abhängigkeit der fluidischen Initialtemperatur und der Stromdichte der Gesamtzelle bei Gleichstrombetrieb in (a) und bei Gegenstrombetrieb in (b), ansonsten unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite,
 $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$,
 $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$ 156
- 5.20 lokaler Verlauf der Gastemperaturen entlang der Kanalstrecke für variierte Initialtemperaturen von 75°C bis 95°C bei Gegenstrom in (a) und lokaler Verlauf der relativen Feuchte in (b), Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite,
 $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$,
 $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$ 157
- 5.21 Kennfeld der maximalen Aktivmaterialtemperatur in Abhängigkeit des Kühlmittelmassenstroms und der Stromdichte, ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite,
 $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$,
 $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$ 158
- 5.22 lokaler Verlauf der Temperaturen des Aktivmaterials und des Kühlmittels entlang der Kanalstrecke für unterschiedliche Massenströme des Kühlmittels für eine mittlere Stromdichte 1 A cm^{-2} , ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$,
 $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$,
 $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$ 159
- 5.23 Strom-Spannungskennlinien der Gesamtzelle für unterschiedliche Gasdrücke, ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$,
 $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$. . . 160

5.24	Ladungstransferverluste der Kathode im ersten Kanalabschnitt für unterschiedliche Gasdrücke, ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	161
5.25	Kennlinien der elektrischen Leistung je Zelle in Abhängigkeit des Gasdrucks und der Stromdichte der Gesamtzelle, ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	161
5.26	elektrischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit des Gasdrucks und der Stromdichte der Gesamtzelle; ansonsten Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	162
5.27	Kenfelder minimaler lokaler relativer Feuchte in Abhängigkeit des Gasdrucks am Einlass und der Stromdichte der Gesamtzelle bei Gleichstrombetrieb in (a) und bei Gegenstrombetrieb in (b), restliche Betriebsbedingungen entsprechen den Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	163
5.28	schematischer Ablauf der simulativ variierten, materialinternen Wassertransportprozesse zwischen Anoden- und Kathodengaskanal	164
5.29	Strom-Spannungskennlinien varierter Wasserdiffusion und Wassertransports durch elektrischen Strom, gesamte Kennlinie in (a) und Betriebsbereich niedriger Stromdichte detailliert in (b) unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	166

5.30	Verlauf der lokalen relativen Feuchte entlang der Kanalstrecke für um 50 % verbesserte und verschlechterte Wassertransportparameter unter Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	167
5.31	Visualisierung des Ladungstransfers am Beginn (a) und am Ende (b) der Lebensdauer der Katalysatorschicht	168
5.32	Vergleich der Strom-Spannungskennlinien unterschiedlicher Gasdrücke varierter Ladungstransferwiderstände in (a) zum Vergleich Variation des Gasdrucks in (b). Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	169
5.33	Kennfeld der maximalen, lokalen Membrantemperatur in Abhängigkeit des Verhältnis aus Ladungstransferwiderstand zum Referenzwert in (a), zweidimensionale Darstellung der Abhängigkeit der Maximaltemperatur vom Ladungstransferwiderstand und Stromdichte in (b); Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	170
5.34	schematische Visualisierung der Speicherung des Wassers in der Mikroporösen Schicht und in der Gasdiffusionslage. Dadurch wird der Wasserabtransport durch die Gasströmung im Gaskanal der Bipolarplatte erschwert und der Katalysatorschicht steht zusätzliches Wasser zur Befeuchtung zur Verfügung.	171
5.35	Strom-Spannungskennlinien varierter Änderungsraten des Ladungstransferwiderstands mit der Stromdichte um $\pm 10\%$; Referenzbetriebsbedingungen aus Abschnitt 5.1: Luft auf Kathodenseite, H_2 mit 12 % N_2 auf Anodenseite, $T_{Einlass} = 80^\circ\text{C}$, $T_{Umgebung} = 60^\circ\text{C}$, $RH_{Kathode,Einlass} = 30\%$, $RH_{Anode,Einlass} = 80\%$, $p_{Anode/Kathode,Einlass} = 1 \text{ barg}$, $\lambda_{Anode} = 1.25$, $\lambda_{Kathode} = 2$	172
A.1	abstrahierter Aufbau des Brennstoffzellensystems	230
A.2	Zeitkonstanten innerhalb eines Brennstoffzellensystems, angepasst nach [44]	231

A.3	Zielkonflikte während des Brennstoffzellensystembetriebs und mögliche, beispielhafte Gewichtung in Abhängigkeit der Betriebsstrategie	232
A.4	Anteilige Leistungsaufnahme der Systemkomponenten; der größte Anteil der systemintern aufgenommenen elektrischen Leistung entfällt auf den Luftkompressor, wie in [114] veröffentlicht.	233
A.5	Visualisierung der dreidimensionalen Strömungsführung in Brennstoffzellenstacks von Toyota, übernommen aus [115]; in (a) ist die verbesserte Interaktion zwischen Gasführung und Aktivmaterial auf der Kathodenseite dargestellt, in (b) wird eine Übersicht über Anoden- und Kathodenseite einschließlich des Aktivmaterials gezeigt. Die Anodenseite ist konventionell mit geraden, parallelen Gaskanälen ausgeführt.	234

