



Diplomarbeit

Simulation einer Brennstoffzelle und eines Metallhydridspeichers

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplomingenieurs unter
der Leitung von

Andreas Werner

Institut für Energietechnik und Thermodynamik / E302

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Constantin Scarisbrick

0927944

Vorwort

Diese Arbeit bildet mit der Diplomprüfung den Abschluss des Masterstudiums „Wirtschaftsingenieurwesen – Maschinenbau“ an der Technischen Universität Wien.

Sie entstand mit dem Wunsch, einen Beitrag zur Entwicklung und Erforschung von Metallhydridspeichern und Brennstoffzellen zu leisten.

Für die Möglichkeit, mich mit diesen Themen in diesem Umfang auseinandersetzen zu können und die Unterstützung, die ich dabei über die letzten Jahre erfahren habe, möchte ich mich sehr bei meinem Betreuer Prof. Andreas Werner bedanken.

Großer Dank gilt auch Dipl.-Ing. Felix Birkelbach, der mich bei dieser Arbeit unterstützt hat und mir insbesondere bei Schwierigkeiten mit den Simulationsmodellen immer gute Ratschläge geben konnte.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie, im Besonderen bei meiner Mutter Franziska, die mir dieses Studium ermöglicht hat und mir mit ihren aufmunternden Worten gerade in schwierigen Zeiten immer beigestanden ist.

Kurzfassung

Um eine Energiewende von fossilen Brennstoffen hin zu kohlenstofffreien Alternativen zu erreichen, sind Lösungen zur Energiespeicherung dringend erforderlich. Ein System, welches aus einem Wasserstoffspeicher und einer Brennstoffzelle besteht, kann als ein Energiespeicher fungieren.

Eine Möglichkeit, Wasserstoff auf kleinem Volumen zu speichern besteht darin, den Wasserstoff mit Metallen zu Metallhydriden reagieren zu lassen. Die technische Umsetzung eines solchen Speichersystems ist jedoch nicht ganz einfach. Um den Bau eines Metallhydridspeichers zu unterstützen, wurde daher in vorhergehenden Arbeiten ein Simulationsmodell in der Modellierungssprache Modelica entwickelt. In dieser Diplomarbeit wird dieses Modell um ein weiteres Metall, Mg(2 % Ni) erweitert.

Da ein solcher Speicher in der Kombination mit einer Brennstoffzelle betrieben werden soll, wurde ein Brennstoffzellenmodell gefordert, welches die daraus resultierenden Interaktionen simulieren kann. Es werden in dieser Arbeit daher zwei verschiedene Brennstoffzellenmodelle hinsichtlich ihrer Kompatibilität mit dem Metallhydridspeicher-Modell bewertet.

Da keines der beiden Modelle für geeignet befunden wurde, wird ein eigenes Brennstoffzellenmodell in Modelica entwickelt und implementiert. Für eine realistische Verknüpfung des Reaktors mit der Brennstoffzelle wird zusätzlich ein simples Gasdruckminderer-Modell in Modelica umgesetzt. Um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Brennstoffzelle und das Metallhydridspeichersystem zu untersuchen werden abschließend an den zusammengeführten Modellen einige Tests durchgeführt.

Abstract

In order to achieve a transition in energy supply from fossil fuels towards carbon free alternatives, energy storage solutions are much needed. A system consisting of a hydrogen storage and a fuel cell can act as an energy storage.

One highly volume-efficient way to store hydrogen is to have it react with metals to form metal hydrides. However, the design of such a reactor is non-trivial. To support the construction of metal hydride reactors there has previously been developed a simulation model in the modelling language Modelica. In this thesis this model is being extended by a further metal, Mg(2 % Ni).

As the intended use of such a storage includes combining it with a fuel cell, the demand of a model capable of simulating those interactions has been expressed. Therefore, in this thesis, two different fuel cell models are evaluated by their compatibility with the metal hydride model.

As none of them fulfilled the requirements, an additional fuel cell model is developed and implemented in the Modelica language. In order to enable a realistic connection of the reactor with the fuel cell, a simple gas reduction valve is implemented as well. Numerous tests are being made on the merged models to investigate the influence of different parameters on the fuel cell and hydrogen storage system.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	vi
1 Einleitung	1
2 Technologie	3
2.1 Brennstoffzelle	3
2.1.1 Komponenten und Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle	3
2.1.2 Wirkungsgrad, Strom-Spannungskennlinie und Verlustleistung einer PEMFC	8
2.2 Metallhydridspeicher	10
2.2.1 Funktionsweise	11
2.2.2 Mathematische Beschreibung	12
3 Modellierung	17
3.1 Modelica	17
3.2 Metallhydridspeicher-Modell	18
3.2.1 Aufbau	18
3.2.2 Implementierung	19
3.2.3 MgNi-Erweiterung	20
3.2.4 Versuche	21
3.3 Brennstoffzellen-Modell	23
3.3.1 Evaluierung verfügbarer Brennstoffzellen-Modelle	23
3.3.2 Beschreibung eines mathematischen Brennstoffzellen-Modells	29
3.3.3 Modellbildung in Modelica	34
3.3.4 Versuche	36
4 Metallhydridspeicher-Brennstoffzellensystem	39
4.1 Betriebsarten	39
4.2 Modellaufbau	42
4.3 Versuche	43
4.3.1 Auswirkungen von Lastwechseln auf das System	44
4.3.2 Einfluss der Reaktortemperatur auf die Speicherkapazität	45
4.3.3 Benötigte Pumpleistung abhängig von der Fließgeschwindigkeit	47
4.3.4 Simulation einer Störung im Heizkreislauf	49
4.3.5 Einfluss des Druckminderervolumens auf die Leistungsabgabe der Brennstoffzelle	51
5 Zusammenfassung und Diskussion	54
5.1 Diskussion	55

Literatur	58
Abbildungsverzeichnis	60
Tabellenverzeichnis	61
A Anhang	62
A.1 Metallhydridspeicher-Modell Erweiterung	62
A.2 Brennstoffzellen-Modell	63

Nomenklatur

Abkürzungen

3D	Dreidimensional
AFC	Alcaline Fuel Cell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
ENG	Expanded Natural Graphite
GDL	Gas Diffusion Layer
HTH	Hochtemperaturhydrid
KDI	Konzentrations-Druck-Isotherme
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
Me	Metall
MEA	Membrane Electrode Assembly
MTH	Mitteltemperaturhydrid
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell
PEM	Proton Exchange Membrane/ Polymer Electrolyte Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TTH	Tieftemperaturhydrid

Formelzeichen

ΔG	Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔH	Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔS	Reaktionsentropie	J/(mol K)
\dot{m}	Massenstrom	m/s
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol/s
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
η	Wirkungsgrad	-
λ	Feuchtigkeit der Membran	-
λ_m	Wassergehalt der Membran	-
ω_H	Beladung	Gew. %
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_m	spezifischer Widerstand	$\Omega \text{ mm}^2/\text{m}$
A	Fläche	m ²

c	spezifische Wärmekapazität	J/(kg K)
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
E_{oc}	Leerlaufspannung	V
F	Faraday Konstante	C/mol
H_o	Brennwert	J/mol
H_u	Heizwert	J/mol
I	Stromstärke	A
i	elektrische Stromdichte	A/m ²
i_m	maximale Produktionskapazität der Membran	A/m ²
K	Düsenkonstante	kg/(Pa s)
K_0	Arrheniuskonstante	1/s
k_B	Boltzmannkonstante	J/K
l	Länge	m
M	Molare Masse	g/mol
m	Masse	kg
n_d	Elektroosmotische Mitführungskoeffizient	-
P	Leistung	W
p	Druck	Pa
Q	Wärmemenge	J
R	elektrischer Widerstand	Ω
R	universelle Gaskonstante	J/(mol K)
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Spannung	V
V	Volumen	m ³
v_H	Reaktionsrate	mol/(cm ³ s)
z	Ladungszahl	-

Indizes

0	Standard
abs	Absorption
act	Aktivierung
an	Anode
BZ	Brennstoffzelle
ca	Kathode
con	Konzentration
des	Desorption
el	elektrisch
eq	Gleichgewicht
f	Lüftung
fc	Fuel Cell
gen	Generiert
I	Strom
mbr	Membran
p	praktisch
rct	Reagiert
rev	reversibel
rm	Return Manifold

sm	Supply Manifold
th	thermodynamisch
U	Spannung
w	Wasser

Kapitel 1

Einleitung

Den Energiebedarf der Menschheit auch in Zukunft zu decken, ist eine vielseitige Herausforderung. Einerseits steigt der weltweite Primärenergiebedarf jährlich, andererseits sind unsere bisherigen Hauptenergiequellen endliche Ressourcen. Zu dem Problem der Ressourcenknappheit kommt, dass durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen unser Lebensraum stark belastet wird. Für Bewohner vieler Großstädte ist dies an der minderen Luftqualität welche zu großen Teilen durch die Abgase von Automobilen verursacht wird, täglich spürbar. Die durch die Erderwärmung verursachte Klimaveränderung äußert sich vielerorts in Dürren oder auch im Meeresspiegelanstieg. Dadurch sind einige bisher bewohnte Regionen davon bedroht, für den Menschen unwirtlich zu werden. Im Klimaabkommen von Paris wurde daher im Jahr 2015 das Ziel definiert, die globale Erderwärmung im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter auf unter 2°C zu begrenzen, [11]. Um dies zu erreichen, gilt es, den Anteil der Stromerzeugung durch erneuerbare Energien weltweit zu erhöhen und die Entwicklung von alternativen Antrieben voranzutreiben. Energiespeicher spielen in diesem Prozess eine entscheidende Rolle. Die Stromproduktion durch Wind und Sonne ist naturgemäß stark von Wetter und Standort abhängig. Dies führt wiederum zu zeitlichen und geographischen Diskrepanzen zwischen der Stromproduktion und dem Stromverbrauch. Für Alternativen zu Verbrennungsmotoren in Transportmitteln werden Elektromotoren mit zugehörigen Stromspeichern benötigt. Dieser Bedarf führt dazu, dass Brennstoffzellensysteme wieder stärker in den Fokus geraten.

Das Prinzip, auf dem die Brennstoffzelle beruht, wurde bereits um 1840 zeitgleich von den befreundeten Forschern Sir William Grove und Christian Friedrich Schönbein untersucht. Bei der Elektrolyse von wässrigen Lösungen wird Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten, indem die Flüssigkeit einer Spannung ausgesetzt wird. Die dafür benötigte Zersetzungsspannung von 1,23 Volt muss dabei überschritten werden. Grove und Schönbein erkannten, dass wenn Platinelektroden von Wasserstoff und Sauerstoff umspült werden, die Elektrolysevorgänge rückwärts laufen und ähnlich einer Batterie eine Spannung abgegriffen werden kann [15, 14].

Der Name Brennstoffzelle kann daher irreführend sein, da der Brennstoff nicht im eigentlichen Sinne verbrannt wird. Vielmehr wird die im Brennstoff gespeicherte chemische Energie ohne den Umweg einer „Feuererscheinung“ und Wärmefreisetzung direkt in elektrische Energie umgewandelt (siehe Abbildung 1.1). Diese „Abkürzung“ ermöglicht einen hohen theoretischen Wirkungsgrad, da Brennstoffzellen dadurch nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt sind, [14].

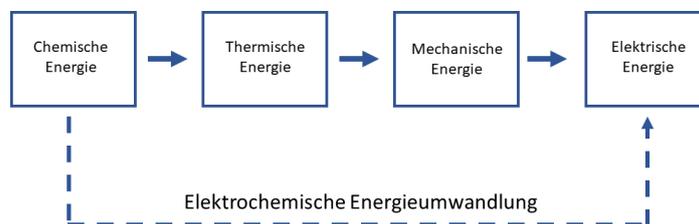


Abbildung 1.1: Unterschied zwischen elektrochemischer und thermischer Energiewandlung

Für die Verwendung als Energiespeichersystem ist eine Brennstoffzelle, welche ja lediglich einen Energiewandler darstellt, alleine nicht ausreichend. Es ist zumindest eine Kombination mit einer Art von Wasserstoffspeicher notwendig. Erst im Zusammenhang mit einem Wasserstoffspeicher kann ein System bezüglich Wirkungsgrad, Energiespeicherdichte oder anderen Faktoren evaluiert werden.

Die Auswahl eines Wasserstoffspeichers hängt von der beabsichtigten Anwendung ab. Eine Möglichkeit den Wasserstoff auf kleinem Volumen zu speichern sind Metallhydridspeicher. Hierbei wird der Wasserstoff in Metallgittern eingelagert. So ein Speicher kann Energiedichten von über $5 \frac{\text{kWh}}{\text{l}}$ erreichen, was ungefähr der doppelten Energiedichte von flüssigem Wasserstoff entspricht. Diese äußerst hohen volumetrischen Speicherdichten machen Metallhydride als Wasserstoffspeicher interessant. Für den Belade- und Entladevorgang wird allerdings ein anspruchsvolles Wärmemanagement benötigt. Beim Beladevorgang setzt der Speicher Wärme frei. Für eine Freisetzung des Wasserstoffs muss der Speicher erwärmt werden. Auf welchem Temperaturniveau der Wärmeaustausch stattfindet hängt dabei von dem verwendeten Metallhydrid ab.

An der Technischen Universität Wien wurde im Jahr 2014 begonnen, einen Prüfstand für diese Art der Speicher einzurichten. Dieser Prüfstand besteht aus zwei Reaktoren von denen je einer für Versuche mit Tieftemperaturhydriden und einer für Versuche mit Hochtemperaturhydriden ausgelegt ist. Um Vorhersagen über das Temperaturverhalten der Speicher während den Belade- und Entladevorgängen treffen zu können und unterschiedliche Betriebsszenarien auszuprobieren wurde begleitend begonnen, ein Speichermodell in der Modellierungssprache Modelica zu entwickeln. Damit in Zukunft auch die Interaktion eines solchen Speichers mit einer Brennstoffzelle unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht werden kann, wird in dieser Arbeit ein Brennstoffzellenmodell gesucht, welches sich mit dem Metallhydridspeicher-Modell zu einem vollständigem Speichersystem kombinieren lässt.

Mit so einem Modell kann in Zukunft Fragen nachgegangen werden, wie zum Beispiel, ob ein Metallhydridspeicher unter definierten Voraussetzungen ausreichend Wasserstoff freisetzen kann, um eine Brennstoffzelle mit gegebener Leistung für einen festgelegten Zeitraum zu betreiben. Auch kann mithilfe eines solchen Modells zukünftig das Optimierungspotential eines Metallhydridspeicher-Brennstoffzellensystems abgeschätzt werden.

Kapitel 2

Technologie

Dieses Kapitel enthält grundlegende Erläuterungen zu der Funktionsweise von Brennstoffzellen und Metallhydridspeichern. Diese Erklärungen sollen helfen, die im Verlauf dieser Arbeit beschriebenen Simulationen besser verstehen und nachvollziehen zu können.

2.1 Brennstoffzelle

Im Allgemeinen besteht eine Brennstoffzelle aus einer Anode, einer Kathode und einem Elektrolyt als Ionenleiter (Abb. 2.1). An der Anode wird der jeweilige Brennstoff zugeführt und gibt mit Hilfe von Katalysatoren Elektronen ab. Diese werden über äußere Anodenanschlüsse dem Verbraucher zugeführt und gelangen von dort aus zur positiven Kathode. An der Kathode wird meist Sauerstoff zugeführt. Dieser nimmt die Elektronen auf und wird somit zum Sauerstoff-Ion O^{2-} . Über den Elektrolyt können die Ionen von Brennstoff und Sauerstoff ausgetauscht werden und somit zu ihren Endprodukten – meist Wasser – reagieren.

Es gibt viele mögliche Kombinationen von unterschiedlichen Brennstoffen und Elektrolyten. Eine Auswahl der gebräuchlichsten und deren Abkürzungen sei hier kurz aufgelistet (nach [14]). Deren grundsätzliche Zellreaktionen sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEFC	<i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>

Die *Polymer Electrolyte Fuel Cell* (PEFC) oder auch *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) genannte, ist unter den oben genannten eine der am weitest verbreiteten Brennstoffzellentypen und wird bereits in einigen stationären und mobilen Anwendungen eingesetzt. Da die in dieser Arbeit beschriebenen Simulationen für die PEMFC modelliert wurden, wird im Folgenden hauptsächlich auf diese Art der Brennstoffzelle eingegangen.

2.1.1 Komponenten und Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle

Als Brennstoff wird bei der PEM-Brennstoffzelle, wie in Abbildung 2.1 ersichtlich, Wasserstoff und als Oxidationsmittel Luft verwendet. Eine protonenleitende Festpolymer-Membran dient

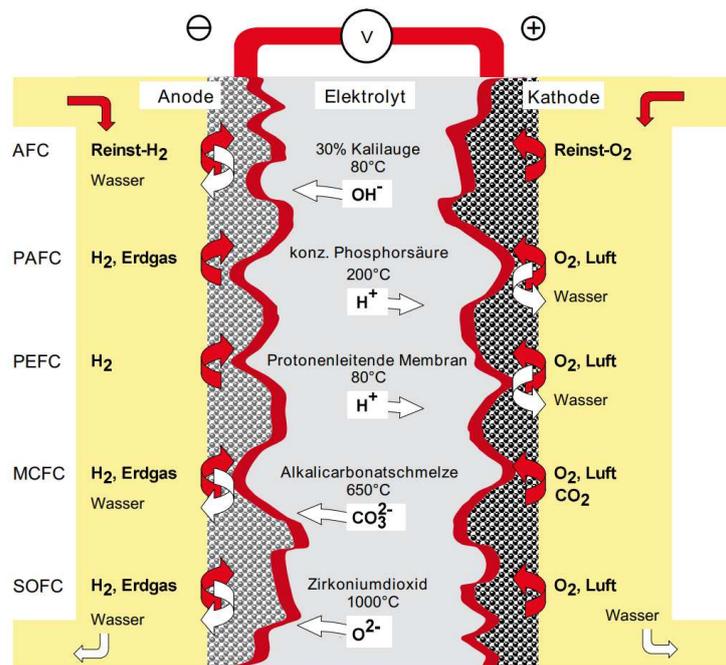
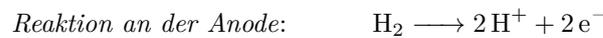


Abbildung 2.1: Zellreaktionen unterschiedlicher Brennstoffzellentypen[14, S.6]

als Elektrolyt. Die Gesamtreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff läuft in den folgenden zwei Teilreaktionen je nach Typ und Betriebsart zwischen 60 °C und 120 °C ab.



Einzelne Zellen liefern eine Leerlaufspannung von ungefähr 1 V. Um höhere Spannungen zu generieren, werden mehrere Zellen zu einem sogenannten Stack hintereinander geschaltet. 20 in Reihe geschaltete Zellen liefern so zum Beispiel eine nutzbare Spannung von 20 V. Eine einzelne Zelle besteht aus mehreren Schichten die dafür sorgen, dass die Reaktanten räumlich voneinander getrennt bleiben und die Teilreaktionen wie beschrieben stattfinden können (siehe Abb. 2.2).

Der Wasserstoff wird durch eine elektrisch leitende Gasdiffusionsschicht (GDL = *gas diffusion layer*) zur Membran geleitet. Ein Katalysator sorgt dafür, dass auf der Anodenseite der Wasserstoff in seine Bestandteile Protonen und Elektronen aufgespalten werden kann. Die Elektronen werden durch die GDL zurück zur End- bzw. Bipolarplatte geleitet. Die Protonen werden durch die Membran zur Kathode überführt. Auf der Kathodenseite werden die Sauerstoffmo-

leküle ebenfalls durch eine GDL zur Membran geleitet und unter Beihilfe von Katalysatoren in atomaren Sauerstoff aufgespalten. Dieses Dreiphasengebiet zwischen Wasserstoff/Sauerstoff, befeuchteter Membran und Katalysator ist im Detail in Abb. 2.2 dargestellt.

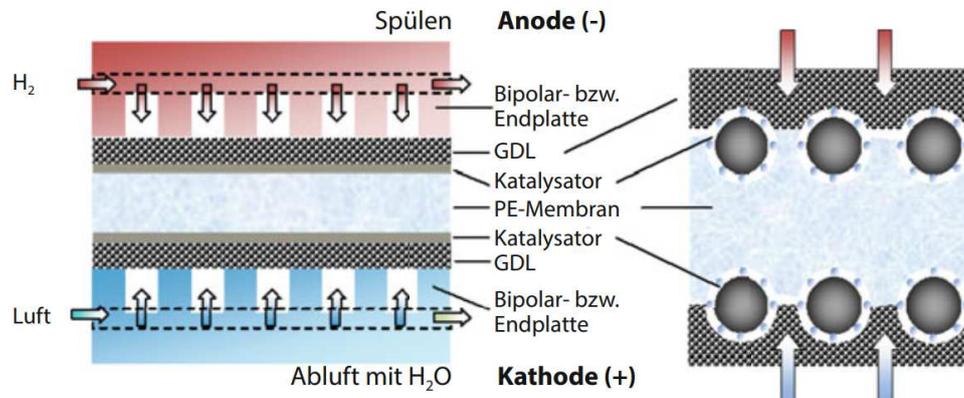


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer PEM-Zelle mit Detail der PE-Membran [15, S.32]

Katalysator Als Katalysator wird meist Platin verwendet. Dies hat allerdings zwei entscheidende Nachteile. Platin ist ein sehr kostenintensives Metall was den Preis einer Brennstoffzelle in die Höhe treibt. Außerdem können Platin-Katalysatoren durch Kohlenstoffmonoxid (CO) vergiftet werden. Um die CO-Toleranz zu verbessern wird das ebenfalls nicht kostengünstige Ruthenium zulegiert [14]. Die schlechte CO-Verträglichkeit rührt daher, dass Kohlenstoffmonoxid 15-Mal stärker an der Platinoberfläche adsorbiert und daher Bindungsplätze für Wasserstoff an der Katalysator-Oberfläche blockiert. Weitere Katalysatorgifte sind neben Kohlenstoffmonoxid auch die Schwefelverbindungen H_2S und COS [14]. Diese Unverträglichkeiten resultieren in hohen Anforderungen an die Wasserstoffreinheit. Bereits bei unter 10 ppm CO-Konzentration kann es zu einer kompletten Blockade der aktiven Katalysatoroberflächen kommen, [28]. Durch Zudosieren geringer Mengen an Sauerstoff zum Brennstoff (*Air bleed*) oder erhöhen der Temperatur kann der Platinkatalysator von CO weitestgehend gereinigt werden. Anodenvergiftungen durch H_2S sind jedoch erheblich schwerer reversibel, [28].

Um dem entgegen zu wirken und um den Katalysator so kosteneffizient wie möglich einzusetzen, wird die aktive Oberfläche des Katalysators möglichst maximiert, indem Metalle auf größere Kohlenstoffpartikel aufgetragen werden (wie in Abb. 2.2 gezeigt).

Gasdiffusionsschicht Die GDL hat die Aufgabe die Reaktanten gleichförmig an der Katalysatoroberfläche zu verteilen und einen möglichst guten Stromtransport von der Katalysatorschicht zur Bipolar-/Endplatte zu gewährleisten. Zusätzlich muss die GDL das an der Kathodenseite entstandene Produktwasser leicht ablaufen lassen können und gute Wärmeleiteneigenschaften aufweisen.

Heutige GDLs bestehen aus einem unter 100 μm dicken Kohlen-Fasersubstrat (z. B. Vlies, Papier). Dieses Substrat, welches von sich aus bereits sehr gute thermische und elektrische Leiteigenschaften aufweist, wird vielseitig behandelt, um so die notwendigen Anforderungen zu erfüllen. Zur Verbesserung der Steifigkeit wird dem Fasersubstrat Kunstharz zugeführt, welches

in einem weiteren Schritt karbonisiert wird. Auf das Fasersubstrat wird eine mikroporöse Schicht aus Kohlepulver aufgetragen, die die Katalysatorschicht trägt. Beide Schichten werden hydrophobiert, damit das Reaktionswasser besser abtransportiert werden kann, ohne den Gasdurchfluss durch die Poren zu behindern, [28, 14].

Membran Die 50 μm bis 150 μm dicke PEM muss einerseits einen guten Protonentransfer gewährleisten und andererseits jeglichen Gasaustausch zwischen den Reaktanten Wasserstoff und Sauerstoff unterbinden, um eine unerwünschte Knallgasreaktion zu verhindern. Zusätzlich müssen elektronische Ladungsträger wirkungsvoll blockiert werden. Um all diese Funktionen zu erfüllen, darf die Membran nicht trocken sein. Einzelne Protonen werden von jeweils circa 5 Wassermolekülen umgeben und können erst dadurch von der Anode zur Kathode transportiert werden. Daher wird ein Wassergehalt von rund 30 % angestrebt, wobei die Protonenleitfähigkeit mit ansteigendem Wassergehalt und ansteigender Temperatur zunimmt.

Dies hat den Nachteil, dass die Membran bei tiefen Temperaturen einfrieren und somit beschädigt werden kann. Generell stellt das Feuchtigkeits-, Druck- und Temperaturmanagement für Brennstoffzellen eine große Herausforderung dar. Ungleichmäßige Befeuchtung und lokale Überhitzung führt zu "hot spots" an denen die Membran leicht reißen kann. Ein zu hoher Differenzdruck lässt die Gase durchbrechen. Als kleine Auswahl an kommerziell vermarkteten Membranen seien hier *Nafion*[®] von der Firma DUPONT, *Select*[®] von der Firma GORE, *BAM3G*[®] von der Firma BALLARD und *Fumion*[®] von der Firma FUMATECH angegeben [14, 15].

Bipolarplatten und Brennstoffzellenstack Die Kontaktierung der einzelnen Zellen wird über die sogenannten Bipolarplatten hergestellt. Da viele einzelne Zellen möglichst dicht hintereinander zu einem Stack geschaltet werden, müssen die Bipolarplatten mehrere Aufgaben gleichzeitig erfüllen können. Die Aufgaben sind, neben der Stromsammlung, die Gase möglichst gleichmäßig auf der Membranfläche zu verteilen, die Kühlung sicherzustellen und das schnelle Abführen des Reaktionswassers (siehe Abb. 2.3). Das Material aus dem die Platten hergestellt

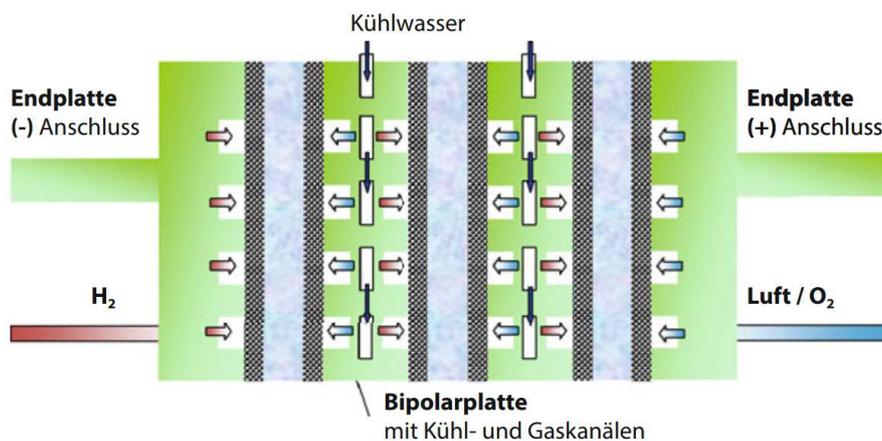


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines Brennstoffzellenstacks [15, S.33]

werden muss elektrisch leitfähig, gasdicht, korrosionsstabil und druck- und biegefest sein. Außerdem sollte es idealerweise leicht formbar sein. Bipolarplatten werden daher meist aus Graphit,

verschiedenen Metallen oder kohlenstoffhaltigen Kompositen hergestellt. Für die gleichmäßige Gasverteilung sind in die Plattenoberfläche Kanäle eingelassen die ein sogenanntes Flow-Field bilden. Durch diese Kanäle fließt einerseits das Gas zur Membran und andererseits wird das Reaktionswasser abgeleitet. Kann das Wasser allerdings nicht schnell genug abfließen, sammelt es sich in den Kanälen und behindert so den Gasfluss (siehe Abb. 2.4). Dieses Problem führt

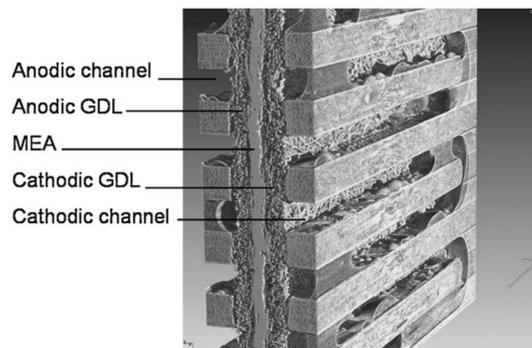


Abbildung 2.4: Tomographie einer einzelnen PEMFC (auch engl. MEA, *Membrane Electrode Assembly*) in Betrieb. In den Gaskanälen sind Wassertropfen zu erkennen.[12]

zu unterschiedlichsten Gasverteilerfeldern. Parallel geführte, serpentinförmige und ineinandergreifende Gasverteilerfelder sind am weitesten verbreitet. Parallel geführte haben den Vorteil, dass zwischen Gaszu- und -abfuhr ein geringer Druckverlust herrscht. Sind die einzelnen Kanäle jedoch zu breit, sammelt sich in diesen leicht Wasser an. Die Serpentinform hat bessere Wasserabfuhereigenschaften, da der Gasstromfluss nur entlang eines Weges fließen kann und somit die Wassertropfen vom Gasfluss hinaus getrieben werden. Ein Nachteil dieser Form sind allerdings die hohen Druckverluste zwischen Gasein- und -auslass bei größeren Plattenflächen. Die ineinandergreifenden Gasverteilerfelder forcieren den Durchgang der Gase durch die Gasdiffusionsschicht. Diese Anordnung hat zwar positive Eigenschaften auf das Wassermanagement, führt allerdings auch verstärkt zu Druckverlusten [19].

