

Schlussbericht vom 30.04.2026

zum IGF-Vorhaben Nr. 23101 N

Thema

Sensorintegrierte Brennstoffzelle (Sentinel)

Berichtszeitraum

01.11.2023 bis 31.10.2025

Forschungsvereinigung

Hahn-Schickard-Gesellschaft für angewandte Forschung e.V.

Wilhelm-Schickard-Straße 10

78052 Villingen-Schwenningen

Forschungseinrichtung(en)

Hahn-Schickard, Stuttgart (HS-S)

Allmandring 9b

70569 Stuttgart

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Institut für Produktentwicklung (IPEK)

Kaiserstraße 12

76131 Karlsruhe



Inhaltsverzeichnis

1	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	3
1.1	Arbeitspaket 1: Erarbeitung der Systemspezifikationen.....	3
1.2	Arbeitspaket 2: Simulative Analyse der Bipolarplatte und Entwicklung der Betriebsstrategie.....	3
1.3	Arbeitspaket 3: Entwicklung 3D-Dünnschichtsensorik	5
1.4	Arbeitspaket 4: Integration von kommerziellen Sensoren und Betriebsmessungen mit der IPEK-Bipolarplatte.....	15
1.5	Arbeitspaket 5: Untersuchungen zur Signalweiterleitung und Kontaktierung	23
1.6	Arbeitspaket 6: Integration der Sensoren auf Bipolarplatte.....	25
1.7	Arbeitspaket 7: Betriebsmessung und Validierung der Betriebsstrategie auf Basis der entwickelten sensorintegrierten Brennstoffzelle	27
1.8	Arbeitspaket 8: Dokumentation und Verbreitung der Ergebnisse.....	33
2	Literaturverzeichnis	35

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Im Folgenden werden die wesentlichen Arbeiten und deren Ergebnisse, welche im Berichtszeitraum 01.11.2023 bis 31.10.2025 von beiden Forschungseinrichtungen zu den Arbeitspaketen 1 bis 8 durchgeführt wurden, dargestellt.

1.1 Arbeitspaket 1: Erarbeitung der Systemspezifikationen

Zur Festlegung der Systemspezifikationen wurde zunächst ein Lastenheft erstellt. Dazu wurde vom IPEK eine Anforderungsliste mit Eigenschaften erstellt, die die Temperatur- und Feuchtesensoren in Bezug auf Temperaturbereich, Anzahl an Messstellen, Medienbeständigkeit, Messgenauigkeit, Auflösung, Lebensdauer, Signalweiterleitung, Messwiederholrate und andere erfüllen sollen. Diese Liste wurde dem PA bei der ersten Sitzung vorgestellt und gemeinsam mit diesem diskutiert. Die Anmerkungen der PA-Mitglieder wurden der Anforderungsliste hinzugefügt und in ein Lastenheft überführt.

1.2 Arbeitspaket 2: Simulative Analyse der Bipolarplatte und Entwicklung der Betriebsstrategie

Aus den Gesprächen und den ausgetauschten Informationen wurden erste konzeptionelle Ideen für die Sensoren, die Signalweiterleitung und die Kontaktierung gesammelt. Diese Ideen flossen in die Ergebnisse der AP 3, 4 und 5 ein.

Um die Grundstruktur und den Inhalt des Projekts festzulegen, wurde eine Kombination aus Literaturrecherche und Simulation verwendet. Neben der veröffentlichten wissenschaftlichen Literatur wurden Simulationen für Brennstoffzellensysteme sowie orts aufgelöste Bipolarplattenmodelle durchgeführt, um die ersten Randbedingungen des Projekts festzulegen. Diese konkreten Fragen sollen die zentralen Schwerpunkte des Projekts herausarbeiten: Welche Komponenten sind besonders anfällig für Verschleiß? Wie können sie identifiziert werden? Was muss gemessen werden? Welche Gegenmaßnahmen stehen zur Lösung dieser kritischen Punkte zur Verfügung? Zur Simulation der Bedingungen auf Systemebene wurde ein Matlab-Simscape-Fuel-Cell-Modell verwendet. Zusätzlich wurde ein orts aufgelöstes Open-Source-Modell eingesetzt, um die lokalen Bedingungen im Inneren der Bipolarplatte zu simulieren [1]. Unterstützt wurde dies durch einkanalige CFD-Simulationen, die in COMSOL Multiphysics durchgeführt wurden. Aufgrund seiner höheren Rechengeschwindigkeit wurde das Open-Source-Modell als Grundlage für alle nachfolgenden Aktivitäten im Zusammenhang mit den Bipolarplatten-Simulationen gewählt. Das orts aufgelöste Modell kann die Gradienten von Feuchte, Stromdichte, Reaktantenkonzentration, Temperatur und weitere Parameter entlang des Kanals berechnen. Tabelle 1 zeigt die Randbedingungen der Simulation.

Tabelle 1: Simulationsrandbedingungen

Parameter	
Aktive Fläche (cm ²)	280
Länge / Breite der Zelle (cm)	22 / 12,7
Stromdichte (A/cm ²)	1
Stöchiometrie	1,5/2,5

Betriebsdruck (bar)	2/3
Relative Feuchtigkeit am Einlass (%)	50
Umgebungstemperatur (K)	293,15
Kühlmitteleinlasstemperatur (K)	340,65

Die Kathode wurde als Schwerpunktseite ausgewählt, da sie, gemäß der durchgeführten Literaturrecherche, anfälliger für kritische Bedingungen wie z. B. Flutung ist. Der Grund für diese starke Flutung ist die kombinierte Wirkung der Wasserproduktion auf der Kathodenseite und des elektroosmotischen Flusses, der Wassermoleküle von der Anode zur Kathodenseite transportiert.

Nach der Festlegung der Schwerpunktseite war der nächste wichtige Aspekt die Festlegung der Sensoranordnung innerhalb der Bipolarplatte. Zu diesem Zweck wurden orts aufgelöste Simulationen durchgeführt, um die Gradienten (Temperatur und relative Feuchtigkeit) entlang der Länge der Bipolarplatte zu ermitteln. Es zeigte sich, dass die Schwankungsbreite von Temperatur und relativer Feuchte im Eingangs- und Ausgangsbereich der Aktivfläche auf der Bipolarplatte größer ist. Die Veränderung der Temperaturgradienten ist in Abbildung 1 links zu sehen. Die x-Achse zeigt die Position entlang des Kanals vom Einlass zum Auslass an. Null Prozent entspricht dem Einlass und 100 Prozent dem Auslass. Die y-Achse zeigt die Temperatur auf der Kathodenseite an. In der Nähe des Einlasses ist ein starker Anstieg der Kathodentemperatur zu erkennen, der sich in der Nähe des Auslasses abflacht. Hier wurden zwei Kühlmitteldurchflussraten simuliert, um auch die Auswirkungen unterschiedlicher Durchflussraten auf die Temperaturgradienten entlang der Kanäle zu untersuchen. Es wurden zwei verschiedene Durchflussraten simuliert, nämlich 6 g/s und 13 g/s. Wie erwartet senkte ein erhöhter Kühlmitteldurchfluss die Gesamttemperatur. Der Temperaturverlauf blieb jedoch ähnlich und stieg vom Einlass zum Auslass hin an. Der starke Anstieg im Bereich des Einlasses bleibt in beiden Fällen gleich.

Um die Entwicklung der Betriebsstrategie zu initiieren, wurden die Einflussfaktoren identifiziert, um die Balance of Plant (BoP)-Komponenten festzulegen, die zur Regelung der Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen verwendet werden können.

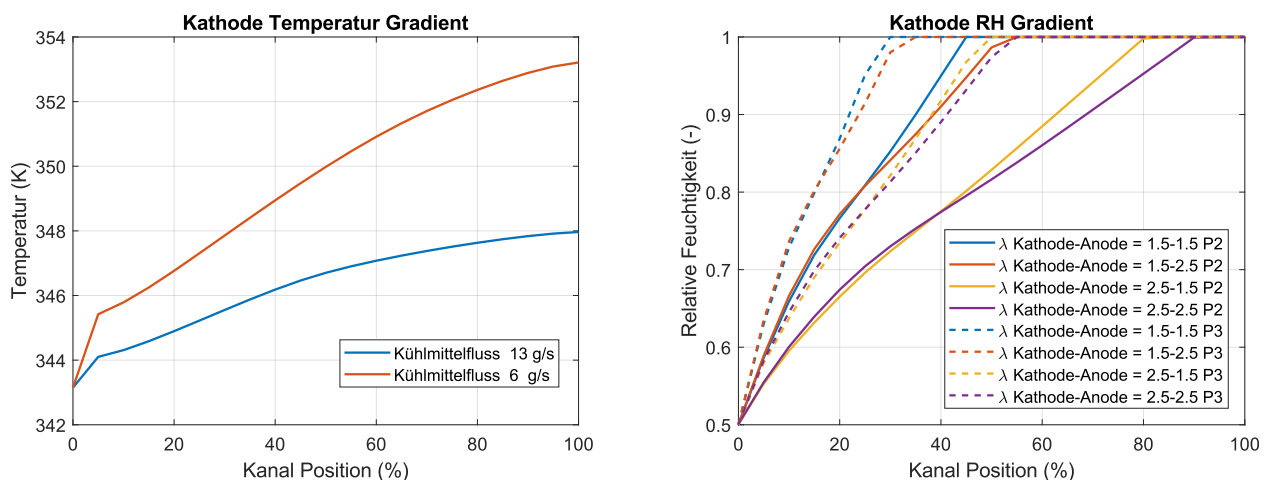


Abbildung 1: Ortsaufgelöste Simulationen, die die Auswirkungen des Kühlmittelflusses auf die Temperatur (links) und die Auswirkungen von Stöchiometrie und Druck auf die Kathodenfeuchte (rechts) zeigen.

Betriebsdruck, Stöchiometrie und Kühlmittelstrom wurden als variable Parameter für die Entwicklung der Regelstrategie ausgewählt. Anschließend wurden örtlich aufgelöste Simulationen bei verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt, um die örtlichen Auswirkungen der verschiedenen Betriebsdrücke, Stöchiometrien und Kühlmittelflussraten zu ermitteln. Es stellte sich heraus, dass Feuchtigkeits- und Druckänderungen nur minimale Auswirkungen auf die Temperaturverteilung hatten, während durch Änderung des Kühlmitteldurchsatzes der Temperaturgradient wirksam eingestellt werden konnte (Abbildung 1 links). Die Feuchtigkeit konnte hingegen durch eine Kombination aus Druck und Stöchiometrie geregelt werden.

Abbildung 1 rechts zeigt die Verteilung der relativen Luftfeuchtigkeit entlang der Kanallänge. Die X-Achse zeigt den Abstand vom Einlass und die Y-Achse die relative Feuchtigkeit. Es wurden 8 verschiedene Kombinationen für unterschiedliche Anoden- und Kathoden-Stöchiometrien sowie Drücke simuliert. Die durchgezogenen Linien stellen die Simulationen bei 2 bar dar, während die gestrichelten Linien die Simulationen bei 3 bar zeigen. Es ist auch zu beachten, dass, da die Kathodenseite betrachtet wird, die Kathoden-Stöchiometrie hier einen dominanten Einfluss hat und Änderungen an der Anode nur marginal beitragen.

Wie in Abbildung 1 rechts dargestellt, führen höhere Drücke und niedrigere Stöchiometrie zu einer Erhöhung der Feuchtigkeit und umgekehrt. Hohe Feuchtigkeit wird durch Kurven dargestellt, die nahe der Einlassseite den gesättigten Zustand erreichen, wobei die Bedingungen, die zu niedrigerer Feuchtigkeit führen, diesen Sättigungszustand am Ende der Kanallänge erreichen.

Die Simulationen zeigen, dass es wichtig ist, den Ein- und Auslass besonders genau zu beobachten, wobei ein einzelner Kanal vollständig überwacht werden sollte. Abbildung 2 zeigt die Anordnung der Sensoren innerhalb der Bipolarplatte. Es wurde eine Matrix aus insgesamt 18 Sensoren erstellt, davon 9 in einem Kanal, um die gesamte Länge eines Kanals gleichmäßig von Anfang bis Ende abzudecken. Am Anfang, in der Mitte und am Ende wurden zusätzliche Sensoren angebracht, um die Unregelmäßigkeiten zu erfassen, die in der Breite der Bipolarplatte auftreten können.

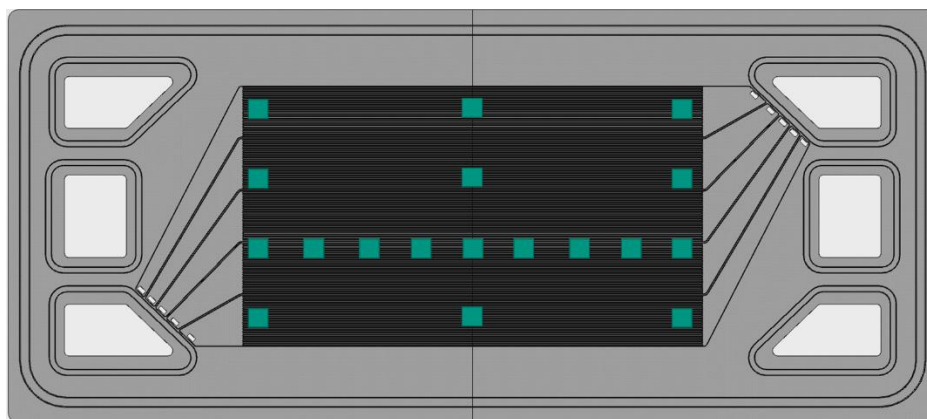


Abbildung 2: Anordnung der Sensormatrix innerhalb der Bipolarplatte

Zentrale Ergebnisse des Arbeitspakets sind die erforderliche Positionierung der integrierten Sensoren innerhalb der Bipolarplatte sowie die Ermittlung wichtiger Regelparameter. Das Arbeitspaket wurde erfolgreich abgeschlossen.

1.3 Arbeitspaket 3: Entwicklung 3D-Dünnschichtsensorik

Um die Dünnschichtsensorik entwickeln zu können, stellte Forschungseinrichtung 2 plane Testsubstrate in den Maßen 50 x 50 mm² aus einer Aluminiumlegierung mit Ni/P und Au/Co-Beschichtung zur Verfügung.

Zusätzlich wurden durch Forschungseinrichtung 1 Testsubstrate mit den gleichen Abmessungen aus Aluminium ohne zusätzliche Beschichtung sowie Testsubstrate aus Aluminium mit 1 mm breiten und tiefen Kanälen beschafft. Für die 3D-Dünnschichtsensoren sollten die flachen Kanalböden genutzt werden. Falls notwendig, hätten die Sensoren auch auf die Kanalwände ausgeweitet werden können. Wichtig dabei ist jedoch, dass der Übergang zwischen Kanalboden und Kanalwand abgerundet oder zumindest in einem Winkel $> 90^\circ$ ausgeführt ist.

Arbeitspaket 3a: Isolationsschicht

Auf diesen Testsubstraten wurden unterschiedliche Isolationsschichten (Abbildung 3) abgeschieden und Tests zur Eignung als Isolationsschicht durchgeführt. Im ZIM Projekt KK5054602WO0 wurde bereits die suspensionsgespritzte Al_2O_3 -Schicht als Isolationsschicht mit vielversprechenden Ergebnissen im Einsatz mit Dünnschichtsensorik getestet. Deshalb wurde diese Isolationsschicht auch in diesem Projekt weiterverfolgt. Dafür wurde ein externer Auftrag vergeben. Da diese Isolationsschicht bereits bekannt ist, wurden neben den planen Substraten auch alle 20 Substrate mit 1 mm Kanälen hiermit beschichtet (Schichtdicke ca. 20 – 30 μm). Außerdem wurde eine Al_2O_3 -Schicht mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) (Sputtern) (Schichtdicke ca. 330 nm) und eine Sol-Gel-ähnliche Schicht (ca. 2 μm) mit Polysilazanen mittels Sprühprozesses durch das PA-Mitglied LiMedion GmbH aufgebracht. Als vierte Schicht wurde durch das PA-Mitglied Carbotec DLC GmbH ein Diamond-like-Nanocomposite (DLN) als Isolationsschicht mittels Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) (Schichtdicke ca. 400 – 500 nm) aufgebracht.

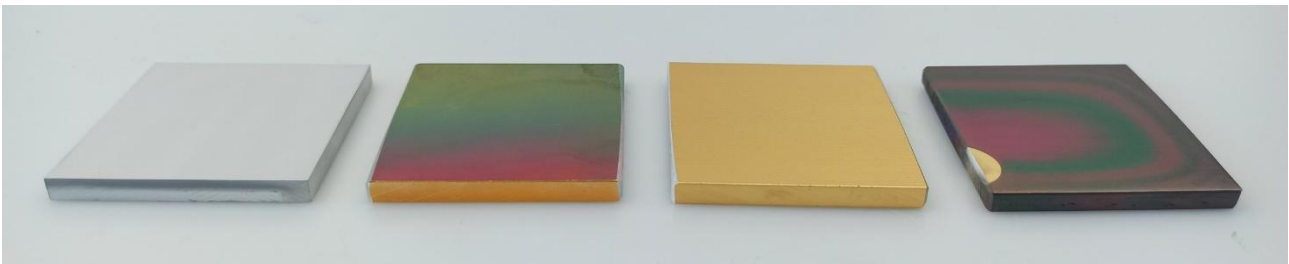


Abbildung 3 Isolationsschichten von links nach rechts: suspensionsgespritzte Al_2O_3 -Schicht, PVD Al_2O_3 -Schicht, Sol-Gel-ähnliche Polysilazan-Schicht, DLN-Schicht.

Alle Isolationsschichten wurden optisch unter dem Mikroskop auf mögliche Rissbildung hin untersucht. Dabei konnten keine Risse und eine ausreichende Deckung der Isolationsschicht festgestellt werden. Die Polysilazan-basierte Schicht bildete jedoch Tropfen aus. Dies ist auf die Benetzungseigenschaften der Testsubstrate zurückzuführen. In einer optimierten Prozessentwicklung könnte dieser Effekt z.B. durch eine Plasmavorbehandlung eliminiert werden. Anschließend wurde ein Tape Test zur Ermittlung einer ausreichenden Haftfestigkeit durchgeführt. Die PVD Al_2O_3 -Schicht konnte dabei mit dem Tape abgezogen werden, wobei alle anderen Isolationsschichten eine ausreichende Haftfestigkeit aufwiesen. Im Folgenden wurden die unterschiedlichen Proben auf ihren Isolationswiderstand hin untersucht. Die PVD Al_2O_3 -Schicht bildete keine durchgängig isolierende Schicht aus. Alle anderen getesteten Schichten isolierten jedoch ausreichend.

Anschließend wurden Temperaturschocktests (TST) durchgeführt. Dabei wurden jeweils zwei Proben jeder Isolationsschicht für 1000 Zyklen je 15 Minuten in der Warmkammer (+125 $^\circ\text{C}$) und in der Kaltkammer (-40 $^\circ\text{C}$) gelagert. Anschließend erfolgte eine erneute optische Inspektion unter dem Mikroskop. Dabei konnte keine Rissbildung festgestellt werden. Außerdem wurden anschließend die Isolationswiderstände erneut gemessen. Diese blieben weiterhin ausreichend hoch (ausgenommen PVD Al_2O_3 -Schicht).