Tabellenverzeichnis

A.1	Alle elektrochemischen Parameter sind im Rahmen des vorgestellten Verfahrens zur Parametrierung des elektrochemischen Modells experimentell ermittelt.	217
A.2	Alle elektrochemischen Parameter sind im Rahmen des vorgestellten Verfahrens zur Parametrierung des elektrochemischen Modells experimentell ermittelt.	218
A.3	Alle elektrochemischen Parameter sind im Rahmen des vorgestellten Verfahrens zur Parametrierung des elektrochemischen Modells experimentell ermittelt.	219
A.4	Alle elektrochemischen Parameter sind im Rahmen des vorgestellten Verfahrens zur Parametrierung des elektrochemischen Modells experimentell ermittelt.	220
A.5	Das verwendete Flussfeld wird bereits in [14], [15], [16] ausführlich vorgestellt. Eine Übersicht findet sich im Abschnitt 3.1.	221
A.6	Das verwendete Flussfeld wird im Abschnitt 3.2 und in parallel geplanten Veröffentlichungen vorgestellt.	222
A.7	Diese Geometrie entspricht der virtuellen Erweiterung des 1 cm^2 -Flussfelds zu einem Stack. Die Kanallänge entspricht dabei der Länge im segmentierten Zellformat. Physisch ist dieser Stack nicht existent.	223
A.8	Diese Geometrie entspricht der virtuellen Erweiterung des 1 cm^2 -Flussfelds zu einem Stack. Die Kanallänge entspricht dabei der Länge im segmentierten Zellformat.	224
A.9	Koeffizienten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit κ von Gasen nach Gleichung A.1. Die Koeffizienten sind [94] entnommen.	225
A.10	Koeffizienten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit κ für Flüssigkeiten nach Gleichung A.2. Die Koeffizienten sind [94] entnommen.	225
A.11	Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazität $c_{p,i}$ von Gasen nach Gleichung A.3 in $\text{J g}^{-1}\text{ K}$. Die Koeffizienten sind [94] entnommen.	226
A.12	Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazität $c_{p,i}$ für Flüssigkeiten nach Gleichung A.4 in $\text{J g}^{-1}\text{ K}$. Die Koeffizienten sind [94] entnommen.	226

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Im Modell verwendete Größen und Parameter finden sich im Abschnitt A.1.

Formelzeichen

ΔH_i	Standardbildungsenthalpie der Spezie i	J/mol
\dot{Q}	Wärmeumsatz	W
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol/s
A_{aktiv}	elektrochemisch aktive Fläche	m ²
a_{H2O}	Wasseraktivität	—
A_{Kanal}	Kanalquerschnittsfläche	m ²
a_{Kanal}	Seitenverhältnis der Kanalgeometrie	—
$A_{Kontakt}$	Kontaktfläche	m ²
b_{Kanal}	Kanalbreite	m
b_{Tafel}	Tafelsteigung	mV/dec
C	Chisholm-Parameter	—
c_p	Wärmekapazität	J/(kgK)
D	Rohrdurchmesser	m
D_h	hydraulischer Durchmesser	m
$E_{act,i}$	Aktivierungsenergie des elektrochemischen Prozess i	eV
f_D	Rohreibungskoeffizient	—
G_0	freie Reaktionsenthalpie	J/mol
H	Enthalpie	J/mol
h	Wärmeübertragungskoeffizient	m/s
H_o	oberer Heizwert, auch Brennwert genannt	J/kg
H_u	unterer Heizwert, auch Heizwert genannt	J/kg
h_{Kanal}	Kanalhöhe	m

j	Stromdichte	A/cm ²
L	Rohrlänge	m
M_i	molare Masse der Spezie i	g/mol
N	Anzahl der thermischen Segmente	-
n	Stoffmenge	mol
Nu	Nusseltzahl	-
p	Gasdruck	Pa
p_i	Partialdruck der Gaskomponente i	Pa
R	flächenbezogener elektrischer Widerstand	$\Omega \cdot cm^2$
Re	Reynoldszahl	-
RH	Relative Feuchte	%
S_i	Standardentropie der Spezie i	J/molK
T	Temperatur	K
U	elektrische Spannung	V
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
U_i	innere Energie der Komponente i	J
x	Strecke entlang der Fluidströmung	m
x_i	Stoffmengenanteil der Spezie i im Fluid	-
y	Richtung quer zur Strömung, parallel zum Aktivmaterial	m
y_i	Stoffmengenanteil der Spezie i im Gas	-
z	Strecke orthogonal durch das Aktivmaterial	m

griechische Zeichen

α	Ladungstransferkoeffizient	-
χ	Martinelli-Parameter	-
ε	Emissionsgrad	-
η_i	Überspannung des elektrochemischen Prozess i	V
λ_{gas}	Stöchiometrie des Gases	-
λ_{H2O}	Wassergehalt der Membran	-
λ_{Rohr}	Widerstandszahl der Rohrleitung	-
μ_i	dynamische Viskosität der Spezie i	$kgm^{-1} s^{-1}$
ρ	Gasdichte	$kg/(m^3)$

φ_g	Zwei-Phasen-Koeffizient	-
$\varphi_{i,j}$	Interaktionsparameter der Fluidkomponenten i und j	-
κ	Wärmeleitfähigkeit	W/(mK)

Indizes

0	Standardbedingungen
<i>an</i>	Anodenseite
<i>atm</i>	atmosphärisch
<i>BP</i>	Bipolarplatte
<i>ct</i>	engl. charge transfer, dt. Ladungstransfer
<i>diff</i>	Diffusion
<i>Expi,j</i>	Exponent der Abhängigkeit i von j
<i>fl</i>	flüssig
<i>g</i>	gasförmig
<i>gen</i>	generiert (in der elektrochemischen Reaktion)
<i>i</i>	Zählvariable der Segmentierung
<i>int</i>	Integration
<i>ion</i>	Verluste durch Ionentransport
<i>irrev</i>	irreversibel
<i>kath</i>	Kathodenseite
<i>konv</i>	Konvektion
<i>kuehl</i>	Kühlmittel
<i>leit</i>	Wärmeleitung
<i>ohm</i>	ohmsche Verluste, Elektronentransport
<i>ref</i>	Referenzwert
<i>rev</i>	reversibel
<i>t</i>	zeitabhängig
<i>x</i>	Komponente in x-Richtung
<i>y</i>	Komponente in y-Richtung
<i>z</i>	Komponente in z-Richtung

Konstanten

σ	Stefan-Boltzmann-Konstante $5,670374419 \cdot 10^{-8}$	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{K}^4)$
N_a	Avogadro-Konstante $6.02214076 \cdot e$	$1/(\text{mol})$
R_g	Gaskonstante $8,31446261815324$	$\text{J}/(\text{molK})$