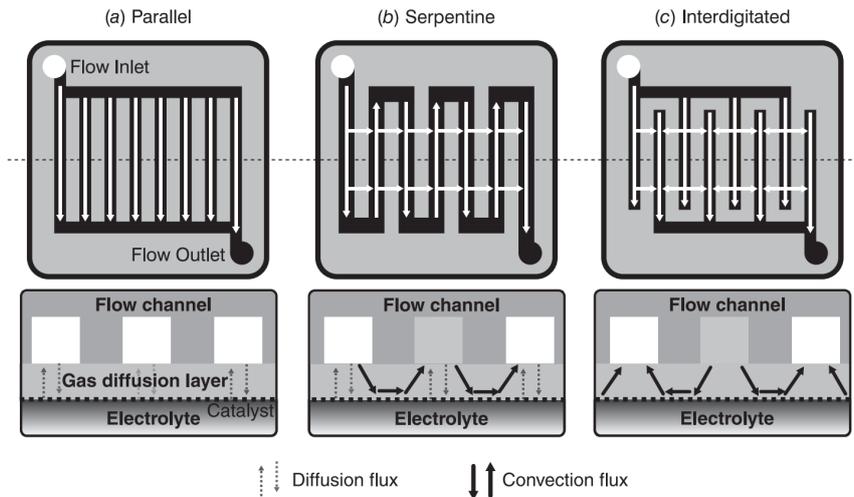


Abbildung 2.5: Auswahl an Gasverteilerfelder Varianten [19]

Eine weitere Bauweise ist mit dem Fahrzeug *Mirai* des japanischen Herstellers Toyota im Jahr 2014 das erste Mal auf den Markt gekommen (siehe Abbildung 2.6). Ein schuppenähnliches 3D-Verteilerfeld soll bei geringem Bauvolumen sowohl hervorragende Wasserablaufeigenschaften als auch eine vorteilhafte Druckverteilung aufweisen. Das Wasser kann hierbei ablaufen, ohne dabei die Gasströmung zu beeinflussen. Auf der Anodenseite wird auch im *Mirai* weiterhin eine parallel geführte Strömung eingesetzt. Die Kühlung wird durch einen Kühlfüssigkeitsstrom gewährleistet, der an der Anodenaußenseite zwischen den Wasserstoffkanälen durchläuft.

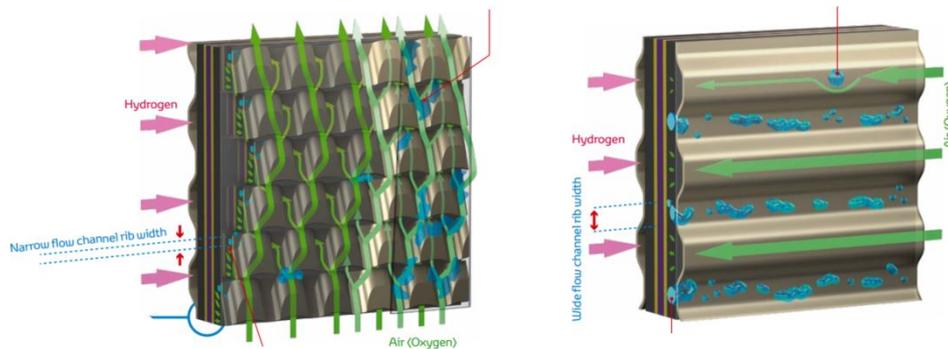


Abbildung 2.6: Links ist das neue 3D-fine-mesh flow field zu sehen und rechts das ältere Zell-Design aus dem 2008 Toyota FCHV-adv Modell (Quelle: Toyota)

2.1.2 Wirkungsgrad, Strom-Spannungskennlinie und Verlustleistung einer PEMFC

Der thermodynamische (oder ideale) Wirkungsgrad ist der Quotient aus der theoretisch maximal produzierten elektrischen Energie und der Reaktionsenthalpie der Zellreaktion wie in Gleichung 2.1 beschrieben. Die theoretische maximal produzierte elektrische Energie ist durch die

Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie ΔG beschrieben. Der thermodynamische Wirkungsgrad kann einerseits auf den Brennwert und andererseits auf den Heizwert des Brennstoffes bezogen werden. Der Brennwert H_o ist der Betrag der Reaktionsenthalpie und beschreibt die Reaktionswärme bei vollständiger Oxidation (25 °C). Der Heizwert H_u berücksichtigt bei gasförmigen Produkten und Wasserdampf die Verdampfungsenthalpie. Daher wird der Heizwert für die Zellreaktion der PEMFC als Brennwert abzüglich der Verdampfungsenthalpie von Wasser (bei 25 °C) definiert. Im Folgenden werden die Wirkungsgrade und Zellspannungen auf den Brennwert bezogen da in den meisten PEMFC das Produkt im flüssigen Zustand gebildet wird.

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{-237,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{-285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 83\% \quad (2.1)$$

Der Spannungswirkungsgrad in Gleichung 2.2 dargestellt, ist definiert durch das Verhältnis aus Klemmenspannung und theoretisch erreichbarer Leerlaufspannung (siehe Gleichung 2.6). Sie beschreibt die Verluste durch Elektrolyt, Katalysator und Zelldesign.

$$\eta_U = \frac{U(I)}{U_{rev}} \quad (2.2)$$

Der Stromwirkungsgrad η_I beschreibt die Stromausbeute bei gegebener Spannung. Der tatsächliche Strom wird auf den theoretischen Wert nach *Faraday* bezogen. F steht für die Faraday Konstante und \dot{n}_i ist der Stoffmengenstrom der Komponente i .

$$\eta_I = \frac{I}{I_{th}} = \frac{I}{zF\dot{n}_i} \quad (2.3)$$

Aus den oben beschriebenen Wirkungsgraden kann der praktische Wirkungsgrad η_p und der elektrische Wirkungsgrad η_{el} berechnet werden. Der praktische Wirkungsgrad ist das Verhältnis von elektrischer Nutzarbeit zu Reaktionsenthalpie. Der elektrische Wirkungsgrad ergibt sich aus Strom- und Spannungswirkungsgrad [14].

$$\eta_p = \eta_{th} \cdot \eta_U \quad (2.4)$$

$$\eta_{el} = \eta_U \cdot \eta_I \quad (2.5)$$

Für die Reaktion einer PEMFC können folgende Werte für Gibbs'sche freie Enthalpie, Reaktionsenthalpie, Heizwert etc berechnet werden.

Reaktionsgleichung PEMFC	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
Ladungszahl	$z = 2$
Gibbs'sche freie Enthalpie	$\Delta G^\circ = -237,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Reaktionsenthalpie	$\Delta H^\circ = -285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Brennwert	$H_o = 285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Heizwert	$H_u = 241,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Tabelle 2.1: Thermodynamische Daten der PEM - Brennstoffzellenreaktion nach [14]

Die Brennstoffzelle kann mittels einer Strom-Spannungskennlinie beschrieben werden. Ausgangspunkt ist hierbei die theoretische Leerlaufspannung von 1,23 V welche die maximal nutzbare reversible Zellspannung unter Normalbedingungen (25 °C, 1 bar) beschreibt [15]. Berechnet wird

die Leerlaufspannung nach Formel 2.6 für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff aus der Gibbs'schen freien Enthalpie, Ladungszahl und Faraday-Konstante ($F = 96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$).

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} = -\frac{-237,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1,23 \text{ V} \quad (2.6)$$

Irreversible Verluste mindern die Zellspannung je mehr Strom von der Zelle fließt. Aktivierungsverluste verhindern das Erreichen der theoretischen Leerlaufspannung und sind der dominierende Effekt bei niedrigen Stromstärken. Sie repräsentieren Energieverluste beim Start der Zelle um die initiale Elektronenzirkulation in Gang zu bringen und erstmals chemische Bindungen zu lösen oder einzugehen. Diese Verluste treten sowohl in der Kathode als auch in der Anode auf, sie werden allerdings maßgeblich durch die langsameren Sauerstoffreduktionsreaktionen an der Kathode beeinflusst [13]. Die ohmschen Verluste entstehen durch die inneren Widerstände bei allen von Ladungsträgern durchflossenen Komponenten wie den Elektroden, den GDL und der Membran [15]. Daher steigen die Verluste proportional zum Stromfluss. Bei höheren Stromstärken kommt es zu Gasversorgungsengpässen. Die Reaktanten reagieren so schnell, dass die Gaskonzentration in Anode und Kathode abnimmt und es somit zu Konzentrationsverlusten (oder Gastransportverlusten) kommt (siehe Abbildung 2.7).

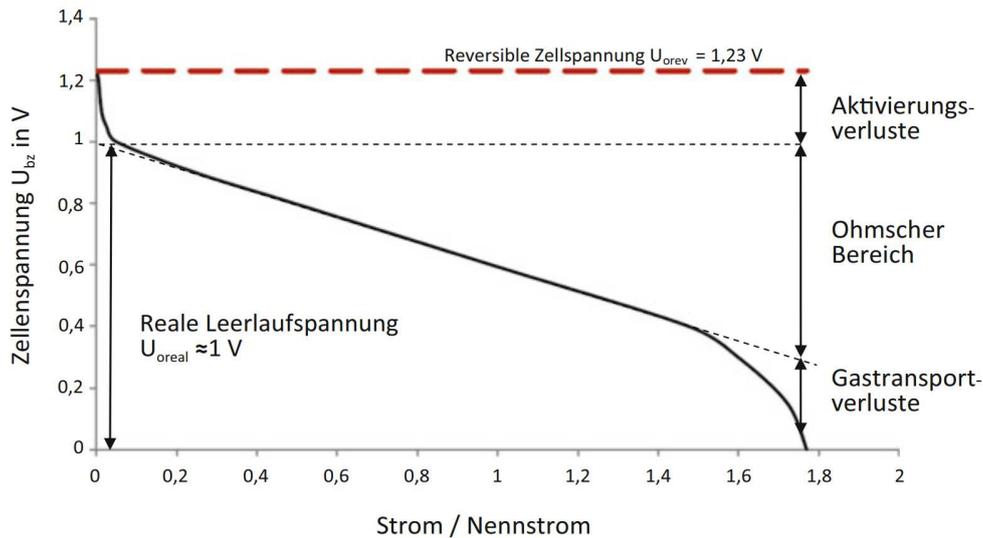


Abbildung 2.7: Spannungs-Strom Kennlinie einer Brennstoffzelle mit Verlusten [15]

2.2 Metallhydridspeicher

Aufgrund der geringen volumetrischen Energiedichte ist die Speicherung von Wasserstoff auf praktikablem Volumen eine Herausforderung. Bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck nimmt ein Kilogramm Wasserstoff ein Volumen von 11 m^3 [31] ein. Die Methoden mit denen Wasserstoff in einem praktikablen Volumen gespeichert werden, können in sechs Gruppen unterteilt werden. Diese seien hier zur Vollständigkeit kurz erwähnt (nach [30] und [15]).

Gasförmig in Hochdrucktanks Wasserstoff kann mit bis zu 800 bar in Druckbehältern gespeichert werden und so eine Dichte von bis zu $40 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ erreichen. Dies entspricht einer Energiedichte von circa $1,3 \frac{\text{kWh}}{\text{l}}$. Um so hohen Drücken stand zu halten, werden allerdings dementsprechende Hochdrucktanks benötigt. Stahlbehälter sind aufgrund ihres hohen Gewichts nur begrenzt für diese Speicherart geeignet. In der Automobilindustrie werden daher spezielle Composit-Hochdrucktanks eingesetzt. Diese müssen nicht nur ein möglichst geringes Gewicht aufweisen, sondern auch extrem widerstandsfähig gegen äußere Einflüsse sein. Der Vorteil dieser Speicher methode liegt sowohl in den kurzen Be- und Entladezeiten als auch in dem vergleichsweise geringen Gewicht des Gesamtsystems.

Flüssig in Kryotanks In flüssigem Zustand kann Wasserstoff bei Normaldruck in Kryobehältern gespeichert werden. Dabei wird Wasserstoff auf 21 K gekühlt und erreicht so eine Dichte von $70,8 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, was einer volumetrischen Energiedichte von $2,4 \frac{\text{kWh}}{\text{l}}$ entspricht. Kryotanks müssen als offene Systeme konstruiert werden, da bereits bei geringem Temperaturanstieg der Druck in einem geschlossenen Behälter stark ansteigt. Nachteile an dieser Speicher methode, ist einerseits der Energiebedarf der benötigt wird, um den Wasserstoff zu verflüssigen und andererseits der beträchtliche Verlust, der bei längerer Speicherung durch Verdampfung in die Umgebung entsteht.

Adsorption Hierbei werden Wasserstoffatome auf Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche angelagert. Ein Beispiel hierfür ist Aktivkohle an der Wasserstoffgas bei tiefen Temperaturen adsorbiert werden kann. Des Weiteren kommen für diese Art der Speicherung auch komplexere Strukturen wie Kohlenstoff Nano-Röhren mit weiter vergrößerter Oberfläche in Frage.

Kovalente oder ionische Bindungen Wasserstoff wird chemisch gebunden in kovalenten oder ionischen Bindungen. Dies ist zum Beispiel bei LOHC (*Liquid Organic Hydrogen Carrier*) der Fall. Hierbei wird der Wasserstoff in eine Trägerflüssigkeit gespeichert.

Oxidation von Metallen Einige Metalle reagieren teils heftig mit Wasser (z.B. Li, Na, Mg, Al, Zn) und setzen Wasserstoff frei. Meist ist dies allerdings nicht direkt reversibel.

Absorption in Metallen Einzelne Wasserstoffatome werden in Zwischengitterplätzen von metallischen Legierungen eingelagert und formen so Metallhydride. Metallhydridspeicher haben gegenüber den anderen Methoden die Vorteile, dass sie gleichzeitig hohe volumetrische Dichten von bis zu $150 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ erreichen, reversibel sind und den Wasserstoff äußerst stabil speichern, [14]. Ein Nachteil der Metallhydridspeicher ist jedoch die durch das Speichermetall bedingte niedrige gravimetrische Energiedichte.

2.2.1 Funktionsweise

Unter den richtigen Bedingungen können einzelne Wasserstoffatome in Metallgittern eingelagert werden. Dafür muss zuerst die Bindung der Wasserstoffmoleküle an der Metalloberfläche aufgebrochen werden. Anschließend können die Wasserstoffatome in das Metall diffundieren und sich in Zwischengitterplätzen einlagern. Die Metallhydridbildung kann durch die Reaktionsgleichung 2.7 beschrieben werden. Das Reaktionsgleichgewicht wird gemäß dem Prinzip von Le Chatelier durch eine Temperaturerhöhung nach links und durch eine Druckerhöhung nach rechts verschoben, [8].



Der Einbindungsvorgang von Wasserstoff (Hydridbildung, Absorption) läuft exotherm ab was in einer teils sehr starken Erwärmung des Metalls resultiert. Ein kontinuierliches Abführen der Wärme ist notwendig, um möglichst viel Wasserstoff einzulagern. Für den Desorptionsvorgang (Dehydrierung) muss dem System die zuvor abgeführte Wärme wieder zugeführt werden. Verschiedene Metallhydride können anhand der Temperatur klassifiziert werden, bei der ein Dissoziationsdruck von über 1 bar erreicht wird. Dies bedeutet, dass sich unter diesen Temperaturen der Wasserstoff unter Umgebungsdruck aus dem Metall löst. Man unterteilt sie daher in:

1. Tieftemperaturhydride (TTH) von $-30^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$
2. Mitteltemperaturhydride (MTH) von $100^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$
3. Hochtemperaturhydride (HTH) ab 200°C

Die technische Umsetzung von Metallhydridspeichern ist allerdings nicht unbedingt trivial. Vor allem zwei Phänomene beeinflussen die Konstruktionen heutiger Speicher. Die Beladung eines Metalls mit Wasserstoff resultiert in einer Volumsausdehnung von teilweise über 30 % des Ursprungsvolumens des Metalls [7]. Dies bedeutet, dass die Metalle im unbeladenen Zustand lose im Druckbehälter gelagert werden müssen, um genügend Platz für eine Volumsausdehnung zu bieten. Ein weiteres Problem ist die geringe Wärmeleitfähigkeit des Hydrides. Eine gute Wärmeleitfähigkeit ist jedoch notwendig, um möglichst geringe Be- und Entladezeiten zu erreichen.

Eine verbreitete Möglichkeit diesen beiden Problemen entgegenzuwirken, ist die Metalle zu pulverisieren, in Pellets zu pressen und diese dann in einem zylinderförmigen Druckbehälter einzulagern. Die Wasserstoffzufuhr erfolgt bei dieser Anordnung oft über ein Sinterrohr im Zentrum des Zylinders. Die Wärmezu- oder abfuhr erfolgt über den Zylindermantel. Diese Konstruktion hat den Vorteil, dass durch das Pressen in Pellets die Volumendehnung kontrollierter oder sogar durch Abnahme der Porosität vollständig innerhalb der Ursprungsabmessungen ablaufen kann. Um die Wärmeleitfähigkeit zu verbessern, werden den Pellets Materialien mit besseren Wärmeleiteigenschaften zugemischt wie zum Beispiel *Expanded Natural Graphite* (ENG)[20].

2.2.2 Mathematische Beschreibung

Das thermodynamische Gleichgewicht der Formation des Metallhydrids aus Wasserstoff und Metall wird in Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) wie in Abbildung 2.8 beschrieben. Die α -Phase beschreibt das Metall (feste Lösung) und die β -Phase die Hydrid-Phase. In der Zweiphasenregion formieren die Isothermen ein Plateau. Die Länge dieses Plateaus gibt eine Aussage darüber, wie viel Wasserstoff im Metall eingelagert werden kann (je länger, desto mehr). Die Höhe des Plateaus hängt von der Temperatur ab. In der reinen β -Phase kann die Konzentration nur mehr mit starkem Druckanstieg des Wasserstoffs steigen. Auf der rechten Seite von Abbildung 2.8 ist die Van't-Hoff-Gerade zu sehen, welche einen Zusammenhang zwischen der Bildungsenthalpie und der Temperatur herstellt. Die Steigung der Geraden entspricht der Bildungsenthalpie dividiert durch die Gaskonstante.

Diese idealisierten KDIs beschreiben die realen Mechanismen nur begrenzt, bilden aber die Grundlage für detailliertere Modelle wie die Doppel-Fit-Methode nach Herbig, Röntzsch et

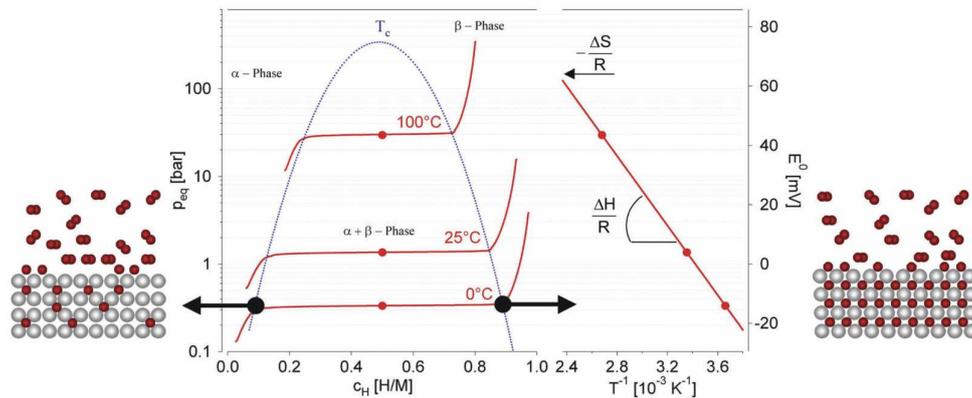


Abbildung 2.8: Idealisierte Konzentrations-Druck-Isothermen und Van't-Hoff-Gerade [31]

al. [9] oder die Tangens-Fit-Methode. Diese berücksichtigen auch Vorgänge wie Hysterese (Bei konstanter Temperatur ist der Gleichgewichtsdruck bei Absorption höher als bei Desorption) und leichten Anstieg des Gleichgewichtsdruckes in der Zweiphasenregion bei konstant bleibender Temperatur.

Hydroalloy C5

Hydroalloy C5 (von *GfE Metalle und Materialien GmbH*) ist eine komplexe Legierung eines Tieftemperaturhydrides. Hydride dieses Typs können je nach Zusammensetzung in einem Temperaturbereich von $-20\text{ °C} - 100\text{ °C}$ hydriert werden und gravimetrische Speicherdichten von bis zu 1,8 Gew. % erreichen [6].

Die KDI von Hydroalloy C5 kann in guter Genauigkeit durch die Doppel-Fit-Methode beschrieben werden (Siehe Abb. 2.9). Die Gleichungen geben den Gleichgewichtsdruck p_{eq} in Pa, bezogen auf den Standarddruck p_0 in Abhängigkeit von Temperatur T in K und Wasserstoffbeladung ω_H in Gew. % an. Die Kurven für Absorption und Desorption setzen sich jeweils aus dem Gleichgewichtsdruck (Formeln 2.9 bzw. 2.12) bei niedrigen Beladungen (Anstieg und Plateau) und dem steil ansteigenden Gleichgewichtsdruck (Formeln 2.10 bzw. 2.13) bei höheren Beladungen zusammen. Diese Beschreibung des Gleichgewichtsdruckes bildet die Basis der in dieser Arbeit beschriebenen Modelica-Simulationen.

$$\frac{p_{eq,abs}}{p_0} = p_{1,abs} + p_{2,abs} \quad (2.8)$$

$$p_{1,abs} = \exp\left(a_1 + \frac{a_2}{T} + a_3T + a_4\omega_H^\alpha + a_5\omega_H + a_6\omega_H^2 + a_7\omega_H^3 + a_8\omega_H^4\right) \quad (2.9)$$

$$p_{2,abs} = \exp\left(b_1 + b_2\omega_H + b_3T + b_4T^2 + b_5T^3\right) \quad (2.10)$$

$$\frac{p_{eq,des}}{p_0} = p_{1,des} + p_{2,des} \quad (2.11)$$

$$p_{1,des} = \exp\left(a_1 + \frac{a_2}{T} + a_4\omega_H^\alpha + a_5\omega_H + a_6\omega_H^2 + a_7\omega_H^3 + a_8\omega_H^4\right) \quad (2.12)$$

$$p_{2,des} = \exp \left(b_1 + b_2 \omega_H + b_3 T + b_6 \frac{\omega_H}{T} \right) \quad (2.13)$$

Die Koeffizienten für Absorption und Desorption von Hydroalloy C_5 wurden aus Herbig und Röntzsch [9] entnommen und sind Tabelle 2.2 zu entnehmen.

Koeffizienten	Absorption	Desorption
α	0.5	-0.3
a_1	-4.884	30.225
a_2	-2374.7	-3312.9
a_3	$3.4129 \cdot 10^{-3}$	-
a_4	48.816	-10.078
a_5	-50.404	-14.603
a_6	22.711	12.889
a_7	-7.9717	-6.793
a_8	1.233	1.5872
b_1	-452.34	-59.282
b_2	15.522	-4.7339
b_3	4.0954	0.13922
b_4	$-1.3222 \cdot 10^{-2}$	-
b_5	$1.4406 \cdot 10^{-5}$	-
b_6	-	4743.7

Tabelle 2.2: Koeffizienten für die Erstellung einer KDI nach der Doppel-Fit-Methode [9]

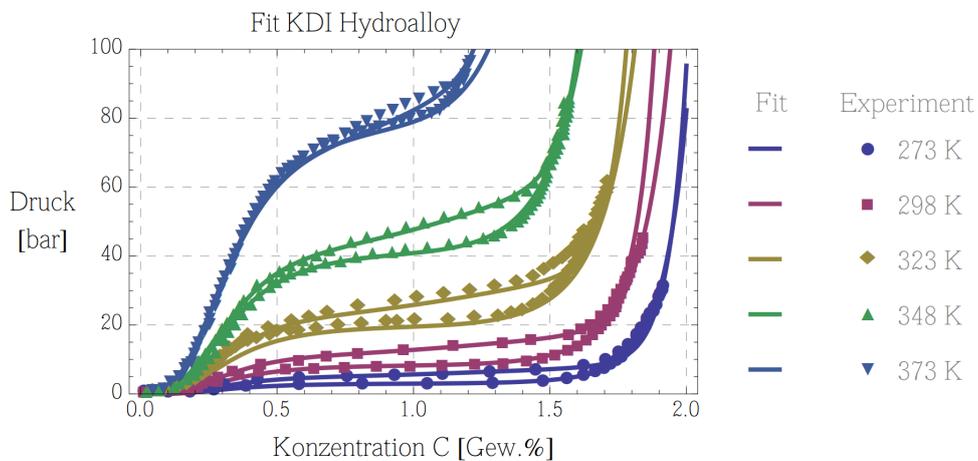
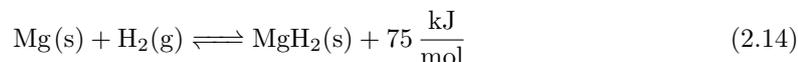


Abbildung 2.9: KDI Fit und experimentell ermittelte Werte für Absorption und Desorption von Hydroalloy C5 [18, 9]

Mg(2 % Ni)

Magnesiumhydrid ist ein Vertreter der Hochtemperaturhydride und erreicht einen Dissoziationsdruck von über 1 bar bei Temperaturen ab 300 °C. Es kann eine Wasserstoffkapazität von bis zu

7,6 Gew. % erreichen. Auf Grund der langsamen Reaktionskinetik wird dem Magnesium katalytisch wirkendes Nickel beigemischt. Da Magnesiumhydrid, wie die meisten Hydride, eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist wird auch hier ENG beigemischt [21].



Für den Absorptionsvorgang nach Gleichung 2.14 [2] muss das Metall zuerst auf eine Starttemperatur von 150 °C erwärmt werden. Anschließend reagiert es stark exotherm und sollte rasch gekühlt werden, um die Reaktion aufrecht zu erhalten. Zusätzlich sollte verhindert werden, dass das nickeldotierte Magnesium nicht auf seinen eutektischen Schmelzpunkt von 506 °C erwärmt wird. Bereits die Überschreitung einer Temperatur von 420 °C sollte nach Erfahrungswerten vermieden werden, [18].