Nachdem in Arbeitspaket 3b festgestellt wurde, dass leitfähige Strukturen auf der DLN Schicht Kurzschlüsse ausbildeten, wurde die dünne 500 nm dicke DLN-Schicht auf bis zu 1 µm nachverstärkt. Diese weitere Nachverstärkung konnte den Effekt jedoch nicht reduzieren. Parallel dazu wurde eine Metallfolie aus Edelstahl mit einer Carbonbeschichtung, wie sie für kommerzielle Bipolarplatten verwendet wird, mit einer DLN-Schicht beschichtet. Der Prozess funktioniert auch auf diesem Substrat und bildet eine ausreichende Haftfestigkeit aus. Jedoch konnten auch hier, nach Aufbringen der leitfähigen Strukturen, Kurzschlüsse festgestellt werden.

Mit allen untersuchten Schichten ist außerdem ein partielles Auftragen möglich. Für die weiteren Versuche wurde der Fokus auf suspensionsgespritztes Al_2O_3 sowie DLN gelegt. Auch die Polysilazan-beschichteten Proben wurden mitgezogen, durch die Tropfenbildung waren jedoch keine reproduzierbaren Sensorschichten zu erwarten.

Arbeitspaket 3b: leitfähige Strukturen für Temperatur- und Feuchtesensor

Die leitfähigen Strukturen wurden mittels einer digitalen Prozesskette aufgebracht. Eine digitale Prozesskette bietet den Vorteil, dass auch geringe Stückzahlen (bis Losgröße 1) wirtschaftlich gefertigt werden können und auf Layoutanpassungen flexibel reagiert werden kann. Bei dieser Prozesskette wird das komplette Substrat zunächst mit einem flüssigen Fotoresist mittels Sprühprozess überzogen. Der Fotoresist wird getrocknet und anschließend wird das zuvor gezeichnete Layout als digitale Datei mit einem Direktbelichter auf das Substrat belichtet. An den belichteten Stellen vernetzt der Lack und wird anschließend im Entwicklungsbad nicht abgespült. Dahingegen werden die Strukturen, die im folgenden Schritt mit einem leitfähigen Material besputtert werden sollen, im Entwicklerbad herausgewaschen, sodass hier die Substratoberfläche zum Vorschein kommt. Im nächsten Schritt kommen die Substrate dann in die PVD-Kammer, in der das gewünschte Material abgeschieden wird.

Für die Temperatursensoren wurde im Projekt Nickel als Material ausgewählt, da es einen vergleichsweise großen Temperaturkoeffizienten ($\text{TCR} \approx 6000 \text{ ppm/K}$) aufweist und kostengünstiger als Platin ist.

Zunächst wurde ein Layout für die Testsubstrate entworfen, welches in Abbildung 4 (links) dargestellt ist. Mittig befinden sich gerade Strukturen zur Bestimmung des spezifischen Widerstands des Materials auf dem Substrat mit entsprechender Isolationsschicht. Unten und rechts befinden sich resistive Strukturen mit Strukturbreiten von 200 µm, 100 µm und 50 µm. Oben und links befinden sich kapazitive Strukturen: Interdigitalstrukturen mit Strukturbreiten von 200 µm, gerade Strukturen mit 200 µm Breite, gerade Strukturen mit 100 µm Breite und sinusförmige Strukturen mit 100 µm Breite. Diese Strukturen wurden zunächst 240 nm dick aus Nickel abgeschieden. In einem zweiten Durchgang wurden die Zuleitungen und Kontaktpads verstärkt, wobei weitere 120 nm Nickel sowie 120 nm Gold aufgebracht wurden. Das Layout wurde bereits so ausgelegt, dass auf diesen Substraten in Arbeitspaket 5 auch die Versuche zur Kontaktierung durchgeführt werden können. Abbildung 4 zeigt mittig und rechts die abgeschiedenen Dünnschichtstrukturen auf der Al_2O_3 -Isolationsschicht bzw. der DLN-Isolationsschicht. Zusätzlich wurde versucht, Strukturen auf den Sol-Gel-ähnlichen Polysilazan-Schichten abzuscheiden. Die Benetzungseigenschaften des Fotolacks auf dem Polysilazan waren jedoch unzureichend. Für ein verbessertes Ergebnis wäre eine längere Prozessentwicklung notwendig gewesen, sodass diese Schicht daher nicht weiterverfolgt wurde.

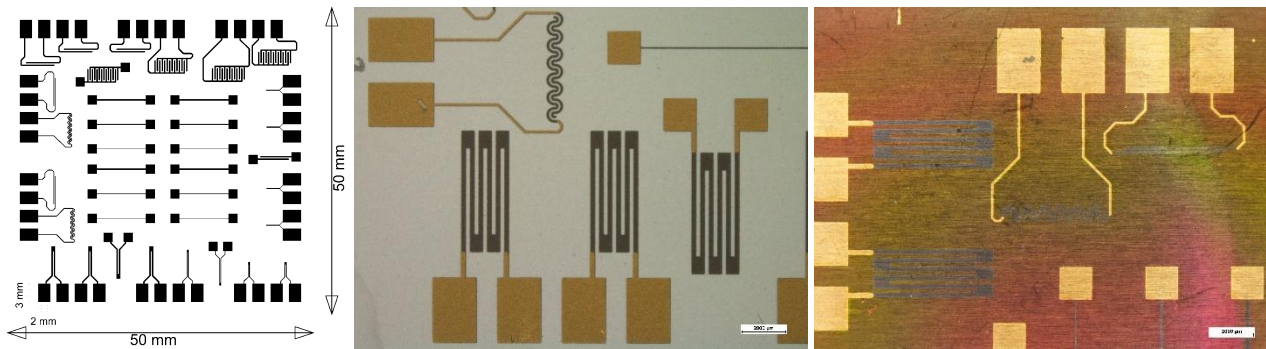


Abbildung 4 Layout der leitfähigen Strukturen (links), Mikroskopaufnahme der leitfähigen Strukturen auf Al₂O₃-Isolationsschicht (Mitte), Mikroskopaufnahme der leitfähigen Strukturen auf DLC-Isolationsschicht (rechts).

Die leitfähigen Strukturen auf DLN konnten nicht vermessen werden, da diese Kurzschlüsse aufzeigten. Offensichtlich weist die nur sehr dünne DLN-Schicht Pinholes oder Fehlstellen auf, sodass die aufgetragenen Dünnschichten zum Substrat hin einen Kurzschluss bilden.

Für die leitfähigen Strukturen auf Al₂O₃ als Isolationsschicht hingegen konnten umfassende Messungen durchgeführt werden. Da es bei den ersten vier Proben noch zu Problemen im Prozess kam, wurden ausschließlich die Proben P5 bis P19 in den folgenden Auswertungen berücksichtigt. Dabei konnte der spezifische Widerstand der Nickelstrukturen auf Al₂O₃ zu $1,7 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}^2/\text{m}$ bestimmt werden. Dieser Wert liegt etwa 4-mal höher als der spezifische Widerstand von PVD-Nickel mit den gleichen Prozessparametern auf einem Glassubstrat und um den Faktor 250 höher als die angegebenen Literaturwerte für Bulk-Nickel. Dieser Unterschied ist zum einen damit zu begründen, dass es sich um keine Bulkmaterialschicht handelt und zum anderen, dass die Rauheit der Oberfläche der Al₂O₃-Isolationsschicht mit $R_z \approx 12 \mu\text{m}$ im Vergleich zu der 240 nm dicken Nickelschicht sehr groß ist. Auf Glas sind dagegen deutlich kleinere Oberflächenrauigkeiten zu erwarten.

Für die resistiven Widerstandsstrukturen in den unterschiedlichen Strukturbreiten und Längen konnten Widerstandswerte zwischen 2,5 – 5,1 k Ω erreicht werden. Diese Werte liegen etwas über dem Zielwert von 1 k Ω , aber in einem angemessenen Messbereich für die vorgesehene Messtechnik. Die Standardabweichungen für die jeweiligen unterschiedlichen Strukturen über alle Substrate lagen im Bereich von $\pm 20 \%$. Wünschenswert wäre eine Standardabweichung von $\pm 10 \%$. Diese konnte bei gleichen Strukturlayouts auf demselben Substrat auch erreicht werden. Auf unterschiedlichen Substraten spielen jedoch individuelle Unterschiede der Oberfläche und der Prozessparameter eine Rolle, die zu schwankenden Widerstandswerten auf verschiedenen Substraten führen.

Für die kapazitiven Strukturen konnten Werte zwischen 16 – 25 pF für die unterschiedlichen Strukturlayouts ermittelt werden. Die Standardabweichungen lagen für alle Strukturen im Bereich von $< \pm 10 \%$. Da die Zuleitungen auch eine entscheidende Rolle bei der Endkapazität spielen, wurden für die Interdigitalstrukturen und die 200 μm breiten geraden Strukturen in der Auslegung jeweils die Zuleitungen weggelassen.

Um später die Dünnschichtsensorik auf eine Bipolarplatte übertragen zu können, wurden auch Testsubstrate mit Kanälen getestet. Als größte Herausforderung stellte sich die Benetzung des Fotolacks heraus. In den 1 mm tiefen und breiten Kanälen floss der Flüssiglack hauptsächlich auf den Kanalboden, wodurch die erhabenen Strukturen des Substrates kaum mit Lack beschichtet waren (siehe Abbildung 5 links). Deshalb wurde in einem weiteren Versuch eine Kombination aus Trockenresist für die erhabenen Strukturen und Flüssigresist für die tieferliegenden Strukturen getestet. Damit konnten, wie in Abbildung 5 in der Mitte zu sehen,

zwar die Substrate oben und unten mit Lack beschichtet werden, die steilen Flanken blieben jedoch ohne Lack. Da der Demonstrator der Bipolarplatte 350 µm tiefe und breite Kanäle besitzen sollte, wurden anschließend Substrate mit 350 µm Kanälen getestet. Durch den geringeren Höhenunterschied kam es hier zu einer deutlich gleichmäßigeren Benetzung des Fotolacks (siehe Abbildung 5 rechts), wodurch die Prozessoptimierung auf den Substraten mit 1 mm Kanälen nicht weiterverfolgt wurde. Da die 350 µm tiefen und breiten Kanäle ausschließlich auf Substraten mit DLN als Isolationsschicht vorlagen und bei der PVD-Beschichtung Kurzschlüsse ausbildeten, konnten hier keine Widerstands- bzw. Kapazitätswerte bestimmt werden.

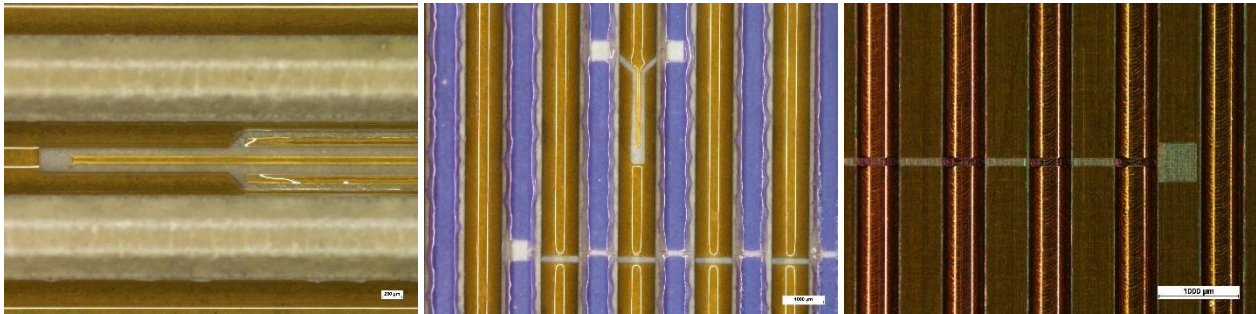


Abbildung 5 Versuche die Dünnschichtsensorik auf Testsubstrate mit Kanälen zu übertragen. Im rechten Bild wurde das auf Testsubstraten mit 1 mm tiefen und breiten Kanälen mit Hilfe von flüssigem Fotoresist getestet, im Bild in der Mitte wurde dies auf den gleichen Substraten zusätzlich mit Trockenresist für die erhabenen Strukturen getestet und im linken Bild wurde dies auf Testsubstraten mit 350 µm tiefen und breiten Kanälen mit flüssigem Fotoresist getestet.

Arbeitspaket 3c: Passivierung und feuchteempfindliche Schicht

Auf den planaren Testsubstraten wurden ferner Untersuchungen zu Passivierungsschichten für die Temperatursensoren und zu feuchteempfindlichen Schichten für die Feuchtesensoren durchgeführt. Die unterschiedlichen Materialien wurden appliziert und anschließend in einem Umweltschrank beim PA-Mitglied Dr. E. Horn GmbH charakterisiert.

Für die Temperatursensoren wurden unterschiedliche Passivierungsschichten erprobt. Die Passivierungsschicht stellt einen Schutz vor Feuchtigkeit sowie schwachen mechanischen Einwirkungen, Staub und Schmutz dar. Dazu wurden auf insgesamt vier Substraten Titanoxid (TiO₂) und Lötstopplack mittels Inkjet-Drucks durch das PA-Mitglied Notion Systems GmbH aufgebracht (Abbildung 6 links und Mitte). Hierbei wurden auf jedem Substrat abwechselnd beide Materialien eingesetzt. Die beiden Materialien wurden im Anschluss bei 150 °C für eine Stunde ausgehärtet. Die Schichtdicken lagen im Bereich von 30 µm. Dabei wurden die leitfähigen Strukturen nicht zerstört. Der Widerstandswert erhöhte sich jedoch um ca. 20 %. Ob diese Widerstandserhöhung allerdings auf die Passivierungsschicht oder die Lagerung der nicht passivierten Proben an Luftatmosphäre über mehrere Wochen und einer damit einhergehenden Oxidation an der Oberfläche zurückzuführen ist, bleibt offen. Außerdem wurde ein Glass & Porcelain Lack (Firma Kreul) erprobt (Abbildung 6 rechts, weiß). Dieser wurde händisch appliziert, 4 Stunden an Luft getrocknet und anschließend für 90 Minuten bei 160 °C ausgehärtet. Dieser Lack wurde ausgewählt, da dieser zum Bemalen von Glas und Porzellan geeignet sowie spülmaschinenfest ist, was eine gewisse Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit versprach. Zusätzlich wurde der fluorbasierte Lack Certonal® FC-742 der Firma Acota (Acota-Lack) erprobt (Abbildung 6 rechts, transparent). Dieser zeigte bereits in vorherigen Projekten vielversprechende Eigenschaften als Passivierung. Der Lack wurde ebenfalls händisch appliziert und trocknet innerhalb weniger Sekunden an Luft.

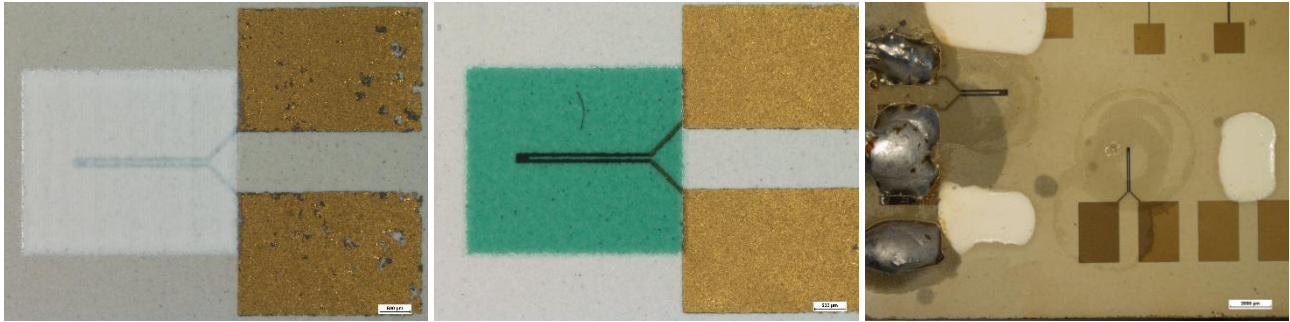


Abbildung 6 Erprobte Passivierungsschichten TiO_2 (links), Lötstopplack (Mitte), Glass & Porcelain Lack und Acota-Lack (rechts).

Ferner wurde jeweils ein Substrat mit TiO_2 und Lötstopplack (Substrat 1) sowie mit Glass & Porcelain Lack (Substrat 2) und Acota-Lack in Umwelttests untersucht. Dabei befanden sich auf Substrat 2 zwei nicht-passivierte Strukturen, welche als Referenzstrukturen genutzt wurden. Zunächst wurden im Umweltschrank fünf Temperaturprofile abgefahren, mit Temperaturen zwischen 20 und 100 °C, in Schritten von 10 °C. Der erste Durchlauf floss jedoch nicht in die Auswertung der Ergebnisse ein, da in diesem Durchgang der Referenzsensor ausfiel.

Abbildung 7 links zeigt beispielhaft den Verlauf des Widerstandswerts von Kanal 7, dies entspricht einer Widerstandsstruktur mit Glass & Porcelain Lack als Passivierung. Während der Haltedauer bei den Temperaturen > 80 °C ist zu sehen, dass sich der Widerstand leicht erhöht. Dies ist auch bei den Kurven in Abbildung 7 rechts als Offsetverschiebung sichtbar, die mit der Anzahl an Durchgängen geringer wird. Bei den erhöhten Temperaturen finden vermutlich Reaktionen mit Komponenten aus der Luft (Oxidation) oder aus den Passivierungsschichten statt, was den Widerstandswert erhöht. Abgesehen von der Erhöhung des Widerstands bei der höchsten Temperatur (100 °C) scheint der Widerstand näherungsweise linear mit der Temperatur zu steigen. Diese Steigung scheint sowohl bei Erhöhung als auch Verringerung der Temperatur und über alle Durchgänge hinweg sehr ähnlich zu sein. Daher wurde aus diesen Steigungen für alle Proben ein Temperaturkoeffizient bestimmt und in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Temperaturkoeffizienten der Widerstandsstrukturen auf Substrat 1 liegen im Durchschnitt bei 594 ± 12 ppm/K und damit höher als für die Strukturen auf Substrat 2 mit 474 ± 12 ppm/K. Für Bulk-Nickel sollte dieser Wert bei ca. 6000 ppm/K liegen und damit um einen Faktor >10 höher. Dieser Unterschied ist jedoch durch das Aufbringen von Nickel als Dünnschicht auf einer rauen Oberfläche erklärbar. Die Standardabweichungen liegen auf beiden Substraten in der gleichen Größenordnung, jedoch gibt es Unterschiede in den Werten von Substrat 1 und 2. Dies lässt darauf schließen, dass die Passivierung selbst keinen großen Einfluss auf den Temperaturkoeffizienten hat, jedoch Unterschiede in den Eigenschaften der Substrate. Diese können sowohl auf die Isolationsschicht, deren Prozessbedingungen und Rauigkeit zurückgeführt werden, als auch auf die Prozessbedingungen beim Aufbringen der leitfähigen Schicht sowie der Passivierung. Hier kam es zu unterschiedlichen langen Lagerzeiten, unterschiedlichen Aushärtetemperaturen und unterschiedlichen Umweltbedingungen, was zu Unterschieden zwischen den Substraten geführt haben könnte.