Abkürzungen

CO_2	Kohlenstoffdioxid
0D	nulldimensional
1D	eindimensional
1D+1D	Kopplung einer Dimension mit einer anderen Dimension
2D	zweidimensional
2D+1D	Kopplung zwei Dimensionen mit einer anderen Dimension
3D	dreidimensional
3D+1D	Kopplung drei Dimensionen mit einer anderen Dimension
ACL	engl. <i>anode catalyst layer</i> , dt. Anodenkatalysatorschicht
CCL	engl. <i>cathode catalyst layer</i> , dt. Kathodenkatalysatorschicht
CV	engl. <i>Cyclic Voltammetry</i> , dt. Zyklovoltammetrie
DRT	engl. <i>Distribution of Relaxation Times</i> , dt. Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
GDL	engl. <i>Gas Diffusion Layer</i> , dt. Gasdiffusionslage
LSV	engl. <i>Linear Sweep Voltammetry</i>
MEA	engl. <i>membrane electrode assembly</i> , dt. Membran-Elektroden-Einheit
MPL	engl. <i>Microporous Layer</i> , dt. mikroporöse Lage
OCV	engl. <i>open circuit voltage</i> , dt. Leerlaufspannung
PEMFC	engl. <i>polymer electrolyte membrane fuel cell</i> , dt. Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
SOFC	engl. <i>solid oxide fuel cell</i> , dt. Festoxidbrennstoffzelle

A Sonstiger Anhang

A.1 Modellparameter

A.1.1 Parameter des Ladungstransports

Tabelle A.1: Alle elektrochemischen Parameter sind im Rahmen des vorgestellten Verfahrens zur Parametrierung des elektrochemischen Modells experimentell ermittelt.

Parameter	Bedeutung	Wert	Einheit
p_{ref}	Referenzgasdruck	101325	Pa
R_{ohm}^{ref}	Ohmscher Widerstand: Referenzwert	0.026006404944126	Ωcm^2
$Exp_{ohm,RH}$	Ohmscher Widerstand: Exponent relative Feuchte	-0.7351	–
$Exp_{ohm,j}$	Ohmscher Widerstand: Exponent Stromdichte	0.0179	–
R_{ion}^{ref}	Ionentransportwiderstand: Referenzwert	0.004026569604849	Ωcm^2
$E_{act,ion}$	Ionentransportwiderstand: Referenzwert	0.046057083519396	eV
$Exp_{ion,pO2}$	Ionentransportwiderstand: Exponent Sauerstoffpartialdruck	0.1266	–
$Exp_{ion,RH}$	Ionentransportwiderstand: Exponent relative Feuchte	-1.2654	–
$Exp_{ion,j}$	Ionentransportwiderstand: Exponent Stromdichte	0.1621	–

^a Dies ist eine zusätzliche Erläuterung

^b Und noch eine Erläuterung

A.1.2 Parameter des Ladungstransfers

Tabelle A.2: Alle elektrochemischen Parameter sind im Rahmen des vorgestellten Verfahrens zur Parametrierung des elektrochemischen Modells experimentell ermittelt.

Parameter	Bedeutung	Wert	Einheit
p_{ref}	Referenzgasdruck	101325	Pa
$R_{ct,kath}^{ref}$	0.004902863649196 Ladungstransferwiderstand Kathode: Referenzwert		Ωcm^2
$\beta_{ct,pO2}$	Ladungstransferwiderstand Kathode: Faktor Sauerstoffpartialdruck	-0.4906	–
$Exp_{ct,RH}$	Ladungstransferwiderstand Kathode: Exponent relative Feuchte	-0.2335	–
$E_{act,Rct}$	Ladungstransferwiderstand Kathode: Aktivierungsenergie	0.031380134324775	eV
$\beta_{ct,j}$	Ladungstransferwiderstand Kathode: Faktor Stromdichte	0.1621	–
$R_{ct,an}^{ref}$	Ladungstransferwiderstand Anode: Referenzwert	0.003	Ωcm^2
$E_{act,ct,an}$	Ladungstransferwiderstand Anode: Aktivierungsenergie	2942	eV
$Exp_{ct,an,pH2}$	Ladungstransferwiderstand Anode: Exponent Wasserstoffpartialdruck	2942	–

Tabelle A.3: Alle elektrochemischen Parameter sind im Rahmen des vorgestellten Verfahrens zur Parametrierung des elektrochemischen Modells experimentell ermittelt.

Parameter	Bedeutung	Wert	Einheit
$J_{H_2,Durchtritt}^{ref}$	Stromdichte Wasserstoffdurchtritt zur Kathodenkatalyse-torschicht: Referenzwert	$6.7256e - 3$	A cm ⁻²
$\beta_{H_2,Durchtritt}$	Stromdichte Wasserstoffdurchtritt zur Kathodenkatalyse-torschicht: Faktor relative Feuchte	-0.8295	–
$\eta_{H_2,Durchtritt}^{ref}$	Überspannung Wasserstoffdurchtritt zur Kathodenkatalyse-torschicht: Referenzwert	0.062537454585898	V
$E_{act,H_2,Durchtritt}$	Überspannung Wasserstoffdurchtritt zur Kathodenkatalyse-torschicht: Aktivierungsenergie	0.031472524231135	eV
$Exp_{H_2,RH}$	Überspannung Wasserstoffdurchtritt zur Kathodenkatalyse-torschicht: Feuchteexponent	-0.1028	–
Exp_{H_2,pO_2}	Überspannung Wasserstoffdurchtritt zur Kathodenkatalyse-torschicht: Exponent Sauerstoffpartialdruck Kathodenkanal	-0.0706	–

A.1.3 Parameter des Wasserstoffdurchtritts

A.1.4 Parameter des Massentransports

Tabelle A.4: Alle elektrochemischen Parameter sind im Rahmen des vorgestellten Verfahrens zur Parametrierung des elektrochemischen Modells experimentell ermittelt.