Die KDI von Mg(2 % Ni) kann durch die Tangens-Fit-Methode beschrieben werden. Hysterese wird hierbei vernachlässigt und so wird der Absorptions- und Desorptionsprozess durch die selbe Gleichung 2.15 beschrieben, [18].

$$\frac{p_{eq}}{p_0} = \left(a_1 + a_2 T \cdot \tan \left(\frac{\omega_H \cdot (T - a_3)}{a_4} - a_5 \right) \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \right) + \exp(b_1 + b_2 \omega_H + b_3 T + b_4 T^2 + b_5 T^3) \quad (2.15)$$

Koeffizienten	Absorption/Desorption
ΔH	-74334
ΔS	-134.55
a_1	0.977
a_2	$2.44 \cdot 10^{-4}$
a_3	158
a_4	1062
a_5	1.394
b_1	-970
b_2	93.6
b_3	3.625
b_4	$-1.224 \cdot 10^{-2}$
b_5	$1.186 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 2.3: Koeffizienten für die Erstellung einer KDI nach der Tangens-Fit-Methode nach Müller [18].

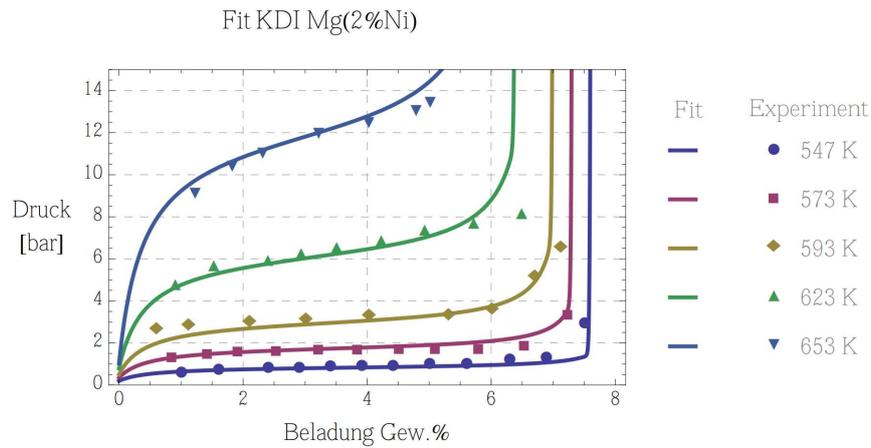


Abbildung 2.10: KDI Fit und experimentell ermittelte Werte für Absorption und Desorption von Mg(2 % Ni) [18, 10]

Wie in Abbildung 2.10 zu sehen, ergibt die Gleichung 2.15 einen guten Fit. Die Koeffizienten sind aus Tabelle 2.3 zu entnehmen.

Kapitel 3

Modellierung

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Simulationen wurden in der Programmiersprache Modelica verfasst. Hierbei wurde die Modelica Standard Library - Version 3.2.1 (Build 2) verwendet. Simuliert wurden die Modelle mit der kostenpflichtigen Umgebung Dymola (Dynamic Modeling Laboratory) von *Dessault Systèmes* in der Version 2014 FD01(64-bit). Als Compiler wurde Visual Studio 2010/Visual C++ 2010 Express Edition (10.0) verwendet.

3.1 Modelica

Modelica ist eine objektorientierte Programmiersprache mit der komplexe physikalische Systeme modelliert werden können. Sie besteht aus drei Ebenen. Einer graphischen Benutzeroberfläche, einer Text-Programmieroberfläche und einer Oberfläche in der die erstellten Modelle übersetzt, simuliert und ausgewertet werden. In der graphischen Benutzeroberfläche können Komponenten (elektrischer Widerstand, mechanisches Getriebe, Pumpe, etc.) mittels Verbindungselementen zu einem Modell zusammengestellt werden. Jede einzelne Komponente kann wiederum aus Sub-Komponenten bestehen (hierarchische Struktur). Dabei wird versucht physikalische Objekte oder Funktionen möglichst wirklichkeitsnah abzubilden. Auch die Verbindungselemente repräsentieren tatsächliche physikalische Verbindungen, wie zum Beispiel einen Stromfluss, Wärmeübertragung oder Fluidtransport. Dafür müssen in den Komponenten sogenannte *Ports* integriert werden. Diese enthalten Potentialvariablen (z. B. elektr. Spannung) und Flussvariablen (z.B. elektr. Strom). Zusätzlich enthalten Fluid-Ports eine Variable des Typen *Stream* die entweder den Übergang von Enthalpie, Masse oder Konzentrationen beschreibt (siehe Tabelle 3.1).

Variablentyp	Beispiel	Erklärung
Potentialvariable	<code>Real p;</code>	Verbundene Variablen sind identisch
Flussvariable	<code>flow Real m_flow;</code>	Summe der verbundenen Variablen sind Null
Stream Variable	<code>stream Real h;</code>	Berücksichtigt Richtungsumkehr von Stoffströmen

Tabelle 3.1: Variablen in Modelica-Ports

Die Text-Programmieroberfläche ist der graphischen Benutzeroberfläche äquivalent. Hier werden die den einzelnen Komponenten zu Grunde liegenden mathematischen Gleichungen – welche das physikalische Verhalten der Komponenten beschreiben – und logischen Verknüpfungen sichtbar.

Die Syntax von Modelica erlaubt das Lösen von Gleichungen ohne, dass nach den gesuchten Variablen aufgelöst werden muss. Des Weiteren können den Variablen SI-Einheiten zugeordnet werden.

Eine weitere Stärke von Modelica ist, dass auf eine große Anzahl an fertigen Komponenten zugegriffen werden kann (sowohl frei zugänglich als auch kommerziell). Diese sind in Bibliotheken (Libraries) und Paketen (Packages) organisiert. Die Modelica Standard Library ist Open Source und kostenlos zugänglich. Sie umfasst ungefähr 1600 einzelne Komponenten und 1350 Funktionen, [27]. Teil der Modelica Standard Library sind Pakete mit elektrischen, mechanischen, hydraulischen und thermischen Komponenten. Ebenfalls in der Standard Library sind die SI-Einheiten (*SIunits*) und Stoffwerte (*Media*) einer großen Auswahl an Fluiden enthalten. Weitere Bibliotheken können frei oder kostenpflichtig auf der Seite *modelica.org* heruntergeladen werden.

3.2 Metallhydridspeicher-Modell

Die Entwicklung des Metallhydridspeicher-Modells in Modelica wurde im Zuge des Baus eines Metallhydridspeicher-Prüfstandes an der Technischen Universität Wien begonnen. Das Modell wurde ursprünglich von David Lindenthaler [16] entwickelt und anschließend von Matthias Müller [18] erweitert. Später wurden von Felix Birkelbach [3] wesentliche Veränderungen vorgenommen und ein Programm zur Auswertung und Visualisierung der Ergebnisse in MATLAB hinzugefügt.

3.2.1 Aufbau

Das Modell ist im Aufbau den in dem Prüfstand verwendeten Reaktoren nachempfunden. In diesen Reaktoren ist das Metallhydrid in Form von mehreren Pellets in einem zylinderförmigen Druckbehälter untergebracht. Wasserstoff wird über eine Sinterkerze zentral im Zylinder zugeführt. Der Wärmeaustausch geschieht über die Manteloberfläche mittels Kühlmittel wie zum Beispiel Wasser oder Thermoöl. Dieses fließt in einem Rohrspalt an der Manteloberfläche entlang (Siehe Abbildung 3.1). Die Dimensionen der Pellets und des Reaktors stimmen mit

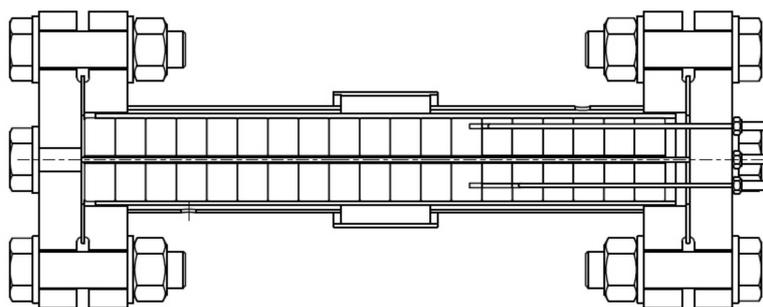


Abbildung 3.1: Für die Simulation verwendeter Metallhydrid Reaktor [16]

denen des Prüfstandes der TU Wien überein, sind jedoch in der Simulation ohne weiteres veränderbar.

Das Modelica-Modell simuliert die Be- und Entladung von Hydroalloy C_5 nach den bereits in 2.2.2 beschriebenen Konzentrations-Druck-Isothermen, [9]. Die Beladungsgeschwindigkeit v_H wird ebenfalls nach Herbig und Röntzsch [9] umgesetzt und nach Gleichung 3.1 mit der Aktivierungsenergie E_A (in $\frac{J}{mol}$) der Boltzmannkonstante k_B (in $\frac{J}{K}$) berechnet. R beschreibt die universelle Gaskonstante, T die Temperatur in K, ρ_{Pellet} die Dichte der Pellets, $\omega_{H,max}$ die maximale Wasserstoffbeladung in Gew. % und M_H ist die molare Masse von Wasserstoff. Durch die exotherme Reaktion während der Beladung erwärmt sich das Metallhydrid-Pellet. Die Erwärmung ist abhängig vom Volumen V_{Pellet} der zugeführten Wärme \dot{Q}_{ein} , der abgeführten Wärme \dot{Q}_{aus} und der Wärmekapazität c_{Pellet} des Pellets. Sie kann nach Gleichung 3.2 berechnet werden [16].

$$v_H = \left(\frac{\rho_{Pellet} \cdot K_0}{M_H} \right) \cdot (\omega_{H,max} - \omega_H) \cdot \left(\frac{p - p_{eq}}{p_{eq}} \right) \cdot \exp \left(\frac{-E_A}{k_B \cdot T} \right) \quad (3.1)$$

$$V_{Pellet} \cdot \rho_{Pellet} \cdot c_{Pellet} \cdot \frac{dT}{dt} = v_H \cdot V_{Pellet} \cdot \frac{\Delta H}{2} + \dot{Q}_{ein} - \dot{Q}_{aus} \quad (3.2)$$

Die Pellets weisen unterschiedlich gute Wärmeleiteigenschaften in axialer und radialer Richtung auf. Um dies im Modell berücksichtigen zu können, wurden die einzelnen Pellets wiederum in Segmente unterteilt. Wärmeübergang zwischen Pellets, Zylindermantel und Fluid sind ebenfalls im Modell umgesetzt. Der Wärmeaustausch zwischen isoliertem Außenmantel und Umgebung ist ebenfalls berücksichtigt. Die Volumensdehnung der Pellets wurde in diesem Modell zwar vernachlässigt, jedoch kann die Simulation zwischen zwei unterschiedlichen Situationen unterscheiden. Einmal den direkten Kontakt zwischen Pellet und Mantel, was in einem wesentlich besserem Wärmeaustausch resultiert, und einmal mit einem Spalt zwischen Pellet und Mantel. Der Wasserstoff wird hierbei als ruhende Schicht angenommen [16].

Da die Wärmeleitfähigkeit der Pellets in radialer Richtung wesentlich höher ist, als in axialer, und daher der Wärmestrom durch die Flansche wesentlich geringer ausfällt als durch die Mantelfläche, wurden die Flansche in diesem Modell nicht mit einbezogen [3]

3.2.2 Implementierung

In dem räumlich zweidimensionalen Modell ist die Wärmeübertragung zwischen Segmenten, Pellets, Mantelflächen, Fluid und Umgebung jeweils mit `Ports` realisiert (siehe Abbildung 3.2). Diese Struktur ermöglicht es, das Modell in geometrischen Dimensionen und Diskretisierungsgrad leicht anzupassen. Durch die Verwendung von `Ports`, ist das Modell kompatibel mit den Komponenten der `Fluid`-, `Media`- und `Thermal`-Bibliotheken der Modelica Standard Bibliothek. Dies ermöglicht ein Einbinden des Modells in zum Beispiel ein Brennstoffzellen-Speichersystem sowie die Simulation verschiedener Kühlmittelkreisläufe.

Die Bibliothek `MetalHydrideStorage` ist in zwei Pakete unterteilt und enthält zwei Test-Modelle mit denen der Speicher simuliert werden kann.

Materials In `Materials` sind alle Informationen zu den Metallhydriden abgespeichert. Dies umfasst die KDI, Materialkonstanten und Reaktionskinetik-Modelle. `Materials` enthält die drei jeweils aufeinander aufbauenden Pakete `PartialHydride`, `PartialHydrideWithGraphite` und `HydroalloyWithENG`.

`PartialHydride` bildet das Grundgerüst der Metallhydrid-Beschreibung. Hier werden zum Beispiel alle in den KDI benötigten Konstanten definiert. Als erweiterndes Paket

definiert `PartialHydrideWithGraphite` alle Konstanten welche für eine Beimischung von ENG benötigt werden und beschreibt alle daraus resultierenden Veränderungen in z. B. Dichte oder Wärmekapazität. Dieses Paket wird wiederum durch `HydroalloyWithENG` erweitert. In diesem Paket sind alle Materialwerte abgespeichert, welche den in den höheren Ebenen abgespeicherten Konstanten zugewiesen werden. Des Weiteren sind hier die KDIs beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Ebene ein weiteres Paket `MgNiWithENG` hinzugefügt, welches die Daten eines weiteren Metallhydrides enthält.

SimplePelletReactor In diesem Paket sind die Pellets und der Reaktor beschrieben. Es werden die Pellets-Segmente definiert und in einem weiteren Modell zu Pellets zusammengefügt. Die Pellets sind mit Wärmeports und einem H_2 -Port ausgestattet.

Innerer und äußerer Mantel wurden mit dem Modell `Wall` modelliert. Es beschreibt den Wärmeübergang unter der Annahme eindimensionaler Wärmeleitung. Der Spalt für das Kühlmittel wurde mit `DynamicPipe` aus der `Fluid`-Bibliothek modelliert, [3].

Das Modell `Reactor` fasst die genannten Modelle schließlich zu der Metallhydrid-Simulation zusammen.

TestModel Hier wird der Reaktor bereits in eine Umgebung (Wasserstoff-Zufuhr, Kühlmittelkreislauf, etc.) eingefügt. Der Prüfstand kann an die Anforderungen des Benutzers angepasst und simuliert werden. In MATLAB können die Daten anschließend mithilfe der Schnittstellen `import.Modelica()` und `plotReactor()` aufbereitet und ausgewertet werden, [3].

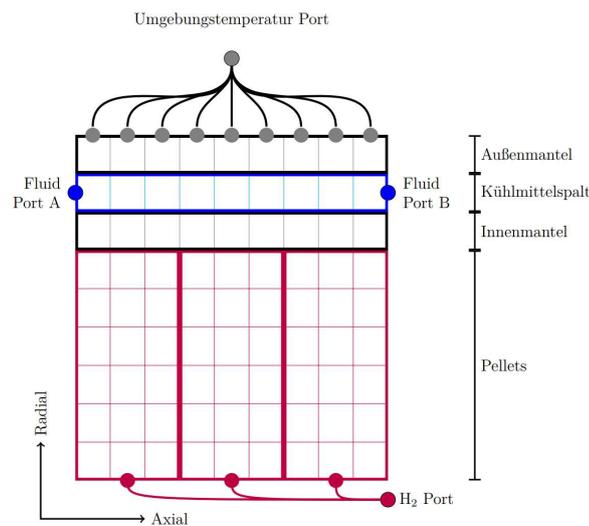


Abbildung 3.2: Schematische Skizze des Metallhydridspeicher-Modells in Modelica [3]

3.2.3 MgNi-Erweiterung

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Bibliothek um ein zusätzliches Metallhydrid $Mg(2\% Ni)$ erweitert. Dafür wurde dem Paket `Materials` ein weiteres Paket `MgNiWithENG` hinzugefügt. In diesem sind die KDI nach Müller [18] und die Materialeigenschaften abgespeichert. Die Temperatur ab der die Absorptionsreaktion stattfindet, wurde mit 150 °C angegeben.

Dazu wurde ein Modell `TestModelMgNi` erstellt, welches den Reaktor mit dem Magnesiumhydrid testet (Abbildung 3.3). Der Umstand, dass das $\text{Mg}(2\% \text{Ni})$ nicht wie das Hydroalloy bei Raumtemperatur beladen werden kann, sondern erst auf eine Temperatur von 423 K gebracht werden muss, verkompliziert die Temperaturregulierung des Reaktors und mit ihr die Simulation. Sobald ein kleiner Teil des Magnesiums die Starttemperatur erreicht, reagiert es heftig exotherm und die Temperatur im Reaktor steigt innerhalb kürzester Zeit auf über 400°C an. Diese plötzlichen Veränderungen führen zu Schwierigkeiten mit der Numerik von Modelica und Dymola bricht die Simulation ab. Daher musste das Test-Modell gegenüber dem Test-Modell des Hydroalloys abgeändert werden. Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen

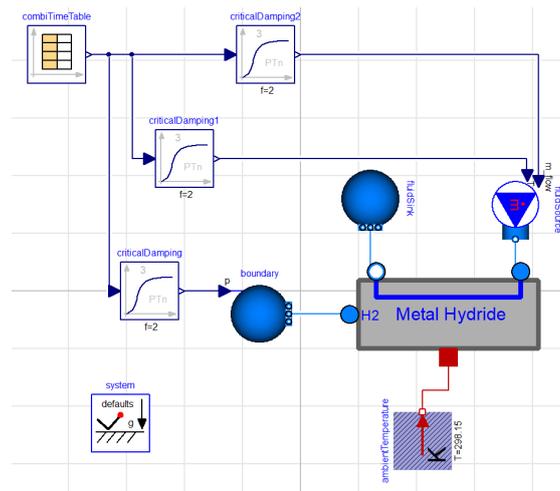


Abbildung 3.3: Test-Modell für $\text{Mg}(2\% \text{Ni})$ in Modelica

wird als Kühlmittel *Essotherm thermal oil* aus der Modelica-Media-Bibliothek verwendet. Allerdings ist auch dafür die maximale Temperatur mit 320°C angegeben.

Die Zustände im Reaktor werden über den Block `combiTimeTable` gesteuert. In diesem können über eine Tabelle jedem Zeitpunkt der Simulation Werte für die jeweiligen Inputs wie Temperatur, Druck oder Strömungsgeschwindigkeit des Kühlmittels festgelegt werden. Diese Werte werden von `combiTimeTable` linear interpoliert und liefern ein Output-Signal an den Reaktor. Variieren die Werte innerhalb einer zu kurzen Zeit zu stark, kann dies zu numerischen oder physikalischen Fehlern in der Simulation führen. Daher wurden die Blöcke `criticalDamping` implementiert. Diese bestehen aus `PTn`-Gliedern erster bis dritter Ordnung mit kritischen Dämpfungseigenschaften.

Zusätzlich wurde in der Simulationsumgebung von Dymola in den Einstellungen die Anzahl der Berechnungsintervalle (*Number of intervals*) erhöht. Dies hat allerdings den Nachteil, dass die Simulationszeit stark zunimmt.

3.2.4 Versuche

Im Folgenden wurde ein Absorptionsvorgang unter unterschiedlichen Wasserstoffdrücken simuliert. Dafür wurde das Kühlmittel mit 293 K in den Reaktor eingeleitet und innerhalb von 100 s auf 550 K erhitzt. Aus früheren Versuchen ist bekannt, dass die Reaktion mit diesen Parametern

zwischen 600 s und 700 s nach Simulationsbeginn stattfindet. Daher wird das Thermoöl ab 750 s auf eine Temperatur von 300 K abgekühlt, um die Reaktionswärme möglichst schnell abzuführen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Kühlmittels beträgt $0,048 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$. Wie in Abbildung 3.4 zu

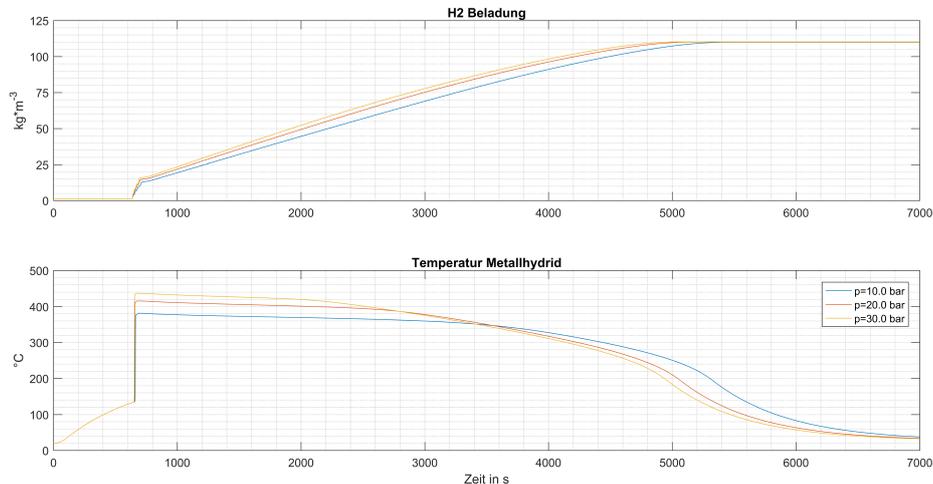


Abbildung 3.4: Wasserstoffbeladung und Temperaturverlauf eines Pellet Segmentes eines Mg(2 % Ni) Hydridspeichers bei unterschiedlichem Wasserstoffdruck

erkennen, äußert sich die heftige exotherme Reaktion nach Beginn der Absorptionsreaktion einerseits in einem schlagartigen Temperaturanstieg der Pellets und andererseits in einem steilen Anstieg der Wasserstoffbeladung. Eine Kühlung des Reaktors findet erst verzögert statt. Setzt der Kühleffekt ein, sorgt er für eine stetige Zunahme der Wasserstoffbeladung bis der Reaktor nach 5155 s eine maximale Beladung von $110,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ erreicht, was einer gravimetrischen Beladung von 7,9 Gew. % entspricht. Dieser Wert ist zwar geringfügig höher als der von Pohlmann, Röntzsch et al. [21] ermittelte Wert von 7,6 Gew. %, kommt der Theorie jedoch ziemlich nahe.

Findet der Absorptionsvorgang unter einem Wasserstoffdruck von 30 bar statt, erwärmen sich Teile des Metallhydrids kurzzeitig auf Temperaturen oberhalb der für Mg(2 % Ni) empfohlenen $420 \text{ }^\circ\text{C}$. Senkt man den Beladungsdruck, so bleibt das Metallhydrid unterhalb der $420 \text{ }^\circ\text{C}$. Es verringert sich allerdings auch die Beladungsrate und das Erreichen der maximalen Wasserstoffbeladung verzögert sich. Allgemein findet die Beladungsreaktion ziemlich langsam statt. Eine Ursache hierfür könnte die verzögerte Bereitstellung der Kühlung und die schlechten Wärmeleiteneigenschaften des Luftspalts zwischen Reaktorwand und Metallhydrid sein.

Eine Kühlung der Pellets nach Erreichen der Starttemperatur wirkt sich – wie in Abbildung 3.5 zu erkennen – positiv auf die Kinetik der Wasserstoffaufnahme aus. Die Segmente welche sich in Nähe zum Kühlmittelspalt befinden, weisen zu dem betrachteten Zeitpunkt eine höhere Wasserstoffbeladung auf, als solche die sich nahe der Zylinderachse befinden.

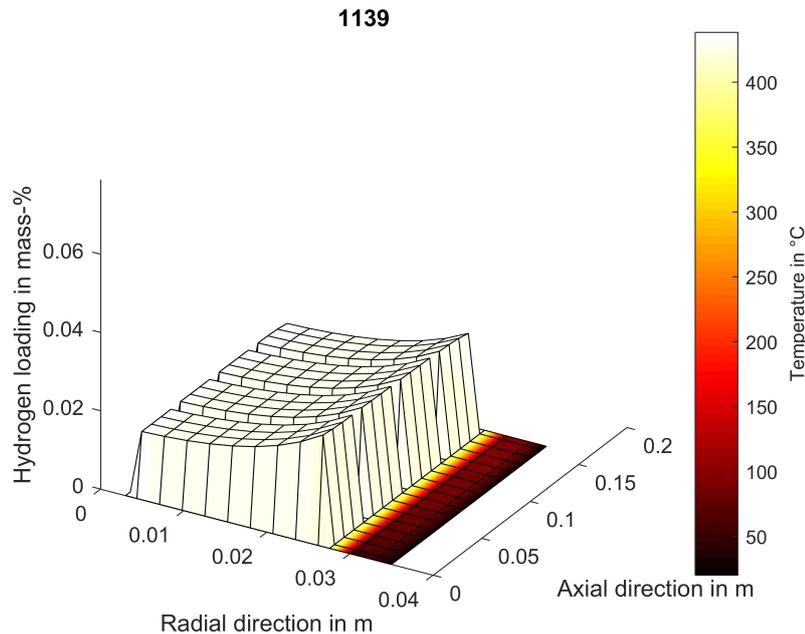


Abbildung 3.5: Wasserstoffbeladung und Temperaturverlauf eines Pellet-Segmentes eines Mg(2 % Ni) Hydridspeichers bei einer Simulationszeit von $t = 1139$ s

3.3 Brennstoffzellen-Modell

Die Anforderungen an das Brennstoffzellen-Modell beinhalten, dass es dynamisch, stabil, einfach zu verwenden und mit dem vorhandenen Metallhydridspeicher-Modell kombinierbar ist. Insbesondere sollen damit die Massenströme und das Druckverhalten an Anode und Kathode simuliert werden können. Dafür muss das Modell in Druck und Gasmassenstrom zeitlich variabel sein. Ebenso ist der Wasserstoffumsatz unter verschiedenen Bedingungen von Interesse. Wünschenswert ist daher das Einbinden des Brennstoffzellen- Modells in einen elektrischen Stromkreis in Modelica. Die räumlichen Abbildungen der Vorgänge in der Brennstoffzelle sind allerdings nur im geringen Maße notwendig. Eine räumliche Diskretisierung der einzelnen Komponenten ist daher keine Voraussetzung.

3.3.1 Evaluierung verfügbarer Brennstoffzellen-Modelle

Im Folgenden werden zwei für Modelica frei verfügbare Modelle untersucht. FuelCellLib und FCSys. Beide sind auf der offiziellen Modelica Homepage abrufbar [27].

FuelCellLib

Die FuelCellLib wurde von M. Rubio, A. Urquia et al. [23] entwickelt und 2005 auf der Internationalen Modelica Konferenz vorgestellt. FuelCellLib ermöglicht die dynamische Modellierung von Brennstoffzellen und konzentriert sich hauptsächlich auf die chemisch-physikalischen Phänomene in den Zellen.

Die Bibliothek besteht aus vier Paketen mit den Bezeichnungen *Units*, *Basics*, *Layer1D* und *casestudies*.

Units Dieses Package enthält alle nicht SI-Einheiten und Pseudo-Einheiten die für das Modell benötigt werden. Diese werden in einem eigenen Paket abgelegt auf das von außen zugegriffen werden kann.

Basics Hier sind alle Sub-Komponenten, welche die einzelnen Phänomene darstellen abgespeichert. Aus ihnen können Komponenten wie Membran und GDLs gebildet werden.

Layer1D enthält vollständige Komponenten wie Membran, GDL und Katalysator. Diese können nicht selbständig simuliert werden. Sie sind räumlich 1-dimensional konzipiert was in diesem Modell durch die Finite-Volumen-Methode realisiert worden ist. Die Anzahl der Kontrollvolumina kann vor Beginn der Simulation definiert werden. Zusätzlich hat der Benutzer die Wahl, Transportphänomene unter verschiedenen Modell-Hypothesen zu simulieren oder einzelne Effekte zu vernachlässigen.

casestudies enthält unterschiedliche Modelle einer Brennstoffzelle. Diese sind aus den oben genannten Komponenten zusammengesetzte und in einen elektrischen Schaltkreis integrierte Modelle.

Das Modell wurde unter der Annahme entwickelt, dass die dominierenden Effekte auf der Kathodenseite stattfinden, und so die Anodenseite vernachlässigt werden kann. Daher inkludiert diese Bibliothek nur Modelle der folgenden Komponenten der Kathodenseite (mit den jeweils modellierten Phänomenen nach [23]):

<i>Membrane</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Transport von Wasser und Dampf durch die Membran - Protonenleitung
<i>Catalytic Layer</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Transport von Wasser und Dampf - Transport von Sauerstoff - Protonen- und Elektronenleitung - Katalytische Effekte
<i>Diffusion Layer</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Transport von Wasser und Dampf - Transport von Sauerstoff - Elektronenleitung

Tabelle 3.2: Komponenten FCSys mit simulierten Effekten [23]

Zusätzlich sind Terminals für Kathode und Membran definiert, welche einerseits die Randbedingungen wie Sauerstoff- und Wasserstoffdruck definieren und sie andererseits mit elektrischen

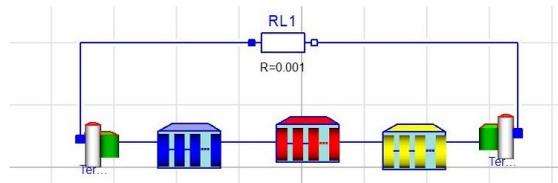


Abbildung 3.6: Brennstoffzellen-Modell der Bibliothek FuelCellLib

Ports ausstattet. Damit können die elektrischen Komponenten der Brennstoffzelle mit den Paketen der *Electrical Library* verknüpft werden (Abbildung 3.6).