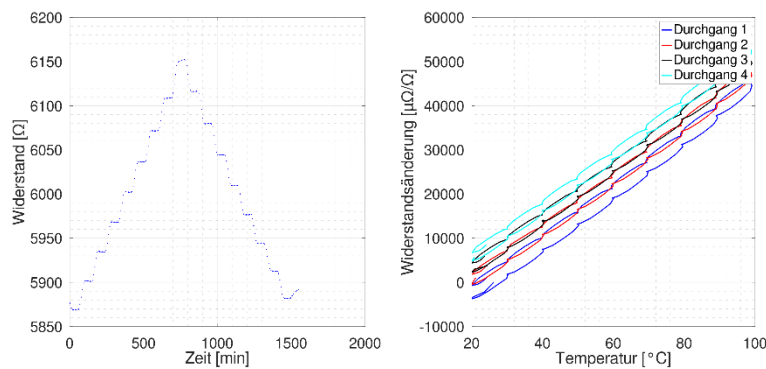


Abbildung 7 Beispielhafter Verlauf des Widerstandswerts eines Durchgangs von Kanal 7 mit einer Glass & Porcelain Lack Passivierung über Zeit (links) und Verläufe des Widerstands der gleichen Probe der vier aufgezeichneten Durchgänge über Temperatur (rechts).

Nach dem Abfahren der Temperaturprofile wurden die Strukturen auf ihre Feuchteempfindlichkeit hin untersucht. Dazu wurden die Klimaschränke auf eine konstante Temperatur von 60 °C geregelt, sodass eine Feuchtigkeit von 10 – 90 %rH eingestellt werden konnte, ohne den Taupunkt zu überschreiten. Die Bedingungen im Klimaschrank wurden mit einem Referenztemperatur- und Feuchtesensor (SHT25, Fa. Sensirion) während der gesamten Messung überwacht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die gemessene Feuchtigkeit jeweils um ca. 5 %rH über dem eingestellten Wert der Anlage lag. Insgesamt wurde das Feuchtigkeitsprofil in vier Durchgängen durchlaufen. Die Messung brach jedoch im ersten Durchgang ab, sodass nur die drei darauffolgenden Durchgänge in der Auswertung betrachtet wurden.

Tabelle 1 Aus den Untersuchungen im Klimaschrank berechnete Temperaturkoeffizienten für die jeweiligen Widerstände auf den beiden Testsubstraten.

Substratnr.	Kanalnr. + Passivierung	Temperaturkoeffizient [ppm/K]	Substratnr.	Kanalnr. + Passivierung	Temperaturkoeffizient [ppm/K]
1	1: Acota	582	2	11: TiO ₂	479
1	2: Referenz	-	2	12: TiO ₂	453
1	3: Glaslack	573	2	13: Lötstopp	485
1	4: Glaslack	581	2	14: Lötstopp	471
1	5: Referenz	608	2	15: TiO ₂	484
1	6: Glaslack	601	2	16: Lötstopp	494
1	7: Glaslack	590	2	17: Lötstopp	485
1	8: Acota	602	2	18: TiO ₂	483
1	9: Referenz	604	2	19: TiO ₂	481

Abbildung 8 (a) zeigt beispielhaft den Verlauf von Feuchtigkeit und Temperatur während eines Durchgangs bei den Untersuchungen zur Feuchteempfindlichkeit der Widerstandsstrukturen. In Abbildung 8 (b) und (c) ist die relative Widerstandsänderung der Referenzstruktur ohne Passivierung von Kanal 5 zusammen mit dem Feuchtigkeits- bzw. Temperaturverlauf dargestellt. Der Widerstand erhöht sich mit steigender Feuchte immer schneller und bleibt bei sinkender Feuchte auf einem nahezu konstant hohen Wert. Geringe

Schwankungen im Widerstandswert sind auf die leicht schwankende Temperatur zurückzuführen. Ein ähnlicher Verlauf stellt sich auch für die zweite Referenzstruktur von Kanal 9 dar. Abbildung 8 (d) zeigt die relative Widerstandsänderung über alle drei Durchgänge. Mit jedem Durchgang sinkt die Änderung innerhalb eines Durchgangs, der Widerstandswert ändert sich über alle Durchgänge jedoch stetig weiter. Die Änderungen der beiden Referenzstrukturen liegen über alle drei Durchgänge im Bereich von 7000 – 10800 ppm.

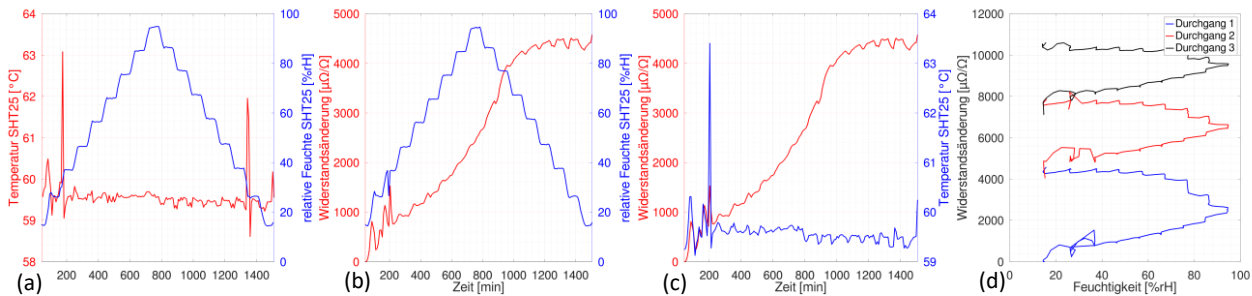


Abbildung 8 Verlauf von Feuchte und Temperatur gemessen mit dem Referenzsensor während eines beispielhaften Durchgangs (a), relative Widerstandsänderung einer Referenzstruktur (Kanal 5) ohne Passivierung mit Feuchteprofil (b), relative Widerstandsänderung einer Referenzstruktur (Kanal 5) ohne Passivierung mit Temperaturverlauf (c), relative Widerstandsänderung über alle drei Durchgänge der Referenzstruktur (Kanal 5) (d).

Im Verlauf ähneln die Widerstandswerte der passivierten Strukturen den Referenzstrukturen. Für die passivierten Strukturen mit Acota-Lack (Abbildung 9 (a)), mit Lötstopplack (Abbildung 9 (c)) und TiO_2 (Abbildung 9 (d)) steigt der Widerstandswert mit zunehmender Feuchte stärker und flacht dann bei abnehmender Feuchte ab. Währenddessen steigt der Widerstandswert bei Passivierung mit Glass & Porcelain Lack (Abbildung 9 (b)) auch bei abnehmender Feuchte weiter leicht an. Diese Verläufe zeigen sich auch in allen anderen Strukturen mit der jeweiligen Passivierung. Die Höhe der Änderung des Widerstandswert über einen bzw. alle drei Durchgänge unterscheidet sich jedoch mit der Passivierung. So liegt die Änderung des Widerstandswerts der Strukturen mit Acota-Lack über alle drei Durchgänge mit 8000 – 12000 ppm im gleichen Bereich wie die Referenzstrukturen. Die Widerstandswerte der Strukturen mit Glass & Porcelain Lack hingegen änderten sich um 33000 – 55000 ppm und damit um mehr als das Dreifache im Vergleich zu den Referenzstrukturen. Die Widerstandsänderungen für Strukturen mit Lötstopplack und TiO_2 lagen unter den Änderungen der Referenzstrukturen mit Werten zwischen 3500 – 5600 ppm bzw. 3000 – 6000 ppm. Damit scheinen der Lötstopplack und TiO_2 die Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit zu verbessern, während Acota-Lack kaum eine Änderung im Verhalten gegenüber der Referenzstruktur zeigt und der Glass & Porcelain Lack eine deutlich höhere Änderung des Widerstandswerts aufzeigt.

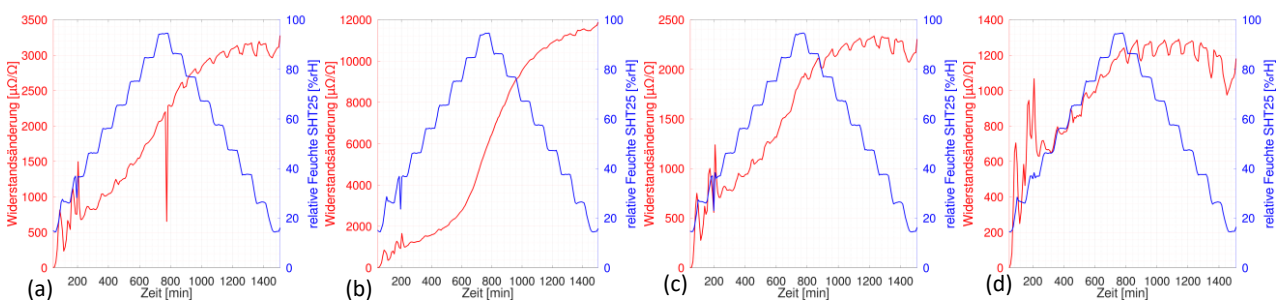


Abbildung 9 Relative Widerstandsänderungen der Strukturen mit Acota-Lack als Passivierung (Kanal 8) (a), mit Glass & Porcelain Lack als Passivierung (Kanal 4) (b), mit Lötstopplack als Passivierung (Kanal 13) (c) und mit TiO_2 als Passivierung (d) aufgetragen mit Feuchteprofil.

Für die Feuchtigkeitssensoren wurde ausschließlich ein Polyimid (PI) als feuchteempfindliche Schicht erprobt. Dieses PI ist in einem Lösungsmittel löslich und wurde mittels händischem Nadeldispensen in flüssiger Form auf die kapazitiven Strukturen auf einem Substrat aufgetragen. Um eine vollflächige Beschichtung zu vermeiden, wurde das Substrat zuvor abgeklebt, sodass nur Stellen geöffnet waren, die beschichtet werden sollten. Die PI-Lösung geliert sehr schnell an Luft. Zunächst wurde das Substrat für ca. 1 h auf eine 80 °C warme Heizplatte gelegt, um einen Großteil des Lösungsmittels auszutreiben. Anschließend wurde in einem Ofen ein Temperaturprofil mit einer maximalen Temperatur von 300 °C abgefahren, um das restliche Lösungsmittel auszutreiben und das PI zu imidisieren. Zwei der kapazitiven Strukturen auf dem Substrat wurden frei von PI gelassen, um Messwerte von Referenzstrukturen ohne PI als Vergleichswerte bereitzustellen. Bevor Messungen durchgeführt werden konnten, mussten diese Strukturen kontaktiert werden. Dazu wurden, wie in Kapitel 5 beschrieben, mit einem HandlötKolben Kabel angelötet. Das Lötten auf den Kontaktpads dieses Substrats erwies sich als schlechter, als mit den bisher getesteten Proben. Eine mögliche Erklärung dafür sind die hohen Temperaturen, welchen diese Probe zur Imidisierung des PIs im Ofen ausgesetzt wurde. Dadurch könnten die Nickelstrukturen auch unter der dünnen Goldschicht teilweise oxidiert sein. So konnten lediglich eine Referenzstruktur und drei weitere kapazitive Strukturen erfolgreich kontaktiert werden. Die Kabelenden wurden mit einem Evaluation Kit des Kapazität-Digital-Wandlers (PCAP01, Sciosense B.V.) verbunden und über diesen ausgelesen. Zum Zeitpunkt der Messung standen keine Klimaschränke zur Verfügung, in welchen die Messungen hätten durchgeführt werden können, weshalb für die Feuchtetests ein Laborversuch durchgeführt wurde. Bei diesem Versuch befand sich das Substrat mit einem Referenzsensor in einer Glasschale. Darüber wurde eine Haube mittels einer weiteren, größeren Glasschale gestülpt. Nach ca. 5000 Messwerten wurde ein nasses Tuch dazugelegt, um die Feuchtigkeit unter der Haube zu erhöhen. Dieses wurde nach ca. 15000 Messwerten wieder entfernt, um eine Abnahme der Feuchtigkeit zu erreichen. Abbildung 10 zeigt den Verlauf von Temperatur und Feuchtigkeit eines Referenzsensors (SHT25) während des Laborversuchs. Die Temperatur schwankt zwischen 22 – 23 °C, während die Feuchtigkeit bei ca. 33 %rH startet. Nach Zugabe des feuchten Tuchs steigt die Feuchtigkeit auf ca. 43 %rH und pendelt sich anschließend wieder beim Startniveau ein.

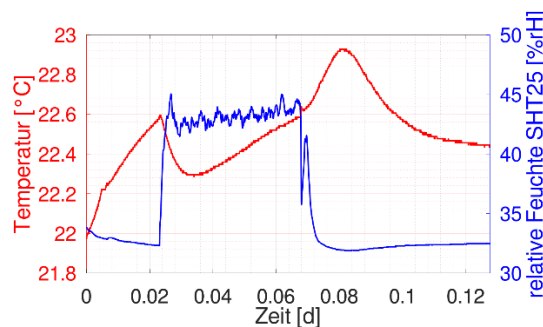


Abbildung 10 Temperatur- und Feuchtigkeitsverlauf während des Feuchtigkeits-tests im Laborversuch.

Währenddessen zeigen die Diagramme aus Abbildung 11 den Messwertverlauf der kapazitiven Strukturen auf dem Substrat. Die Messwerte sind dabei in Inkrementen angegeben, was aufgrund des Messprinzips mit einem Kapazität-Digital-Wandler auf eine kleinste zu messende Zeiteinheit rückführbar ist. Das Diagramm oben links zeigt einen Festkondensator, der am Evaluation Kit angebracht wurde. Das Diagramm unten in der Mitte zeigt den Referenzsensor ohne PI. Die weiteren drei Diagramme zeigen die kapazitiven Strukturen mit aufgebracht PI. Der Festkondensator zeigt, wie zu erwarten, nur sehr kleine Änderungen. Währenddessen zeigen die kapazitiven Strukturen mit PI bei Erhöhung der Feuchtigkeit einen Sprung, insbesondere bei C2 ist dieser ausgeprägt, jedoch für eine Änderung der Feuchtigkeit um ca. 10 %rH mit ca. 200 Inkrementen kleiner

als erwartet. Im weiteren Verlauf steigen die Messwerte bei gleichbleibender Feuchte weiter. Überraschenderweise ist bei Entnahme des feuchten Tuchs nochmal ein Sprung nach oben in den Messwerten zu sehen, obwohl die Feuchtigkeit gemessen mit dem Referenzsensor danach wieder auf den Startwert zurückgeht. Die Messwerte sinken danach zwar wieder leicht, jedoch sinken sie in der beobachteten Zeit nicht wieder auf den Startwert zurück. Der Referenzsensor dagegen zeigt die größte Änderung beim Feuchtigkeitssprung (ca. 500 Inkremente). Die Werte bleiben relativ konstant, wenn sich die Feuchtigkeit nicht signifikant ändert. Nach Entnahme des feuchten Tuchs und mit absinkender Feuchtigkeit, nimmt der Messwert einen Wert an, der nochmals 500 Inkr. unter dem Anfangswert bei vergleichbarer Feuchtigkeit liegt. Damit scheint das PI einen negativen Einfluss auf die Erfassung der Feuchtigkeit zu haben, während die „nackte“ kapazitive Nickel-Struktur auf dem Al_2O_3 die Feuchtigkeit besser detektiert. Ggf. könnte das PI auch zu dick aufgetragen sein und damit zu langen Zeitkonstanten der Feuchtesensoren führen, die hier in diesem Versuch gar nicht abgebildet werden konnten.

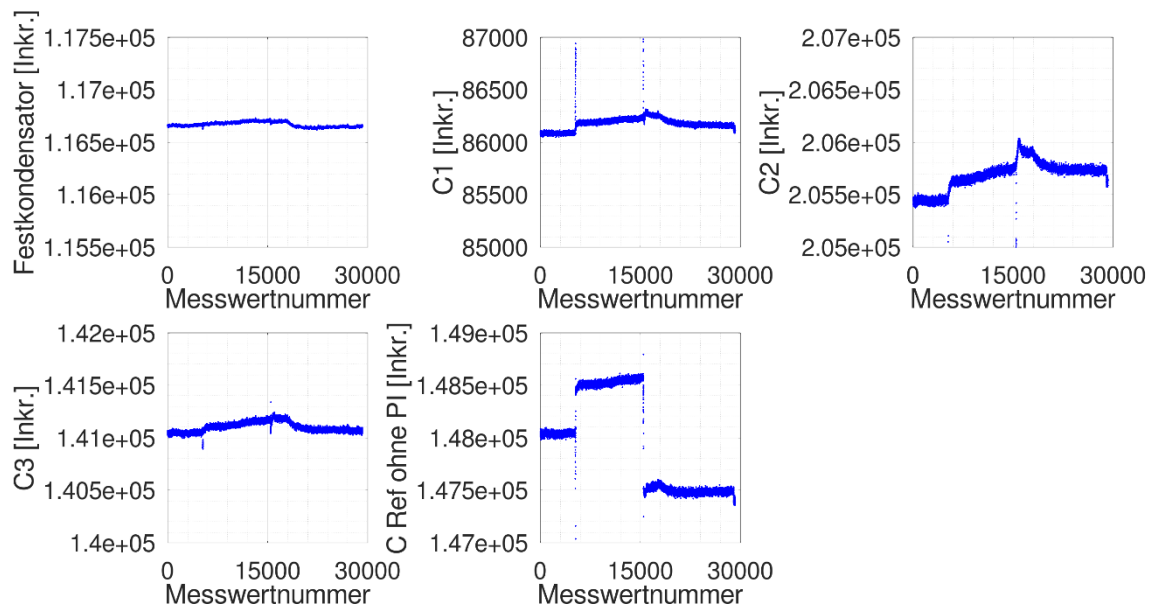


Abbildung 11 Messwertverlauf der kapazitiven Feuchtesensoren während des Laborversuchs. Oben links sind die Messwerte der kapazitiven Struktur ohne PI zu sehen, während die drei weiteren Diagramme Messwerte der kapazitiven Strukturen mit PI zeigen.