Parameter	Bedeutung	Wert	Einheit	Quelle
L_{an}	Dicke der GDL auf Anodenseite bei 1 MPa Verpressung	0.000149	m	Datenblatt
L_{kath}	Dicke der GDL auf Kathodenseite bei 1 MPa Verpressung	0.000149	m	Datenblatt
ψ	Strukturparameter = Porosi- tät/Tortuosität	0,1175	–	[78]
$Exp_{pH2O,p}$	Wassertransport: Parameter Parti- aldruckdifferenz	0,7586	$\text{cm}^2 \text{A}^{-1}$	diese Arbeit
$Exp_{pH2O,j}$	Wassertransport: Exponent Stromdichte	-0.0529	–	diese Arbeit

A.1.5 Geometrische Parameter des Flussfelds der kleinformatigen Zelle

Tabelle A.5: Das verwendete Flussfeld wird bereits in [14], [15], [16] ausführlich vorgestellt. Eine Übersicht findet sich im Abschnitt 3.1.

Parameter	Bedeutung	Wert	Einheit
$b_{Aktivflche,1cm2}$	Breite der elektrochemisch aktiven Zellfläche	10	mm
$A_{aktiv,1cm2}$	elektrochemisch aktive Zellfläche	1	cm ²
$b_{Kanal,1cm2}$	Kanalbreite	1	mm
$b_{Steg,1cm2}$	Stegbreite	1	mm
$H_{Kanal,1cm2}$	Kanalhöhe	1	mm

A.1.6 Geometrische Parameter des Flussfelds im segmentierten Zellformat

Tabelle A.6: Das verwendete Flussfeld wird im Abschnitt 3.2 und in parallel geplanten Veröffentlichungen vorgestellt.

Parameter	Bedeutung	Wert	Einheit
$n_{Kanal,segm.}$	Anzahl der Gaskanäle pro Seite	14	–
$L_{Kanal,segm.}$	Kanalänge	260	mm
$D_{Zelle,segm.}$	Breite der elektrochemisch aktiven Fläche	20	mm
$A_{aktiv,segm.}$	elektrochemisch aktive Fläche	50	cm ²
$D_{Kanal,segm.,an}$	Kanalbreite Anode	0.4	mm
$D_{Kanal,segm.,kath}$	Kanalbreite Kathode	0.56	mm
$H_{Kanal,segm.,an}$	Kanalhöhe Anode	0.25	mm
$H_{Kanal,segm.,kath}$	Kanalhöhe Kathode	0.25	mm
$D_{Steg,segm.,an}$	Stegbreite Anode	1.040	mm
$D_{Steg,segm.,kath}$	Stegbreite Kathode	0.881	mm

A.1.7 Geometrische Parameter des simulierten Stacks

Tabelle A.7: Diese Geometrie entspricht der virtuellen Erweiterung des 1 cm^2 -Flussfelds zu einem Stack. Die Kanallänge entspricht dabei der Länge im segmentierten Zellformat. Physisch ist dieser Stack nicht existent.

Parameter	Bedeutung	Wert	Einheit
n_{Zellen}	Anzahl der Zellen pro Stack	350	–
n_{Kanal}	Anzahl der Gaskanäle pro Seite	57	–
L_{Kanal}	Kanallänge	260	mm
A_{aktiv}	elektrochemisch aktive Fläche	300	cm^2
$b_{Kanal,an}$	Gaskanalbreite Anode	1	mm
$b_{Kanal,kath}$	Gaskanalbreite Kathode	1	mm
$h_{Kanal,an}$	Gaskanalhöhe Anode	1	mm
$h_{Kanal,kath}$	Gaskanalhöhe Kathode	1	mm
$b_{Steg,an}$	Stegbreite Anode	1	mm
$b_{Steg,kath}$	Stegbreite Kathode	1	mm
$h_{kuehl,an}$	Kühlmittelkanalhöhe Anode	1	mm
$h_{kuehl,kath}$	Kühlmittelkanalhöhe Kathode	1	mm
$d_{Bipolarplatte}$	Dicke der Bipolarplatte	0.8	mm

A.1.8 Materialparameter des simulierten Stacks

Tabelle A.8: Diese Geometrie entspricht der virtuellen Erweiterung des 1 cm^2 -Flussfelds zu einem Stack. Die Kanallänge entspricht dabei der Länge im segmentierten Zellformat.

Parameter	Bedeutung	Wert	Einheit	Quelle
ϵ	Emissivität der Bipolarplatte (Edelstahl)	0.05	–	Schätzwert
ρ	Dichte der Bipolarplatte (Edelstahl)	0.008	kg m^{-3}	Annahme
$c_{p,BP}$	Wärmekapazität der Bipolarplatte (Edelstahl)	500	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Annahme
$c_{p,MEA}$	Wärmekapazität der MEA	765.1	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	[113]
κ_{BP}	Wärmeleitfähigkeit der Bipolarplatte (Edelstahl)	16.3	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Annahme
κ_{MEA}	Wärmeleitfähigkeit der MEA	0.0958	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Übernahme aus CFD-Simulation in ANSYS
$d_{Membran}$	Dicke der Membran	16	μm	Annahme

A.1.9 Wärmeleitfähigkeit von Gasen

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit κ_i der Gaskomponente i erfolgt nach [94]:

$$\kappa_i / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1} = A_{\kappa,i} + B_{\kappa,i} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^2 + C_{\kappa,i} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^3 + D_{\kappa,i} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^4 + E_{\kappa,i} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^5 \quad (\text{A.1})$$

Tabelle A.9: Koeffizienten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit κ von Gasen nach Gleichung A.1. Die Koeffizienten sind [94] entnommen.

	H_2	N_2	O_2	H_2O
$10^3 \cdot A$	0.651	-0.133	-1.285	13.918
$10^3 \cdot B$	0.76730	0.10149	0.10655	-0.04699
$10^6 \cdot C$	-0.687050	-0.060650	-0.052630	0.258066
$10^9 \cdot D$	0.506510	0.033610	0.025680	-0.183149
$10^{12} \cdot E$	-0.138540	-0.007100	-0.005040	-0.662840

A.1.10 Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit κ_i der Fluidkomponente i erfolgt nach [94]:

$$\kappa_i / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1} = A_{\kappa,i} + B_{\kappa,i} \cdot \left(\frac{T}{K} \right)^2 + C_{\kappa,i} \cdot \left(\frac{T}{K} \right)^3 + D_{\kappa,i} \cdot \left(\frac{T}{K} \right)^4 + E_{\kappa,i} \cdot \left(\frac{T}{K} \right)^5 \quad (\text{A.2})$$

Tabelle A.10: Koeffizienten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit κ für Flüssigkeiten nach Gleichung A.2. Die Koeffizienten sind [94] entnommen.