Dieses Modell hat allerdings den entscheidenden Nachteil, dass es in Druck und Gasmassenstrom zeitlich nicht variabel ist. Wasserstoff- und Sauerstoffdruck werden vor der Simulation als Konstante definiert. Zudem sind auch keine *Fluid-Ports* vorgesehen und können auch nicht ohne weiteres integriert werden. Dieses Modell kann daher als alleinstehendes Modell vielseitig eingesetzt werden, aber lässt sich nicht leicht in ein Wasserstoffspeicher-Brennstoffzellensystem integrieren. Daher wurde dieses Modell, für die in dieser Arbeit vorgesehenen Zwecke als nicht geeignet befunden.

FCSys

Die FCSys ist eine äußerst detaillierte und umfangreiche Bibliothek. Sie wurde im Zuge einer Doktorarbeit von Kevin L. Davies entwickelt und 2014 auf der 10. Internationalen Modelica Konferenz vorgestellt. Sie ist als dynamisches, zeitkontinuierliches, bis zu dreidimensionales und voll integrierbares Modell konzipiert. Es ist bis hinunter in die Stoff-Ebene modular aufgebaut. Stoffe können in diesem Modell Phasen bilden, Phasen können Sub-Regionen bilden und diese können wiederum Regionen bilden, wie zum Beispiel GDLs oder Membranen. Regionen können dann zu einer Brennstoffzelle gefügt werden (siehe Abb. 3.7).

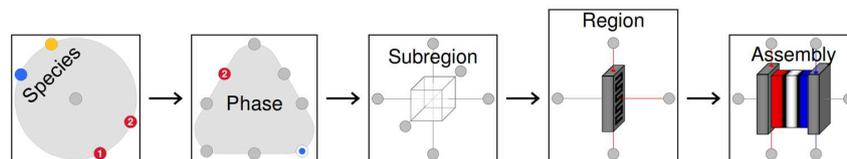


Abbildung 3.7: Physikalische Ebenen der FCSys Library [4]

Dieser modulare Aufbau hat den Vorteil, dass die einzelnen Komponenten der Brennstoffzellen-Modelle leicht variierbar sind und durch andere Modelle ausgetauscht werden können. Somit können theoretisch auch (durch Erweitern der Bibliothek) andere Brennstoffzellentypen wie zum Beispiel *Solid Oxide Fuel Cells* oder Elektrolyseure modelliert werden. In dieser Bibliothek sind so gut wie alle Komponenten einer realen PEM-Brennstoffzelle für sich modelliert und können daher zu einem hohen Grad in der Realität auftretende Phänomene nachstellen (siehe Abb. 3.8 und 3.9).

Die Bibliothek enthält 14 Pakete wovon einige eher unterstützender Natur und für den Nutzer weitestgehend unwesentlich sind. Die wichtigsten davon werden hier kurz beschrieben. Für den weiteren Inhalt der Bibliothek und tiefergehenden Erklärungen zu den hier erwähnten

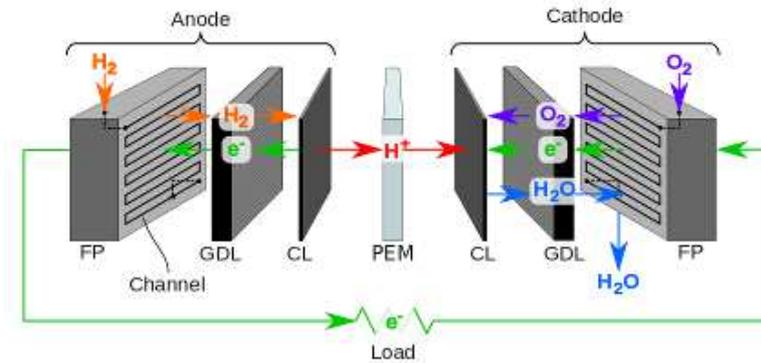


Abbildung 3.8: Brennstoffzellen-Komponenten mit eingezeichneten Fließrichtungen von Elektronen, Protonen, Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser, [4]

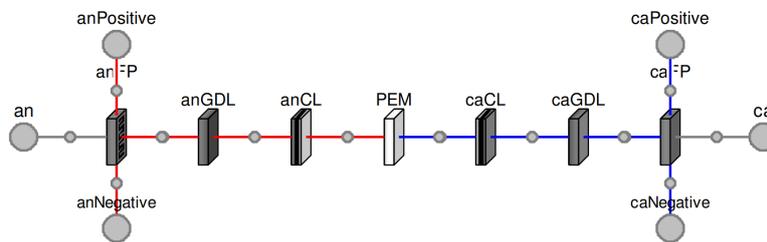


Abbildung 3.9: Diagramm einer mit FCSys modellierten Brennstoffzelle, [4]

Paketen sei hierbei auf die ausführliche Dokumentation der Bibliothek und die Doktorarbeit von Kevin Davies [4] verwiesen. Zusätzlich zur Library FCSys gibt es auch eine Library FCSysTest, welche verwendet werden kann, um die einzelnen Komponenten der Library FCSys zu testen. Diese Bibliothek ist jedoch eigenständig und muss bei Verwendung eigens geladen werden.

Die FCSys Bibliothek greift nicht auf das SIunits Paket der Modelica Standard Bibliothek zu, sondern hat sein eigenes Units System implementiert. Dies soll vor allem die Umrechnung von Einheiten erleichtern. Das Units System von FCSys besteht im Wesentlichen aus den drei Paketen *Blocks*, *Units* und *Quantities*. Im Paket *Quantities* werden die physikalischen Größen wie z. B. Beschleunigung definiert und ihnen Dimensionen zugeteilt. Im Paket *Units* werden den Einheiten und Konstanten die jeweiligen Dimensionen zugeteilt. *Blocks* enthält Pakete welche die Kompatibilität mit dem SIunits-Paket sicherstellen. Die für den Nutzer der Bibliothek bedeutendsten Pakete sind im Folgenden beschrieben.

Characteristics enthält Daten und Funktionen der physikalischen Eigenschaften der Materialien und Stoffe. Es werden hierfür die Daten des Media-Paketes der Standard Library importiert und für FCSys aufgearbeitet.

Species Das Species-Modell enthält alle wesentlichen Gleichungen zum Transport, Austausch und energetisches Verhalten von einzelnen Stoffen. Es implementiert die Stoffmodelle sowohl für feste als auch für flüssige und gasförmige Zustände.

Phases In diesem Paket sind vier Phasen-Modelle enthalten. Eins für die gasförmige Phase, eins für die flüssige Phase und zwei unterschiedliche feste Phasen für die GDLs und die

Membran. Das Modell *Gas* umfasst H_2 , N_2 , H_2O und O_2 . Das Modell *Liquid* beschreibt H_2O und die beide festen Modelle jeweils C^+ und e^- (*Graphite*) und H^+ , H_2O und SO_3^- (*Ionomer*).

Subregions Die Subregion-Modelle sind die kleinsten Einheiten räumlicher Diskretisierung dieser Simulation. Sie können auf Instanzen der Phasen Modelle zugreifen und bilden ein Volumen aus den involvierten Stoffen. Diese Modelle sind dreidimensional ausgelegt, können aber auf zwei- oder eindimensionale Modelle reduziert werden.

Regions Einzelne Komponenten (z. B. eine GDL-Schicht) sind aus mehreren dreidimensional miteinander verknüpften Subregionen zusammengestellt.

Assemblies In diesem Paket sind die Komponenten bereits zu unterschiedlich komplexen Brennstoffzellen zusammengefügt. Des Weiteren enthält es auch ein Paket *Examples* mit *TestStand* Beispielen. In diesen Modellen sind Brennstoffzellen in unterschiedlichen Konfigurationen in ein fertiges Brennstoffzellensystem integriert (Abb. 3.10). Diese Beispiele können ohne Veränderungen simuliert werden und geben einem Benutzer Beispiele wie die Bibliothek zu verwenden ist.

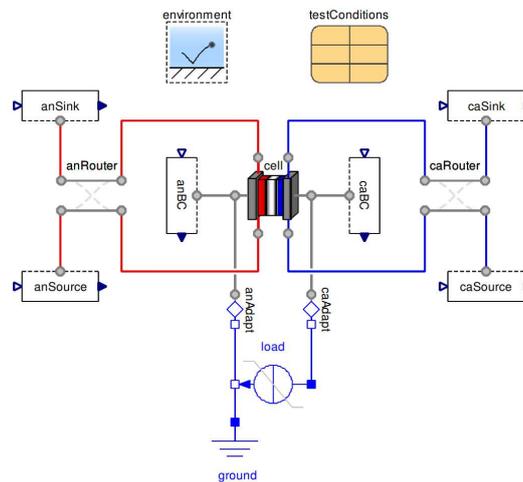


Abbildung 3.10: Ein simulierter Brennstoffzellen Prüfstand mit der FCSys-Bibliothek [4]

Erste Versuche die TestStand-Modelle zu simulieren wurden allerdings bereits nach kurzer Zeit von Modelica abgebrochen. Bereits beim Translate-Vorgang (welcher vor jeder Simulation stattfindet, um das Modell für die Simulation aufzubereiten) wurden die in 3.1 gezeigten Warnungen ausgegeben. Da allerdings von Dymola kein Fehler in dem Modell-Aufbau festgestellt wurde, konnte der Simulationsvorgang trotzdem gestartet werden. Kurz nach dem Start wurde der Vorgang von Modelica abgebrochen und das Log File (dslog.txt) der Simulation meldete die Fehler in 3.2.

```

1 The value=-2873.21 not in range [0,1e+100] for variable
  cell.anCL.subregions[1, 1, 1].ionomer.'S03-' .s.
2
3 The value=-2873.21 not in range [0,1e+100] for variable
  cell.PEM.subregions[1, 1, 1].ionomer.'S03-' .s.

```

```

4
5 The value=-2873.21 not in range [0,1e+100] for variable
   cell.caCL.subregions[1, 1, 1].ionomer.'S03-' .s.

```

Listing 3.1: Translation File der TestStand Simulation

```

1 The following error was detected at time: 0.0006434155003926212
2
3 Model error - division by zero: (6.334862708706427E-006) / (
   cell.anPositive[1, 1].gas.H2O.T) = (6.33486e-006) / (0)
4
5 The following error was detected at time: 0.000606336887595357
6
7 Model error - division by zero: (p_N2_out[1, 1]) / (
   cell.caPositive[1, 1].gas.N2.T) = (2.13925) / (0)

```

Listing 3.2: Log File der TestStand Simulation

Wie aus dem Log File 3.2 zu erkennen ist, scheinen die Werte von `cell.anPositive[1, 1].gas.H2O.T` und `cell.anPositive[1, 1].gas.H2O.T` ab einem gewissen Punkt in der Iteration den Wert Null anzunehmen. Eine Analyse der Start- und Endwerte welche im File `dsin.txt` beziehungsweise `dsfinal.txt` einzusehen sind, bestätigen diese Annahme. Um Informationen über die Ursache der Fehler zu finden, wurde von der Analyse-Funktion von Dymola („Check-Funktion“) Gebrauch gemacht. Eine Analyse der TestStand Simulationen gab jedoch keine neuen Erkenntnisse. Eine Analyse der gesamten FCSys Bibliothek ergab einen Fehler durch einen falschen Parameter in `FCSys.Conditions.ByConnector.Boundary.Single.Material.standardVolumeRate`. Die Ursache dieses Problems liegt möglicherweise an einer falschen Deklaration des Standarddrucks. Nach Umbenennen des Standard Drucks von `pp` auf `p0` verschwand diese Fehlermeldung. Eine Analyse durch das `FCSysTest` Programm ergab folgende Fehlermeldung:

```

1 Error: For equation
2 assert(average({1, 2, 3}) == 2, "The average function failed.");
3 found in class FCSysTest.Utilities.testFunctions, C:/Users/scari
   /Documents/Dymola/Modelica Library/FCSys-0.2.6/FCSys-0.2.6/
   FCSysTest/Utilities.mo at line 381.
4 Error: The dimensionalities of the parts
5 (average({1, 2, 3})) == (2)
6 ara 1 and 0, but they must be scalars
7 Failed to expand FCSysTest.Utilities.testFunctions().

```

Listing 3.3: Log File vom FCSysTest Programm

Diese Fehler konnten ebenfalls nicht behoben werden. Des Weiteren wurde versucht, die TestStand Programme mit unterschiedlichen Compilern zu simulieren. Es wurden Visual Studio 2008, 2010 und 2012 mit jeweils der Dymola Version 64-bit und der 32-bit Version versucht.

Letztendlich ergab eine Nachfrage bei Dr. Davies vom *Hawaii Natural Energy Institute*, dass ihm ebenfalls bereits von Problemen mit der FCSys Bibliothek auf neueren Versionen von Dymola berichtet wurde. Damit liegt die Vermutung nahe, dass die Bibliothek überarbeitet werden muss, um wieder in Betrieb genommen zu werden. Auf Grund der hohen Komplexität der Library dürfte dies allerdings eine sehr umfangreiche Aufgabe sein und sehr viel Zeit in Anspruch nehmen. Daher wurde entschieden, einen anderen Weg zu gehen und eine eigene, simple und für die Ansprüche dieser Arbeit angepasste Brennstoffzellen-Simulation zu entwickeln.

3.3.2 Beschreibung eines mathematischen Brennstoffzellen-Modells

Es konnte unter den bisher in Modelica vorhandenen Brennstoffzellen-Bibliotheken kein geeignetes Modell gefunden werden, welches sich in ein Speicher-Brennstoffzellensystem integrieren ließe. Aus diesem Grund wurde ein eigenes Modell entwickelt.

Es wurde daher nach einem mathematischen Modell gesucht, welches die Vorgänge in einer Brennstoffzelle möglichst genau erklärt, die genannten Anforderungen erfüllt und sich gut in die objektorientierte Programmierung von Modelica integrieren lässt. Die Entscheidung fiel auf das von Saleh, Rashid et al. [24] publizierte Modell. Dieses hat den Vorteil, dass das Modell Einzelkomponenten für sich betrachtet. Somit können Anoden- und Kathoden- und Membranvorgänge einzeln betrachtet werden. Dies erleichtert eine Implementierung in Modelica. Zudem bildet es eine reale Brennstoffzelle der Firma *Horizon* (Horizon H-1000) ab. Somit sind produktspezifische Werte aus der Literatur und dem zugehörigen Datenblatt leicht abrufbar. Zusätzlich wurde ergänzend das Modell von Seyethai [26] und die Publikation von Ural [29] betrachtet.

Das in [24] vorgeschlagene Modell ist ein vereinfachtes, null-Dimensionales mathematisches Modell einer 1 kW PEM-Brennstoffzelle. Es beschreibt die Einflüsse von Veränderungen der Eingangsvariablen in der jeweiligen Gaszu- und -abfuhr, Kathode, Anode und Membran. Es können Einflüsse wie Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit oder Stromstärke berücksichtigt werden. Zusätzlich fließen der Wassergehalt in der Membran, die relative Feuchtigkeit in Kathode und Anode und Umwelteinflüsse wie Umgebungsdruck, und Umgebungstemperaturen in das Modell ein. Die Beschreibung lässt es zu, die Brennstoffzelle in Volumen und Zellanzahl zu skalieren und kann demnach auch für leistungsstärkere Brennstoffzellen verwendet werden. Außerdem ist eine Unterscheidung zwischen Sauerstoff- oder Luftzufuhr möglich. Das Modell ist in drei Sub-Modelle eingeteilt (siehe Abbildung 3.11). Sie beschreiben die

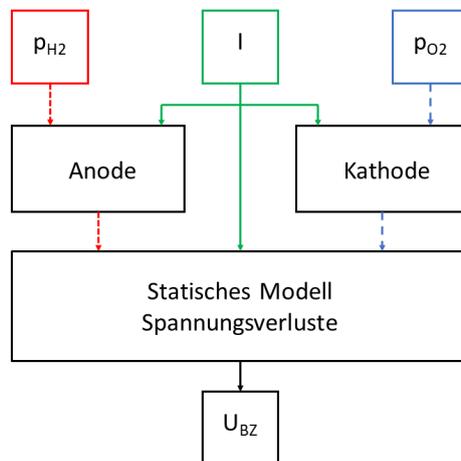


Abbildung 3.11: Schema des mathematischen Brennstoffzellen-Modells

Spannungsverluste, die Vorgänge an der Kathode und die Vorgänge an der Anode. Das Modell, welches die Spannungsverluste berechnet, benötigt den Sauerstoffdruck, Wasserstoffdruck und die Stromstärke als Eingänge. Daraus berechnet es dann die Zellspannung. Die Sub-

Modelle Anode und Kathode berechnen aus den Eingangsdrücken und der Eingangstromstärke die real an der Membran anliegenden Gasdrücke und Gasmassenströme. Die an der Membran anliegenden Gasdrücke werden als Eingangsvariablen für das Spannungsverlustmodell verwendet.

Die Anoden- und Kathoden-Modelle bestehen aus jeweils der Gaszufuhr (*Supply Manifold*), der Anode/Kathode und der Gasabfuhr (*Return Manifold*). Der Übergang von Gaszufuhr zu Anode beziehungsweise Kathode wird als adiabate Düse angenommen. Ebenso der Übergang von Anode oder Kathode zu Gasabfuhr. Zusätzlich ist in Saleh et al. ein Berechnungsmodell zur Steuerung der Sauerstoff- beziehungsweise Luftzufuhr beschrieben. Diese ist in der *Horizon H-1000* Brennstoffzelle mittels eines Luftgebläses umgesetzt, welches an der Gasabfuhr der Kathode einen Unterdruck erzeugt. Da es in Modelica andere bereits implementierte Modelle gibt, mit denen sich der Gasmassenstrom steuern lässt, wurde von einer Umsetzung in Modelica abgesehen. Es wird jedoch der Vollständigkeit halber kurz beschrieben.

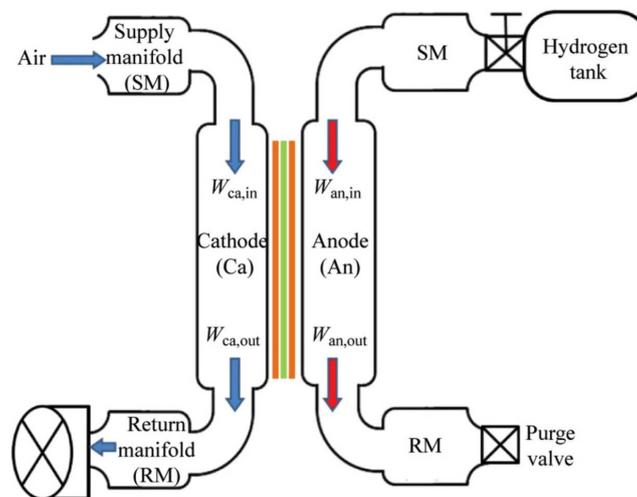


Abbildung 3.12: Schematische Skizze des Anoden- und Kathoden-Modells, [24]

Annahmen

Es werden zur Vereinfachung der Darstellung der komplexen Vorgänge in einer Brennstoffzelle einige Annahmen getroffen. Manche dieser Annahmen könnten in späteren Arbeiten mitberücksichtigt werden, um verbesserte Resultate des Modells zu erreichen. Es sollte jedoch vorher das Verhältnis von Aufwand zu Nutzen gut abgeschätzt werden.

Es werden alle Gase als ideal angenommen. Da die Bauweise der Brennstoffzelle relativ kompakt ist, wird davon ausgegangen, dass Zellen und Stack die gleiche Temperatur haben. Weiters wird angenommen, dass die Temperatur in der Brennstoffzelle konstant bleibt. Es wird anfangs eine Betriebstemperatur festgelegt, welche auch Einfluss auf die Vorgänge in der Brennstoffzelle nimmt, jedoch kann das Modell keine Temperaturveränderungen resultierend aus unterschiedlichem Betriebsverhalten berücksichtigen. Die Modelle für Kathode und Anode rechnen nicht mit einer Vielzahl von kleinen Anoden und Kathoden, sondern summieren jeweils die Anoden- und Kathodenvolumina zu einem Gesamt-Anoden- beziehungsweise -Kathodenvolumen

zusammen. Gleiches gilt für die jeweiligen Gaszu- und -abfuhr. Die Übergangsvorgänge von Gaszufuhr zur Membran und von der Membran zur Gasabfuhr werden als adiabat und isentrop angenommen.

Spannungsverluste

Die im Kapitel 2.1.2 beschriebenen irreversiblen Verluste der Zellspannung U_{fc} werden in diesem Modell mit Gleichung 3.3 formuliert. Es werden von der Leerlaufspannung E_{oc} die Aktivierungsverluste U_{act} , ohmschen Verluste U_{ohm} und die Konzentrationsverluste U_{con} abgezogen. Multiplizieren der Spannungsverluste einer einzelnen Zelle mit der Zellenanzahl im Stack, liefert die Gesamtspannungsverluste der Brennstoffzelle.

$$U_{fc} = E_{oc} + U_{act} + U_{ohm} + U_{con} \quad (3.3)$$

Die Leerlaufspannung 3.4 (*open circuit voltage*) für eine PEM-Brennstoffzelle mit Produkten in flüssiger Form wird nach Saleh et al. [25] berechnet. Sie ist abhängig von der Zelltemperatur T_{cell} und dem Gasdruck an Anode p_{H_2} und Kathode p_{O_2} .

$$E_{oc} = 1.228 - [0.85 \cdot 10^{-3}(T_{cell} - 298.15)] + [4.3086 \cdot 10^{-5}T_{cell} \cdot \ln(p_{H_2}(p_{O_2})^{0.5})] \quad (3.4)$$

Die Aktivierungsverluste werden mit Gleichung 3.5 berechnet. I_{fc} ist die Stromstärke unter der die Brennstoffzelle betrieben wird. C_{O_2} ist die Sauerstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche der Kathode. Sie wird nach Gleichung 3.6 berechnet.

$$U_{act} = \zeta_1 + \zeta_2 T_{cell} + \zeta_3 T \ln(C_{O_2}) + \zeta_4 T \ln(I_{fc}) \quad (3.5)$$

$$C_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{5.08 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-498}{T_{cell}}\right)} \quad (3.6)$$

Die Werte für Zeta in 3.5 sind experimentell ermittelt und abhängig von verwendeten Materialien und Geometrie der Brennstoffzelle. Sie müssen daher bei einer Änderung des Brennstoffzellentyps angepasst werden. Für diese Simulation wurden die Werte aus [24] übernommen.

$$\zeta_1 = -0,944 \text{ V}$$

$$\zeta_2 = 3,54 \cdot 10^{-3} \frac{\text{V}}{\text{K}}$$

$$\zeta_3 = 80 \cdot 10^{-5} \frac{\text{V}}{\text{K}}$$

$$\zeta_4 = -1,96 \cdot 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{K}}$$

Die ohmschen Verluste sind in der Brennstoffzelle die Summe der Verluste von Elektroden und Ionenleitung durch das Elektrolyt. Im Modell von Saleh et al. wird jedoch vorgeschlagen den Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden zu vernachlässigen, um den Einfluss der Membran-Leitfähigkeit auf die Spannungsverluste feststellen zu können. R_{ions} beschreibt den elektrischen Widerstand der Membran, wird mit Gleichungen 3.8 und 3.9 berechnet und ist abhängig von der Dicke der Membran l_{mem} und der aktiven Membranfläche einer Zelle A_{fc} . Der hier verwendete spezifische Widerstand ρ_m wurde aus [17] für eine Nafion-Membran übernommen.

$$U_{ohm} = -I_{fc} R_{ions} \quad (3.7)$$

$$R_{ions} = \frac{\rho_m l_{mem}}{A_{fc}} \quad (3.8)$$

$$\rho_m = \frac{181.6 \left[1 + 0.03 \left(\frac{I_{fc}}{A_{fc}} \right) + 0.062 \left(\frac{T_{cell}}{303} \right)^2 \left(\frac{I_{fc}}{A_{fc}} \right)^{2.5} \right]}{\left[\lambda - 0.634 - 3 \left(\frac{I_{fc}}{A_{fc}} \right) \right] \exp \left[4.18 \left(\frac{T_{cell} - 303}{T_{cell}} \right) \right]} \quad (3.9)$$

Der Wert λ beschreibt die Feuchtigkeit der Membran und nimmt den Wert Null für eine trockene Membran, 14 für eine gesättigte Membran und 23 für eine übergesättigte Membran an. In diesem Modell wird von einer gesättigten Membran ausgegangen.

Die Konzentrationsverluste werden für eine Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle mit Gleichung 3.10 unter der Verwendung der Faraday-Konstante F beschrieben. Im Falle eines Wasserstoff-Sauerstoff-Betriebs entfällt der letzte Term.

$$U_{conc} = \frac{3RT_{cell}}{4F} \ln \left(1 - \frac{i_{cell}}{i_m} \right) - 1.5607 \frac{RT_{cell}}{4F} \quad (3.10)$$

Modell Kathode

Das Kathoden-Modell besteht, wie Abbildung 3.12 zu entnehmen, aus Berechnungen zur Gaszufuhr (*Supply Manifold*), dem Übergang von Gaszufuhr zur Membranoberfläche, den Vorgängen an der Membranoberfläche (Kathode) und dem Übergang von Membranoberfläche zur Gasabfuhr (*Return Manifold*). Für das System wurde die Massenbilanz der involvierten Fluide in Gleichung 3.11 aufgestellt:

$$\frac{dm_{ca}}{dt} = \dot{m}_{ca,in} - \dot{m}_{ca,out} - \dot{m}_{O_2,rct} + \dot{m}_{w,gen} - \dot{m}_{w,mbr} \quad (3.11)$$

Zur Differenz, der an der Kathode zu- und abfließenden Massenströme muss einerseits der produzierte Wassermassenstrom $\dot{m}_{w,gen}$ hinzugerechnet werden und andererseits der reagierte Sauerstoff $\dot{m}_{O_2,rct}$ und das in der Membran befindliche Wasser $\dot{m}_{w,mbr}$ abgezogen werden. Von Gaszufuhr bis zur Membranoberfläche kann der Massenstrom als konstant angenommen werden.