Da die Zielanwendung im Projekt die Nutzung der Strukturen in der Bipolarplatte einer Brennstoffzelle ist, wurden über PA-Mitglieder erste Tests unter Wasserstoff (H_2)-Bedingungen durchgeführt. Die Hochschule Flensburg als PA-Mitglied stellte dafür einen Versuchstand zur Verfügung. Das PA-Mitglied Dr. E. Horn führte die Messungen an den Strukturen während der H_2 -Exposition der Strukturen durch. Dazu wurden in eine von Dr. E. Horn gestellte Box Testsubstrate mit leitfähigen Strukturen und allen getesteten Passivierungsschichten sowie einem Testsubstrat mit Polyimid als feuchteempfindliche Schicht eingebaut (Abbildung 12 links). Diese Box wurde während des Versuchs kontinuierlich mit H_2 durchströmt. Je ein Widerstand jeder Passivierung wurde kontaktiert und konnte somit während dieses Versuchs gemessen werden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt. Die Proben wurden zum Zeitpunkt 0 mit H_2 geflutet und lagerten dort ca. 50 Tage. Während dieser Zeit sank der Widerstandswert bei allen Strukturen. Strukturen mit den Passivierungen Acota-Lack, Lötstopplack und TiO_2 zeigten ein ähnliches Verhalten: zu Beginn fiel der Widerstandswert sehr schnell bis auf ca. 40 % des Anfangswerts und anschließend deutlich langsamer. Währenddessen sank der Widerstandswert der Struktur mit Glass & Porcelain Lack deutlich langsamer jedoch konstant während des gesamten Zeitraums unter H_2 -Atmosphäre. Am Tag 50 wurde die H_2 -Durchflutung abgestellt und die Proben

für eine weitere Zeit an Luft gelagert. Es konnte sehr schnell ein kleiner Anstieg des Widerstandswerts im Vergleich zum letzten Wert unter H_2 festgestellt werden. Dieser Wert steigt bis ca. 53 Tage nach Entnahme aus H_2 weiterhin leicht an. H_2 Moleküle sind sehr klein und diffundieren vermutlich leicht durch die jeweiligen Passivierungsschichten hindurch. Dort verursachen sie eine gewisse Reaktion, die den Widerstand sinken lässt. Ob die geringere Verringerung des Widerstands der Glass & Porcelain Lack Passivierung am Material der Passivierung selbst liegt oder ggf. an einer vermutlich höheren Schichtdicke als für die weiteren Passivierungsschichten, kann in diesem Versuch nicht beantwortet werden. Welche Reaktionen zu einer Widerstandsverringern führen ist bislang ebenfalls ungeklärt. H_2 führt zu Versprödungen in Metallen wie bspw. Edelstahl. Damit wäre jedoch eine Widerstandserhöhung zu erwarten. H_2 selbst ist nur unter sehr hohem Druck leitfähig, die Versuche wurden jedoch unter Luftatmosphäre durchgeführt, womit dies als Ursache nicht in Frage kommt. Nickel wird in einigen Anwendungen als Katalysator verwendet [2]. Möglicherweise finden hier unterhalb der Passivierungsschicht Reaktionen von diffundiertem Wasserstoff mit Sauerstoff durch eingeschlossene Luft oder anderen Molekülen der leitfähigen Schicht oder der Passivierungsschicht statt, sodass leitfähige Brücken zwischen den Nickelpartikeln erzeugt werden, die den Widerstand verringern. Diese Reaktionen könnten zum größten Teil nicht mehr umkehrbar sein, sodass der Widerstand auch nach Entnahme aus der H_2 -Atmosphäre nicht mehr deutlich ansteigt.

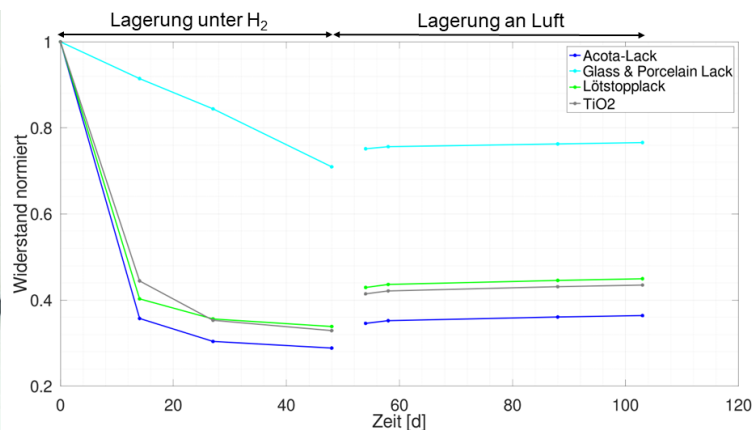
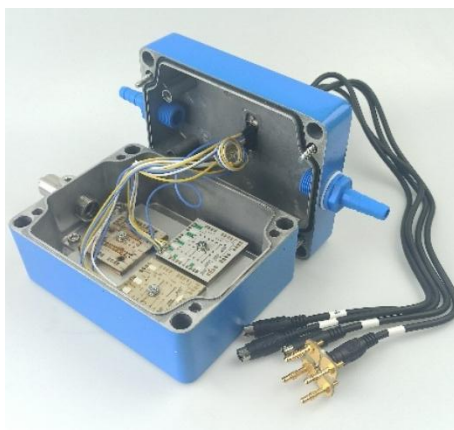


Abbildung 12 Box zur Durchflutung mit Wasserstoff und der damit verbundenen Exposition der Proben an Wasserstoff (links), Verlauf der Widerstandswerte unter H_2 -Exposition und nach Entnahme aus Wasserstoffatmosphäre (rechts).

1.4 Arbeitspaket 4: Integration von kommerziellen Sensoren und Betriebsmessungen mit der IPEK-Bipolarplatte

Um frühzeitig im Projekt Sensordaten zu generieren und an einer Optimierung der Betriebsführung der Brennstoffzelle arbeiten zu können, wurden kommerzielle, digitale Temperatur- und Feuchtesensoren ausgewählt, die direkt mit einem Mikrocontroller ausgelesen werden können. Die Wahl fiel auf den SHT40 mit Teflonmembran, für maximalen Schutz vor den Prozessgasen. Zur Kontaktierung und Signalweiterleitung wurden Starr-Flexleiterplatten designt und durch das PA-Mitglied Würth Elektronik zur Verfügung gestellt. Auf der Stirnseite des starren Teils wurde der SHT40 aufgelötet (Abbildung 13 links). Ein einzelner SHT40 wurde zunächst in eine Testzelle integriert. Dabei wurde bei der Herstellung der Testzelle bereits rückseitig eine Tasche für den SHT40 eingebracht. Mit einer Vergussmasse wurde der SHT40 befestigt und die Ränder um diesen herum verschlossen, um das Austreten von Prozessgasen zu vermeiden. Der Flexleiter wurde mit einem ZIF-Stecker über ein Adapterstück an einen Mikrocontroller angeschlossen (Abbildung 13 rechts). Der Mikrocontroller wurde so programmiert, dass mit Matlab/Octave Befehle zum Auslesen mittels I²C

Schnittstelle gesendet werden können, sodass sich der Sensor nahtlos in die Betriebsführung der Brennstoffzelle einbinden lässt. Dieser Aufbau konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden, sodass eine Übertragung auf die IPEK-Bipolarplatte als möglich eingestuft wurde.

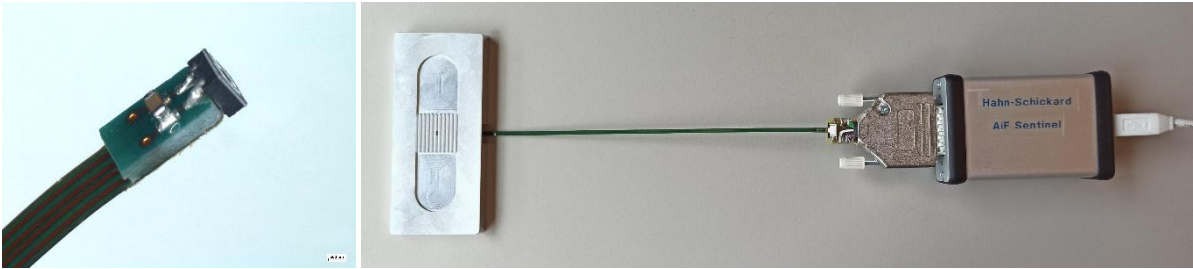


Abbildung 13 Kommerzieller digitaler Temperatur- und Feuchtesensor SHT40 auf Starr-Flexleiter (links), in Testzelle integrierter SHT40 mit Mikrocontroller zum Auslesen der Messwerte (rechts).

In die IPEK-Bipolarplatte wurden dazu zunächst rückseitig und mit einem kundenspezifisch angefertigten Zapfensenker (1 mm x 2,5 mm) insgesamt 18 Löcher eingebracht. Die Positionen der Sensoren befinden sich entlang eines Kanals (Mitte) an neun Stellen sowie am Anfang, in der Mitte und am Ende von insgesamt vier Kanälen, welche auf der Breite der Bipolarplatte verteilt sind (Abbildung 14 links). Anschließend wurde die Bipolarplatte vom IPEK für die finale Oberflächenbeschichtung mit Ni/P + Au/Co zum Dienstleister versandt und anschließend zurück an HS. Daraufhin wurden die kommerziellen Sensoren mit Starr-Flexleiterplatte rückseitig in die Bipolarplatte eingebracht, mit einer Vergussmasse befestigt und die verbleibenden Spalte verschlossen. Über eine Zwischenplatte wurden die flexiblen Teile der Leiterplatte herausgeführt (Abbildung 14 links). Eine zusätzliche Leiterplatte mit Multiplexern wurde entworfen und in ein Layout überführt, bestellt und bestückt. Darauf befinden sich ZIF-Stecker, um die Flexleiterplatten der 18 kommerziellen Sensoren anzuschließen (Abbildung 14 rechts). Diese Leiterplatte kann wiederum mit einem Mikrocontroller verbunden werden, welcher sowohl den gewünschten Sensor auswählen, als auch die Messwerte auslesen kann. Die Steuerung erfolgt erneut über ein Matlab/Octave-Skript.

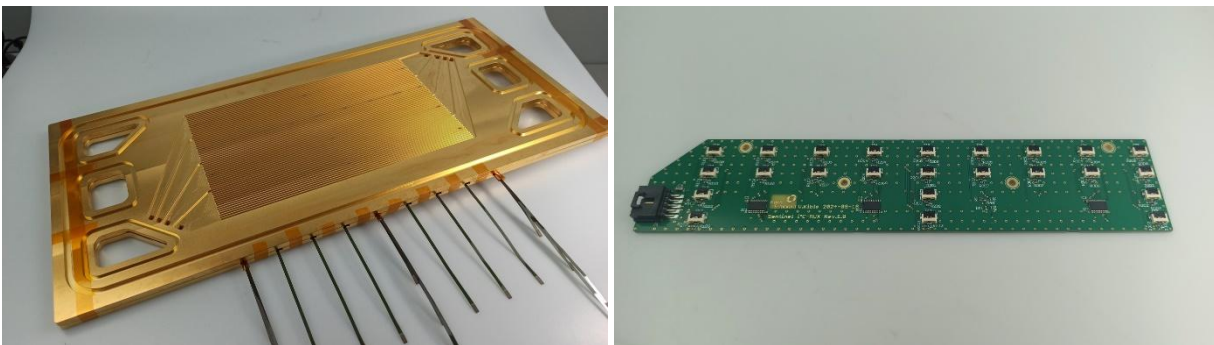


Abbildung 14 IPEK Bipolarplatte mit 18 integrierten digitalen SHT40 (links), Multiplexer-Leiterplatte zum Anschließen der 18 Sensoren, um diese sequentiell mit einem Mikrocontroller auslesen zu können (rechts).

Integration in den Testaufbau

Abbildung 15A zeigt die Testzelle, und Abbildung 15B zeigt die Messungen während des Tests. Aufgrund der Verwendung von trockener Luft, sind die Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit nicht sehr groß, aber der Temperatursensor reagierte auf die sich ändernde Luftdurchflussrate und Temperaturänderungen. Hier interagiert der Softwarecode sowohl mit dem integrierten Sensor als auch mit der Brennstoffzellenprüfsumgebung, um Daten mit denselben Zeitstempeln zu erfassen. Es wurde festgestellt, dass die Sensoren

zwar schnell auf die unterschiedlichen Bedingungen reagieren, die Werte jedoch von den Einlassbedingungen abweichen, da die Gase aufgrund der Wärmeabgabe an die Umgebung abkühlen.

Der Ansatz wurde auf die komplette sensorintegrierte Bipolarplatte übertragen, indem die sensorintegrierte Bipolarplatte in das IPEK Zellenkonzept eingebaut und mit dem Brennstoffzellenprüfstand verbunden wurde.

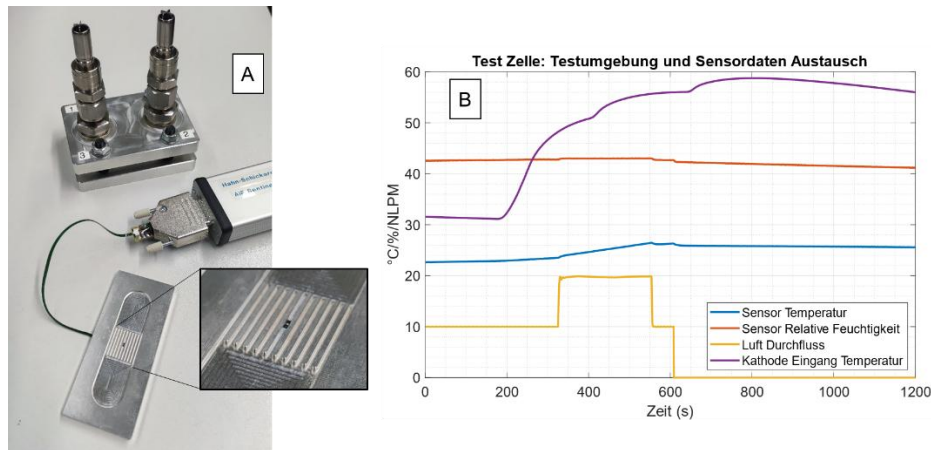


Abbildung 15: A: Die Testzelle mit einem einzelnen integrierten Sensor im Strömungsfeld; B: Die Messwerte aus der Testzelle und vom Brennstoffzellen-Prüfstand.

Abbildung 16 zeigt den Einbau der sensorintegrierten Bipolarplatte im Rahmen des IPEK-Einzelzellenkonzepts. Auf der linken Seite ist die MEA (Membran-Elektroden-Einheit) zu sehen, die auf der anodenseitigen Bipolarplatte platziert ist. Auf der rechten Seite befindet sich die sensorintegrierte Kathodenseite, die auf der MEA aufgesetzt ist. Die abgebildeten roten Heizpads sorgen für eine konstante Temperatur in der gesamten Brennstoffzelle.

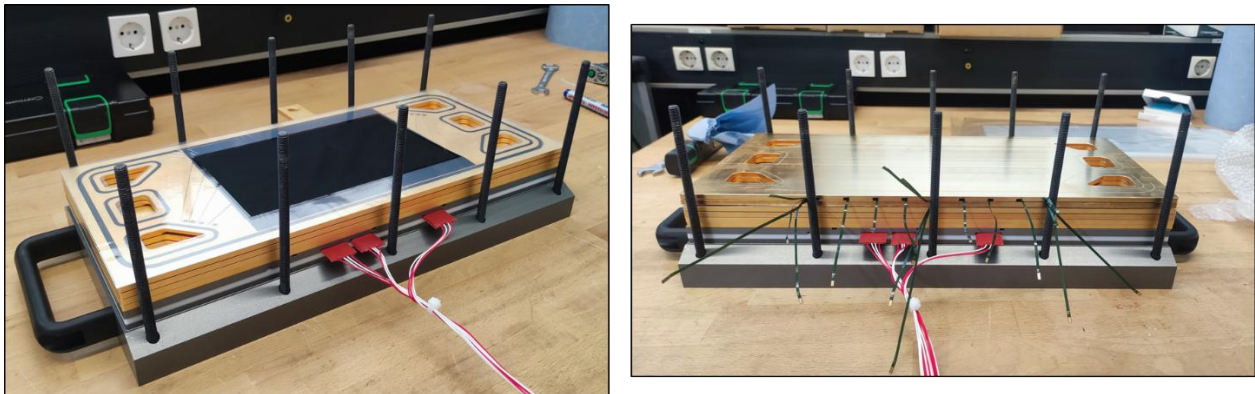


Abbildung 16: Einbau der Sensor-integrierten Bipolarplatte in die Brennstoffzelle

Abbildung 17 zeigt die sensorgestützte Brennstoffzelle, die auf dem Prüfstand im IPEK-Labor montiert ist. Die Multiplexer-Platine sendet die Messsignale an die Testumgebung und schließt damit den Regelkreis.

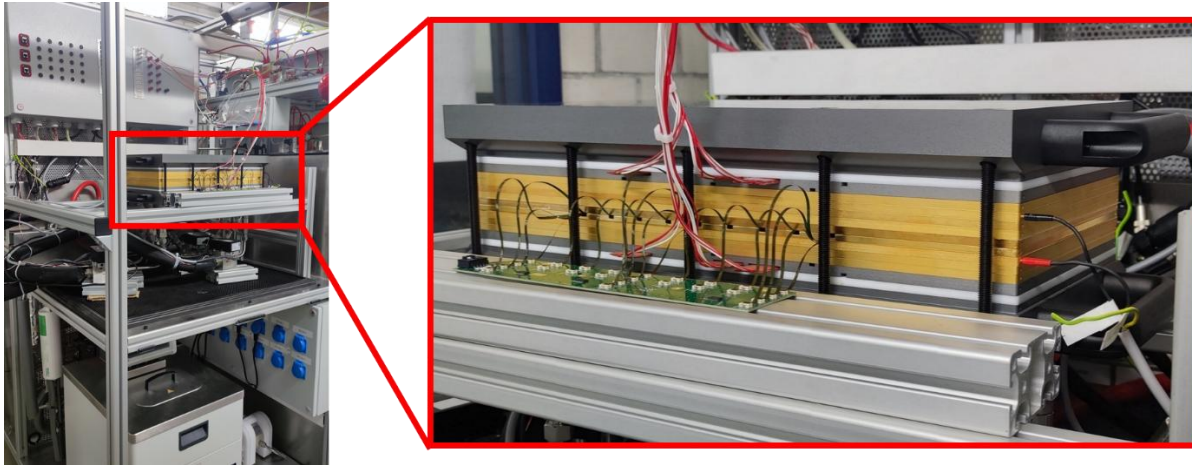


Abbildung 17: Brennstoffzelle mit integriertem Sensor im Brennstoffzellenteststand

Abbildung 18 zeigt die schematische Darstellung der Sensorplatzierung innerhalb des aktiven Bereichs der Bipolarplatte. Hier handelt es sich um eine Matrix aus Sensoren, die so verteilt sind, dass sie ein Maximum an Informationen erfassen. Die Sensoren sind in einem XY-Koordinatengitter nummeriert.

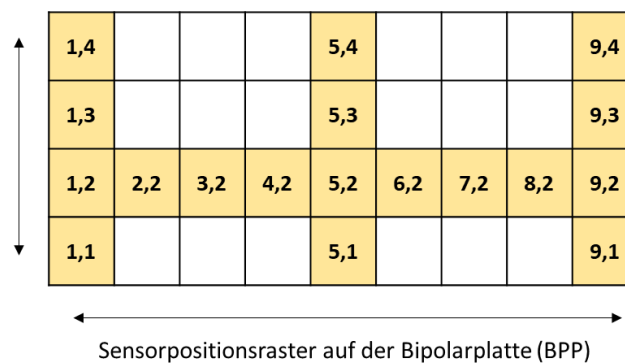


Abbildung 18: Bezeichnungssystem für die Sensormatrix zur Datenerfassung und -analyse

Wie bereits erwähnt, deckt eine gesamte Sensorreihe, nämlich von 1,2 bis 9,2, die gesamte Länge des Strömungsfeldes vom Einlass bis zum Auslass ab und erfasst somit den Gradienten, der entlang der Strömung auftritt. Zwar sind die Informationen entlang der Breite der Brennstoffzelle wichtig, um Anomalien zu erfassen, doch weichen die Gradienten entlang der Breite nicht wesentlich voneinander ab; daher können für den Großteil der Analyse die sogenannten ATC- oder ‚Along The Channel‘ als Grundlage für die Forschung herangezogen werden.