	$10^3 \cdot A$	$10^2 \cdot B$	$10^4 \cdot C$	$10^7 \cdot D$	$10^{10} \cdot E$
H_2O	-2.4149	2.45165	-0.73121	0.99492	-0.53730

A.1.11 Wärmekapazität von Gasen

Die Berechnung der Wärmekapazität $c_{p,i}$ der Gaskomponente i erfolgt nach [94]:

$$\frac{c_p}{R_g} = B + (C - B) \cdot \left(\frac{T}{A + T} \right)^2 \cdot \left(1 - \frac{A}{A + T} \cdot \left(D + E \cdot \frac{T}{A + T} + F \cdot \left(\frac{T}{A + T} \right)^2 + G \cdot \left(\frac{T}{A + T} \right)^3 \right) \right) \quad (\text{A.3})$$

Tabelle A.11: Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazität $c_{p,i}$ von Gasen nach Gleichung A.3 in Jg^{-1}K . Die Koeffizienten sind [94] entnommen.

	H_2	N_2	O_2	H_2O
A	392.8422	432.2027	2122.2098	706.3032
B	2.4906	3.5160	3.5302	5.1703
C	-3.6262	2.8021	-7.1076	-6.0865
D	-1.9624	-4.1924	-1.4542	-6.6011
E	35.6197	42.0153	30.6057	36.2723
F	-81.3691	-114.2500	-83.6696	-63.0965
G	62.6668	111.1019	79.4375	46.2085

A.1.12 Wärmekapazitäten von Flüssigkeiten

Die Berechnung der Wärmekapazität $c_{p,i}$ der Fluidkomponente i erfolgt nach [94]:

$$\frac{c_p^{fl}}{R_g} = \frac{A}{T - \frac{T}{T_c}} + B + C \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) + D \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 + E \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^3 + F \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^4 \quad (\text{A.4})$$

Tabelle A.12: Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazität $c_{p,i}$ für Flüssigkeiten nach Gleichung A.4 in Jg^{-1}K . Die Koeffizienten sind [94] entnommen.

	A	B	C	D	E	F
H_2O	0.2399	12.8647	-33.6392	104.7686	-155.4709	92.3726

A.2 Probenliste

Tabelle A.13: Übersicht der untersuchten Zellen, die in dieser Arbeit präsentiert werden. Es werden durchgängig die gleichen, kommerziell eingesetzten Membranen, Elektroden und Gasdiffusionschichten verwendet. Somit weisen alle Zellen die gleichen Materialzusammensetzungen auf.

Zellformat	Zellnummer	Messung	Abbildung
1 cm ²	Z139	EIS	4.17 4.19 4.22 4.23 4.24 4.25 4.27 4.26
1 cm ²	Z138	UI-Kennlinien, Parametrierung Was- sertransportmodell	4.28 4.29 4.34
1 cm ²	Z141	Parametrierung j_{H2}	4.16
52 cm ² , segmentiert	Z17 ^a	UI-Kennlinien, EIS	4.38 4.39 4.40 4.41 4.42 4.43
52 cm ² , segmentiert	Z6	Druckverlust, Validierung Relative Feuchte	4.36 4.48a 4.49

^a Die Nummerierung der Zellen erfolgt für jedes Format separat. Rückschlüsse auf den Zeitpunkt der Durchführung, das Alter des Materials oder die Materialcharge können deshalb nicht getroffen werden.

A.3 Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und betreute studentische Arbeiten

Tagungsbeiträge

- T. Goosmann, P. Oppek, A. Weber, „Method for Systematic Validation of a Physically Based PEMFC Model By Spatially Resolved Impedance Measurements“, 244th ECS meeting, Göteborg, 08.10.-12.10.2023
- P. Oppek, T. Goosmann, A. Weber, „Impact of Clamping Force Distribution on Loss Processes in a Segmented PEMFC“, 244th ECS meeting, Göteborg, 08.10.-12.10.2023
- T. Goosmann, P. Oppek, S. Raab, A. Weber, „Impedance-based observation and quantification of water in PEMFCs“, 27th European Fuel Cell Forum, Luzern, 04.07.-07.07.2023
- P. Oppek, T. Goosmann, T. Reshetenko, A. Weber, „Spatial Distribution of Loss Processes Along the gas Channels of PEMFC“, 27th European Fuel Cell Forum, Luzern, 04.07.-07.07.2023
- T. Goosmann, A. Weber, „Spatially resolved, impedance-based PEMFC stack model for observation and monitoring“, 19th Symposium on Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation - ModVal 19, Duisburg, 21.03.2023-23.03.2023
- P. Oppek, T. Goosmann, A. Weber, „Spatial Distribution of Loss Processes in PEMFC“, 19th Symposium on Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation - ModVal 19, Duisburg, 21.03.2023-23.03.2023
- T. Goosmann, A. Weber, „Spatially resolved, impedance-based PEMFC stack model for observation and monitoring“, Fuel Cell Seminar 2023, Long Beach, 07.-09.02.2023
- T. Goosmann, S. Raab, P. Oppek, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Impedance-Based, Multi-physical DC-Performance-Model for a PEMFC Stack“, 241st ECS Meeting, Vancouver, 29.05.2022-02.06.2022
- S. Raab, T. Goosmann, A. Weber, „Influence of three- dimensional flow field structures consisting of expanded metal meshes on the physicochemical loss processes in PEMFCs“, 241st ECS Meeting, Vancouver, 29.05.2022-02.06.2022
- P. Oppek, M. Geörg, T. Goosmann, A. Weber, T. Reshetenko, U. Krewer, „Spatially Resolved Deconvolution of Loss Processes in PEM Fuel Cells“, 241st ECS Meeting, Vancouver, 29.05.2022-02.06.2022