Eingangsvariablen sind der Gasmassenstrom ($\dot{m}_{sm,in,ca}$), der Sauerstoff-/Luftdruck ($p_{sm,in,ca}$) und die Stromstärke. Mit Gleichung 3.12 kann der Druck an der Kathode beschrieben werden. $K_{sm,ca}$ ist die in [24] hergeleitete Druckverlustziffer. An dieser Konstante kann angesetzt werden, um den Gasmassenstrom in der Simulation an experimentell ermittelte Gasmassenströme einer Brennstoffzelle anzupassen [24].

$$\dot{m}_{sm,in,ca} = K_{sm,ca} \cdot (p_{sm,in,ca} - p_{ca}) \quad (3.12)$$

Für die Berechnung des Druckes an der Kathode musste von dem von Saleh et al. vorgeschlagenem Modell abgewichen werden, da dies nicht in der objektorientierten Programmierung von Modelica implementierbar gewesen wäre. Unter der Annahme eines konstanten Volumens und einer stationären Strömung an der Kathode kann, bei gleichbleibender Temperatur, eine Änderung des Druckes nur mit einer Änderung des Netto-Massenstromes einhergehen. Dies führt zur Gleichung 3.13. M_w beschreibt die molare Masse von Wasser, und M_{O_2} die molare Masse von Sauerstoff. $M_{O_2,Luft}$ ist je nachdem ob die Brennstoffzelle in Sauerstoff- oder Luftmodus betrieben wird, die molare Masse von Sauerstoff oder Luft.

$$\frac{dp_{ca}}{dt} = \left(\frac{\dot{m}_{sm,in,ca} - \dot{m}_{rm,out,ca}}{M_{O_2,Luft}} - \frac{\dot{m}_{O_2,rct}}{M_{O_2}} + \frac{\dot{m}_{w,gen} - \dot{m}_{w,mbr}}{M_w} \right) \cdot \frac{RT_{cell}}{V_{ca}} \quad (3.13)$$

Gleichungen 3.14, 3.15 und 3.16 berechnen die resultierenden Massenströme abhängig von der Last der Brennstoffzelle. F ist die Faraday-Konstante. Der elektroosmotische Mitführungskoeffizient 3.17 beschreibt die Wassertransporteigenschaften der Membran und ist definiert als die

Anzahl der Wassermoleküle, welche mit jedem Proton mitgeführt werden, [22]. Der Wassergehalt in der Membran, hier berechnet nach [22] wird mit dem Wert $\lambda_m = 7.0$ für eine feuchte Membran angenommen. Die Konstante n beschreibt die Anzahl der Zellen pro Stack.

$$\dot{m}_{wgen} = M_w \cdot \frac{nI_{fc}}{2F} \quad (3.14)$$

$$\dot{m}_{O_2,rct} = M_{O_2} \cdot \frac{nI_{fc}}{4F} \quad (3.15)$$

$$\dot{m}_{wubr} = M_w \cdot \frac{n_d n I_{fc}}{F} \quad (3.16)$$

$$n_d = 0.0029\lambda_m^2 + 0.05\lambda_m - 3.4 \cdot 10^{-19} \quad (3.17)$$

Der Sauerstoffdruck an der Membran wird mit Gleichung 3.18 berechnet. Bei dem Betrieb der Brennstoffzelle mit Luft, wird der Sauerstoffpartialdruck dem Sauerstoffanteil der Luft entsprechend mit 21 % des Durchschnittsdruckes an der Kathode angegeben. Je nachdem, ob die Brennstoffzelle mit Sauerstoff oder mit Luft betrieben wird, entfallen die 0.21 demnach.

$$p_{O_2,ca} = 0.21 \cdot p_{ca} \quad (3.18)$$

Ähnlich dem Übergang von Gaszufuhr zu Kathode, wird in 3.19 der Übergang von Kathode zu Gasabfuhr beschrieben. Die Druckverlustziffer bleibt dieselbe. Somit kann der Ausgangsdruck des *Return Manifold* berechnet werden.

$$\dot{m}_{rm,out,ca} = K_{sm,out,ca} \cdot (p_{ca} - p_{rm,out,ca}) \quad (3.19)$$

Das Luftgebläse welches die Versorgung der Brennstoffzelle mit genügend Sauerstoff sicherstellen kann, erzeugt eine Differenz zum Umgebungsdruck innerhalb der Brennstoffzelle und einen Überdruck am Ausgang der Gasabfuhr. Die Gleichung 3.20 beschreibt diesen Vorgang, wobei Δp_f aus dem jeweiligen Datenblatt und der Lüfterkennlinie des Gebläses entnommen werden kann. Die Lüfterkennlinie des in der Horizon-Brennstoffzelle verwendeten Modells *Delta FFB-0912-EHE* ist in 3.13 gegeben. Bei einer Druckdifferenz von $\Delta p_f = 73,5$ Pa kann also ein Volumenstrom von $2,0 \frac{m^3}{min}$ (entspricht $0,04 \frac{kg}{s}$ bei 1,013 bar und $15^\circ C$) erzeugt werden. Wie bereits erwähnt, wurde das Gebläse jedoch nicht in Modelica umgesetzt, da in der Modelica Standard Library bereits Lösungen für die Luftzufuhr implementiert sind.

$$p_{sm,in,ca} = 101\,325 \text{ Pa} + \Delta p_f \quad (3.20)$$

Modell Anode

In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass sich im gesamten Anoden-Bereich inklusive Gaszu- und -abfuhr ausschließlich Wasserstoff befindet. Daher wird angenommen, dass keinerlei Wassermoleküle durch Rückdiffusion entstehen können. Das heißt auch, dass in der Massenbilanz lediglich der Verlust von reagiertem Wasserstoff berücksichtigt werden muss.

Der von der Anodenseite an der Membran anliegende Druck wird analog zu den Berechnungen zur Kathodenseite mit Gleichung 3.21 berechnet.

$$\dot{m}_{sm,in,an} = K_{sm,an} \cdot (p_{sm,in,an} - p_{an}) \quad (3.21)$$

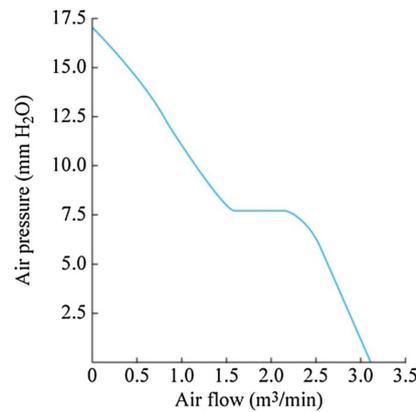


Abbildung 3.13: Lüfterkennlinie des Delta-Luftgebläses [24, 5]

Ebenso wird von konstantem Volumen V_{an} an der Anodenseite und stationärer Strömung ausgegangen. Gleichung 3.22 beschreibt Druckänderungen durch Änderungen des Netto-Massenstroms. Auch hier musste von Saleh et al. abgewichen werden. Gleichung 3.23 beschreibt den Massenstrom des reagierten Wasserstoffs. Dieser ist ebenfalls abhängig von der Anzahl der Stacks n und dem Betriebsstrom der Brennstoffzelle I_{fc} .

$$\frac{dp_{an}}{dt} = (\dot{m}_{sm,in,an} - \dot{m}_{rm,out,an} - \dot{m}_{H2,rct}) \frac{RT_{cell}}{V_{an}M_{H2}} \quad (3.22)$$

$$\dot{m}_{H2,rct} = M_{H2} \frac{nI_{fc}}{2F} \quad (3.23)$$

Die Gleichung 3.24 beschreiben den aus der Brennstoffzelle ausfließenden Gasmassenstrom und dessen Ausgangsdruck.

$$\dot{m}_{rm,out,an} = K_{sm,out,an} \cdot (p_{an} - p_{rm,out,an}) \quad (3.24)$$

3.3.3 Modellbildung in Modelica

Das beschriebene mathematische Modell ist gemäß der objektorientierten Programmierung in Modelica implementiert. Die Modelle der Anode (**AnodeFlow**), der Kathode (**CathodeFlow**) und der Spannungsverluste (**VoltageL**) bilden in Modelica jedes für sich unabhängige Modelle und werden mittels Ports im Übermodell **FCe11** zu einem Brennstoffzellenmodell verknüpft. Es werden im Modell zwei Typen von Ports verwendet, elektrische und Fluid-Ports. Es wird angenommen, dass nahe den Ports die Massenströme konstant in Enthalpie, Konzentration und Massenanteilen sind und die Massenströme nur in eine Richtung verlaufen.

Aufbau

Die Verknüpfungen und der Informationsfluss ist in Abbildung 3.14 beschrieben. Die Modelle **AnodeFlow** und **CathodeFlow** sind über Fluid-Ports mit dem übergeordneten Modell **FCe11** verknüpft. Sie beziehen die aktuellen Werte für den elektrischen Strom von **FCe11**. Das Modell **VoltageL** ist über elektrische Ports mit **FCe11** verbunden. Es bezieht die Werte für den Wasserstoff- und Sauerstoffdruck an der Membran von den Kathode- und Anode-Modellen. Die

Information über den aktuellen elektrischen Strom wird an `FCcell` weitergegeben.

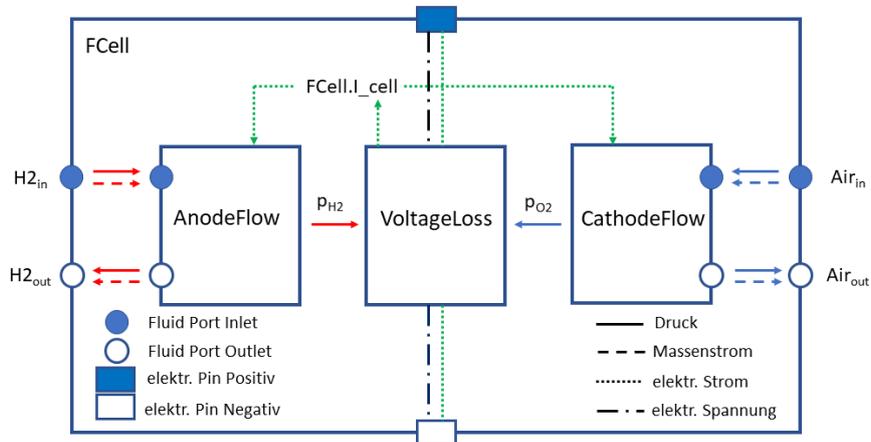


Abbildung 3.14: Informationsfluss zwischen den einzelnen Modellen in `FCell`

Die Bibliothek besteht aus zwei Paketen, vier Modellen und mehreren Testmodellen.

Units Das Paket `Units` enthält Einheiten, welche nicht Teil des SI-Systems sind. Insbesondere gilt dies für die Einheiten empirisch ermittelter Werte wie die Zeta-Konstanten der Aktivierungsverluste.

FuelCellTypes Das Paket `PEMFCTypes` ermöglicht das Einbinden unterschiedlicher Brennstoffzellentypen in das Modell. Es besteht aus den Unterpaketen `PEMFCParameters` und `HorizonH1000`. Das Paket `PEMFCParameters` definiert die produktspezifischen Parameter, welche angegeben werden müssen, um eine Brennstoffzelle in das Modell einbinden zu können. Unter anderem wird hier auch die Zellanzahl also Stack-Größe definiert. Auch ob die Brennstoffzelle unter Sauerstoff- oder Luftbetrieb laufen soll und bei welcher Betriebstemperatur kann hier eingestellt werden. Für eine Erweiterung auf andere Brennstoffzellenarten wie zum Beispiel SOFC muss das Modell allerdings angepasst werden.

FCell Das Modell `FCell` liefert wie in Abbildung 3.14 gezeigt das Umfeld für die Untermodelle `AnodeFlow`, `CathodeFlow` und `VoltageL`. Es verknüpft die Untermodelle mit den äußeren Ports und steuert den Informationsfluss zwischen den Modellen untereinander.

CathodeFlow Das Modell `CathodeFlow` ist so implementiert, dass es zwischen Sauerstoff- und Luftbetrieb unterscheiden kann. Es bezieht produktspezifische Werte aus dem Paket `PEMFCTypes.HorizonH1000`. Die Eingangsvariablen für dieses Modell sind der einfließende Gasmassenstrom `m_dot_sminca`, der Eingangsdruck `p_sminca` und die Stromstärke `I_fc`. Ausgangsvariablen sind der ausfließende Gasmassenstrom `m_dot_rmoutca`, der Druck am

Ausgang p_{rmoutca} und der Druck an der Membran p_{02ca} . Auch wenn der Ausgangsmassenstrom Teile vom Produktwasser enthält, simuliert Modelica das Verhalten des Massenstroms in den Ports und eventueller Erweiterungen durchgehend als trockene Luft oder Sauerstoff. Die Veränderung der Zusammensetzung des Massenstroms innerhalb der Brennstoffzelle wird im Fluidverhalten nicht berücksichtigt.

AnodeFlow Das Modell **AnodeFlow** bezieht produktspezifische Werte ebenfalls aus dem Paket `PEMFCTypes.HorizonH1000`. Es sind ebenfalls Ports implementiert. Die Eingangsvariablen sind $m_{\text{dot_sminan}}$, p_{sminan} und I_{fc} . Die Ausgänge liefern $m_{\text{dot_rmoutan}}$, p_{rmoutan} und den Wasserstoffdruck an der Membran p_{H2an} .

VoltageL Das Modell **VoltageL** beschreibt die Spannungsverluste und benötigt als Eingangsvariablen den Wasserstoff- und Sauerstoffdruck an der Anoden- beziehungsweise Kathoden-seite und die Stromlast. Als Ausgangsvariable beschreibt die Spannung V_{fc} die Differenz zwischen Spannung an dem positiven und negativen Port.

3.3.4 Versuche

Es wurden Testmodelle sowohl für die Submodelle als auch für das Gesamtmodell implementiert. Das separate Simulieren der Submodelle ist hilfreich bei der Suche nach Fehlerursachen, es wird jedoch hier nicht weiter darauf eingegangen.

Für den Versuchsaufbau wurde das Modell `FCell` nach Abbildung 3.15 in Dymola verschaltet. Abgesehen von `FCell` sind alle anderen Komponenten in diesem Testaufbau Teil der Modelica Standard Library. Wasserstoff- und Sauerstoffzufuhr können über die Mo-

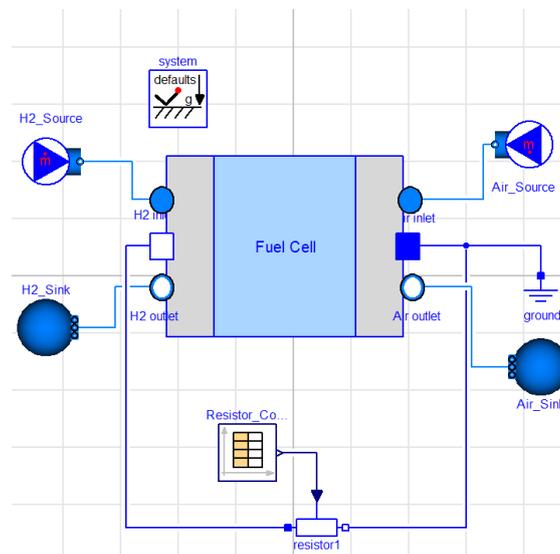


Abbildung 3.15: Test des Modells FCell

delle `MassFlowSource_T` gesteuert werden. Der Druck an den Ausgängen wird jeweils mit `FixedBoundary` simuliert. Der elektrische Schaltkreis besteht aus der Brennstoffzelle, einem ohmschen Widerstand und einer Erdung. Ein `CombiTimeTable` wird verwendet um dem Widerstand zeitabhängig verschiedene Werte zuzuordnen. Somit können unterschiedliche Lasten

in einem Simulationsdurchgang simuliert werden.

Es werden in einem ersten Durchgang unterschiedliche Widerstände von $1500\ \Omega$ bis $0,3\ \Omega$ über einen Zeitraum von 220 s Simulationszeit durchlaufen. In der Simulation stellen sich nun für jeden Zeitpunkt Last- und Gasdruck abhängige Stromspannungen und -stärken ein. Der Gasmassenstrom an der Anode wird auf $0,001\ \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ eingestellt und der Gasmassenstrom an der Kathode auf $0,04\ \frac{\text{kg}}{\text{s}}$. Der Ausgangsdruck an der Kathode beträgt 1,0 bar. Für die Stack-Temperatur werden 330 K angenommen. Damit liegt sie noch unter der vom Hersteller der *H-1000* empfohlenen maximalen Temperatur von 338 K. Die Zellanzahl wird mit 50 Zellen angenommen. Abbildung 3.16 zeigt die mit diesen Parametern und unterschiedlichen Eingangsdrücken an der Anode erzeugte Strom-Spannungskennlinie. In der Kennlinie sind die bei niedrigen Strömen

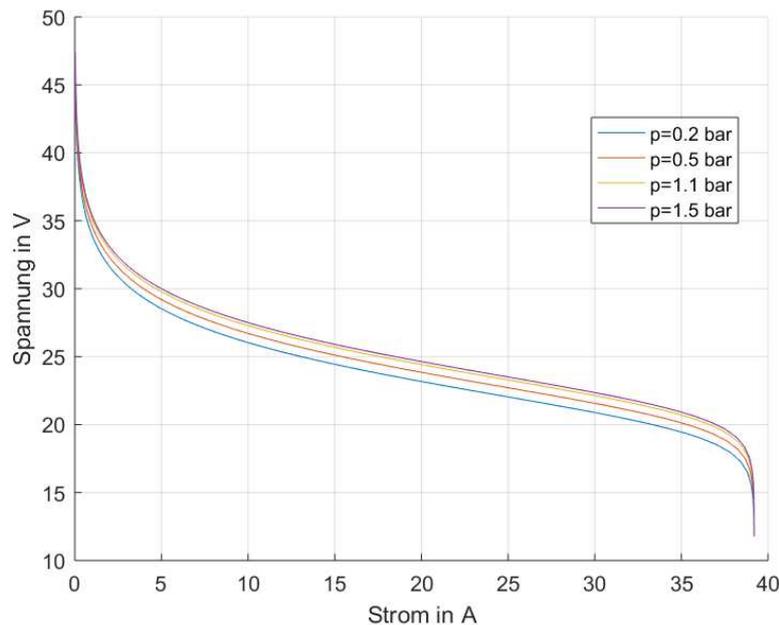


Abbildung 3.16: Spannungs-Strom Kennlinie von FCell unter verschiedenen Wasserstoff-Eingangsdrücken

dominierenden Aktivierungsverluste, der ohmsche Bereich, und die Konzentrationsverluste bei hohen Strömen gut zu erkennen. Die unterschiedlichen Eingangsdrücke an der Wasserstoffzufuhr in diesem Versuch sind rein hypothetisch. Der Hersteller der *H-1000* rät dazu, die Brennstoffzelle ausschließlich mit einem Eingangsdruck von 0,45 bar bis 0,55 bar zu betreiben. Jedoch ist ersichtlich, dass höhere Wasserstoffdrücke tendenziell eine höhere Leistung erzeugen. Eine Druckerhöhung über 1 bar würde allerdings kaum eine Leistungssteigerung mehr mit sich bringen.

In Abbildung 3.17 ist die Auswirkung der Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle auf die Leistung der Brennstoffzelle gezeigt. Hierfür wird die Brennstoffzelle bei einem Anodeneingangsdruck von 0,5 bar betrieben. Es ist zu erkennen, dass mit höherer Stack-Temperatur die Zellspannung der Brennstoffzelle abnimmt.

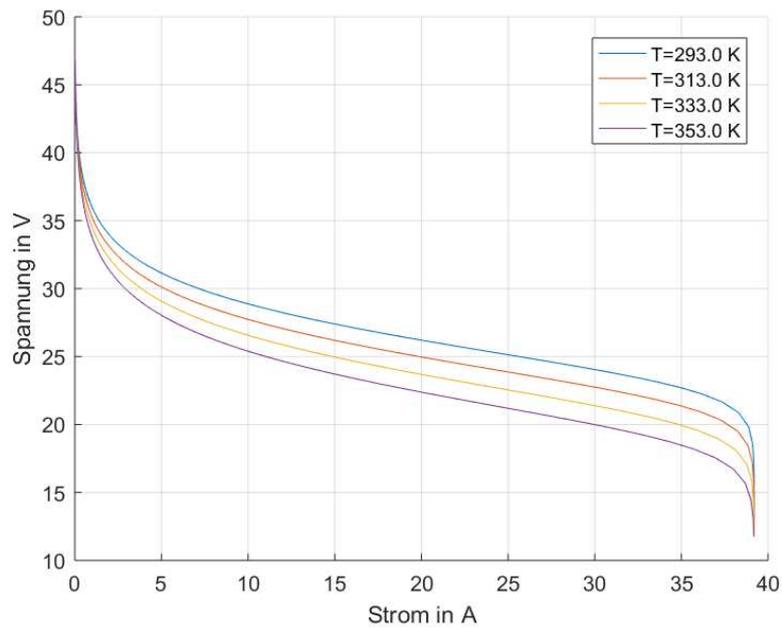


Abbildung 3.17: Spannungs-Strom Kennlinie von FCell unter verschiedenen Betriebstemperaturen

Kapitel 4

Metallhydridspeicher- Brennstoffzellensystem

Das entwickelte Brennstoffzellen-Modell lässt sich nun in Dymola mit dem Metallhydridspeicher-Modell zusammenfügen. Für die Versuche in diesem Kapitel wird hauptsächlich das Metallhydrid Hydroalloy C_5 untersucht. Das hohe Temperaturniveau, das Verhalten des Thermoöls und die stark exotherme Beladungsreaktion führen einerseits zu langen Simulationszeiten und machen es andererseits schwierig, den Reaktor im beladenen Zustand zu initialisieren. Daher wurde dazu übergegangen, für erste Versuche in der Kombination mit der Brennstoffzelle das im Verhalten einfachere Hydroalloy C_5 zu verwenden.

4.1 Betriebsarten

Für den Anschluss eines Metallhydridspeichers an eine Brennstoffzelle sind zwei Szenarien denkbar. Einmal wird der Reaktor beladen und unter Beladungsdruck an die Brennstoffzelle angeschlossen. Hierfür muss ein Druckminderer zwischengeschaltet werden, um die auf einem bedeutend niedrigerem Druckniveau arbeitende Brennstoffzelle nicht zu gefährden. Günstig ist diese Variante für Tieftemperaturhydride, welche sich bereits bei Raumtemperatur durch eine Drucksenkung entladen können und daher unter höherem Druck eine höhere Wasserstoffbeladung beibehalten. Das Zwischenschalten eines Gasdruckminderers ermöglicht eine einfache Regelung der Wasserstoffzufuhr zur Brennstoffzelle und verhindert einen Überdruck an der Anodenseite.

Im zweiten Szenario wird der Reaktor nach dem Beladungsvorgang auf Umgebungsdruck gebracht und kann auch so gelagert werden. Für eine Freisetzung des Wasserstoffs muss der Reaktor erwärmt werden. Dies ist besonders für Hochtemperaturhydride sinnvoll, da ein niedriges Druckniveau gleichzeitig das für die Wasserstofffreisetzung benötigte Temperaturniveau senkt. Eine Regelung der Wasserstoffzufuhr zur Brennstoffzelle ohne Druckminderer ist theoretisch durch Temperaturregelung des Metallhydrids möglich. Die technische Umsetzung dürfte allerdings aufgrund des unvorteilhaften Wärmeübergangs zwischen Reaktor und Heizsystem eine Herausforderung sein. Ein Versuch, diese Art der Regelung in dem hier vorgestellten Modell umzusetzen und zu simulieren war nicht erfolgreich. Eine Druckabsenkung auf nahezu Umgebungsdruck konnte jedoch mit dem Tieftemperatur-Reaktor-Modell simuliert werden (Abbildung 4.1). Hierzu wurde das Modell im beladenen Zustand initialisiert und der Druck über einen längeren Zeitraum schrittweise von 50 bar auf 1,1 bar reduziert. Die aus der Drucksenkung

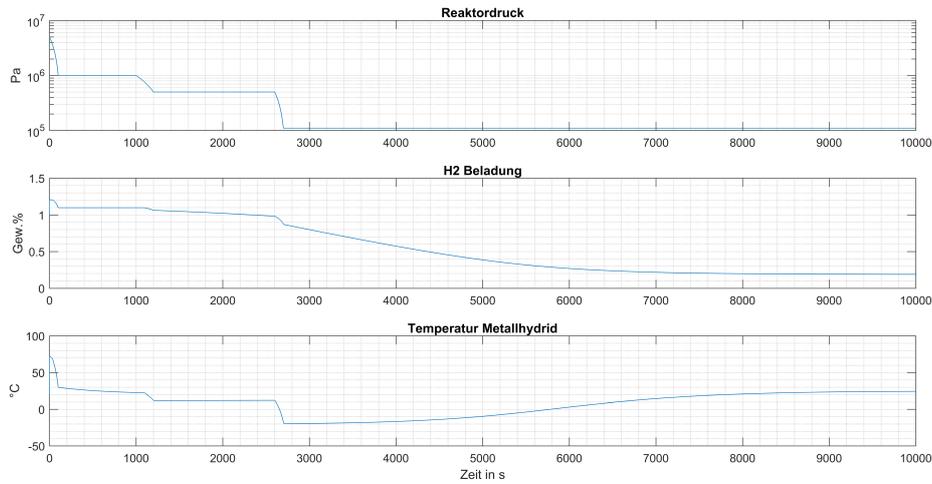


Abbildung 4.1: Desorptionsvorgang von Hydroalloy C_5 durch schrittweise Druckreduzierung

resultierende Verschiebung des chemischen Gleichgewichts verursacht zeitweise eine rapide Temperatursenkung auf bis zu $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Die Wärmezufuhr durch das mit 298 K und $0,012\frac{\text{kg}}{\text{s}}$ fließende Wärmemittel findet nur träge statt. Die Wasserstoffbeladung stellt sich letztendlich auf $0,2\text{ Gew.}\%$ ein, was einem Kapazitätsverlust von über 80% entspricht. Auf ähnliche Weise wurden in Abbildung 4.2 für Hydroalloy C_5 und einer Umgebungstemperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ die sich bei unterschiedlichen Wasserstoffdrücken einstellende Beladung simuliert. Abbildung 4.3 zeigt den Einfluss der Eingangstemperatur des Wärmemittels auf die Wasserstoffbeladung bei jeweils 1 bar , 10 bar und 20 bar .

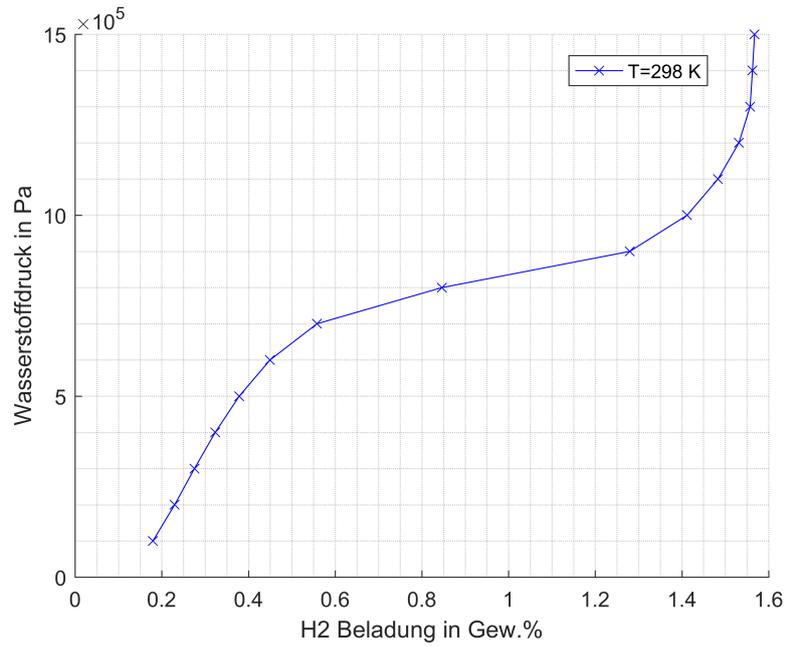


Abbildung 4.2: Konzentrations-Druck-Isotherme für den Entladevorgang von Hydroalloy C₅ bei 298 K

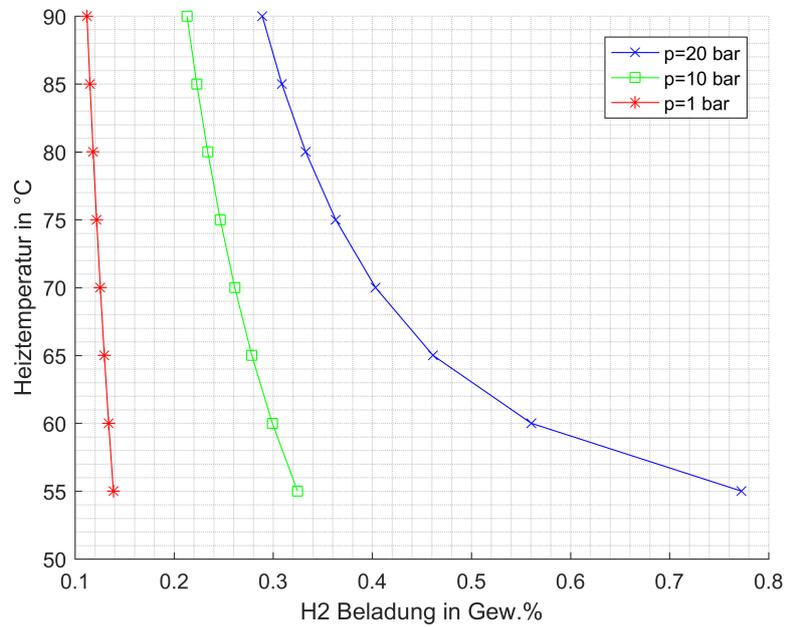


Abbildung 4.3: Einfluss der Heizmitteltemperatur auf die Wasserstoffbeladung von Hydroalloy C₅

4.2 Modellaufbau

Für das folgende Test-Modell wird davon ausgegangen, dass der Reaktor mit einer Beladung von bis zu 1,5 Gew. % und einem Druck von 50 bar bei einer Temperatur von 298 K initialisiert vorliegt. Da die Brennstoffzelle laut Datenblatt für einen maximalen Anodeneingangsdruck von 0,55 bar ausgelegt ist, sollte auch in der Simulation ein Druckminderer-Modell zwischengeschaltet werden. Um dies in Modelica umzusetzen wird das Druckminderer-Modell `PressureReduction` erstellt.