Zur besseren Visualisierung der Temperatur- und Feuchteverteilung auf der Bipolarplatte werden die Werte zwischen den Sensoren interpoliert und damit der Verlauf zwischen den Sensorpositionen erkenntlich gemacht (Abbildung 19).

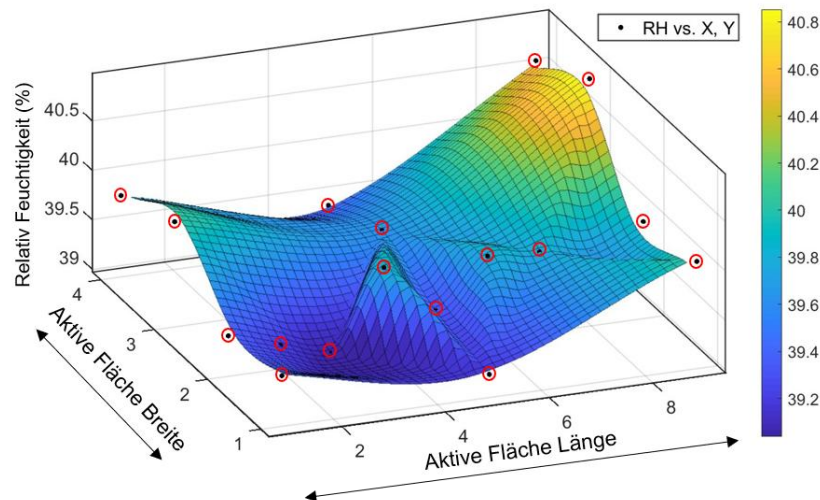


Abbildung 19: Verlauf der relativen Feuchte auf der Bipolarplatte anhand der Interpolation der Werte zwischen den Sensorpositionen.

Konzeptvalidierungstests

Um die Validität des integrierten Sensoransatzes zu prüfen, werden eine Reihe von Tests durchgeführt, um die Notwendigkeit integrierter Sensoren zu bestätigen. Im Mittelpunkt der Forschung steht die Hypothese, dass Sensoren am Ein- und Ausgang des Stacks nicht die inneren Bedingungen der Zelle erfassen, die sich möglicherweise von den vom Ausgangssensor erfassten Messwerten unterscheiden. Der für diese Forschung verwendete Versuchsaufbau ist ein Co-Flow-Aufbau, d. h., beide Reaktanten, also Luft und Wasserstoff, strömen parallel in derselben Richtung vom Einlass zum Ausgang der Zelle, wodurch die relative Feuchte theoretisch entlang der Strömungsrichtung ansteigt. Die lokale RH-Verteilung hängt von mehreren Faktoren ab, wie z. B. den Einlassbedingungen, der Stromaufnahme, dem Temperaturgradienten sowie den Massenströmen (Stöchiometrien); daher sind die Experimente so konzipiert, dass die Auswirkungen isoliert werden, indem nur ein Parameter variiert und die übrigen Parameter so weit wie möglich konstant gehalten werden. Da die relative Feuchte von den Betriebsbedingungen abhängt, wurden 6 verschiedene Bedingungen getestet, um die Zustände bei unterschiedlichen Betriebslasten und unterschiedlichen Einlassfeuchtigkeitsbedingungen zu beobachten. Die Betriebstemperaturen sowie die Stöchiometrie wurden auf einem konstanten Niveau gehalten. Das Temperaturprofil wurde mithilfe von drei Heizpads innerhalb der Bipolarplatte und eines Heizelements im Einlass- und Auslasssensor konstant gehalten. Tabelle 2 fasst die Betriebsbedingungen für die Tests zusammen.

Tabelle 2: Betriebsbedingungen für Brennstoffzellenprüfungen

Nr.	Stromdichte (A/cm ²)	Einlass Relative Feuchtigkeit (%)	Beschreibung
1	0,1	50	Niedrige Leistung
2	0,5	50	Mittlere Leistung
3	1	50	Hohe Leistung
4	1	~10	Niedrige Feuchtigkeit
5	1	50	Mittlere Feuchtigkeit
6	1	80	Hohe Feuchtigkeit

Die Abbildung 20 A, B und C zeigen die Verteilung der relativen Feuchtigkeit entlang des Kanals, d. h. von Sensor 1 bis Sensor 9, jeweils für die Betriebszustände „niedrige Leistung“, „mittlere Leistung“ und „hohe Leistung“. Der Feuchtegradient ist durch die blau gestrichelte Kurve dargestellt, während die rote Linie die Einlassbedingungen bei etwa 50 % wiedergibt. Die rot gestrichelte Linie stellt den relativen Feuchtwert am Stackauslass dar. Es ist ersichtlich, dass in allen drei Fällen, insbesondere bei mittlerer und hoher Leistung, die lokalen relativen Feuchtebedingungen entlang des Kanals ansteigen und den vom Ausgangssensor dargestellten Wert überschreiten, wobei sie in Richtung des Ausgangs der Bipolarplatte fast 95 % erreichen, während der Stackauslasssensor weiterhin einen Wert von etwa 65 % misst.

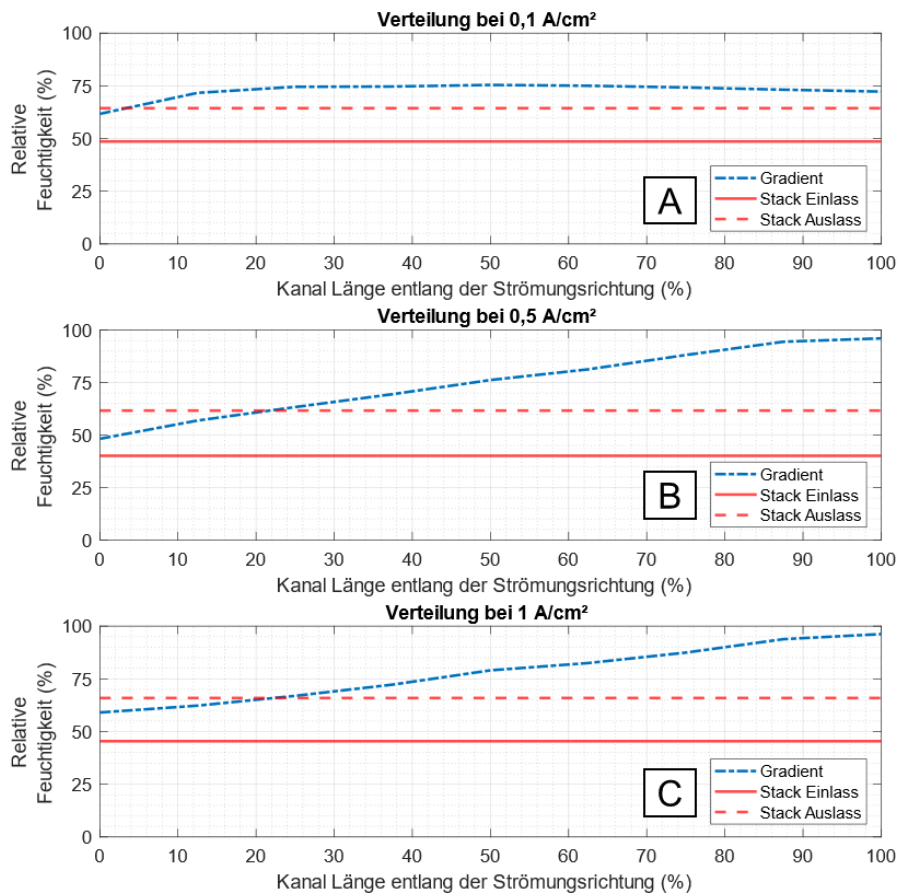


Abbildung 20: Messungen der relativen Feuchtigkeit entlang des Kanals sowie Messungen am Ein- und Ausgang des Systems.

Genau wie im vorherigen Beispiel zeigen die Abbildung 21 A, B und C die Verteilung der relativen Feuchte entlang des Kanals, d. h. von Sensor 1 bis Sensor 9, für niedrige, mittlere und hohe relative Einlassfeuchte. Der Feuchtegradient wird durch die schwarz gestrichelte Kurve dargestellt, während die rote Linie und die rot gestrichelte Linie die Zustände der Einlass- bzw. Auslass-Stacksensoren wiedergeben. Auch hier ist zu erkennen, dass der lokale Gradient die vom Auslasssensor angezeigten Messwerte übersteigt. Auf der Grundlage beider Tests kann der Schluss gezogen werden, dass die Haupthypothese dieser Arbeit, dass die Sensoreinbindung zur besseren Erfassung lokaler Bedingungen beitragen kann, zutrifft.

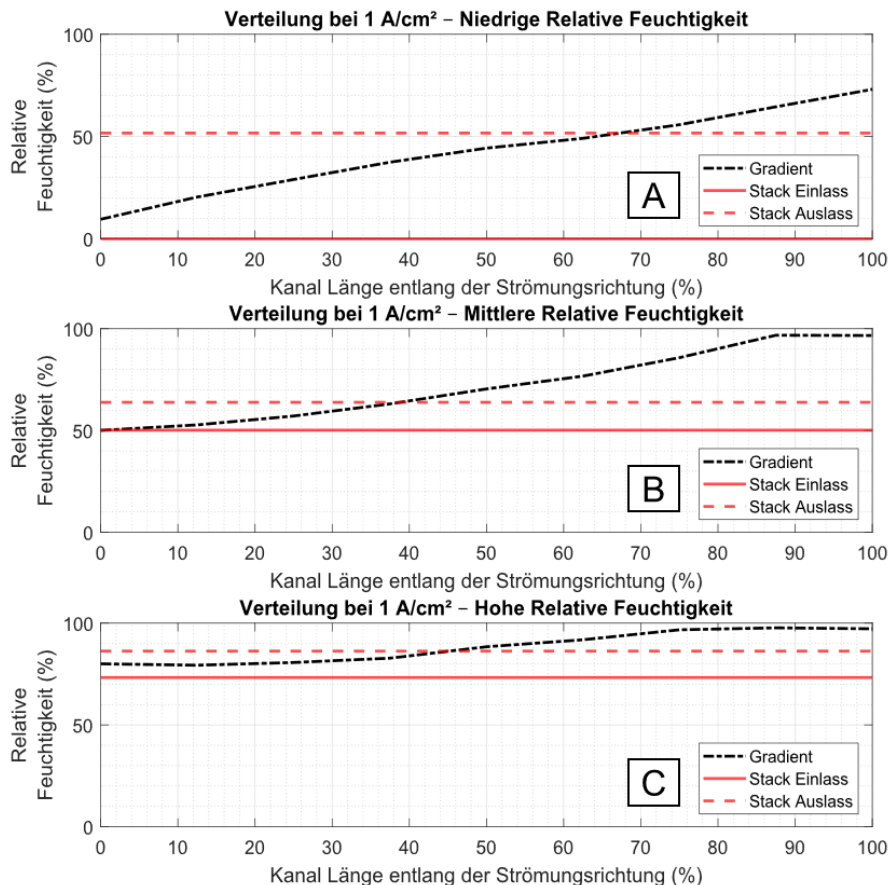


Abbildung 21: Messungen der relativen Feuchtigkeit entlang des Kanals sowie Messungen am Ein- und Ausgang des Systems.

Um die Sensordaten zur Verbesserung der lokalen Feuchtigkeitsregelung zu nutzen, besteht der erste Schritt darin, die Parameter zu identifizieren, die die lokale relative Feuchtigkeitsverteilung direkt und indirekt beeinflussen können, und anschließend deren Auswirkungen zu quantifizieren, um ihre Eignung als Regelparameter zu beurteilen. Sowohl der Kühlkreislauf als auch die Mediumpfade, d. h. die Anoden- und Kathodenpfade, können auf dem Brennstoffzellen-Prüfstand individuell geregelt werden und bieten somit die Möglichkeit, ihren Einfluss auf die lokale relative Feuchtigkeitsverteilung zu quantifizieren.

Die Temperatur steht in direktem Zusammenhang mit der relativen Luftfeuchtigkeit: Bei höherer Temperatur ist die relative Feuchtigkeit geringer. Daher wurde der Kühlkreislauf des Brennstoffzellen-Prüfstands als Regelparameter zur Regelung der Brennstoffzellenfeuchtigkeit herangezogen. Thermische Systeme können jedoch eine thermische Trägheit aufweisen, wodurch sie nicht zur dynamischen Veränderung der Brennstoffzellentemperatur genutzt werden können. Um die thermische Dynamik der Brennstoffzelle auf dem Prüfstand zu testen, wurde der Kühlkreislauf so eingestellt, dass die Temperatur von etwa 74 Grad Celsius auf etwa 84 Grad Celsius angehoben und anschließend wieder auf 74 Grad Celsius abgekühlt wurde. Dabei ist zu beachten, dass kein Strom entnommen wurde und die Reaktionsmedien hier nicht fließen, da der Schwerpunkt dieser Messung auf der Bewertung der thermischen Trägheit des zu untersuchenden Brennstoffzellensystems liegen sollte.

Abbildung 22 zeigt die Temperaturmesswerte aller integrierten Sensoren, die die Temperatur der Bipolarplatte messen. Es ist ersichtlich, dass der Kühlkreislauf etwa 11 Minuten benötigt, um die Temperatur der Brennstoffzelle um 10 Grad zu erhöhen, und anschließend weitere 16 Minuten, um die Zelle wieder um 10 Grad abzukühlen. Dies zeigt, dass das untersuchte System nicht in der Lage war, die Temperatur dynamisch

zu verändern, und daher nicht als dynamischer Parameter zur Regelung der relativen Feuchtigkeit genutzt werden konnte. Die thermischen Eigenschaften des Brennstoffzellensystems selbst sowie des Kühlkreislafs unterscheiden sich in einer realen Anwendung, in der mehrere Zellen in einem Stack vorhanden sind und die Kühlleistung sowohl von der Pumpenleistung als auch von der Auslegung des Kühlers abhängt. Im Allgemeinen hindert jedoch die thermische Trägheit die Verwendung der Temperatur als dynamischen Parameter zur Regelung der relativen Luftfeuchtigkeit in der Brennstoffzelle.

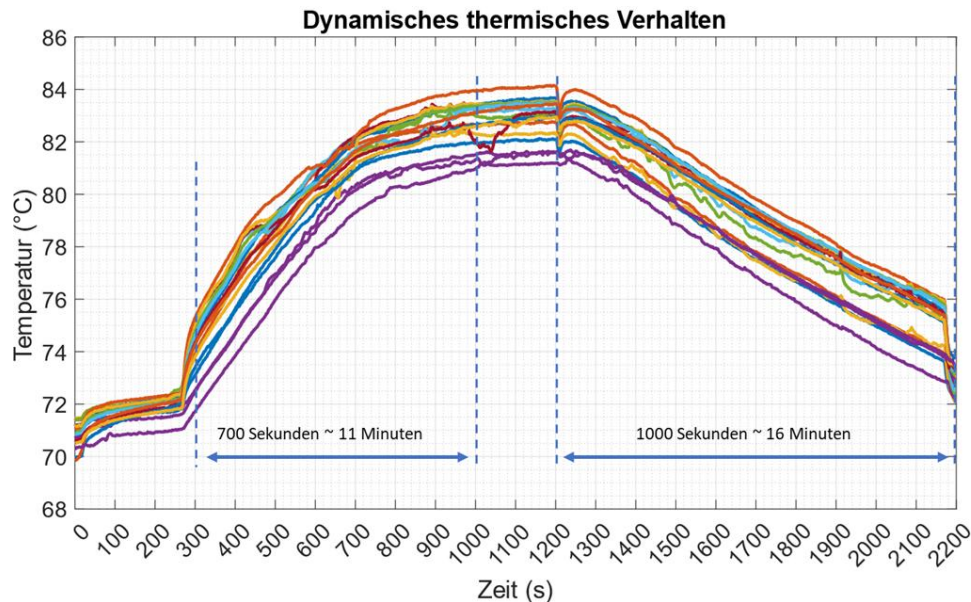


Abbildung 22: Dynamisches thermisches Verhalten des Thermostat-Kühlkreislafs im Brennstoffzellen-Prüfstand

Auf der Kathodenseite gibt es zwei Parameter, die unabhängig voneinander geregelt werden können, die Stöchiometrie und der Druck. Die Stöchiometrie regelt direkt die Luftmenge, die durch die Brennstoffzelle strömt; folglich bewegt der erhöhte Luftstrom den erzeugten Wasserdampf und entfernt diesen damit, wodurch die relative Luftfeuchtigkeit verringert wird. Umgekehrt kann die Stöchiometrie verringert werden, um die relative Luftfeuchtigkeit zu erhöhen. Der Druck erhöht zudem den Partialdruck des Wasserdampfs und damit auch die relative Luftfeuchtigkeit.

Es wurden fünf verschiedene Stöchiometrien bei drei verschiedenen Druckniveaus getestet, um die Auswirkungen einer unabhängigen Veränderung von Druck und Stöchiometrie auf die lokale Verteilung der relativen Luftfeuchtigkeit zu bewerten. Zur besseren Verständlichkeit sind im Folgenden einige ausgewählte Ergebnisse dargestellt. Abbildung 23 zeigt die ATC-Messungen für drei verschiedene Lambda-Einstellungen, nämlich 1,5, 2,5 und 3,5, sowie zwei Druckeinstellungen, 1,5 bar und 2,5 bar. Hier werden die in den Simulationsergebnissen beobachteten Effekte experimentell validiert. Die roten, grünen und gelben Kurven stellen die Messungen bei Lambda 1,5, 2,5 bzw. 3,5 dar. Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse bei 2,5 bar, während die gestrichelten Linien die Ergebnisse bei 1,5 bar darstellen. Die Änderung der Stöchiometrie hat im Vergleich zu den Druckänderungen einen ausgeprägten Einfluss auf die lokale relative Luftfeuchtigkeitsverteilung. Es ist zu erkennen, dass, wie von der Simulation vorhergesagt, eine Verringerung der Stöchiometrie und eine Erhöhung des Drucks die relative Feuchtigkeit entlang des Kanals erhöhen und umgekehrt.