- T. Goosmann, A. Weber, „Impedance-Based, Multi-physical DC-Performance-Model for a PEMFC Stack“, 18th Symposium on Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation – ModVal 18, Hohenkammer, 14.03.2022-16.03.2022
- T. Goosmann, M. Heinzmann, P. Oppek, K. Schwab, P. Föllmer, A. Weber, „Impedance-based, spatially resolved DC-Performance Model for PEMFC“, 25th European Fuel Cell Forum, Online-Konferenz, 29.06. - 02.07.2021
- P. Oppek, T. Goosmann, J. Haußmann, A. Weber, „Methodology using design of experiments to maximize PEMFC performance“, 25th European Fuel Cell Forum, Online-Konferenz, 29.06.-02.07.2021

Ko-betreute studentische Arbeiten

- Ender Ekici, „Aufbau und Funktion eines Fahrzeug-Bordnetz und Herausforderungen bei Integration der Brennstoffzelle“, Seminararbeit, KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2020
- Kersten Schwab, „Elektrochemische Modellbildung großflächiger Niedertemperaturbrennstoffzellen (PEMFC)“, Bachelorarbeit, KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2020.
- Philipp Oppek, „Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur und des Gasdrucks auf Niedertemperaturbrennstoffzellen (PEMFC)“, Masterarbeit, Duale Hochschule Baden-Württemberg Mannheim, Fakultät für Technik, 2020.
- Petros Polykarpoulos, „Simulation der Gasströmung entlang Niedertemperaturbrennstoffzellen (PEMFC) im Betrieb“, Masterarbeit, KIT-Fakultät für Maschinenbau, 2021.
- Moritz Brüßler, „Entwicklung eines multiphysikalischen Modells des Brennstoffzellentack“, Masterarbeit, Universität Stuttgart, Fakultät 4 - Energie-, Verfahrens- und Biotechnik, 2022.

A.4 Systembetrachtungen

Wie in der wissenschaftlichen Fragestellung ausgeführt, lag der ursprüngliche Fokus der vorliegenden Arbeit nicht auf dem Stack als einzelner Komponente, sondern auf Systemebene. Aus Gründen der Vollständigkeit sollen an dieser Stelle einzelne, für Brennstoffzellensysteme besonders relevante Aspekte besonders hervorgehoben werden.

Die grundlegenden Aufgaben des Brennstoffzellensystems sind:

- Versorgung der Kathodenseite im Brennstoffzellenstack mit Luft
- Versorgung der Anodenseite im Brennstoffzellenstack mit Wasserstoff
- Kühlung

Um diese zu erfüllen, sind zahlreiche, unterschiedliche Komponenten notwendig, wie vereinfacht in Abbildung A.1 gezeigt wird. Von besonderer Komplexität ist dabei die **Versorgung der Kathodenseite**. Die aus der Atmosphäre angesaugte Luft wird zuerst auf üblicherweise bis zu 3 barg Überdruck verdichtet und dabei erwärmt. Um die Lufdichte wieder zu erhöhen, ist ein anschließender Wärmeübertrager notwendig, bevor die Luft befeuchtet wird. Das im Stack produzierte Wasser übersättigt das Gas und führt zu kondensierten, flüssigen Wasser. Am Stackauslas wird das Kondensat deshalb abgeschieden. Die zur Regelung notwendigen Ventile sind in der Abbildung A.1 nicht eingezeichnet, sind aber vor Flüssigwasser zu schützen (Wasserschlag).

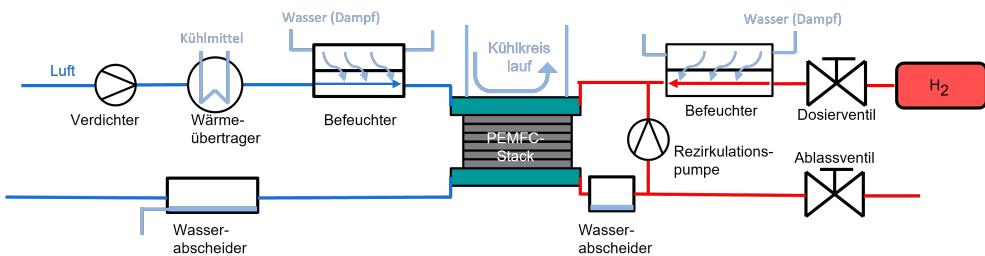


Abbildung A.1: abstrahierter Aufbau des Brennstoffzellensystems

Auf **Anodenseite** wird das Gas aus dem Tank mit 700 bar Druck über eine Dosiereinheit entspannt und anschließend, je nach Ausführung, befeuchtet. Der im Stack nicht verbrauchte Wasserstoff wird auf Anodenseite rezirkuliert. Weil innerhalb des Stacks Stickstoff aus der verdichteten Umgebungsluft von der Kathodenseite durch die dünne Membran zur Anodenseite diffundiert, kumuliert eine technisch relevante Menge Stickstoff auf der Anodenseite. Während

des Betriebs muss deshalb regelmäßig der Wasserstoff über separate Ventile abgelassen werden. Der **Kühlkreislauf** besteht aus einer Kühlmittelpumpe, einem Wärmeübertrager und in den meisten (perspektivisch) kommerziellen Anwendungen einem Thermostatventil. Dieser Kreislauf ähnelt äquivalenten technischen Lösungen in Kraftwerken, Verbrennungsmotoren und anderen Verfahrenstechniken, weshalb in Abbildung A.1 von einer expliziten Darstellung abgesehen wird.