Dieses Modell simuliert ein kleines Volumen mit einer Eingangs- und einer Ausgangsöffnung. Vor die Eingangsöffnung ist dem Volumen ein regelbares Ventil vorgeschaltet. Steigt der Druck in dem Volumen über einen festgelegten Druck `p_x`, so wird das Ventil geschlossen. Sinkt der Druck in Folge dessen im Volumen, wird das Ventil wieder geöffnet. Wie weit das Ventil geöffnet wird, kann mit dem Parameter `v_opening` eingestellt werden. Wird die maximale Öffnung vergrößert, erhöht sich die Amplitude des sich im Volumen einstellenden Druckes und damit die Druckschwankungen an der Anode. Wird ein kleinerer Wert eingestellt, verlängert sich die Simulationsechtzeit. Mit einer Einstellung von 10% konnten zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden, eine Änderung dieses Wertes je nach Anforderung kann vorgenommen werden. Zur Vermeidung von numerischen Komplikationen ist der Signaleingang des Ventils mit einem `criticalDamping`-Filter zweiter Ordnung versehen. Die im Ventil voreingestellte Leckageöffnung wurde für bessere Simulationsergebnisse verkleinert.

Mit der Regulierung des Anodeneingangsdruckes durch das Modell `PressureReduction` wird die Brennstoffzelle von dem Druckniveau des Reaktorausgangs entkoppelt. Daher ist die von der Brennstoffzelle generierte Spannung unabhängig von Druckschwankungen des Reaktors und es kann bei gleichbleibender Last eine konstante Spannung erzeugt werden.

Weitere Komponenten des in Abbildung 4.4 gezeigten Testmodells `MeHFuelCellSystem` sind die Ventile `ValveLoad` und `ValveLockMeH`. Diese können über die zeitabhängige Steuerung `ValveControl` geschlossen und geöffnet werden. Somit lässt sich in einem Versuch der Tank be- und wieder entladen. Das Volumen `H2_Vo1` dient in dem in Abbildung 4.4 gezeigten System lediglich dazu, dem Reaktor einen Außendruck zuzuweisen. Dies vereinfacht die Initialisierung des Metallhydridspeicher Modells da so Überbestimmungen in den KDI-Gleichungssystemen vermieden werden können.

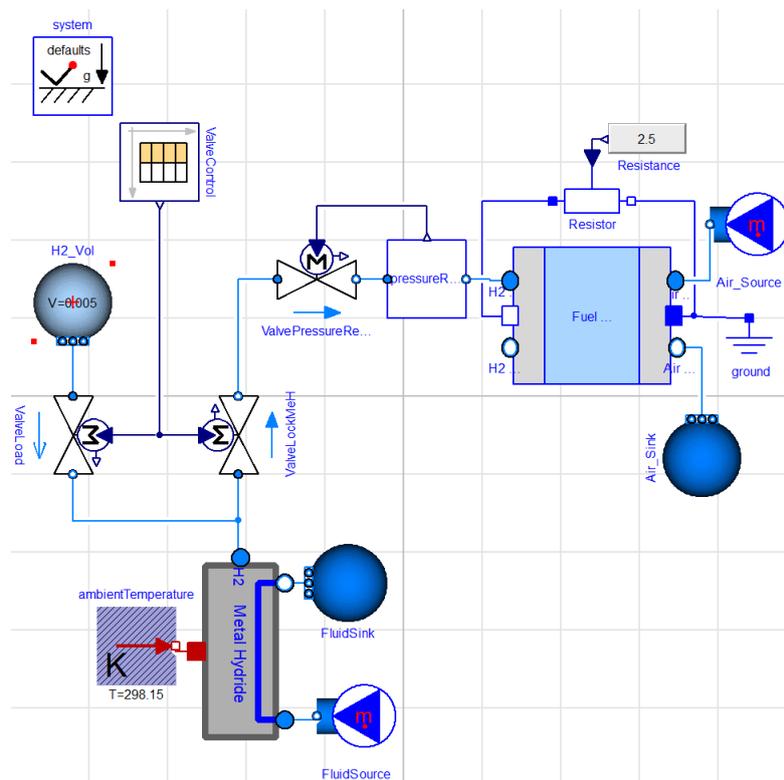


Abbildung 4.4: Testmodell MeHFuelCellSystem

4.3 Versuche

Bevor erste Versuche mit dem gesamten System gemacht werden können, müssen passende Startparameter für eine Initialisierung gefunden werden. Für den Metallhydridspeicher wird dabei versucht, sich an den bekannten Konzentrations-Druck-Isothermen (siehe Kapitel 2.2.2) zu orientieren. Weitere Parameter sind in der Tabelle 4.1 einzusehen. Werden einzelne Werte für Versuche verändert, ist das in den jeweiligen Unterkapiteln festgehalten. Die Brennstoffzelle wird im so genannten Dead-End-Betrieb betrieben [15]. Das bedeutet, dass der Anodenausgang geschlossen bleibt, und sich somit ein vom Verbrauch abhängiger Wasserstoffdurchfluss einstellt. Da die Simulationsechtzeit mit steigender Anzahl der Pellets stark zunimmt, wird das System nur mit zwei Pellets simuliert. Dies ist für die Aussagekraft der folgenden Versuche jedoch ausreichend.

Parameter	Definierte Startwerte
Metallhydrid	Hydroalloy C ₅
Anzahl Pellets	2
Kühlmittel	Wasser
Kühlmittelgeschwindigkeit	$m_{flow} = 0,012 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$
Kühlmittel Temperatur	$T = 90^\circ\text{C}$
Kühlmitteldruck	$p = 1 \text{ bar}$
Kathodeneingang Medium	Luft
Luftmassenstrom	$m_{flow} = 0,04 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$
Lufttemperatur	$T = 57^\circ\text{C}$
Luftdruck am Kathodenausgang	$p = 1 \text{ bar}$
Elektrischer Widerstand	$R = 2,5 \Omega$
Maximaldruck Druckminderer	$p_x = 0,5 \text{ bar}$
Volumen Druckminderer	$V = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$
H ₂ Volumen	$V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

Tabelle 4.1: Parameter für Versuche mit dem Testmodell MeHFuelCellSystem

4.3.1 Auswirkungen von Lastwechseln auf das System

Da Brennstoffzellensysteme nicht immer unter konstanter Last betrieben werden können, sind die Auswirkungen von rapiden Änderungen der Last auf das gesamte Brennstoffzellensystem interessant. Leistungsspitzen führen kurzfristig zu erhöhtem Wasserstoffbedarf. Dies wirkt sich wiederum auf den Anodendruck und somit auch auf den Druck in den restlichen Systemkomponenten aus. Abbildung 4.5 zeigt die Reaktion des Anodendruckes auf einen wechselnden Wider-

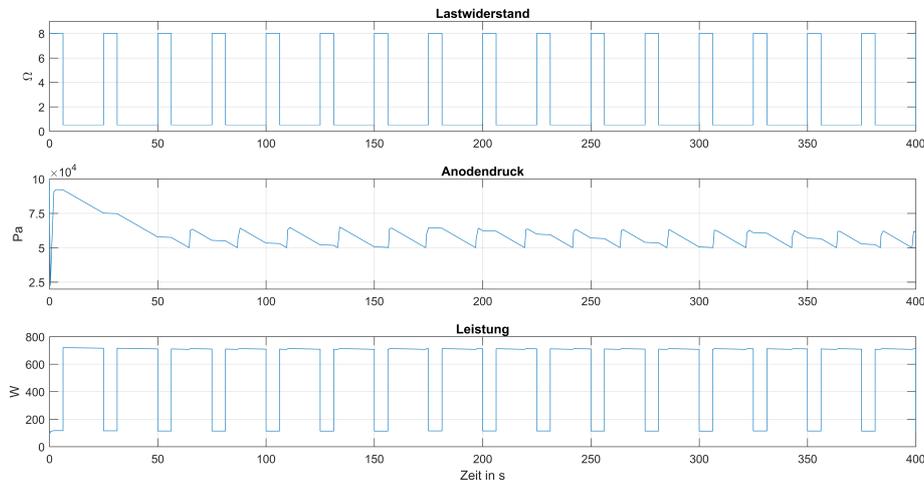


Abbildung 4.5: Verhalten der Brennstoffzelle bei rapiden Änderungen des Lastwiderstandes

stand. Der Widerstand wird mit einem pulsierenden Eingangssignal mit einer Periode von 25 s gesteuert. Das Eingangssignal hält den Widerstand für 6,25 s auf 8 Ω, wechselt ihn anschließend auf 0,5 Ω und hält ihn dabei für die restliche Dauer der Periode. Der sich daraufhin einstellende Wasserstoffdruck an der Anode ist nicht periodisch. Es lässt sich aus Abbildung 4.5 ablesen, dass

die plötzliche Leistungsspitze der Brennstoffzellen den Anodendruck rapide sinken lässt. Dadurch senkt sich auch der Druck im Druckminderer und es wird das Ventil zur Wasserstoffquelle leicht geöffnet. Dies lässt den Anodendruck wiederum ansteigen. Anschließend stellt sich durch den erhöhten Wasserstoffverbrauch ein starkes Druckgefälle ein. Sinkt die Leistung der Brennstoffzelle wieder, bleibt der Druck in der Anode nahezu stationär. Diese Abläufe erklären auch die nicht konstante Leistung bei niedrigem Widerstand. Es lässt sich erkennen, dass das simulierte System stabil auf rapide Lastwechsel reagiert. Ob ein vergleichbares reales System ebenso gut reagiert, muss allerdings experimentell bestätigt werden.

4.3.2 Einfluss der Reaktortemperatur auf die Speicherkapazität

Für die Bewertung eines Energiespeichersystems ist die Energie von Interesse, welche von dem System gespeichert und wieder freigesetzt werden kann. Im Falle eines Metallhydrid-Brennstoffzellen-Systems muss für den Entladevorgang dem System Energie in Form von Wärme zugeführt werden. Der Desorptionsprozess im Metallhydridspeicher verläuft endotherm und das Metallhydrid muss während des Entladevorganges durchgehend erwärmt werden. Die Wärmezufuhr geschieht in diesem Modell mittels einer Erwärmung des Kühlmittels welches an den Außenwänden des Reaktors in einem Ringspalt entlangfließt. Die Temperatur und die Fließgeschwindigkeit des Kühlmittels haben somit unmittelbar Einfluss auf den freigesetzten Wasserstoff.

In Abbildung 4.6 ist die Wärmeverteilung im Reaktor bei 1730s nach Start der Simula-

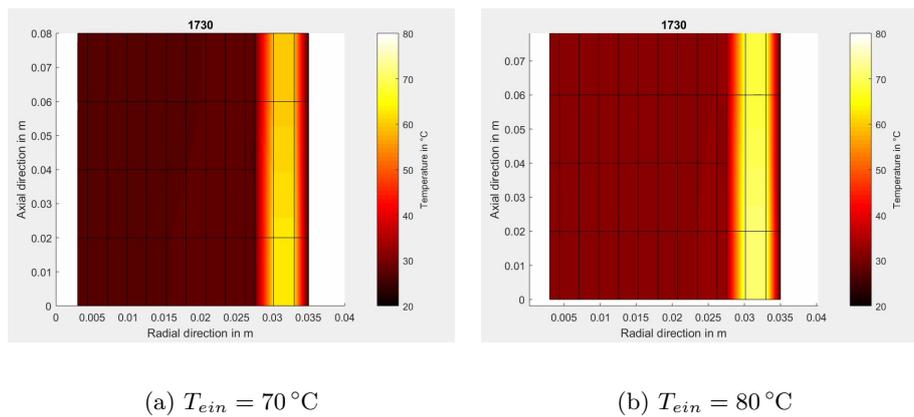


Abbildung 4.6: Wärmeverteilung im Reaktor bei $t = 1730\text{ s}$ und unterschiedlichen Heizmittel-Eintrittstemperaturen

tion bei unterschiedlichen Heizfluid-Temperaturen bei einer Fließgeschwindigkeit von $0,012\frac{\text{kg}}{\text{s}}$ zu sehen. Die niedrigere Eingangstemperatur des Kühlmittels bei Abbildung 4.6 a führt dazu, dass die Temperatur der Pellets schneller sinkt. Es kühlen die inneren Bereiche der Pellets durch die endotherme Reaktion schneller ab, als sie durch die Wärmezufuhr durch den Ringspalt erwärmt werden können. Dies führt nach und nach dazu, dass der Desorptionsprozess gestoppt wird bevor der Tank vollständig entladen ist und so die Brennstoffzelle nicht mehr mit ausreichend Wasserstoff versorgt wird. Es ist zu erwarten, dass die Temperatur nach kurzer Zeit durch externe Wärmezufuhr wieder zunimmt und der Desorptionsvorgang wieder fortgesetzt wird. In der Simulation jedoch, führt ein Abbruch des Desorptionsvorgangs zu einem vorzeitigen Ende der Simulation. Der Reaktor wird somit nicht vollständig entladen.

Da für die Erwärmung des Speichers Energie aufzuwenden ist, gilt es zu vermeiden, mehr elektrische Energie für die Pumpleistung oder die Beheizung aufzuwenden, als dadurch zusätzliche elektrische Energie freigesetzt wird. Wird dem Metallhydrid jedoch nicht ausreichend Wärme zugeführt, führt das zu einer Unterversorgung mit Wasserstoff der Brennstoffzelle. Im Folgenden wird daher untersucht, welche Auswirkung die Heizmitteleingangstemperatur bei unterschiedlicher Leistungsabgabe auf die Speicherkapazität des Systems hat. Es wird versucht mit minimalem Energieaufwand eine möglichst lange Wasserstoffversorgung der Brennstoffzelle zu erreichen. Der notwendige Energieaufwand, ist von der Leistungsabgabe der Brennstoffzelle abhängig.

Bricht der Desorptionsprozess vorzeitig ab, endet die Simulation. Die bis zum Ende der Simulation freigesetzte Energie lässt sich in Wattstunden ausdrücken. Die erreichten Wattstunden können als die Speicherkapazität dieses Systems interpretiert werden, da sie die elektrische Energie beschreiben, welche von diesem System ohne Unterbrechung über einen gewissen Zeitraum zur Verfügung gestellt werden kann. Sie ist in Abbildung 4.7 für die jeweilige Heiztemperatur und Leistungsabgabe bei einem Massenstrom von $0,012 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ aufgetragen.

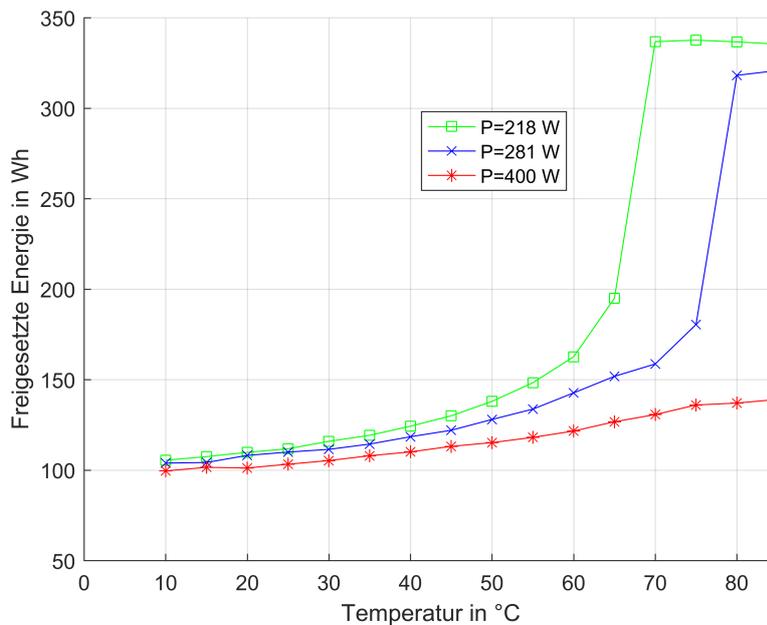


Abbildung 4.7: Energiespeicherkapazität abhängig von Heiztemperaturen und Leistung

Initialisiert wird der Reaktor mit einer Starttemperatur von 50 K, einem Anfangsdruck von 35 bar und einer Beladung von 1.5 %. Die in den zwei Pellets gespeicherte Wasserstoffmenge entspricht zu Beginn daher ungefähr 0,01 kg. Bei 218 W und 281 W Brennstoffzellenleistung kann zwischen 65 °C und 80 °C ein starker Anstieg in der Speicherkapazität bei geringer Temperaturerhöhung erreicht werden. Eine weitere Temperatursteigerung bringt jedoch nur mehr eine geringe Steigerung oder sogar Senkung der gespeicherten Energie. Dies ist dadurch

zu erklären, dass eine schnellere Desorption mit einer schnelleren Temperaturreduzierung im Metallhydrid einhergeht. Ein ähnlicher Sprung wird bei 400 W und höheren Temperaturen erwartet, die Heizmitteleingangstemperatur ist jedoch durch die Verdampfungstemperatur von Wasser begrenzt. Ursache dafür, dass die abrufbare Speicherkapazität abhängig von der Brennstoffzellenleistung ist, ist der von der Leistung abhängige Wasserstoffverbrauch. Wird mehr Wasserstoff benötigt, führt dies zu einer höheren Druckverlustrate im Reaktor und damit schnelleren Entladung. Das Metallhydrid kühlt schneller ab und verursacht daher einen höheren Wärmebedarf, um weiterhin Wasserstoff freizusetzen.

Ein ähnliches Bild zeichnet sich ab, wenn man den Massenstrom des Wärmemittels variiert. In Abbildung 4.8 lässt sich ablesen, dass ab einer Fließgeschwindigkeit von $0,035 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ keine essenzielle Zunahme der freigesetzten Energie mehr stattfindet. Senkt man die Fließgeschwindigkeit allerdings unter diesen Wert, bricht der Entladevorgang frühzeitig ab.

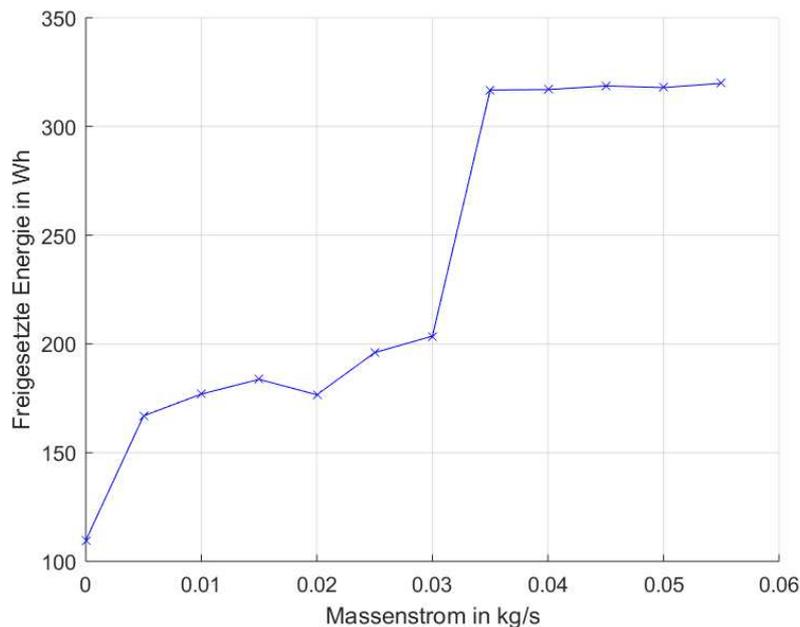


Abbildung 4.8: Energiespeicherkapazität bei variabler Fließgeschwindigkeit

4.3.3 Benötigte Pumpleistung abhängig von der Fließgeschwindigkeit

Das Modell `Reactor` simuliert den Ringspalt, durch den das Heizfluid fließt mit Hilfe des Modells `DynamicPipe` aus der `Modelica Standard Library`. Dieses Modell eignet sich gut, um das Wärmeübertragungsverhalten zwischen dem Fluid und dem Reaktor zu simulieren. Für die fluiddynamischen Vorgänge werden allerdings vereinfachende Annahmen getroffen, wie dass die Strömung laminar verläuft. Diese fluiddynamischen Vorgänge werden durch das Submodell `NominalLaminarFlow` beschrieben. Es simuliert für den Spalt einen Druckverlust ausgehend von vorher definierten Nominalwerten welche einer beliebigen Fließgeschwindigkeit `m_flow_nominal` einen linearen Druckverlust von `dp_nominal` zuordnen. Mithilfe dieser Werte werden die Druckverluste für verschiedene Fließgeschwindigkeiten berechnet. Diese Druckverluste

te sind entscheidend für die Pumpleistung, welche aufgebracht werden muss, um das erwärmte oder gekühlte Fluid in einer definierten Geschwindigkeit durch den Ringspalt zu befördern.

Da die Pumpenleistung den Eingenbedarf des Speichersystems beeinflusst, ist der Leistungsbedarf der Pumpe für unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten von Interesse. Der Leistungsbedarf der Pumpe kann nach Formel 4.1 berechnet werden, [1]. Hierbei ist P die Leistung in W, Δp die Druckdifferenz zwischen Rohreingang und Rohrausgang in Pa, \dot{V} das Fördervolumen in $\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$ und η bezeichnet den Wirkungsgrad der Pumpe. Dieser ist den jeweiligen Kennlinien des Herstellers zu entnehmen.

$$P = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}}{\eta} \quad (4.1)$$

Für die Kennlinie in Abbildung 4.9 wird mit unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten der Ausgangsdruck und der Eingangsdruck des Ringspalts simuliert. Die Simulationen werden mit einer Heizmitteltemperatur von 90 °C und 4 Pellets durchgeführt. Gleichung 4.1 wird verwendet, um die notwendige Leistung zu berechnen, welche aufgewendet werden muss, um das Fluid bei der jeweiligen Strömungsgeschwindigkeit durch den Ringspalt zu pumpen. Die Differenz der gemittelten Werte der jeweiligen Eingangs- und Ausgangsdrucke ergibt den Wert für Δp . Um den Volumenstrom aus dem Massenstrom zu berechnen, wird die Dichte des Heizfluids (Wassers) benötigt. Diese wird der Simulation entnommen und beträgt an dem Rohreingang $965 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Der Verlust durch den Pumpenwirkungsgrad wird in Abbildung 4.9 vernachlässigt. Der Wert für η wird daher vorerst mit 1 angenommen. Der reelle Wert für η ist abhängig vom Volumenstrom und ist den Kennlinien des verwendeten Pumpenmodells zu entnehmen. Da die Ergebnisse von Abbildung 4.9 auf den definierten Nominalwerten beruhen, sind diese Werte rein hypothetischer Natur. Um eine Aussage über den Leistungsbedarf der Pumpe eines realen Metallhydridreaktors zu treffen, müssen experimentell Daten aufgenommen werden und die Nominalwerte angepasst werden. Zusätzlich gilt es bei der Pumpenauslegung die Geometrie der zu- und wegführenden Rohrleitungen zu berücksichtigen.

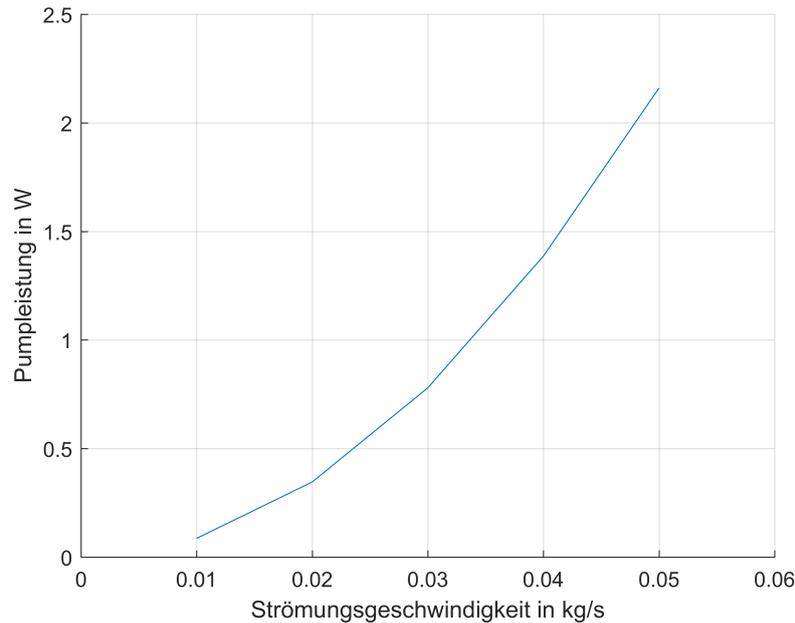


Abbildung 4.9: Aufzubringende Pumpleistung für die jeweilige Strömungsgeschwindigkeit bei einer Reaktorlänge von 0,16 m

4.3.4 Simulation einer Störung im Heizkreislauf

Es soll hier simuliert werden, inwiefern ein temporärer Ausfall oder eine Fehlfunktion in einem der Komponenten des Heizkreislaufs die Betriebsfähigkeit des Gesamtsystems beeinflusst. Der Heizkreislauf besteht aus einem Fluid welches beheizt und durch einen Ringspalt im Mantel des Reaktors gepumpt wird. Fällt entweder die Heizvorrichtung des Fluids, oder die Pumpe aus, kann eine ausreichende Beheizung des Reaktors nicht mehr sichergestellt werden. Dies sollte zu einer Abkühlung des Metallhydrids führen und somit zu einer Reduzierung des freigesetzten Wasserstoffs. Die Brennstoffzelle sollte daher nach einem längeren Ausfall des Heizsystems nicht mehr ausreichend mit Wasserstoff versorgt werden können. Es wird daher die Auswirkung auf die Brennstoffzellenleistung und die Wasserstofffreisetzung des Metallhydrids bei unterschiedlich lang andauernden Heizausfällen getestet. Hierfür werden verschiedene Temperatur- und Massenstrom-Profile simuliert.

Der Reaktor wird mit einer Starttemperatur von 323 K, einem Druck von 35 bar und einer Beladung von 1,5 % initialisiert. Der Heizkreislauf beheizt das Fluid auf 363 K und pumpt es mit $0,012 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ durch den Ringspalt. Ab Sekunde 280 wird die Temperatur innerhalb von 20 Sekunden auf eine Temperatur von 298 K herunter gekühlt. Sie wird auf dieser Temperatur für einige Zeit gehalten. Abbildung 4.10 zeigt die Auswirkung auf das System bei einer Temperaturreduzierung für 500 s.

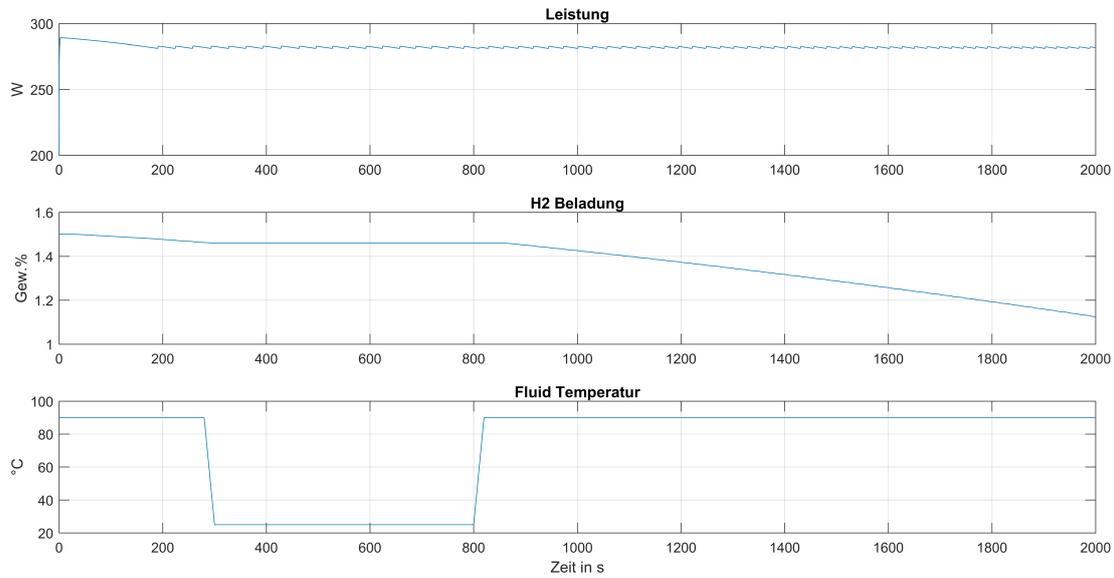


Abbildung 4.10: Versagen der Beheizung für einen Zeitraum von 500 s

Es ist in Abbildung 4.10 zu erkennen, dass die reduzierte Temperatur des Heizkreislaufs sich ohne große Verzögerung in der Wasserstofffreisetzung bemerkbar macht. Während des Heizausfalls stagniert die Wasserstofffreisetzung, was an dem Plateau in der H_2 -Beladung zusehen ist. Sobald wieder Wärme zugeführt wird, wird die Wasserstofffreisetzung nach einer kurzen Verzögerung fortgesetzt.