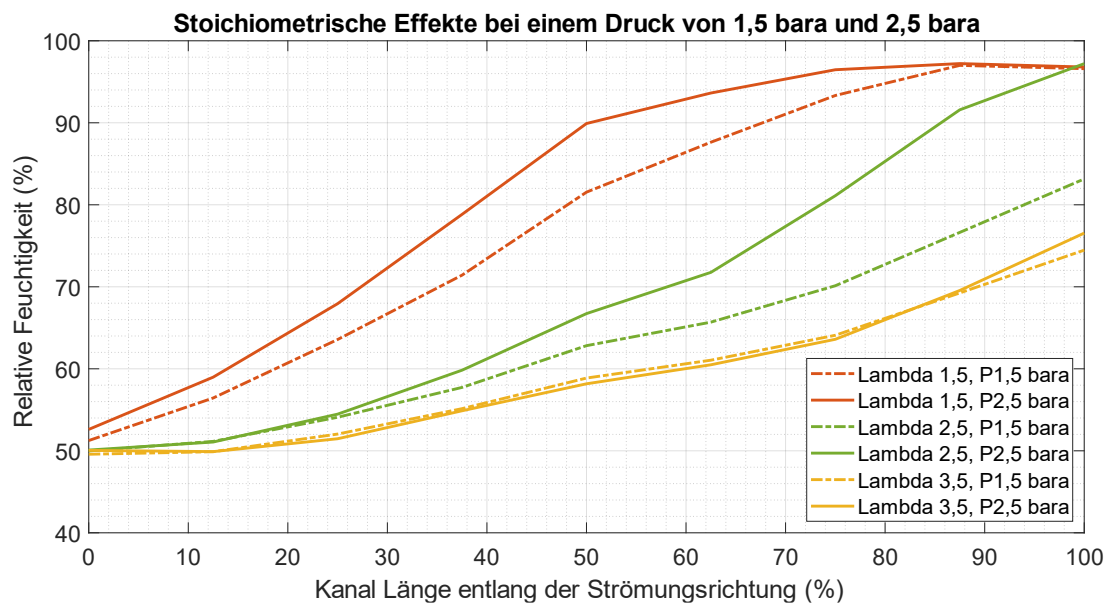


Abbildung 23: Einfluss von Stöchiometrie und Druck auf die relative Feuchte

1.5 Arbeitspaket 5: Untersuchungen zur Signalweiterleitung und Kontaktierung

Signalweiterleitung

Für die kommerziellen Sensoren wurde die Lösung mit Starr-Flexleiterplatten zur Signalweiterleitung gewählt. Dabei wurden die SHT40 Sensoren auf den starren Teil des Leiters gelötet. Um den flexiblen Teil des Leiters durch die Dichtringe nicht zu quetschen, wurde eine Zwischenplatte entworfen und angefertigt, durch die die Flexleiter ohne mechanische Belastung laufen. Abbildung 24 zeigt die Schnittansicht einer Zeichnung der Bipolarplatte und Zwischenplatte entlang einer Reihe von kommerziellen Sensoren in der Bipolarplatte mit Starr-Flexleitern zur Herausführung der Signale.

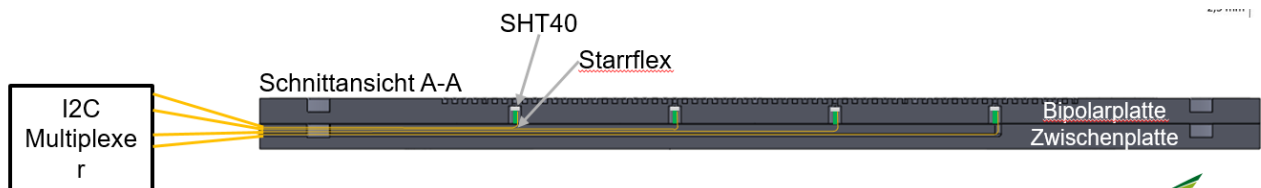


Abbildung 24 Konzeption: Kontaktierung und Signalweiterleitung der kommerziellen SHT40 mit Starr-Flex-Leiter-Lösung.

Für die Signalweiterleitung der Dünnschichtsensoren gibt es mehrere Möglichkeiten: Flexleiter, Leitungen aus Dünnschichttechnik oder dünne Leitungen. Die Leitungen in Dünnschichttechnik bis zum Rand der Bipolarplatte herauszuführen bietet den Vorteil, dass die Kontaktierung nicht in den Kanälen selbst erfolgen muss. Die Kanalböden dienen auch nicht als aktive Fläche, wodurch deren Beschichtung die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle nicht signifikant einschränkt. Dieser Ansatz wurde letztendlich ausgewählt. Sollen mehr als zwei Sensoren entlang eines Kanals angeordnet werden, müssen deren Zuleitungen jedoch quer über alle Kanäle zum Rand hin verlaufen, was die Abscheidung der leitfähigen Schicht sehr fehleranfällig werden lässt. Zuleitung von zwei Sensoren in jedem Kanal können dagegen über jeweils eine Seite entlang der Kanalböden zum Ende der aktiven Fläche geführt werden und müssen dann weniger Höhenunterschiede im Profil auf der Bipolarplatte überwinden, was die Fehleranfälligkeit reduziert.

Kontaktierung

Dünne Schichten lassen sich häufig nicht durch herkömmliche Lötverfahren kontaktieren, da sich dabei die Dünnschicht im Lot auflöst. Daher wurden im Projekt unterschiedliche Kontaktierungsverfahren bzw. unterschiedliche Prozessbedingungen untersucht. Für die Kontaktierungsversuche stellte das PA-Mitglied Würth Elektronik eiSos GmbH & Co. KG Flexleiter aus Abbildung 25 (a) zur Verfügung, die auf Kontaktpads auf den Testsubstraten aufgebracht werden konnten. Einen Flexleiter an der Bipolarplatte später in der Anwendung anzubringen oder eine Metallfolien-Bipolarplatte selbst als Flexleiter-Ende auszuformen ist vorstellbar, weswegen diese Lösung als technisch und wirtschaftlich attraktiv eingestuft wurde. Für die Kontaktierungsversuche wurden ausschließlich Testsubstrate mit Al_2O_3 als Isolationsschicht verwendet. Zunächst wurden bei HS-S Versuche mit herkömmlichen Loten getestet. Dabei wurde das Substrat auf einer Heizplatte auf 190 °C vorgewärmt. Sowohl mit einem bleihaltigen Lot (Sn-Pb(60/40), Schmelztemperatur 183 °C, Lötspitze 320 °C) als auch mit einem bleifreien Lot (INOLOT SnAgCu, Schmelztemperatur 217 °C, Lötspitze 370 °C) konnten auf den Nickel(240 nm + 120 nm)-Gold(120 nm)-Schichten zuverlässige Kontaktierungen hergestellt werden (siehe Abbildung 25 (b)). Bleifreies Lot (Sn100E) mit einer höheren Schmelztemperatur von 228 °C konnte trotz Erhöhung der Temperaturen der Heizplatte und der Lötspitze nicht erfolgreich aufgeschmolzen werden. Des Weiteren wurden bei HS-S Versuche zum Semisintern (Abbildung 25 (c)) und Silbersintern (Abbildung 25 (d)) als Kontaktierungsmöglichkeiten durchgeführt. Beim Semisintern besteht die Masse aus verbundenen Silberpartikeln, wobei mögliche Lunker mit einer Harzstruktur gefüllt werden. Dieses Verfahren konnte erfolgreich erprobt werden, wobei die Menge an appliziertem Material noch optimiert werden muss, um die notwendige Haftfestigkeit zu erreichen und Kurzschlüsse zwischen den Kontaktpads zu vermeiden. Beim Silbersintern sind dagegen nur Silberpartikel vorhanden, die unter Temperaturen von bis zu 250 °C verschmelzen. Eine Leitfähigkeit konnte hergestellt werden, jedoch führten die hohen Temperaturen bereits zu Verfärbungen im Flexleiter. Die Temperatur ließe sich jedoch laut Datenblatt noch bis auf 220 °C senken. Die Haftfestigkeit beim Silbersintern stellte sich dagegen als unzureichend heraus, da die Flexleiter bei kleinen Berührungen bereits abfielen.

Als weitere Variante testete das PA-Mitglied Amada Weld Tech GmbH Laserschweißen (Abbildung 25 (e)). Dieses Verfahren konnte jedoch nicht erfolgreich erprobt werden, da hier kein zusätzliches Material für die Kontaktierung eingebracht, sondern nur das vorhandene Material aufgeschmolzen wird. Dafür sind die Schichtstärken der PVD-Schichten mutmaßlich zu gering. Amada Weld Tech GmbH untersuchte außerdem die Möglichkeit des Hot-Bar-Lötens. Dabei wurden die Substrate auf 175 °C aufgeheizt und die Kontaktpads mit einem SAC305 Lot vorverzinnt sowie Flussmittel hinzugegeben. Anschließend wurde mit einem heißen Metallstab (Hot Bar) der Flexleiter auf die vorverzinnten Pads gedrückt, wodurch mit Hilfe des Flussmittels das Lot nochmals aufschmolz und die Verbindung herstellte. Mit dem Hot-Bar-Löten konnte eine leitfähige Verbindung hergestellt werden.

Die Firma Euromat GmbH führte außerdem Untersuchungen zum Ultraschalllöten durch. Es konnten leitfähige Verbindungen zwischen den Strukturen und dem Flexleiter hergestellt werden, obwohl eine gleichmäßige Lötnaht ähnlich einer Lötnaht beim Löten mit Flussmittel bisher nicht erreicht werden konnte (Abbildung 25 (g)). Nach dem Ultraschalllötverfahren wurden jedoch Kurzschlüsse zwischen verschiedenen Sensorstrukturen auf einem Testsubstrat festgestellt. Vermutlich zerstört der Ultraschall die Al_2O_3 -Isolationsschicht, sodass hier elektrisch leitfähige Pfade zum Substrat entstehen. Damit ist dieses Verfahren für das hier verwendete Schichtsystem ungeeignet, könnte jedoch für andere Isolationsschichten weiterhin interessant sein.

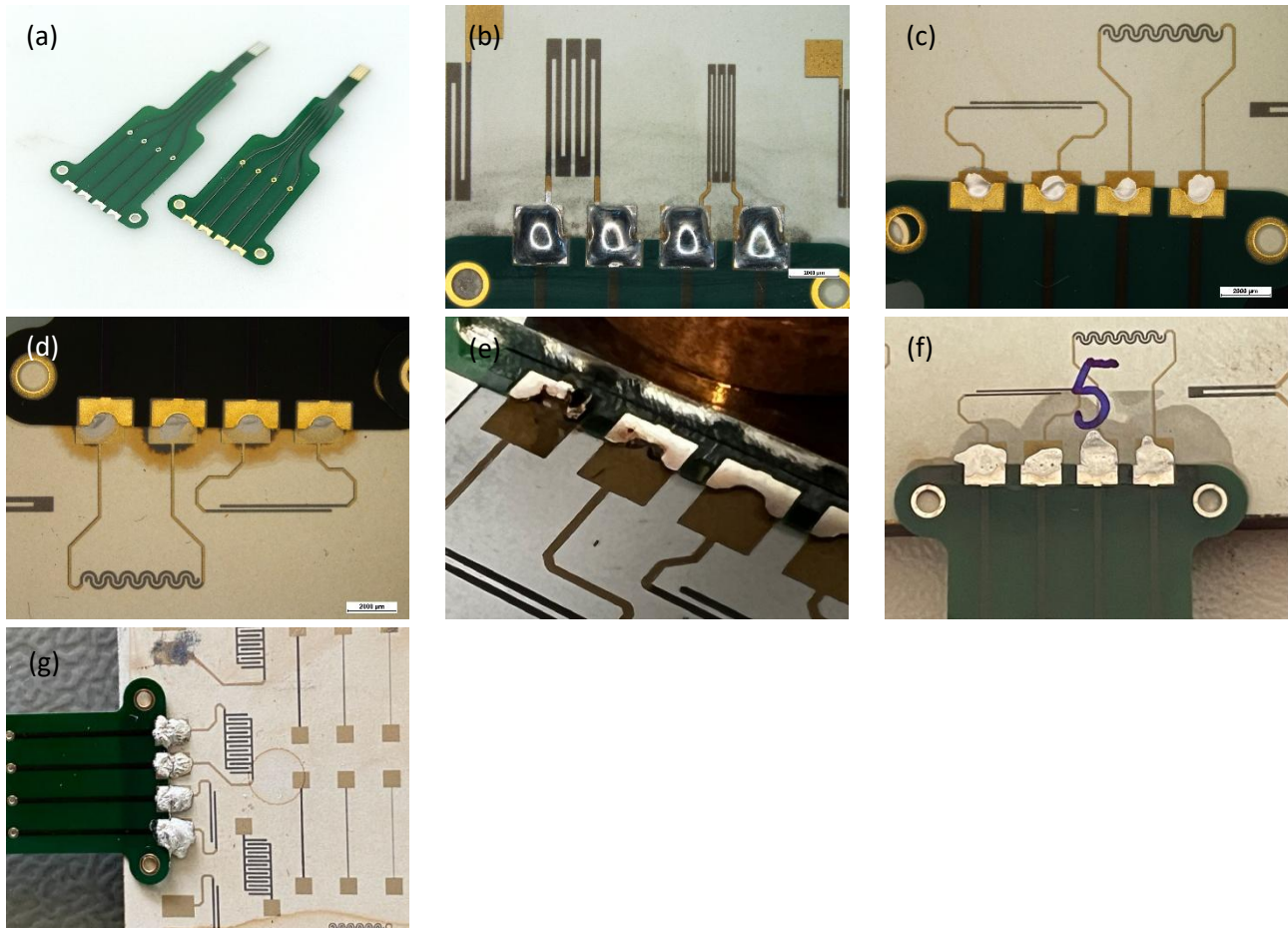


Abbildung 25 Flexleiter, zu welchen der Kontakt auf den Pads der Testsubstrate hergestellt werden sollte (a), Versuche zum herkömmlichen Löten (b), Versuche zum Semisintern (c), Versuche zum Silbersintern (d), Versuche zum Laserschweißen (e), Versuche zum Hot-Bar-Löten (f) und Versuche zum Ultraschalllöten (g).

1.6 Arbeitspaket 6: Integration der Sensoren auf Bipolarplatte

Die in AP 3 untersuchten Sensorschichten sollten in diesem Arbeitspaket auf die IPEK-Bipolarplatte übertragen werden. Die Herausforderung bestand darin, dass nur ein Exemplar der IPEK-Bipolarplatte zur Verfügung stand und alle Prozesse bisher mit Proben mit deutlich kleineren Abmessungen und in größerer Anzahl durchgeführt wurden, was teilweise Abwandlungen der Prozesse bzw. der Prozessparameter mit sich brachte, die nicht ausreichend erprobt werden konnten.

Für das Aufbringen der Isolationsschicht in Form des suspensionsgespritzten Al_2O_3 wurden zunächst Bleche als Schattenmaske für die Vorder- und Rückseite entworfen und beschafft. Die Bleche hatten eine Stärke von 1 mm, wurden auf Vorder- und Rückseite an die Bipolarplatte geklebt und geklemmt, sodass zunächst ein Sandstrahlprozess und anschließend der Spritzprozess der Isolationsschicht durchgeführt werden konnte. Abbildung 26 links zeigt die IPEK-Bipolarplatte mit aufgeklebten und ausgerichteten Blechen. Beim Umspannen der Bipolarplatte vom Sandstrahlen zum Spritzen kam es jedoch zu einem leichten Versatz der Maske, was durch einen leichten Versatz der Kontur vom Sandstrahlen (grau) zur Al_2O_3 -Schicht (weiß) in Abbildung 26 Mitte und links sichtbar wird. Durch die hohen Temperaturen während des Spritzprozesses kam es außerdem zum Verzug der Bleche auf der Vorderseite der Bipolarplatte. Dies hatte zur Folge, dass sich Spuren der Al_2O_3 -Schicht auch neben den geplanten zu beschichtenden Flächen finden. Außerdem hatten die hohen Temperaturen zur Folge, dass sich das Klebeband, das zur Fixierung verwendet wurde, stark in die

Bipolarplatte einbrannte und sich deren Rückstände nicht mehr entfernen ließen. Dies geschah, obwohl die Positionen des Klebebands so gewählt wurden, dass die Plasmafackel diese im Beschichtungsprozess nicht direkt überfuhr.

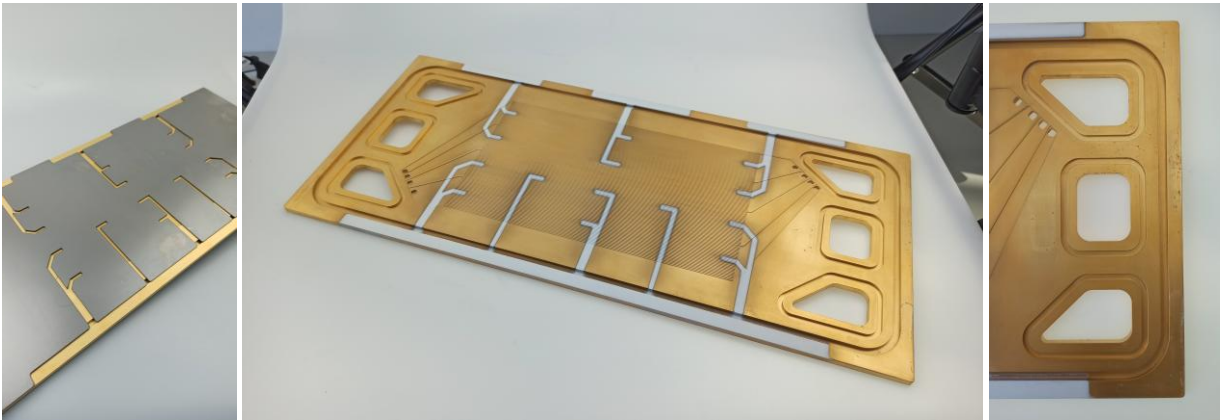


Abbildung 26 IPEK Bipolarplatte mit Maske aus Stahlblech (links), IPEK-Bipolarplatte nach Beschichtung mit Al_2O_3 durch thermisches Spritzen (Mitte), Nahaufnahme der IPEK-Bipolarplatte mit Versatz der sandgestrahlten und Al_2O_3 beschichteten Fläche sowie Klebeband-Rückständen (rechts).

Im nächsten Schritt wurden die leitfähigen Strukturen aufgebracht. Dazu wurde zunächst ein Layout erstellt, das vorsah, bei dem jeweils ein Temperatur- und Feuchtesensor in nebeneinanderliegenden Kanälen an einer Messstelle angeordnet sind. Die Verteilung der Sensoren über die aktive Bipolarplatte erfolgte nach dem Vorbild der Integration der kommerziellen Sensoren. Abbildung 27 links zeigt eine solche kapazitive (unten) und resistive Struktur (oben) für Feuchte- bzw. Temperatursensor. Hier sind bereits kleine Fehlstellen in den Leiterbahnen erkennbar. Abbildung 27 Mitte und rechts zeigen, dass an einigen Stellen insbesondere, wenn das Substrat Höhenunterschiede aufzeigte, der Prozess noch nicht optimal funktionierte. Eine Verbesserungsmaßnahme könnte sein, dass der Direktbelichter zukünftig mit Layouts für unterschiedliche Substrathöhen arbeitet. Die Herausforderung, dass sich in Ecken und Vertiefungen flüssiger Fotolack ansammeln wird, der dann nicht ausreichend durch die Schichtdicke hindurch durch das Licht vernetzt werden kann, bleibt jedoch auch dann bestehen. Generell sollten in Zukunft Geometrien mit senkrechten Wänden vermieden werden. Um den flüssigen Fotolack auch an steilen Flanken ausreichend aufzubringen, kann ggf. mit einer erhöhten Substrattemperatur gearbeitet werden. Generell ist die Bipolarplatte als Substrat jedoch sehr groß, die Oberfläche strukturiert und damit fehleranfällig für diesen Prozess, was zuverlässige Sensorstrukturen herausfordernd macht. Jeder Sensor könnte ebenso in einem eigenen Prozess mit seinen Zuleitungen hergestellt werden, damit wären jedoch viele Einzelzyklen aus Belacken, Belichten, Entwickeln, PVD-Beschichten notwendig, was viel Zeit in Anspruch nimmt und damit keinen wirtschaftlichen Prozess darstellt.