Eine dynamische Einordnung der ablaufenden Prozesse innerhalb eines Brennstoffzellensystems hinsichtlich ihrer Zeitkonstante wird in Abbildung A.2 auf Grundlage von [44] gezeigt. Dabei werden von der Degradation als langsamsten Prozess bis zum Ladungstransport von Protonen und Elektronen mehrere Größenordnungen umfasst. Die für automobile Anwendungen relevante Fahrzeugdynamik ist in der Größenordnung einer Sekunde zu verordnen. Damit weist sie die gleiche Größenordnung auf wie die Gasversorgung. Die Regelung des gesamten Brennstoffzellensystems im dynamischen ist daher direkt von der Regelung der Gasversorgung abhängig. Temperaturerhöhungen erfolgen dagegen deutlich langsamer. Sie überlagern die Lastwechsel des Betriebs und können daher regelungstechnisch als Störung mit geringer Dynamik aufgefasst werden. Große Trägheit als Herausforderung, wenn mit der Regelung erst dann begonnen wird, wenn Temperatursensoren eine zu hohe Temperatur messen, ist viel Zeit notwendig, bis wieder die Sollwerte erreicht werden. Deshalb wird in einer am Institut entstandenen Vorgängerarbeit [102] gezielt die Dynamik des thermischen Verhaltens untersucht und simulativ abgebildet. Darauf wird in der vorgestellten, transienten Modellerweiterung des Abschnitts 4.5.6 aufgebaut. Die elektrochemischen Prozesse laufen dagegen so schnell ab, dass sie auf Systemebene und Stackebene nach jedem Lastwechsel als sofort abgeschlossen betrachtet werden können. Sie sind deshalb für die Modellbildung des Stacks oder des Systems von geringer Relevanz. Zur Reduzierung der Modellkomplexität werden sie deshalb vernachlässigt.

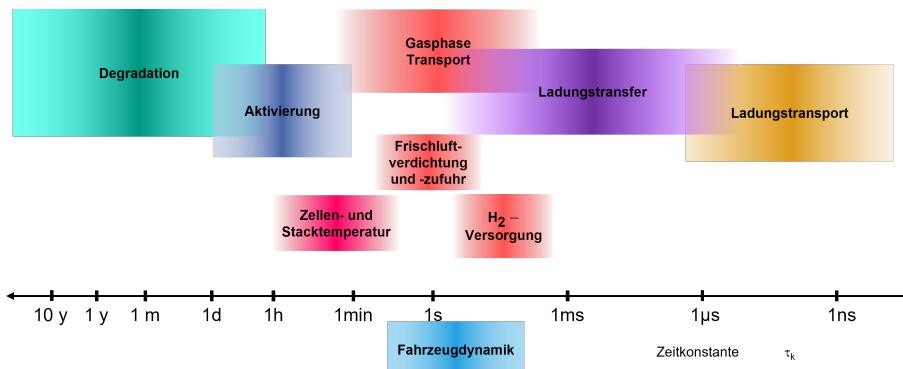


Abbildung A.2: Zeitkonstanten innerhalb eines Brennstoffzellensystems, angepasst nach [44]

Aufgrund dieser Komplexität des Brennstoffzellensystems können nicht alle wünschenswerten Ziele in jedem Betriebszustand zu jeder Zeit vollkommen erreicht werden. Stattdessen situationsabhängige Priorisierungen notwendig, wie in Abbildung A.3 gezeigt wird. Bei moderater Last stehen der Wirkungsgrad und die Lebensdauer zur ökonomischen Optimierung des stationären Betriebszustands im Vordergrund, wie anhand der blau markierten Linie in Abbildung A.3 gezeigt wird. Der Stack und die restlichen Komponenten sind deshalb besonders hinsichtlich des Brennstoffverbrauchs und der Leistungsaufnahme abzubilden. Darüber hinaus sind schädliche Einflüsse auf die Lebensdauer der Komponenten abzubilden. Für den Stack sind das die Gefahren des Austrocknens und der Temperatur, wie im Rahmen der vorliegenden Arbeit detailliert vorgestellt wird.

Bei Vollast dagegen soll die elektrische Leistung maximiert werden, wobei besonders darauf zu achten ist, die thermische Leistung zuverlässig abzuführen. Diese Priorisierung gegenüber Lebensdauer und Wirkungsgrad wird mit der grünen Linie in Abbildung A.3 visualisiert. Der Fokus von Systemmodellen verschiebt sich dabei deutlich in Richtung des thermalen Haushalts. Diese Spezialfälle bauen in der technischen Umsetzung jedoch auf einer soliden Systemauslegung und Regelung für den stationären Normalbetrieb auf und werden daher in diesem Anhang nicht weiter vertieft.

Im stationären Betrieb für den Wirkungsgrad besonders relevant ist die Aufnahme elektrischer

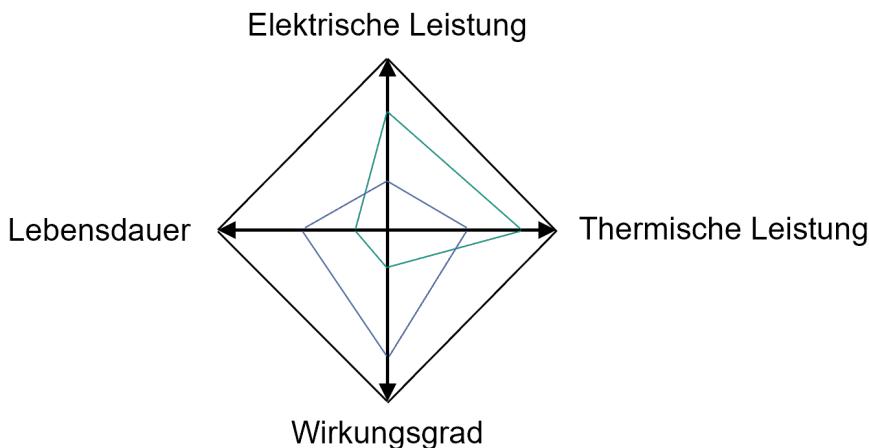


Abbildung A.3: Zielkonflikte während des Brennstoffzellensystembetriebs und mögliche, beispielhafte Gewichtung in Abhängigkeit der Betriebsstrategie

Leistung durch die systemeigenen Komponenten. Die unmittelbar vom Brennstoffzellenstack bereitgestellte elektrische Leistung muss zum Teil innerhalb des Brennstoffzellensystems zur Versorgung notwendiger Komponenten versorgt werden. Dazu zählen vorrangig die Pumpen zur Förderung aller Fluide, das heißt die Kühlmittelpumpe, der Ventilator des Wärmetauschers, die

Rezirkulationspumpe zur Förderung des Wasserstoffs auf Anodenseite und der Luftverdichter auf Kathodenseite. Die Aufteilung der Leistung auf die verschiedenen Nebenaggregate ist dabei sehr unterschiedlich. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung A.4 auf Basis veröffentlichter Werte für Personenkraftwagen in [114] gezeigt. Wie offensichtlich zu erkennen ist, entfällt der mit Abstand größte Anteil auf den Luftverdichter. Die Optimierung der Luftpumpe für die Kathode ist deshalb energetisch und ökonomisch besonders relevant.