Ein ähnliches Bild ergibt sich, simuliert man einen Pumpenausfall wie in Abbildung 4.11. Eine rapide Reduzierung der Fördermenge auf $0,0001 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ führt zu einer Stagnation der Wasserstofffreisetzung. Jedoch tritt dieser Effekt sehr viel langsamer ein, da das erwärmte Heizfluid ebenfalls erst abkühlen muss.

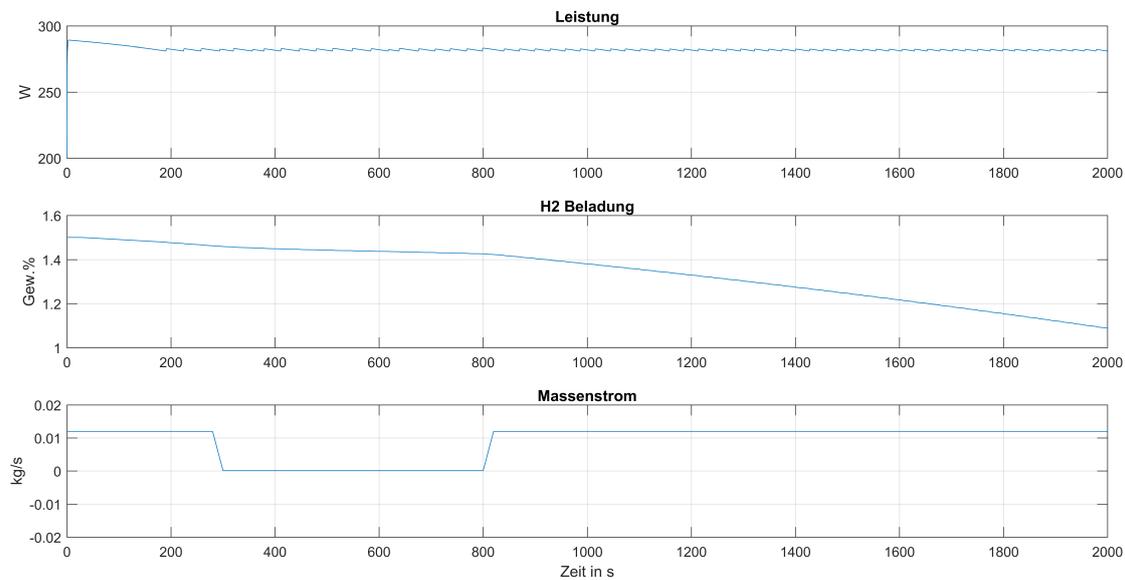


Abbildung 4.11: Versagen der Pumpe für einen Zeitraum von 500 s

An der Leistungskennlinie ist zu sehen, dass sich in der Simulation die stagnierende Wasserstofffreisetzung kaum bis gar nicht auf die Brennstoffzellenleistung auswirkt. Das Gesamtsystem scheint äußerst träge zu sein. Als Grund hierfür ist einerseits der Gasdruckminderer zu nennen der den im Reaktor herrschenden Druck auf ein sehr viel niedrigeres Niveau herunterregelt. Der Reaktordruck sinkt mit einer schnelleren Rate während das Metallhydrid keinen zusätzlichen Wasserstoff freisetzt. Auswirkungen auf die Brennstoffzelle hat dies jedoch erst, wenn der Reaktordruck unter den Maximaldruck des Gasdruckminderers sinkt. Dies passiert in dieser Simulation allerdings erst bei einem Ausfall von über 1100 s. Dann sinkt der Druck unter die als maximalen Wert eingestellten 0,5 bar und die Brennstoffzelle wird unterversorgt, was zu einem vorzeitigem Ende der Simulation führt. Des Weiteren beeinflusst das groß gewählte Volumen zur Initialisierung des Reaktors ebenfalls das Ergebnis. Dadurch, dass die Ventile aus numerischen Gründen immer eine Leckrate größer als Null benötigen, wird das Volumen nicht komplett vom System entkoppelt und dient somit ebenfalls als Puffer und alternatives Wasserstoffreservoir sobald das Metallhydrid keinen Wasserstoff mehr freisetzt. Dadurch kommt es zu einem verzögerten Druckabfall. In einem realen System ohne zusätzliches Volumen würde sich eine Stagnation der Wasserstofffreisetzung daher wesentlich schneller im Verhalten der Brennstoffzelle bemerkbar machen.

4.3.5 Einfluss des Druckminderervolumens auf die Leistungsabgabe der Brennstoffzelle

Das Modell `PressureReduction` reduziert den Druck des Metallhydridspeichers auf den Betriebsdruck der Brennstoffzelle. Hierfür wird ein kleines Volumen simuliert, in das Gas von dem Reaktor hineinströmt. Erreicht der Druck in dem Volumen einen Wert über dem eingestellten Maximaldruck, schließt sich ein Ventil vor dem Volumen. Es kann kein weiteres Gas hineinströmen bis genug Gas vom Volumen in die Brennstoffzelle geströmt ist und dadurch

der Druck in dem Volumen wieder unter den maximalen Druck sinkt. Durch diese Regelung ist der Anodendruck Schwankungen ausgesetzt. Dies verursacht wiederum Schwankungen in der Leistungsabgabe. Die Auswirkungen der Volumsgröße auf diese Schwankungen sollen hier untersucht werden.

Für Abbildung 4.12 wurde die Brennstoffzelle bei einer Last von $2,5\ \Omega$ für 1000s mit einem Druckminderervolumen von einmal $5 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^3$ und einmal $1 \cdot 10^{-4}\ \text{m}^3$ simuliert. Es zeigt sich, dass mit größerer Volumsgröße die Schwankungsbreite der Ausgangsleistung deutlich abnimmt.

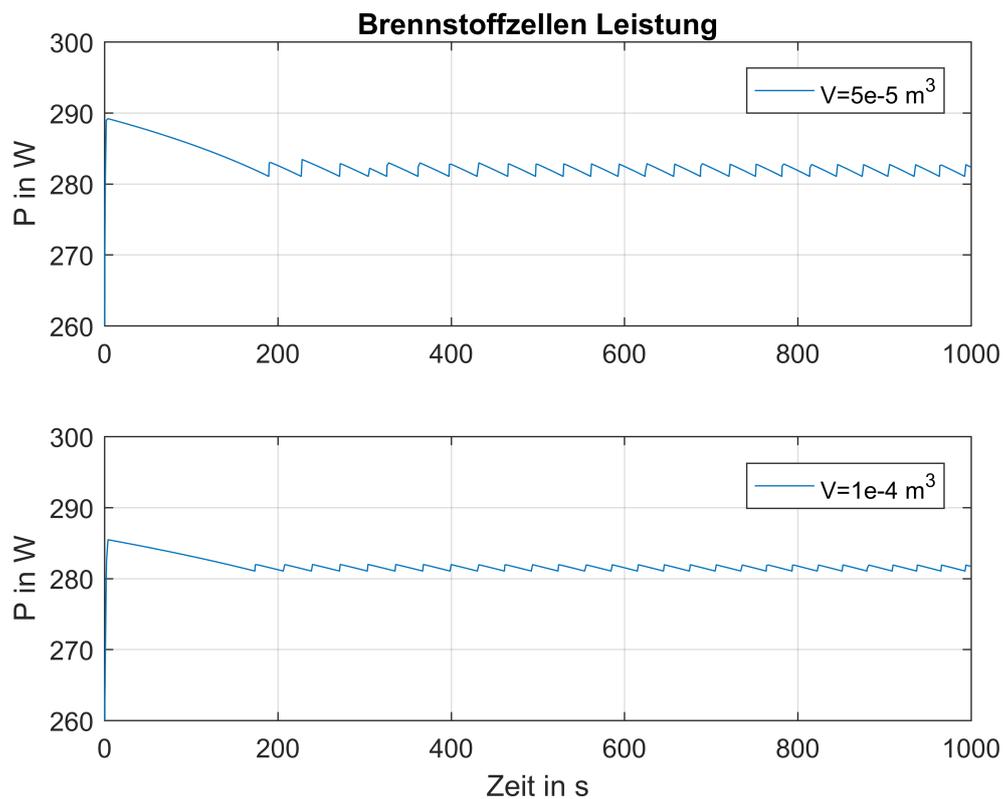


Abbildung 4.12: Leistungsschwankungen der Brennstoffzelle verursacht durch das Druckminderer-Modell

Es sei hier angemerkt, dass diese Simulationen durchgeföhrt worden sind. Diese nehmen ein Volumen von $1,9 \cdot 10^{-4}\ \text{m}^3$ ein. Bis zu einem Volumen von $4 \cdot 10^{-4}\ \text{m}^3$ kann das Modell ohne Probleme simuliert werden. Nimmt das Druckminderervolumen jedoch mehr als das doppelte des Reaktorvolumens an, bricht die Simulation kurz nach Beginn ab. Das im Verhältnis große Druckminderervolumen föhrt zu einem rapiden Druckabfall im Reaktor, welcher in einer Desorption des Wasserstoffs und somit in einem starken Temperaturabfall resultiert. Diese plötzlichen Wertänderungen föhren zu numerischen Komplikationen und die Simulation bricht ab.

Im Folgenden wird das Ausmaß der Auswirkung auf die Brennstoffzellen-Leistung evaluiert. Hierfür werden die Ausgangsleistung der Brennstoffzelle bei $2,5\ \Omega$ Lastwiderstand bei Volumina von $5 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^3$ bis $4 \cdot 10^{-4}\ \text{m}^3$ des Druckminderers simuliert. Für Abbildung 4.13 wurden der Durchschnitt der lokalen Schwankungsbreiten für jedes Volumen berechnet. Nicht berücksichtigt wurden jedoch die initialen Schwankungen bis Sekunde 125 der Simulation welche zu Beginn der Simulation entstehen.

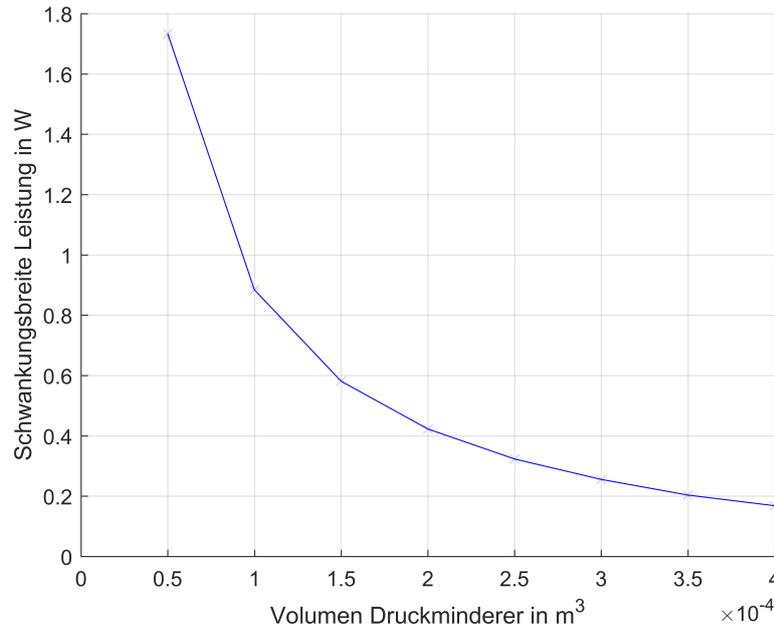


Abbildung 4.13: Leistungsschwankungen der Brennstoffzelle in Abhängigkeit vom Volumen des Druckminderer-Modells

Tatsächlich ist die Schwankungsbreite von unter 0,7 % bei einem relativ kleinen Volumen von $5 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^3$ recht gering. Es ist jedoch für die jeweilige Anwendung abzuschätzen, wie groß das Volumen sein sollte, um eine noch vertretbare Leistungsschwankung zu generieren. Ein Nachteil durch ein größeres Volumen, welches das Simulieren noch zulässt aber Leistungsschwankungen minimiert, würde sich lediglich konstruktiv ergeben. Es ist daher ein möglichst großes Volumen zu favorisieren.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Diskussion

Zu Beginn dieser Arbeit wird der aktuelle gesellschaftliche Kontext von Energiespeichern und insbesondere der Brennstoffzellentechnologie diskutiert. Es wird dabei verdeutlicht, dass eine technologische Bewertung der Brennstoffzelle nur in Kombination mit einem Wasserstoffspeicher als vollständiges Energiespeichersystem sinnvoll ist. Als Ziel dieser Arbeit wurde daher definiert, zu einem bereits vorhandenen Metallhydridspeicher-Modell ein kompatibles Brennstoffzellen-Modell zu entwerfen, um somit ein komplettes Metallhydridspeicher-Brennstoffzellensystem simulieren zu können. Hierfür wurden im weiteren Verlauf der Arbeit vorerst die theoretischen Grundlagen und einzelne Komponenten von Metallhydridspeichern und Brennstoffzellen erläutert. Da das Metallhydridspeicher-Modell in der Modellierungssprache Modelica implementiert wurde, und auch das Brennstoffzellen-Modell in Modelica implementiert werden soll, wird kurz Grundlegendes zur Sprache Modelica und dessen grafische Entwicklungsumgebung Dymola erklärt. Das Metallhydridspeicher-Modell ist modular aufgebaut, sodass unterschiedliche Metallhydride implementiert werden können. Daher konnte das Modell um ein weiteres Metall, eine Magnesium-Nickel-Legierung erweitert werden. Hierfür wurden die Konzentrations-Druck-Isothermen von Mg(2 % Ni) implementiert und eine Regelung der Eingangssignale hinzugefügt, um numerischen Instabilitäten entgegenzuwirken. Anschließend wurden zwei in Modelica verfügbare Brennstoffzellen-Modelle beschrieben und evaluiert. Nachdem sich keines dieser beiden Modelle als geeignet herausgestellt hat, wurde dazu übergegangen ein eigenes Brennstoffzellen-Modell zu entwickeln. Hierfür wurde ein mathematisches Modell gefunden, welches sich gut in der objektorientierten Modellierungssprache Modelica umsetzen lässt und alle Anforderungen erfüllt, um mit einem Speichermodell kombiniert werden zu können. Das umgesetzte Modell ist modular aufgebaut und es lassen sich unterschiedliche Typen von PEM-Brennstoffzellen erzeugen und simulieren. Erste Versuche mit dem Modell haben ein Verhalten auf Änderung der Last, Druck und Temperatur ähnlich dem realer Brennstoffzellen ergeben und sind somit zufriedenstellend ausgefallen. Schließlich war es möglich, das Brennstoffzellen-Modell mit dem Metallhydridspeicher-Modell zu kombinieren. Hierfür wurden vorerst verschiedene Betriebsarten evaluiert und Desorptionsvorgänge unter variablen Bedingungen simuliert. Um die Brennstoffzelle unter realistischem Anodendruck zu betreiben, und die Wasserstofffreisetzung des Reaktors effektiv Regeln zu können, wurde ein Druckminderer-Modell entworfen. Dieses regelt einen beliebigen Eingangsdruck herunter auf einen gewünschten Anodeneingangsdruck. Es wurden mit dem vollständigen Modell schließlich einige Versuche durchgeführt. Es wurden die Auswirkungen von rapiden Lastwechseln auf das System simuliert, die Speicherkapazität unter verschiedenen Betriebsbedingungen evaluiert, der Betrieb und Störungen von Komponenten des Heizkreislaufs simuliert und der Einfluss des Druckminderers auf die Ausgangsleistung untersucht.

5.1 Diskussion

Durch die Erweiterung des Reaktor-Modells um ein weiteres Metallhydrid konnte die Wärmeentwicklung des stark exothermen Absorptionsvorgangs von Mg(2 % Ni) simuliert werden. Damit dieses Metall mit Wasserstoff reagieren kann, muss es vorerst auf eine Temperatur von 423 K erwärmt werden. Dies geschieht in diesem Reaktormodell über die Erwärmung des Thermoöls welches durch einen Ringspalt entlang des Reaktormantels fließt. Erreicht das Metall die Reaktionstemperatur reagiert es heftig mit dem Wasserstoff und muss möglichst rasch gekühlt werden, damit einerseits die Reaktion weiterhin stattfinden kann und andererseits die maximal zulässige Temperatur von Mg(2 % Ni) nicht überschritten wird. Eine Simulation des Absorptionsvorganges ergab, dass die Reaktion bei einem Beladungsdruck von 30 bar zu Beginn der Beladung so schnell und so heftig verläuft, dass innerhalb kürzester Zeit die empfohlene Maximaltemperatur von 693 K überschritten wird. Als Ursachen hierfür kann einerseits die schlechte Wärmeübertragung von der Reaktorwand auf das Metallhydrid ausgemacht werden. Zwischen dem Metallhydrid und der Reaktorwand befindet sich ein konstruktiv notwendiger Luftspalt, welcher die Wärme naturgemäß schlecht überträgt. Dies resultiert in einem verzögerten Abkühlen des Hydrids und damit im Überhitzen. Die Simulation ergab jedoch, dass mit einem Reduzieren des Beladungsdruckes ein Erreichen der maximalen Temperatur vermieden werden kann. Ein Beladungsdruck von 20 bar sollte daher nicht überschritten werden. Eine weitere Reduzierung des Druckes wirkt sich jedoch negativ auf die Beladungsgeschwindigkeit aus. Weiters gilt es möglicherweise zu überdenken, ob die Konstruktion der Beheizung und Kühlung des Reaktors durch dasselbe Medium für diese Art von Metallhydrid sinnvoll ist. Nachdem das Metall so stark exotherm reagiert, würde es ausreichen, einen Teilbereich eines Pellets auf die notwendige Starttemperatur zu bringen. Eine dadurch gestartete Kettenreaktion beheizt dann die restlichen Pellets. Eine gleichzeitig begonnene Kühlung durch den Reaktormantel könnte dafür sorgen, dass das Metallhydrid die empfohlene maximale Temperatur nicht überschreitet. Des Weiteren gilt experimentell zu klären, ob die exotherme Reaktion tatsächlich so heftig ausfällt oder ob der für das Modell verwendete Tangens-Fit der Konzentrations-Druck-Isothermen im Bereich des Reaktionsbeginns angepasst werden muss.

Die mäßig gute Wärmeübertragung zwischen Kühlmedium und Pellet hat außerdem negative Auswirkungen auf die Speicherkapazität des Systems. Wie in 4.3.2 beschrieben, bricht der Entladevorgang vorzeitig ab, falls nicht schnell genug Wärme zugeführt werden kann. Ein besserer Wärmeübergang könnte daher dazu beitragen, das notwendige Temperaturniveau der Wärmemittleingangstemperatur zu senken und somit zu Einsparungen im Energiebedarf des Heizsystems führen. Dies würde sich positiv auf die Energiebilanz des Speichersystems auswirken und somit die Speicherkapazität erhöhen. Ebenfalls in Kapitel 4.3.2 wurde gezeigt, dass die Speicherkapazität des Systems leistungsabhängig ist. Kann der Metallhydridspeicher bei hoher Brennstoffzellenleistung und begrenzter Wärmezufuhr nicht vollständig oder zu langsam entladen werden, führt das zu einem Sinken der Speicherkapazität des Systems. Ein elektrischer Pufferspeicher, welcher zwischen Brennstoffzelle und Verbraucher geschaltet wird, könnte allerdings Leistungsspitzen abfangen und das Metallhydrid-Brennstoffzellensystem entlasten. Eine Möglichkeit, die Speicherkapazität des Systems zu erhöhen, wäre es, neben einer Verbesserung des Wärmeübergangs, die Abwärme oder Abluft der Brennstoffzelle für ein Vorwärmen des Heizkreislaufs zu verwenden. Das Einsparungspotential einer solchen Koppelung könnte in zukünftigen Arbeiten mit dem hier entwickelten Modell untersucht werden.

Literatur

- [1] K. S. B. AG. *Auslegung von Kreiselpumpen*. 2005.
- [2] M. Bhourri u. a. “Feasibility analysis of a novel solid-state H₂ storage reactor concept based on thermochemical heat storage. MgH₂ and Mg(OH)₂ as reference materials”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016), S. 20549–20561. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.125.
- [3] Felix Birkelbach. “Simulation eines Metallhydridreaktors in Modelica”. Projektarbeit. Technische Universität Wien, 2015. 10 S.
- [4] Kevin L. Davies. “Declarative Modeling of Coupled Advection and Diffusion as Applied to Fuel Cells”. Georgia Institute of Technology, 2014. 437 S.
- [5] Delta Electronics Inc. *FFB0912EHE(REV00) Data Sheet*. 2005.
- [6] Gfe, Hrsg. *Datenblatt Hydroalloy C*.
- [7] Evangelos I. Gkanas u. a. “Synthesis and Hydrogen Sorption Characteristics of Mechanically Alloyed Mg(NixMn1-x)₂ Intermetallics”. In: (2017). URL: <http://arxiv.org/pdf/1702.04807v1>.
- [8] Hans-Peter Klein. “Betriebsverhalten einer zweistufigen Metallhydrid-Sorptionsanlage zur Kälteerzeugung”. Dissertation. Universität Stuttgart, 2007. 155 S.
- [9] Kai Herbrig u. a. “Hydrogen storage systems based on hydride-graphite composites. Computer simulation and experimental validation”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (17, 2013), S. 7026–7036. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.104.
- [10] Jörg Kapischke u. a. “Measurement of the pressure-composition isotherms of high-temperature and low-temperature metal hydrides”. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 18 (1, 1998), S. 70–81. ISSN: 08941777. DOI: 10.1016/S0894-1777(98)10007-9.
- [11] Panos Konstantin. *Praxisbuch Energiewirtschaft. Energiewandlung, -transport und -beschaffung, Übertragungsnetzausbau und Kernenergieausstieg*. ger. 4th ed. VDI-Buch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. 1590 S. ISBN: 978-3-662-49822-4. URL: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=4813396>.
- [12] Ph. Krüger u. a. “Synchrotron X-ray tomography for investigations of water distribution in polymer electrolyte membrane fuel cells”. In: *Journal of Power Sources* 196 (12, 2011), S. 5250–5255. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.042.
- [13] Cristian Kunusch u. a. *Sliding-Mode Control of PEM Fuel Cells*. eng. 1. Aufl. Advances in Industrial Control. Kunusch, Cristian (VerfasserIn) Puleston, Paul (VerfasserIn) Mayosky, Miguel (VerfasserIn). s.l.: Springer Verlag London Limited, 2012. 197 S. ISBN: 1447124308. URL: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10528724>.

- [14] Peter Kurzweil. *Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung*. ger. Unter Mitarb. von Ottmar Schmid. 3., überarbeitete und aktualisierte Auflage. Kurzweil, Peter (VerfasserIn) Schmid, Ottmar (MitwirkendeR). Wiesbaden: Springer Vieweg, 2016. 260 S. ISBN: 9783658149345. DOI: 10.1007/978-3-658-14935-2. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-14935-2>.
- [15] Jochen Lehmann u. a. *Wasserstoff und Brennstoffzellen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN: 978-3-642-34667-5. DOI: 10.1007/978-3-642-34668-2.
- [16] David Lindenthaler. “Modellierung eines Metallhydridspeichers”. Bachelorarbeit. Technische Universität Wien, 2014. 33 S.
- [17] Ronald F. Mann u. a. “Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell”. In: *Journal of Power Sources* 86 (1-2 2000), S. 173–180. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00484-X.
- [18] Matthias Müllner. “Wasserstoff- und Wärmespeicherung in Metallhydriden”. Technische Universität Wien, 2014. 116 S.
- [19] Ryan P. O’Hayre u. a. *Fuel cell fundamentals*. Third edition. O’Hayre, Ryan P, (author.) Hoboken New Jersey: Wiley, 2016. xx, 580 pages ; ISBN: 9781119113805.
- [20] Carsten Pohlmann u. a. “Hydrogen storage properties of compacts of melt-spun Mg90Ni10 flakes and expanded natural graphite”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), S625–S628. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.11.060.
- [21] Carsten Pohlmann u. a. “Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (23 2010), S. 12829–12836. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.104.
- [22] Jay T. Pukrushpan u. a. “Simulation and Analysis of Transient Fuel Cell System Performance Based on a Dynamic Reactant Flow Model”. In: *Simulation and Analysis of Transient Fuel Cell System Performance Based on a Dynamic Reactant Flow Model*. ASME 2002 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. (New Orleans, Louisiana, USA). Hrsg. von Jay T. Pukrushpan u. a. ASME, 2002, S. 637–648. ISBN: 0-7918-3629-0. DOI: 10.1115/IMECE2002-32051.
- [23] Miguel Rubio u. a. “FuelCellLib - A Modelica Library for Modeling of Fuel Cells”. In: *4th International Modelica Conference* (2005), S. 75–82.
- [24] Ibrahim M. M. SALEH u. a. “Simplified mathematical model of proton exchange membrane fuel cell based on horizon fuel cell stack”. In: *Journal of Modern Power Systems and Clean Energy* (4, 2016), S. 668–679. ISSN: 2196-5625. DOI: 10.1007/s40565-016-0196-5.
- [25] Ibrahim M. Saleh u. a. “Modelling and examining open circuit voltage for PEM fuel cell”. In: *Journal of Electrical Engineering* (3, 2013), S. 140–146.
- [26] R. Seyethai u. a. “Mathematical Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell”. In: *International Journal of Computer Applications (0975 – 8887)* (2011).
- [27] The Modelica Association. *The Modelica Website*. URL: www.modelica.org.
- [28] Johannes Töpler u. a. *Wasserstoff und Brennstoffzelle. Technologien und Marktperspektiven*. ger. SpringerLink. Berlin: Springer Vieweg, 2014. 281 S. ISBN: 9783642374142. DOI: 10.1007/978-3-642-37415-9. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-37415-9>.
- [29] Zehra Ural u. a. “MATHEMATICAL MODELS OF PEM FUEL CELLS”. In: *5th International Ege Energy Symposium and Exhibition (IEESE-5)* (2010).