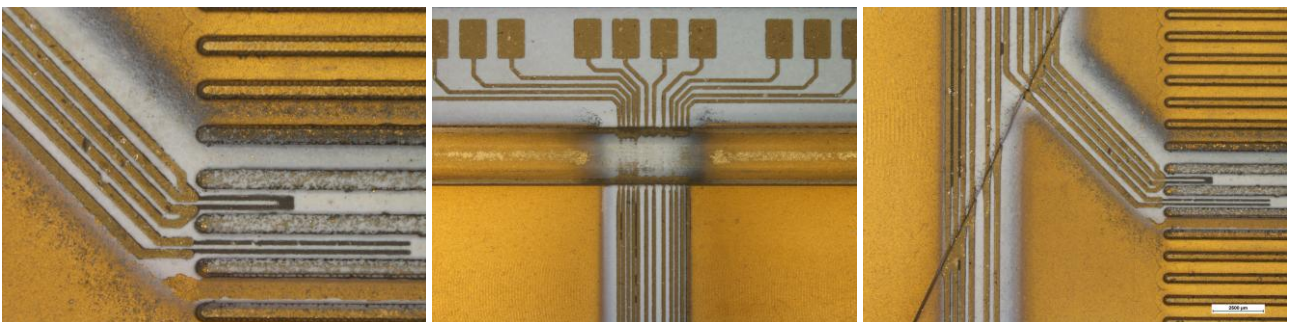


Abbildung 27 Mikroskopaufnahmen der resistiven Schichten auf ausgewählten Stellen der Bipolarplatte. Eine Herausforderung bleiben die Höhenunterschiede im Substrat.

1.7 Arbeitspaket 7: Betriebsmessung und Validierung der Betriebsstrategie auf Basis der entwickelten sensorintegrierten Brennstoffzelle

Das Arbeitspaket befasste sich mit der Entwicklung einer Betriebsstrategie, die die orts aufgelösten Informationen der integrierten Sensoren nutzt. Dieser Regler reguliert dann das Brennstoffzellen-Balance-of-Plant-System, um die lokale relative Feuchtigkeit zu regeln. In diesem Schritt wird eine Betriebsstrategie entwickelt und validiert, basierend auf den in AP5 ermittelten Parametern.

Dieses Arbeitspaket erforderte umfangreiche experimentelle Versuche, um die Grundlage für den Regler zu erstellen. Es wurden Verbesserungen an der Kommunikation zwischen dem Prüfstand und den integrierten Sensoren vorgenommen, um die Latenzzeiten und die Datenerfassung für die Regelung zu optimieren. Außerdem wurde ein Echtzeit-Visualisierungstool programmiert, um den Zusammenhang zwischen Betriebsparametern wie Druck oder Stöchiometrie und der beobachteten Verteilung der relativen Feuchtigkeit über die Bipolarplatte darzustellen. Abbildung 28 zeigt das Schema des oben genannten Reglers, der sowohl mit dem Prüfstand als auch mit den integrierten Sensoren verbunden ist, wodurch ein Regelkreis entsteht.

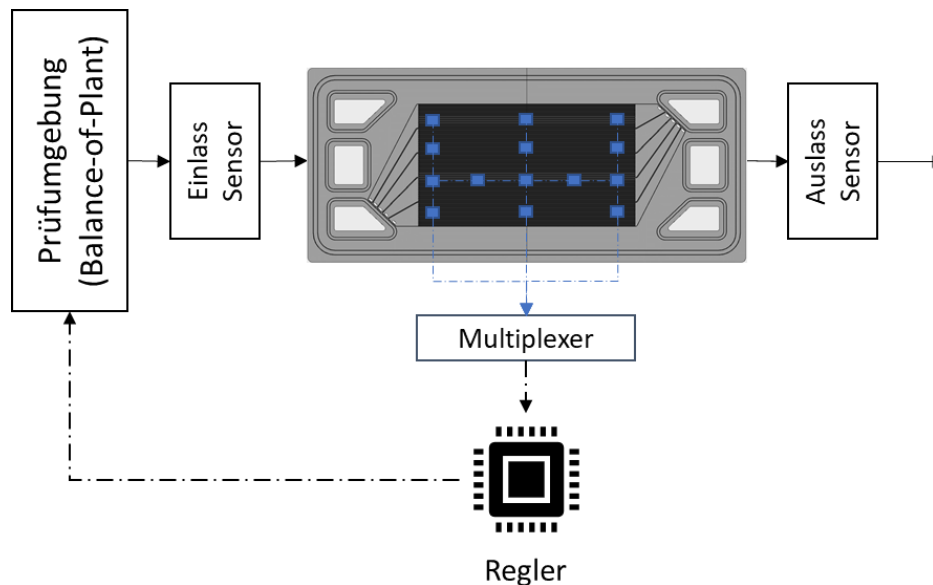


Abbildung 28: Der schematische Aufbau des Reglers mit den integrierten Sensoren

Die zeitaufwändige Versuchsphase bestand darin, den Brennstoffzellenaufbau mit integriertem Sensor und sorgfältig platzierter Membran aufzubauen. Die Brennstoffzelle muss vor Beginn der eigentlichen Versuchsphase in einem zyklischen Betriebszyklus eingefahren werden.

Die Experimente wurden sowohl unter stationären als auch unter dynamischen elektrischen Belastungsbedingungen sowie bei unterschiedlichen Feuchtigkeits- und Druckbedingungen durchgeführt. Zusätzlich wurden für den im nächsten Abschnitt näher erläuterten Soft-Sensor-Ansatz Daten über mehrere Betriebszyklen erfasst. Dies wurde durchgeführt, um die Trainings- und Testdaten für die Anwendung des maschinellen Lernens zu erstellen.

Abbildung 29 veranschaulicht die regelbasierte Betriebsstrategie. Wie in den vorangegangenen Abschnitten erwähnt, ist der Kühlkreislauf nicht dynamisch genug, um eine Feuchtigkeitskorrektur in Echtzeit durchzuführen; daher liegt der Schwerpunkt dieser dynamischen Betriebsstrategie auf der Anpassung der Versorgungspfade für die Reaktanten durch die Regulierung von Druck und Stöchiometrie. Wie bereits festgestellt,

senkt eine Erhöhung der Stöchiometrie oder eine Verringerung des Drucks die relative Feuchte und umgekehrt. Dieses Phänomen wurde genutzt, um eine Betriebsstrategie zu entwickeln, die ausgelöst wurde, sobald einer der Sensoren einen Wert für die relative Feuchte meldete, der außerhalb der festgelegten Grenzwerte lag. Die Basisbetriebsbedingungen sind auf einen Betriebsdruck von 1,5 bar und eine Stöchiometrie von 2 festgelegt. Außerdem wurden zwei Grenzwerte ausgewählt, 20 % als Untergrenze und 90 % als Obergrenze, um eine Austrocknung bzw. eine Flutung der Brennstoffzelle zu vermeiden. Die Regelungslogik beginnt mit den Basisbedingungen und überwacht anschließend kontinuierlich die relativen Feuchtigkeitswerte der integrierten Sensoren. Liegt einer der Sensoren über 90 % r. F., löst dies die Flutungssteuerung aus, und das Steuerungssystem erhöht die Stöchiometrie auf 3,5 und senkt den Betriebsdruck auf 1,2 bar, wodurch die relative Gesamtfeuchte in der Brennstoffzelle verringert wird. Melden die Sensoren einen Wert unter 90 % r. F., prüft der Algorithmus, ob der Wert unter 20 % r. F. liegt. Löst einer der Sensoren einen Wert von weniger als 20 % r. F. aus, reduziert die Trocknungssteuerung des Reglers die Stöchiometrie auf 1,5 und erhöht den Druck auf 2 bar. Dadurch wird die relative Feuchte in der Brennstoffzelle erhöht. Falls alle Sensoren einen Wert zwischen den beiden Grenzwerten melden, werden die Standardbetriebsparameter beibehalten. Der kontinuierliche Überwachungszyklus stellt somit sicher, dass die Brennstoffzelle innerhalb eines optimalen Feuchtebereichs arbeitet.

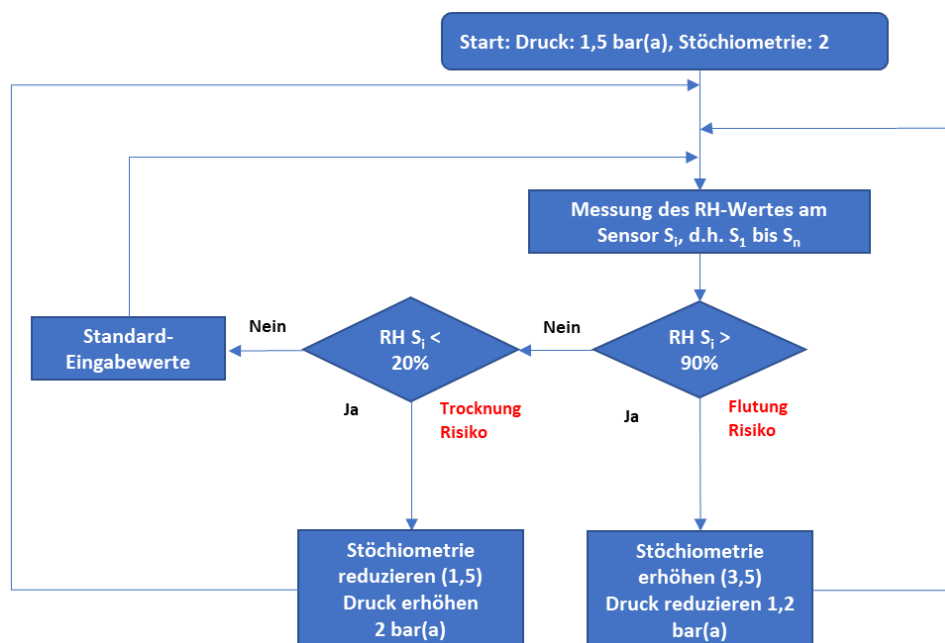


Abbildung 29: Die Steuerungslogik zur Vermeidung extremer Bedingungen wie Flutung oder Austrocknung

Obwohl der Schwerpunkt hier auf der Kathodenseite liegt, werden sowohl der Druck als auch die Stöchiometrie sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite angepasst. Dies wurde getan, um unnötige Druckbelastungen auf die Membran zu vermeiden und die Auswirkungen der Konzentrationsunterschiede der Reaktanten zwischen Anode und Kathode zu isolieren. Daher werden Druck und Stöchiometrie auf der Basis der Sensoreingaben in Echtzeit angepasst, um die relative Feuchtigkeit im gewünschten Bereich zwischen 20 % und 90 % r. F. zu halten.

Um die Brennstoffzelle unter trockenen Betriebsbedingungen zu testen, müsste man sie bei einer Einlassfeuchte von nahezu 0 % betreiben, um die 20-%-Grenze des Reglers auszulösen. Wenn Strom entnommen wird, ohne dass eine ausreichende Feuchte in der Membran aufrechterhalten wird, könnte dies zu irreversiblen Schäden an der Membran führen. Um eine dauerhafte Beschädigung der Membran zu vermeiden,

während bei 1 A/cm^2 Strom aus der Brennstoffzelle entnommen wird, wurde die relative Feuchtigkeit der Gase am Einlass bei 50 % gehalten. Daher wurden die Bedingungen für die Trocknung der Brennstoffzelle während der Experimente nicht erzwungen. Der Schwerpunkt der hier betrachteten Inhalte liegt auf der Flutungssteuerung, weshalb Bedingungen mit hoher relativer Feuchtigkeit erzeugt und die Funktionsweise der Regelung beobachtet wurden.

Um die Funktionsweise des Reglers zu verifizieren, wurden experimentelle Tests unter einer konstanten Belastung von 1 A/cm^2 durchgeführt. Die Experimente wurden unter Basisbetriebsbedingungen mit einer Stöchiometrie von 2 und einem Druck von 1,5 bar gestartet; anschließend wurde die Regelung für die Stöchiometrie und den Druck auf den entwickelten Feuchtigkeitsregler übertragen. Die Daten vom Prüfstand und von den integrierten Sensoren wurden mit Zeitstempeln erfasst, um die Leistung des Reglers zu analysieren.

Abbildung 30 A zeigt die relative Feuchtigkeit der ATC-Sensoren sowie der Sensoren am Ein- und Auslass des Stacks während der experimentellen Validierung. Abbildung 30B unten zeigt die Reaktion des Reglers in Bezug auf Stöchiometrie und Druckänderungen. Der Regelalgorithmus wechselt kontinuierlich zwischen Normalbetrieb und Flutungszustand und regelt so die relative Feuchtigkeit innerhalb des Betriebsfensters, d. h. zwischen 20 und 90 % r. F. Die fetten gelben und lila Linien stellen jeweils die Messwerte der Sensoren am Ein- und Auslass des Stacks dar, während die dünnen Linien die relativen Feuchtigkeitswerte entlang des Kanals anzeigen. Hier ist zu erkennen, dass aufgrund des Regelsystems alle internen Sensorzustände innerhalb der vorgegebenen Grenzen bleiben und nicht, wie zuvor zu sehen war, von den Stack-Sensoren abweichen. Die durch das ständige Umschalten von Massenstrom und Druck verursachten Schwankungen führen auch zu Schwankungen der relativen Feuchtigkeit in der Brennstoffzelle. Dieser Schwankungseffekt wird im späteren Abschnitt näher erläutert.

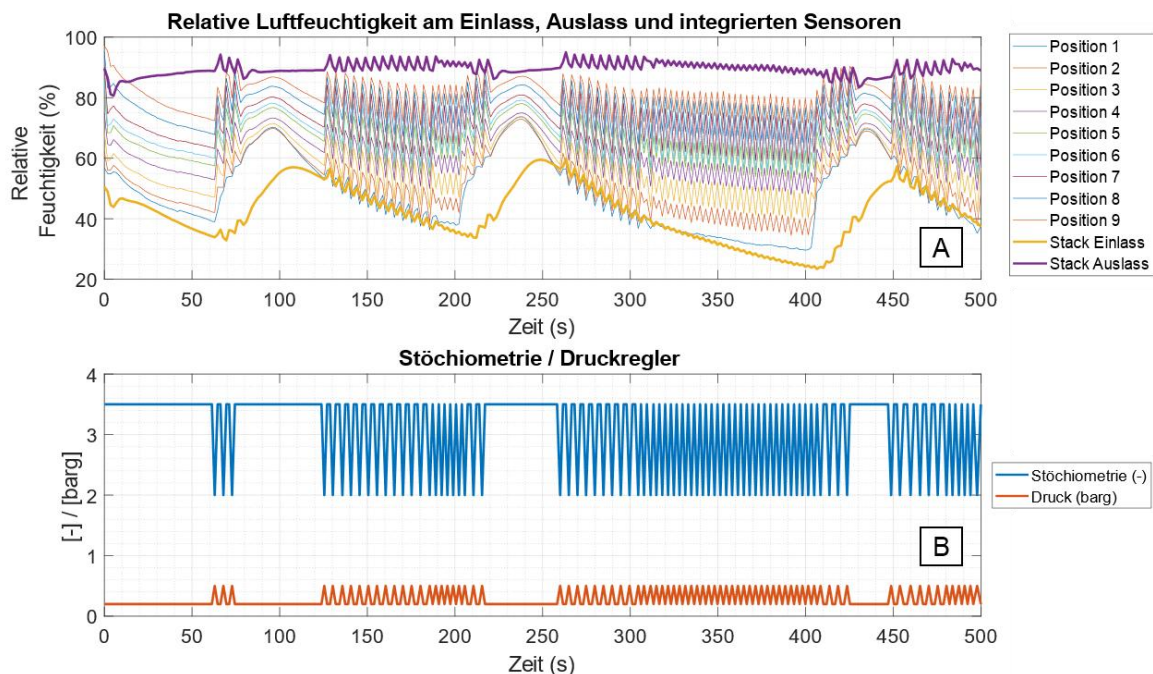


Abbildung 30: Betriebseffekte des Feuchtigkeitsreglers

Die Ergebnisse sind unter der 2D-Interpolation der Messwerte besser zu verstehen. Eine statische Messung aller Sensoren, also von 18 Sensoren, wird dann interpoliert, um die Wirkung des entwickelten Reglers darzustellen. Abbildung 31 links und rechts zeigen die orts aufgelöste relative Feuchtigkeit über die

Brennstoffzellenoberfläche bei einer Belastung von 1 A/cm^2 ohne bzw. mit Regler. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Brennstoffzelle mit dem sensorintegrierten Regler die relative Feuchtigkeit innerhalb des definierten Grenzwerts hält und der Feuchtgradient am Brennstoffzellenausgang näher an dem Wert liegt, den der Sensor am Stackausgang anzeigt. Im Fall der Brennstoffzelle ohne integrierten Regler zeigt der Sensor am Stackausgang zwar eine relative Feuchtigkeit von etwa 85 % an, doch nähert sich die relative Feuchtigkeit am Brennstoffzellenausgang etwa 95 % an, wodurch sie vom Sensor am Auslass des Stacks nicht erfasst wird und somit das Risiko einer Ansammlung von flüssigem Wasser besteht. Die Sensorintegration gewährleistet somit eine bessere Beobachtbarkeit und kann in Verbindung mit einem Regelalgorithmus das Auftreten lokaler kritischer Zustände reduzieren.

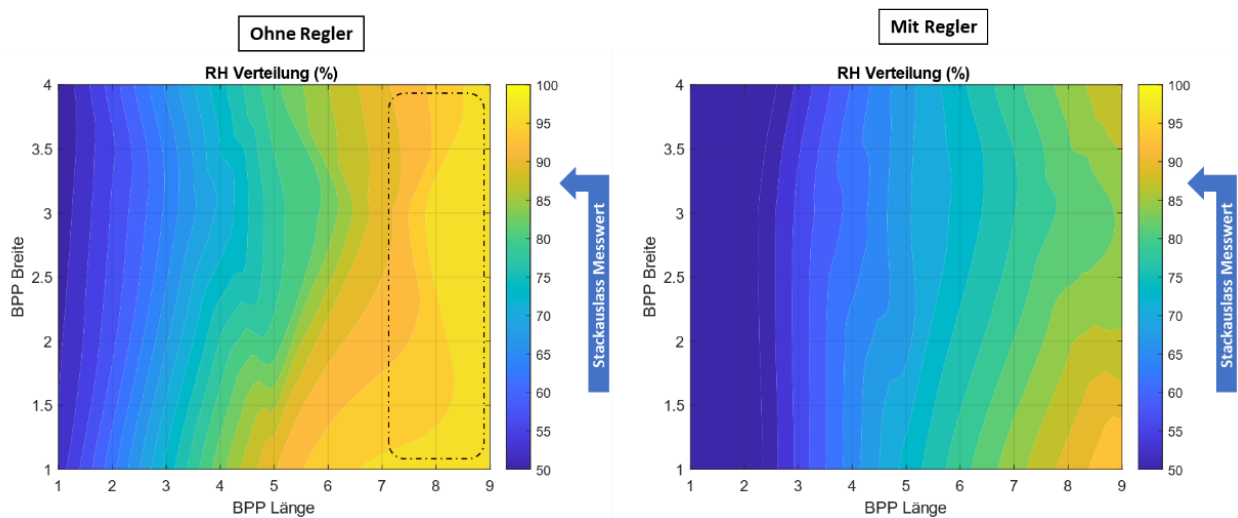


Abbildung 31: Relative Feuchtigkeitsgradienten ohne und mit dem Regler

Die Schwankungen der relativen Feuchtigkeit wurden durch die ständigen Wechsel der Massenströme und Drücke der Reaktanten verursacht. Diese Schwankungen im Massenstrom können auch zu Schwankungen der Brennstoffzellenspannung führen und sollten daher vermieden werden. Dies lässt sich durch die Entwicklung eines anderen Regelalgorithmus erreichen, beispielsweise eines auf Hysterese basierenden oder eines Zustandsmaschinen-Reglers, um das ständige Schwanken um den optimalen Zustand zu vermeiden.