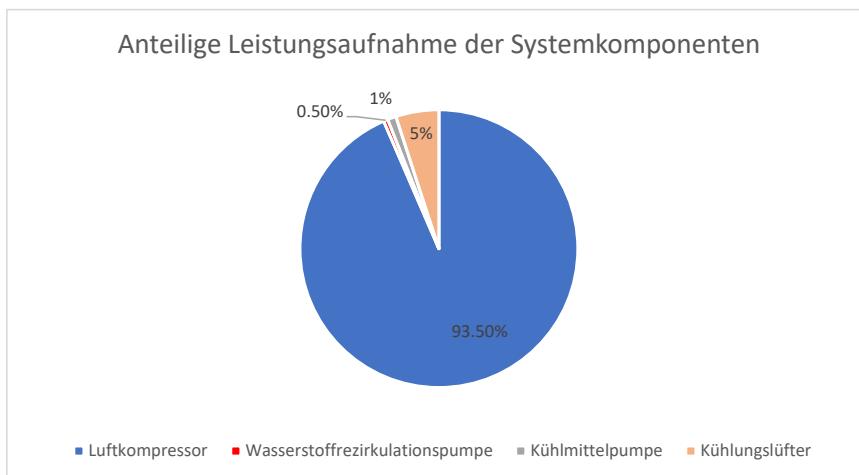
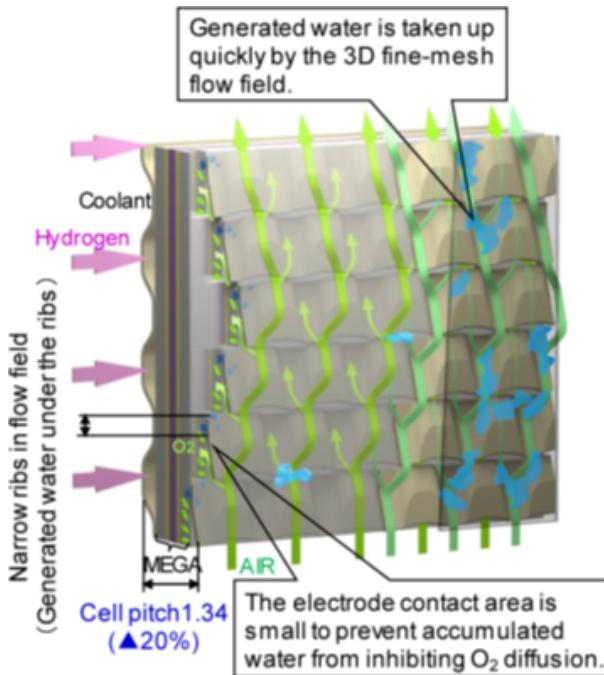
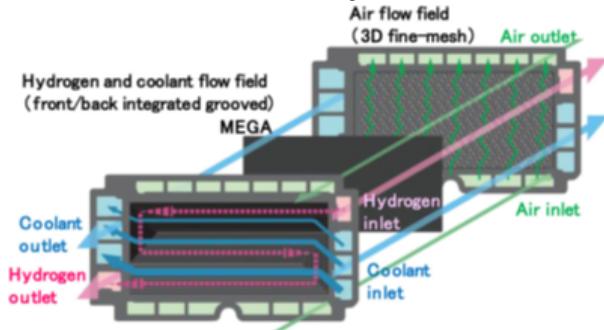


Abbildung A.4: Anteilige Leistungsaufnahme der Systemkomponenten; der größte Anteil der systemintern aufgenommenen elektrischen Leistung entfällt auf den Luftkompressor, wie in [114] veröffentlicht.

Darüber hinaus muss allerdings die Befeuchtung des Stacks gewährleistet werden. Die am weitesten verbreitete, technische Umsetzung ist dabei der Einsatz von zusätzlichen Befeuchtern im Kathodenluftpfad und im Anodenkreislauf. Zusätzlich ist eine Verbesserung des Wasserhaushalts innerhalb des Stacks möglich, wie in den Abbildungen A.5a und A.5b beispielhaft für Anwendungen von Toyota gezeigt wird. Durch dreidimensionale Strömungsführungen mit feinmaschigen Drahtnetzen auf Kathodenseite soll eine größere Wassermenge aus dem Gaskanal in die Gasdiffusionsschicht bis zum Katalysator übergehen.



(a) Detaillierte Interaktion zwischen Gasführung der Kathodenseite und Aktivmaterial



(b) Übersicht der Gasführungen auf Kathoden- und Anodenseite

Abbildung A.5: Visualisierung der dreidimensionalen Strömungsführung in Brennstoffzellenstacks von Toyota, übernommen aus [115]; in (a) ist die verbesserte Interaktion zwischen Gasführung und Aktivmaterial auf der Kathodenseite dargestellt, in (b) wird eine Übersicht über Anoden- und Kathodenseite einschließlich des Aktivmaterials gezeigt. Die Anodenseite ist konventionell mit geraden, parallelen Gaskanälen ausgeführt.

Derartige Gasführungen weichen so deutlich von konventionellen, parallelen Gaskanälen ab, dass eine umfangreiche Neukonstruktion des gesamten Stacks notwendig ist. Die Tatsache, dass

Toyota als einer der renommiertesten Hersteller von Brennstoffzellen, ausschließlich zur Verbesserung der Befeuchtung im Stack diesen aufwendigen Entwicklungsprozess umgesetzt hat, verdeutlicht die Relevanz der stackinternen Befeuchtung. Auch aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit so detailliert und umfangreich auf die Prävention von Austrocknungseffekten während des Betriebs eingegangen.