- [30] Andreas Züttel. “Hydrogen storage methods”. eng. In: *Die Naturwissenschaften* 91 (4 2004). Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov’t Review, S. 157–172. ISSN: 0028-1042. DOI: 10.1007/s00114-004-0516-x. eprint: 15085273. (Besucht am).
- [31] Andreas Züttel. “Materials for hydrogen storage”. In: *Materials Today* (2003).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Unterschied zwischen elektrochemischer und thermischer Energiewandlung	2
2.1	Zellreaktionen unterschiedlicher Brennstoffzellentypen[14, S.6]	4
2.2	Schematischer Aufbau einer PEM-Zelle mit Detail der PE-Membran [15, S.32] . .	5
2.3	Schematischer Aufbau eines Brennstoffzellenstacks [15, S.33]	6
2.4	Tomographie einer einzelnen PEMFC (auch engl. MEA, <i>Membrane Electrode Assembly</i>) in Betrieb. In den Gaskanälen sind Wassertropfen zu erkennen.[12] . . .	7
2.5	Auswahl an Gasverteilerfelder Varianten [19]	8
2.6	Links ist das neue 3D-fine-mesh flow field zu sehen und rechts das ältere Zell-Design aus dem 2008 Toyota FCHV-adv Modell (Quelle: Toyota)	8
2.7	Spannungs-Strom Kennlinie einer Brennstoffzelle mit Verlusten [15]	10
2.8	Idealisierte Konzentrations-Druck-Isothermen und Van't-Hoff-Gerade [31]	13
2.9	KDI Fit und experimentell ermittelte Werte für Absorption und Desorption von Hydroalloy C5 [18, 9]	14
2.10	KDI Fit und experimentell ermittelte Werte für Absorption und Desorption von Mg(2 % Ni) [18, 10]	16
3.1	Für die Simulation verwendeter Metallhydrid Reaktor [16]	18
3.2	Schematische Skizze des Metallhydridspeicher-Modells in Modelica [3]	20
3.3	Test-Modell für Mg(2%Ni) in Modelica	21
3.4	Wasserstoffbeladung und Temperaturverlauf eines Pellet Segmentes eines Mg(2 % Ni) Hydridspeichers bei unterschiedlichem Wasserstoffdruck	22
3.5	Wasserstoffbeladung und Temperaturverlauf eines Pellet-Segmentes eines Mg(2 % Ni) Hydridspeichers bei einer Simulationszeit von $t = 1139$ s	23
3.6	Brennstoffzellen-Modell der Bibliothek FuelCellLib	25
3.7	Physikalische Ebenen der FCSys Library [4]	25
3.8	Brennstoffzellen-Komponenten mit eingezeichneten Fließrichtungen von Elektronen, Protonen, Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser, [4]	26
3.9	Diagramm einer mit FCSys modellierten Brennstoffzelle, [4]	26
3.10	Ein simulierter Brennstoffzellen Prüfstand mit der FCSys-Bibliothek [4]	27
3.11	Schema des mathematischen Brennstoffzellen-Modells	29
3.12	Schematische Skizze des Anoden-und Kathoden-Modells, [24]	30
3.13	Lüfterkennlinie des Delta-Luftgebläses [24, 5]	34
3.14	Informationsfluss zwischen den einzelnen Modellen in FCell	35
3.15	Test des Modells FCell	36
3.16	Spannungs-Strom Kennlinie von FCell unter verschiedenen Wasserstoff-Eingangsdrücken	37

3.17 Spanungs-Strom Kennlinie von FCell unter verschiedenen Betriebstemperaturen . 38

4.1 Desorptionsvorgang von Hydroalloy C_5 durch schrittweise Druckreduzierung . . . 40

4.2 Konzentrations-Druck-Isotherme für den Entladevorgang von Hydroalloy C_5 bei 298 K 41

4.3 Einfluss der Heizmitteltemperatur auf die Wasserstoffbeladung von Hydroalloy C_5 41

4.4 Testmodell `MeHFuelCellSystem` 43

4.5 Verhalten der Brennstoffzelle bei rapiden Änderungen des Lastwiderstandes . . . 44

4.6 Wärmeverteilung im Reaktor bei $t = 1730$ s und unterschiedlichen Heizmittel-Eintrittstemperaturen 45

4.7 Energiespeicherkapazität abhängig von Heiztemperaturen und Leistung 46

4.8 Energiespeicherkapazität bei variabler Fließgeschwindigkeit 47

4.9 Aufzubringende Pumpleistung für die jeweilige Strömungsgeschwindigkeit bei einer Reaktorlänge von 0,16 m 49

4.10 Versagen der Beheizung für einen Zeitraum von 500 s 50

4.11 Versagen der Pumpe für einen Zeitraum von 500 s 51

4.12 Leistungsschwankungen der Brennstoffzelle verursacht durch das Druckminderer-Modell 52

4.13 Leistungsschwankungen der Brennstoffzelle in Abhängigkeit vom Volumen des Druckminderer-Modells 53

Tabellenverzeichnis

2.1	Thermodynamische Daten der PEM - Brennstoffzellenreaktion nach [14]	9
2.2	Koeffizienten für die Erstellung einer KDI nach der Doppel-Fit-Methode [9]	14
2.3	Koeffizienten für die Erstellung einer KDI nach der Tanges-Fit-Methode nach Müllner [18].	15
3.1	Variablen in Modelica-Ports	17
3.2	Komponenten FCSys mit simulierten Effekten [23]	24
4.1	Parameter für Versuche mit dem Testmodell <code>MeHFuelCellSystem</code>	44

Anhang A

Anhang

A.1 Metallhydridspeicher-Modell Erweiterung

```
1 package MgNiWithENG
2 "Material properties of pressed magnesium nickel(2%) pellets"
3 extends PartialHydrideWithGraphite(
4   rho_Graphite = 2140,
5   y_Graphite = 0.09,
6   c_Graphite = 500,
7   rho_Metal = 1737,
8   y_Metal = 0.74,
9   c_Metal = 1205,
10  k_0 = 1.28E5,
11  E_A = 1.345E-19,
12  omega_max = 0.08,
13  deltaH_adsorption = -73580,
14  deltaS_adsorption = -133.4,
15  deltaH_desorption = 73580,
16  deltaS_desorption = 113.4,
17  emissivity = 0.7,
18  T_StartReaction = 423);
19
20 //as no reliable values are accessible, same values for
21 //adsorption and desorption
22 //are used for deltaH, deltaS and PCI-coefficients (see
23 //Muellner 2014);
24 //Tangens-Fit method is used for MgNi not Double-Fit as in
25 //Hydroalloy
26
27 redeclare function extends equilibriumPressureAdsorption
28 protected
29 Real p1;
30 constant Real a1 = 0.977, a2 = 0.00025, a3 = 1050, a4 =
31 1.398, a5 = 158;
```

```

28   constant Real b1 = -970, b2 = 93.59999999999999, b3 = 3.625,
      b4 = -0.01224, b5 = 1.186 * 10 ^ (-5);
29   Real omega_H = state.omega*100;
30   Real T = state.T;
31   algorithm
32     p1:=(a1 + T * a2 * tan(omega_H * (T - a5) / a3 - a4)) * exp
      ((-74334 / (8.314462000000001 * T)) - (-134.55 /
      8.314462000000001)) + exp(b1 + b2 * omega_H + b3 * T + b4
      * T ^ 2 + b5 * T ^ 3);
33     p_eq:=p1*1E5;
34   end equilibriumPressureAdsorption;
35
36   redeclare function extends equilibriumPressureDesorption
37   protected
38     Real p1;
39     constant Real a1 = 0.977, a2 = 0.00025, a3 = 1050, a4 =
      1.398, a5 = 158;
40     constant Real b1 = -970, b2 = 93.59999999999999, b3 = 3.625,
      b4 = -0.01224, b5 = 1.186 * 10 ^ (-5);
41     Real omega_H = state.omega*100;
42     Real T = state.T;
43     algorithm
44       p1:=(a1 + T * a2 * tan(omega_H * (T - a5) / a3 - a4)) * exp
        ((-74334 / (8.314462000000001 * T)) - (-134.55 /
        8.314462000000001)) + exp(b1 + b2 * omega_H + b3 * T + b4
        * T ^ 2 + b5 * T ^ 3);
45       p_eq := p1*1E5;
46
47     end equilibriumPressureDesorption;
48 end MgNiWithENG;

```

Listing A.1: Package MgNi(2%) des Modells MetalHydrideStorage

A.2 Brennstoffzellen-Modell

```

1 package Units
2   type zetaconst = Real (
3     final quantity="empirical parametric constant",
4     final unit="V/K",
5     displayUnit="V/K");
6
7   type nozzleconst = Real (
8     final quantity = "Horizon FC specific constant",
9     final unit = "kg/(Pa.s)",
10    displayUnit = "kg/(Pa.s)");
11
12   type FaradayConst = Real (
13     final quantity = "Faraday Constant in A.s/mol",
14     final unit = "A.s/mol",
15     displayUnit = "A.s/mol");

```

```
16 end Units;
```

Listing A.2: Package Units

```

1 package PEMFCTypes
2   package PEMFCParameters
3
4     constant Integer n_cell(min = 1) "Number of fuel cells in
5       Stack";
6     constant SI.Length l_mem(min = 1e-100)
7       "Thickness of electrolyte membrane in m";
8     constant SI.Area A_fc(min=1e-100)
9       "Membrane active area of a single cell in m^2";
10    constant Integer lambda_mem(min=0) "No of water molecules in
11      structure of membrane.
12      0 for dry, 14 for saturated, 27 for super saturated";
13    constant SI.CurrentDensity i_m(min=1e-100)
14      "maximum current production capacity in A/m^2";
15    constant SI.Temperature T_cell(min=273) "Cell Temperature in
16      K";
17    constant SI.Volume V_sca(min=0.0) "Volume of a single cathode
18      in m^3";
19    constant SI.Volume V_san(min=0.0) "Volume of a single anode
20      in m^3";
21    constant Units.nozzleconst K_manifold(min=0) "Nozzle constant
22      in kg/(Pa*s)";
23    constant SI.Voltage zeta_1 "Empirical coefficient for
24      V_act";
25    constant Units.zetaconst zeta_2 "Empirical coefficient for
26      V_act";
27    constant Units.zetaconst zeta_3 "Empirical coefficient for
28      V_act";
29    constant Units.zetaconst zeta_4 "Empirical coefficient for
30      V_act";
31    constant Real act_t "Activation Losses tuning possibility (
32      default = 1)";
33    constant Real ohm_t "Ohmic losses tuning possibility (default
34      = 1)";
35    constant Real con_t "Concentration losses tuning possibility
36      (default = 1)";
37    constant Boolean air "True if run with air, false if run with
38      oxygen";
39    constant Boolean flowrev
40      "True for allowing flow reversal at anode (default=false)"
41      ;
42
43 end PEMFCParameters;
44
45 package HorizonH1000 "1kW Fuel Cell Stack "
46   extends PEMFCParameters(

```

```

32     n_cell(min=1) = 50,
33     l_mem(min=1e-100) = 2.5e-5,
34     A_fc(min=1e-100) = 7.84e-3,
35     lambda_mem(min=0) = 14,
36     i_m(min=1e-100) = 5000,
37     T_cell(min=273) = 330,
38     V_sca(min=0) = 9.702e-6,
39     V_san(min=0) = 9.702e-6,
40     K_manifold = 8.457e-7,
41     zeta_1 = -0.944,
42     zeta_2 = 3.54e-3,
43     zeta_3 = 80e-5,
44     zeta_4 = -1.96e-4,
45     act_t(min=0) = 1,
46     ohm_t(min=0) = 1,
47     con_t(min=0) = 1,
48     air = true,
49     flowrev= false);
50
51     end HorizonH1000;
52 end PEMFCTypes;
53
54 partial package Modelica.Icons.Package "Icon for standard
55     packages"
56 end Package;

```

Listing A.3: Package PEMFCTypes

```

1 model FCell
2   replaceable package FuelCell =
3     PEMFC_V8.PEMFCTypes.HorizonH1000
4     constrainedby PEMFC_V8.PEMFCTypes.PEMFCParameters;
5
6   import fl = Modelica.Fluid;
7
8   SI.ElectricCurrent I_fcell(start=5);
9   SI.Voltage V_fcell "Output voltage of a fuel cell in V";
10  SI.Power P_fcell "Electrical power of the fuel cell in W";
11  SI.Pressure p_O2ca "Oxygen pressure at cathode in Pa";
12  SI.Pressure p_H2an "Hydrogen pressure at anode in Pa";
13
14  /*-----Ports-----*/
15  CathodeFlow cathodeFlow( each I_fc = I_fcell)
16
17  AnodeFlow anodeFlow( each I_fc = I_fcell)
18
19  VoltageL voltageL(
20    each p_H2an=anodeFlow.p_H2an,

```

```

21     each p_02ca=cathodeFlow.p_02ca)
22     fl.Interfaces.FluidPort_a ANinlet1(redeclare package Medium =
23         Modelica.Media.IdealGases.SingleGases.H2)
24     fl.Interfaces.FluidPort_b ANoutlet1(redeclare package Medium =
25         Modelica.Media.IdealGases.SingleGases.H2)
26     fl.Interfaces.FluidPort_a CAinlet1(redeclare package Medium =
27         Modelica.Media.Air.SimpleAir)
28     fl.Interfaces.FluidPort_b CAoutlet1(redeclare package Medium =
29         Modelica.Media.Air.SimpleAir)
30     Modelica.Electrical.Analog.Interfaces.PositivePin pin_p1
31     Modelica.Electrical.Analog.Interfaces.NegativePin pin_n1
32 equation
33
34     I_fcell = voltageL.I_fc;
35     V_fcell = voltageL.V_fc;
36     P_fcell = V_fcell*I_fcell;
37     p_02ca = cathodeFlow.p_02ca;
38     p_H2an = anodeFlow.p_H2an;
39
40     connect(anodeFlow.ANinlet, ANinlet1)
41     connect(anodeFlow.ANoutlet, ANoutlet1)
42     connect(cathodeFlow.CAinlet, CAinlet1)
43     connect(cathodeFlow.CAoutlet, CAoutlet1)
44     connect(voltageL.pin_p, pin_p1)
45     connect(voltageL.pin_n, pin_n1)
46 end FCell;

```

Listing A.4: Modell FCell

```

1 model CathodeFlow
2   "Modell of the ractions at the cathode including supply and
3   return manifolds"
4   replaceable package FuelCell =
5     PEMFC_V8.PEMFCTypes.HorizonH1000
6     constrainedby PEMFC_V8.PEMFCTypes.PEMFCParameters;
7
8   SI.Pressure p_ca(start=1e5) "Pressure at cathode in Pa";
9
10  SI.Temperature T_st "Temperature stack in K";
11  SI.Volume V_ca "Volume of cathodes in m^3";
12
13  SI.MassFlowRate m_dot_wgen
14    "Mass flow of produced water as result of electrochemical
15    reaction in kg/s";
16  SI.MassFlowRate m_dot_wmbr
17    "Mass flow of water vapour across the electrolyte membrane
18    in kg/s";
19  SI.MassFlowRate m_dot_o2rct
20    "Mass flow of reacted oxygen in the cathode in kg/s";

```

```

18 Real n_d "Electro-osmotic drag coefficient";
19 Real oxyair "Percentage of oxygen in fluid";
20 SI.MolarMass M_oxyair "Molar mass of input fluid";
21
22 parameter Integer n_cell = FuelCell.n_cell;
23 parameter SI.Temperature T_cell = FuelCell.T_cell;
24 parameter SI.Volume V_sca = FuelCell.V_sca;
25 parameter Units.nozzleconst K_smoutca = FuelCell.K_manifold;
26 parameter Boolean air = FuelCell.air;
27
28 constant SI.MolarMass M_w = 18.015e-3 "Molar mass of water
    vapour in kg/mol";
29 constant SI.MolarMass M_o2 = 32.998e-3 "Molar mass of oxygen
    in kg/mol";
30 constant Real lambda_m = 7 "Membrane water content";
31 constant Units.FaradayConst Fconst = 9.64853399e4 "Faraday
    constant, A*s/mol";
32
33 //"Nozzle constant of supply manifold outlet representing the
    ratio of mass flow rate of gas to the pressure"
34
35 //Input//-----
36
37 SI.MassFlowRate m_dot_sminca
38     "Mass flow rate of the supply manifold inlet of the cathode
        side in kg/s";
39 SI.Pressure p_sminca
40     "Pressure at the supply manifold inlet at the cathode side
        in Pa";
41 input SI.ElectricCurrent I_fc "Total current drawn from FC in
    A";
42
43 //Output//-----
44
45 SI.Pressure p_O2ca "Pressure at cathode in Pa";
46 SI.Pressure p_rmoutca
47     "Pressure at the return manifold outlet at the cathode side
        in Pa";
48 SI.MassFlowRate m_dot_rmoutca
49     "Mass flow rate of the return manifold outlet in kg/s";
50
51 /*-----Ports-----*/
52
53 Modelica.Fluid.Interfaces.FluidPort_a CAinlet(redeclare
    package Medium =
54     Modelica.Media.Air.SimpleAir)
55 Modelica.Fluid.Interfaces.FluidPort_b CAoutlet(redeclare
    package Medium =
56     Modelica.Media.Air.SimpleAir)

```

```

57 equation
58   T_st = T_cell; //as measurement of FC is small Stack Temp
      equals Cell Temp
59   V_ca = V_sca*n_cell;
60
61   oxyair = if air then 0.21 else 1;
62
63   M_oxyair = if air
64   then Modelica.Media.IdealGases.Common.SingleGasesData.N2.MM
65   else M_o2;
66
67   //supply manifold inlet
68   CAinlet.p = p_sminca;
69   CAinlet.m_flow = m_dot_sminca;
70
71   m_dot_sminca = K_smoutca * (p_sminca-p_ca);
72
73   der(p_ca)=((m_dot_sminca/M_oxyair) - (m_dot_rmoutca/M_oxyair)
74             -
75             (m_dot_o2rct/M_o2) + ((m_dot_wgen-m_dot_wmbr)/M_w
76             ))
77             *((const.R*T_st)/V_ca);
78
79   m_dot_wgen = M_w*(n_cell*I_fc)/(2*Fconst);
80   m_dot_o2rct = M_o2*(n_cell*I_fc)/(4*Fconst);
81   m_dot_wmbr = M_w*(n_cell*n_d*I_fc)/Fconst;
82
83   n_d = 0.0029*lambda_m^2+0.05*lambda_m-3.4e-19;
84
85   //p_O2 at the cathode
86   p_O2ca = oxyair*p_ca;
87
88   //return manifold outlet
89   m_dot_rmoutca = K_smoutca * (p_ca-p_rmoutca);
90
91   CAoutlet.p = p_rmoutca;
92   CAoutlet.m_flow = m_dot_rmoutca;
93
94   CAinlet.h_outflow = inStream(CAoutlet.h_outflow);
95   CAoutlet.h_outflow = inStream(CAinlet.h_outflow);
96 end CathodeFlow;

```

Listing A.5: Modell CathodeFlow

```

1 model AnodeFlow
2   "Modell of the ractions at the anode including supply and
      return manifolds"
3   replaceable package FuelCell = PEMFC_V8.PEMFCTypes.HorizonH1000
4   constrainedby PEMFC_V8.PEMFCTypes.PEMFCParameters;

```

```

5
6 SI.Pressure p_an(start=1e5) "Pressure at the anode in Pa";
7                               /*start value of p_anin is
8                               adjustable*/
9 SI.MassFlowRate m_dot_h2rct "Mass flow rate of the reacted
10 hydrogen in kg/s";
11 SI.Temperature T_st "Temperature of stack";
12 SI.Volume V_an "Volume of anodes in m^3";
13
14 parameter Integer n_cell = FuelCell.n_cell;
15 parameter SI.Temperature T_cell = FuelCell.T_cell;
16 parameter SI.Volume V_san= FuelCell.V_san;
17 parameter Units.nozzleconst K_smoutan = FuelCell.K_manifold;
18 parameter Boolean flowrev = FuelCell.flowrev;
19
20 constant SI.MolarMass M_h2 = 2.016e-3
21   "Molar mass of molecular hydrogen in kg/mol";
22 constant Units.FaradayConst Fconst = 9.64853399e4 "Faraday
23 constant, A*s/mol";
24
25 //Input//-----
26 SI.MassFlowRate m_dot_sminan
27   "Mass flow rate of H2 coming out of H2 Source in kg/s";
28 SI.Pressure p_sminan
29   "Pressure at the supply manifold inlet at the anode side in
30 Pa";
31 input SI.ElectricCurrent I_fc "Total current drawn from FC in A
32 ";
33
34 //Output//-----
35 SI.Pressure p_H2an "Pressure of hydrogen at anode";
36 SI.Pressure p_rmoutan
37   "Pressure at the return manifold outlet at the cathode side
38 in Pa";
39 output SI.MassFlowRate m_dot_rmoutan
40   "Mass flow rate of the return manifold outlet in kg/s";
41
42 /*-----Ports-----*/
43
44 Modelica.Fluid.Interfaces.FluidPort_a ANinlet(redeclare
45   package Medium =
46     Modelica.Media.IdealGases.SingleGases.H2)
47 Modelica.Fluid.Interfaces.FluidPort_b ANoutlet(redeclare
48   package Medium =
49     Modelica.Media.IdealGases.SingleGases.H2)
50
51 equation
52 T_st = T_cell; //as measurement of FC is small Stack Temp
53   equals Cell Temp
54 V_an = V_san*n_cell;

```

```

45
46 //supply manifold inlet
47 ANinlet.p = p_sminan;
48 ANinlet.m_flow = m_dot_sminan;
49
50 m_dot_sminan = K_smoutan * (p_sminan-p_an);
51
52 der(p_an) = (m_dot_sminan - m_dot_h2rct - m_dot_rmoutan) * (
53     const.R*T_st)/(V_an*M_h2);
54
55 m_dot_h2rct = (M_h2*n_cell*I_fc)/(2*Fconst);
56
57 //p_H2 at the anode
58 p_H2an = p_an;
59
60 //return manifold outlet
61
62 m_dot_rmoutan = if flowrev
63     then K_smoutan*(p_an-p_rmoutan)
64     elseif p_an > p_rmoutan
65     then K_smoutan*(p_an-p_rmoutan)
66     else 0;
67
68 //m_dot_rmoutan = K_smoutan*(p_an-p_rmoutan);
69
70 ANoutlet.p = p_rmoutan;
71 ANoutlet.m_flow = m_dot_rmoutan;
72
73 ANinlet.h_outflow = inStream(ANoutlet.h_outflow);
74 ANoutlet.h_outflow = inStream(ANinlet.h_outflow);
75
76 end AnodeFlow;

```

Listing A.6: Modell AnodeFlow

```

1 model VoltageL
2     "Static model of the irreversible voltage losses of a PEMFC"
3     replaceable package FuelCell =
4         PEMFC_V8.PEMFCTypes.HorizonH1000
5         constrainedby PEMFC_V8.PEMFCTypes.PEMFCParameters;
6
7     parameter Integer n_cell = FuelCell.n_cell;
8     parameter SI.Length l_mem = FuelCell.l_mem;
9     parameter SI.Area A_fc = FuelCell.A_fc;
10    parameter Integer lambda_mem = FuelCell.lambda_mem;
11    parameter SI.CurrentDensity i_m = FuelCell.i_m;
12    parameter SI.Temperature T_cell = FuelCell.T_cell;
13    parameter SI.Voltage zeta_1 = FuelCell.zeta_1;
14    parameter Units.zetaconst zeta_2 = FuelCell.zeta_2;
15    parameter Units.zetaconst zeta_3 = FuelCell.zeta_3;

```

```

15 parameter Units.zetaconst zeta_4 = FuelCell.zeta_4;
16 parameter Real act_t = FuelCell.act_t;
17 parameter Real ohm_t = FuelCell.ohm_t;
18 parameter Real con_t = FuelCell.con_t;
19 parameter Boolean air = FuelCell.air;
20
21 SI.Voltage V_act
22     "Voltage drop due to the activation of the anode and cathode
23     in V";
24 SI.Voltage V_ohm "Voltage loss due to ohmic losses in V";
25 SI.Voltage V_con
26     "Voltage losses due to a reduction in reactant
27     concentrations in V";
28 SI.Voltage E_oc "Open Circuit Voltage or Nernst Potential in V"
29     ;
30 SI.Resistance R_ions "Ionic resistance in Ohm";
31 SI.Resistivity rho_m "Membrane specific resistivity in Ohm*m";
32 Real C_O2 "concentration of oxygen at the catalyst interface no
33     dimensions";
34 SI.CurrentDensity i_cell "current density drawn from fuel cell"
35     ;
36
37 //Output//-----
38
39 output SI.Voltage V_fc "Output voltage of a fuel cell in V";
40
41 //Inputs//-----
42
43 input SI.Pressure p_H2an "Hydrogen partial pressure in cell in
44     Pa";
45 input SI.Pressure p_O2ca "Oxygen partial pressure in cell in Pa
46     ";
47 flow SI.ElectricCurrent I_fc "Total current drawn from FC in A"
48     ;
49
50 //dimension corrections for empirical derived functions
51 //-----
52
53 constant SI.Temperature T_nodim = 1.0 "C_O2 should have no
54     dimensions";
55 constant SI.Pressure p_nodim = 1.0 "C_O2 should have no
56     dimensions";
57 constant SI.ElectricCurrent I_nodim = 1.0 "ln(I)needs to be
58     dimensionless";
59 constant SI.Voltage V_nodim = 1.0;
60 constant SI.Area A_nodim = 1.0;
61 constant SI.Resistivity rho_nodim = 1.0;

```

```

52 Modelica.Electrical.Analog.Interfaces.NegativePin pin_n
53 Modelica.Electrical.Analog.Interfaces.PositivePin pin_p
54
55 equation
56   V_fc = pin_p.v - pin_n.v;
57   0 = pin_p.i - pin_n.i;
58   I_fc = pin_p.i;
59
60   V_fc = n_cell*(E_oc +act_t*V_act + ohm_t*V_ohm + con_t*V_con);
61
62   E_oc = (1.228-(0.85e-3*((T_cell/T_nodim)-298.15)))+(4.3086e-5*(
        T_cell/T_nodim)*log((p_H2an/p_nodim)*((p_O2ca/p_nodim)^0.5)
        ))*V_nodim;
63
64   V_act = zeta_1+zeta_2*T_cell+zeta_3*T_cell*log(C_O2)+zeta_4*
        T_cell*log(I_fc/I_nodim);
65   C_O2 = p_O2ca/(5.08e6*exp(-T_nodim*498/T_cell)*p_nodim);
66
67   V_ohm = -I_fc*R_ions;
68   R_ions = (rho_m*l_mem)/A_fc;
69
70   // Dimension of SI.Resistivity is Ohm.m, the equation for rho_m
71   // is given in Ohm.cm and A_fc is to be substituted in cm^2
72   // therefore conversion is necessary
73
74   rho_m = 181.6*1e-2*rho_nodim*(1+0.03*(I_fc*A_nodim/(A_fc*
        I_nodim*1e4)))+
75   0.062*((T_cell/(303*T_nodim))^2)*((I_fc*A_nodim/(A_fc*I_nodim*1
        e4))^2.5))/
76   ((lambda_mem-0.634-3*(I_fc*A_nodim/(A_fc*I_nodim*1e4)))
77   *exp(4.18*((T_cell-303*T_nodim)/T_cell)));
78
79   V_con = if air
80   then (3*const.R*T_cell/(4*const.F))*log(1-(i_cell/i_m))
        -1.5607*(const.R*T_cell/(4*const.F))
81   else (3*const.R*T_cell/(4*const.F))*log(1-(i_cell/i_m));
82
83   i_cell=I_fc/A_fc;
84
85 end VoltageL;

```

Listing A.7: Modell VoltageLoss

```

1 model PressureReduction
2   replaceable package FuelCell =
        PEMFC_V8.PEMFCTypes.HorizonH1000
3     constrainedby PEMFC_V8.PEMFCTypes.PEMFCParameters;
4   SI.Pressure p_in;
5   SI.Pressure p_out;
6   SI.Pressure p(start=15e2);

```

```

7   SI.MassFlowRate m_flow_in;
8   SI.MassFlowRate m_flow_out(min=0);
9
10  parameter Units.nozzleconst K = FuelCell.K_manifold;
11  parameter Real v_opening = 0.1 "Valve Opening with 1 = open and
    0=closed";
12  parameter SI.Pressure p_x = 5e4;
13  parameter SI.Volume V = 0.00005;
14  constant SI.Temperature T = 293;
15
16  Modelica.Fluid.Interfaces.FluidPort_a port_a(redeclare package
    Medium =
17    Modelica.Media.IdealGases.SingleGases.H2)
18  Modelica.Fluid.Interfaces.FluidPort_b port_b(redeclare package
    Medium =
19    Modelica.Media.IdealGases.SingleGases.H2)
20
21  Modelica.Blocks.Interfaces.RealOutput valveopen
22  equation
23    port_a.p=p_in;
24    port_b.p=p_out;
25    port_a.m_flow = m_flow_in;
26    port_b.m_flow = m_flow_out;
27
28    m_flow_in = K * (p_in-p);
29
30    valveopen = if p<=p_x
31      then v_opening
32      else 0;           //valve is open 10%, adjustments are
    possible
33
34    der(p)= (m_flow_in+m_flow_out)*const.R*T/V;
35
36    m_flow_out = -K*(p-p_out);
37
38    port_a.h_outflow = inStream(port_b.h_outflow);
39    port_b.h_outflow = inStream(port_a.h_outflow);
40
41  end PressureReduction;

```

Listing A.8: Modell PressureReduction