Ein weiterer Aspekt, der im Hinblick auf die Regelung berücksichtigt werden muss, ist der Nebeneffekt der Verwendung der Stöchiometrie der Brennstoffzelle als Parameter zur Feuchtigkeitsregelung. Der Energieverbrauch des Luftkompressors steht in direktem Zusammenhang mit dem von ihm zu erzeugenden Massenstrom. Daher führt eine kontinuierliche Erhöhung der Stöchiometrie über einen längeren Zeitraum zu einem Anstieg des parasitären Energieverbrauchs des Luftkompressors und damit zu einer Verringerung des Wirkungsgrads des Brennstoffzellensystems. Eine kombinierte Betriebsstrategie, die auf Wärmemanagement und einer kurzfristigen dynamischen Luftströmungssteuerung basiert, könnte eine mögliche Lösung darstellen, um kurzfristige kritische Zustände im Inneren der Brennstoffzelle zu vermeiden und gleichzeitig langfristig optimale Bedingungen aufrechtzuerhalten.

Soft-Sensor-Ansatz

Ein weiterer Aspekt, der in diesem Arbeitspaket untersucht wurde, ist der Transfer der Sensorintegration über den rein wissenschaftlichen Bereich hinaus in den Anwendungsbereich. Ein Brennstoffzellenstack besteht aus Hunderten von Brennstoffzellen, um die erforderliche Leistung zu erzeugen; daher stellt die Sensorintegration nicht nur eine technische Herausforderung dar, sondern auch eine wirtschaftliche Hürde, wenn

der Ansatz auf den gesamten Brennstoffzellenstack skaliert wird. Ein minimales Raster von 3x3 Sensoren in einer einzelnen Zelle würde zu etwa 2700 Sensoren in einem Brennstoffzellenstack mit 300 Zellen führen. Um dieses Problem anzugehen, wurde daher ein auf maschinellem Lernen basierender Soft-Sensor-Ansatz entwickelt. Bei diesem Ansatz werden die lokalen Bedingungen in der Brennstoffzelle mithilfe einer echten Sensorintegration gemessen, wie in diesem Projekt dargestellt. Die Brennstoffzelle wird dann unter verschiedenen Betriebsbedingungen getestet, um das Verhalten der Zelle zusammen mit den Balance-of-Plant-Daten wie der Reaktantenversorgungsrate, der Kühlmitteldurchflussrate, dem Betriebsstrom, der Brennstoffzellenspannung usw. zu erfassen. Anschließend werden maschinelle Lernmodelle trainiert, die die Balance-of-Plant-Messungen mit den lokalen Bedingungen der relativen Luftfeuchtigkeit verknüpfen. Dies ermöglicht es, die lokalen Bedingungen im Inneren der Brennstoffzelle allein durch die Messung des Betriebszustands des Systems vorherzusagen; somit kann nun anstelle von realen Sensoren ein Soft-Sensor die lokalen Bedingungen abschätzen oder vorhersagen und die für den Aufbau eines Feuchtigkeitsreglers erforderliche Überwachungsfunktion ausführen.

Abbildung 32 zeigt das Konzept für das Training und den Einsatz von Soft-Sensoren zur Vorhersage der lokalen Zustände. Hier kann eine Matrix aus realen und Soft-Sensoren gemeinsam genutzt werden. Ein Brennstoffzellensystem unterliegt einem Alterungsprozess, weshalb sich die Bedingungen im Inneren der Brennstoffzelle zwischen dem BoL (Begin of Life) und dem EoL (End of Life) kontinuierlich ändern. Die realen Sensoren können diese Änderung im Verhalten erfassen und als Echtzeit-Kalibrierungspunkt dienen, wodurch die Genauigkeit der Soft-Sensoren verbessert wird. Somit gewährleistet eine Kombination aus realen und Soft-Sensoren eine genaue und zugleich kosteneffiziente Lösung für die Umsetzung der Sensorintegration im Serieneinsatz.

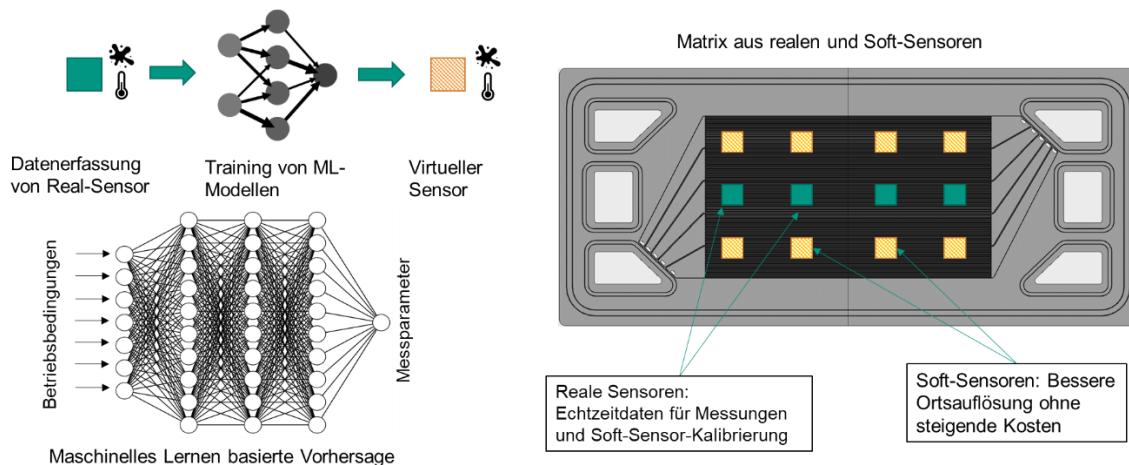


Abbildung 32: Konzept zur Entwicklung von Soft-Sensoren auf der Grundlage von Modellen des maschinellen Lernens

Zur Validierung des Konzepts wurde ein MISO-Modell (Multiple Input Single Output) für maschinelles Lernen anhand der experimentellen Daten trainiert. Das bedeutet, dass für jeden der 18 einzelnen Sensoren ein Modell trainiert wurde, das anhand der Betriebsdaten des Systems die relative Feuchtigkeit an dieser bestimmten Position vorhersagen konnte. Verschiedene Modellierungstechniken weisen unterschiedliche Vor- und Nachteile auf. Neuronale Netze eignen sich gut zum Verständnis komplexer nichtlinearer Systeme, erfordern jedoch große Mengen an Trainingsdaten. Im Gegensatz zu neuronalen Netzen sind Entscheidungsbäume dateneffizienter, was bedeutet, dass sie auch mit begrenzten Mengen an Trainingsdaten gute Ergebnisse liefern. In dieser Arbeit wurde ein Entscheidungsbaum verwendet. Tabelle 3 enthält die Liste der Eingabeparameter, die zum Trainieren der Modelle verwendet wurden.

Tabelle 3: Eingabewerte für das Training des Machine-Learning-Modells

Nr.	Parameter
1	Elektronische Last [A]
2	Massenströme [NLPM]
3	Eingangstaupunkt (Kathode) [°C]
4	Eingangsdruck (Kathode) [bara]
5	Eingangstemperatur (Kathode) [°C]
6	Ausgangstemperatur (Kathode) [°C]
7	Ausgangstaupunkt (Kathode) [°C]
8	Integrierter Sensor für relative Feuchtigkeit (3 Fälle: keine Eingabe, Position 5,3; Position 1,3 – Position 5,3 – Position 9,3)

Optimale Soft-Real-Sensor-Matrix

Das Thema der optimalen Sensoranordnung wurde ebenfalls untersucht, um den Einfluss realer Sensordaten auf die Genauigkeit der Vorhersagen durch maschinelles Lernen zu ermitteln. Hier wurden drei verschiedene Szenarien trainiert: Fall 1, bei dem die Vorhersage ausschließlich auf der Basis von Systemdaten erfolgt und das ML-Modell keine Referenzdaten von den integrierten Sensoren erhält. In diesem Fall werden alle 18 Werte vorhergesagt und anschließend interpoliert, um die örtlichen Feuchtigkeitsgradienten zu schätzen. Fall 2, bei dem ein Sensor in der Mitte der Bipolarplatte eine Messreferenz für das ML-Modell liefert. In diesem Fall werden 17 Sensorwerte vorhergesagt. Und schließlich Fall 3, bei dem drei Sensorwerte – einer am Einlass, einer in der Mitte und einer am Auslass – dem ML-Modell zur Verfügung gestellt werden, um die restlichen 15 Sensorwerte vorherzusagen.

Abbildung 33 zeigt die Vorhersagefähigkeiten aller drei Szenarien. Die realen Sensoren sind durch grüne Markierungen dargestellt, während die Soft-Sensoren durch orangefarbene Markierungen dargestellt sind. Es ist zu erkennen, dass sich die Vorhersagegenauigkeit verbessert, je mehr reale Sensoren in die Matrix integriert werden. Dies hat zwei Vorteile: Einerseits liefert es einen realen Datenpunkt für die Interpolation, andererseits verbessert es gleichzeitig die Vorhersagegenauigkeit der Soft-Sensoren selbst, indem es dem maschinellen Lernmodell zusätzliche Informationen für die Durchführung der Vorhersage bereitstellt. In diesem Arbeitspaket wurde ein funktionierender Prototyp des Soft-Sensor-Ansatzes entwickelt, der eine Grundlage für die Realisierbarkeit der Sensorintegration bildet. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Leistung eines maschinellen Lernmodells von der Quantität und Qualität der Trainingsdaten abhängt. Daher sind weitere Untersuchungen erforderlich, um ein fundiertes Verständnis der Funktionsweise der Machine-Learning-Modelle zu gewinnen. Erst dann kann eine optimierte Soft-Real-Sensormatrix entwickelt werden. Um das Potenzial dieses Ansatzes voll auszuschöpfen, sind daher umfangreiche Experimente unter verschiedenen Betriebsbedingungen, Datenerfassung und die Feinabstimmung der Hyperparameter der Machine-Learning-Modelle erforderlich. Diese Arbeiten können im Rahmen zukünftiger Projekte durchgeführt werden und könnten den Ansatz der tatsächlichen Anwendung einen Schritt näherbringen.

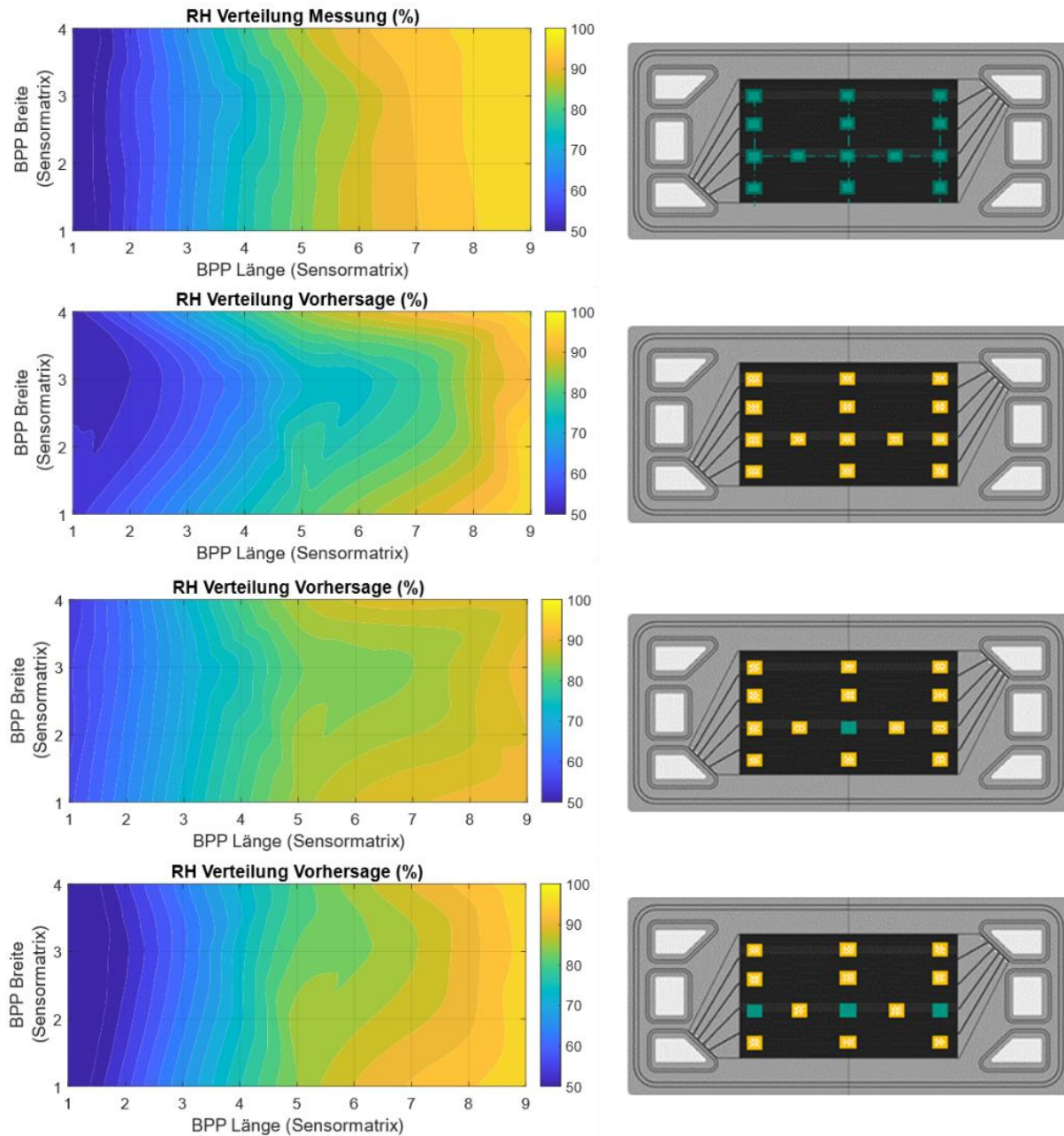


Abbildung 33: Vergleich von Mess- und Vorhersageergebnissen für verschiedene Konfigurationen der Soft-Sensor-Matrix

1.8 Arbeitspaket 8: Dokumentation und Verbreitung der Ergebnisse

Während der Projektlaufzeit gab es zwischen den Projektpartnern regelmäßige Meetings im Vierwochen-Takt, in denen die in diesen Zeiträumen entstandenen Projektergebnisse dem jeweils anderen Partner vorgestellt und gemeinsam diskutiert wurden. Für die Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses wurden diese gesammelten Ergebnisse nochmals aufbereitet und im Anschluss für den PA zugänglich gemacht. In einem Zwischenbericht und im vorliegenden Abschlussbericht wurden die erzielten Ergebnisse festgehalten und anschließend an den PA verteilt.

Es ist geplant, die Ergebnisse bzw. Berichte außerdem auf den Webseiten der Institute zu veröffentlichen und somit einer breiteren Öffentlichkeit zur Verfügung zu stellen. Weiterhin ist eine gemeinsame

Veröffentlichung in Arbeit, die die wissenschaftlichen Gesichtspunkte dieses Themas, insbesondere zur Betriebsstrategie mit Hilfe integrierter Sensorik, nochmals gezielt beleuchten wird.

Zusammenfassend sind hier die im Projekt wichtigsten Erkenntnisse zur Dünnschichtsensorik sowie zu einer optimierten Betriebsstrategie mit Hilfe integrierter Sensorik zusammengefasst.

Wichtigste Erkenntnisse zur Dünnschichtsensorik:

- Nickel eignet sich als Sensormaterial für Temperatursensoren.
- Mit den verwendeten Materialien/Geräten sind Strukturgrößen bis ca. 50 µm zuverlässig realisierbar.
- Auf einer rauen Oberfläche, wie dem suspensionsgespritzten Al₂O₃, sind Dünnschichten von mind. 240 nm Dicke sinnvoll, um hinreichend reproduzierbare Widerstandswerte zu erzielen.
- Im Bereich der Kontaktpads sollte die Dünnschicht weiterhin verstärkt werden, damit sich die Leiterbahn beim Kontaktieren mittels Lötens nicht im Lot auflöst. 240 nm Nickel + 120 nm Nickel + 100 nm Gold haben sich im Projekt, in Kombination mit der Al₂O₃-suspensionsgespritzten Isolationsschicht, als geeignet erwiesen.
- Prozesse, die für Belackung, Entwicklung des Fotoresists und PVD-Beschichtung benötigt werden, sollten mit der Größe der Substrate nochmals neu eingerichtet werden bzw. ausreichend große Anlagen gewählt werden, andernfalls sind die Ergebnisse nicht reproduzierbar.
- 2,5D/3D-Sensorik bleibt weiterhin herausfordernd, insbesondere weil sich die zur Maskierung verwendeten Fotolacke in flüssiger bzw. trockener Form bisher nur schwer so aufbringen lassen, dass die 3D Substrate überall gleichmäßig beschichten sind. Steile Flanken sollten dazu möglichst vermieden werden.

Wichtigste Erkenntnisse zur Betriebsstrategie

- Lokale Feuchtigkeitsbedingungen weichen von den Messwerten der Brennstoffzellen-Stack-Sensoren ab.
- Die Integration zusätzlicher Sensoren schafft lokale Beobachtbarkeit und erfasst **ortsaufgelöste** Feuchtigkeitsgradienten. Dadurch wird eine Echtzeit-Anpassung der Balance-of-Plant-Komponenten ermöglicht, um kritische Zustände zu verhindern, die von den Stack-End-Sensoren nicht erfasst werden.
- Stöchiometrie und Druck können als Regelgrößen zur Feuchtigkeitssteuerung in einem Echtzeit-Brennstoffzellen-Regler genutzt werden; die Stöchiometrie beeinflusst die relative Luftfeuchte stärker als Druckänderungen.
- Eine Erhöhung der Stöchiometrie reduziert die Feuchtigkeit, erhöht jedoch den parasitären Energieverbrauch. Deshalb ist sie nur für kurzfristige Entlastung geeignet; für die langfristige Feuchtigkeitskontrolle muss sie mit weiteren Maßnahmen wie Temperaturregelung kombiniert werden.
- Ein ständiges Umschalten von Druck und Stöchiometrie ist zu vermeiden, da es zu Versorgungsschocks führen und die Zellspannung beeinträchtigen kann.
- Der Einsatz von Soft-Sensoren auf Basis von maschinellem Lernen kann sowohl die Hardware- als auch die Implementierungskosten senken, ohne die Messgenauigkeit oder die Beobachtbarkeit zu beeinträchtigen.

2 Literaturverzeichnis

[1] Feierabend, L. (2023). PEM Fuel Cell Stack Model (Version v1.0.0) [Computer software]. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7611662>

[2] Nickelkatalysatoren, Quelle: <https://www.candcs.de/product-categorie/nickelkatalysatoren/>, letzter Zugriff: 16.04.2026, 16:17 Uhr