



TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

DIPLOMARBEIT

**Experimentelle Entwicklung einer H₂-Purge-Strategie zur Maximierung
der Effizienz einer PEM-Brennstoffzelle**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs unter der Leitung von

Assoc. Prof. Dr. techn. Peter Hofmann

und

Dipl.-Ing. Christoph Steindl

E315

Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Christoph Humer



Aufgabenstellung für die Diplomarbeit

Herrn Christoph Humer, Matrikelnummer: 016 14 838 wird folgende Aufgabe gestellt:

„Experimentelle Entwicklung einer H₂-Purge-Strategie zur Maximierung der Effizienz einer PEM-Brennstoffzelle“

Ein vielversprechender Ansatz zur Defossilisierung des Transportsektors ist die Nutzung der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) als Energiequelle für den Antrieb im Fahrzeugbereich. Im Automotive-Bereich wird in der PEM-BZ an der Kathode Luftsauerstoff und an der Anode reiner Wasserstoff als Reaktand eingesetzt. Durch die Permeation von Stickstoff aus der Luft und Reaktionswasser von der Kathode zur Anode nimmt die Wasserstoffkonzentration an der Anode und in weiterer Folge auch die Zellspannung stetig ab. Bei Erreichung eines gewissen Schwellwertes muss die Anode mit frischem Wasserstoff gespült werden. Dies bedingt Verluste und somit eine Reduzierung der Effizienz.

Im Zuge der Diplomarbeit soll der Einfluss der Stickstoff- und Wasserkonzentration an der Anodenseite sowie das Potential zur Maximierung der Effizienz untersucht werden. Darauf aufbauend soll eine optimierte H₂-Purge-Strategie entwickelt und evaluiert werden.

Schwerpunkte:

- Literaturrecherche bezüglich des Einflusses der Stickstoff- und Wasserkonzentration an der Anode auf die Leistung und Funktionalität von PEM-Brennstoffzellen
- Untersuchungen am Brennstoffzellensystemprüfstand
- Bewertung des Einflusses der Stickstoff- und Wasserkonzentration an der Anode bei verschiedenen Betriebsbedingungen
- Entwicklung einer H₂-Purge-Strategie zur effizienten Entfernung von Wasser und Stickstoff im Hinblick auf eine Maximierung der Wasserstoffnutzung
- Evaluierung des Potentials zur Maximierung der Wasserstoffnutzung
- Auswertung und Analyse der Ergebnisse sowie schriftliche Ausarbeitung

Ein gebundenes Exemplar und eine Version der Diplomarbeit auf Datenträger sind am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der Technischen Universität Wien abzugeben.

Dauer: August 2021 - Jänner 2022

Kennzahl: E 066445

Die Ergebnisse der Arbeit sind vertraulich zu behandeln und dürfen nur mit schriftlicher Genehmigung des Institutsvorstandes weitergegeben bzw. veröffentlicht werden.

Die Benutzung der Versuchseinrichtungen des Institutes hat in den Dienststunden und unter Anleitung des Betreuers zu erfolgen. Dabei dürfen alle Arbeiten nur unter besonderer Beachtung der geltenden Sicherheitsvorschriften durchgeführt werden.

Einverstanden:

Betreuender Assistent:

Christoph Humer

DI Christoph Steindl

Betreuender Professor:

Institutsvorstand:

Assoc. Prof. Dr. Peter Hofmann

Prof. Dr. Bernhard Geringer

August 2022

B22016

Eidesstattliche Erklärung

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

„Experimentelle Entwicklung einer H₂-Purge-Strategie zur Maximierung der Effizienz einer PEM-Brennstoffzelle“

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin. Ich erkläre weiters an Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Arbeiten selbständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin/ einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, am 01.08.2022

Name

Sperrvermerk:

Ich weise darauf hin, dass die Diplomarbeit vertrauliche Informationen und unternehmensinterne Daten beinhaltet. Daher ist eine Veröffentlichung oder Weitergabe von Inhalten an Dritte ohne die vorherige Einverständniserklärung des Instituts für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik nicht gestattet.

Kurzfassung

Die Verwendung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-BZ) als Energiequelle für Fahrzeugantriebe bietet ein großes Potential im Hinblick auf die Dekarbonisierung des Transportsektors [1]. In der PEM-BZ wird an der Kathode Luftsauerstoff und an der Anode Wasserstoff als Reaktant zugeführt. Wasserstoff, welcher an der Anode rezirkuliert, wird während des Betriebs der BZ durch die Diffusion von Stickstoff und Wasser von der Kathode verunreinigt. Das heißt, die Wasserstoffkonzentration nimmt stetig ab. Die anodenseitige Akkumulation von Stickstoff und Wasser bedingt nicht nur eine Abnahme der Zellspannung, sondern kann auch zu langfristigen Schäden der BZ führen. Dementsprechend muss die Anode in regelmäßigen Abständen mit frischem Wasserstoff gespült werden. Dieser Spülvorgang wird in der Literatur als Purge-Vorgang bezeichnet [2].

Im Sinne einer effizienten Entfernung von Stickstoff und Wasser ist es Ziel dieser Diplomarbeit eine optimierte H₂-Purge-Strategie zu entwickeln. Nach Darlegung theoretischer Grundlagen beziehungsweise auf die Stickstoffdiffusion und das Wassermanagement während des Betriebs einer PEM-BZ folgen experimentelle Untersuchungen, welche auf dem 25 kW-Brennstoffzellensystemprüfstand am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik (IFA) der TU Wien durchgeführt werden. Dabei erfolgt durch den Einsatz eines Massenspektrometers die Messung der anodenseitigen Gaszusammensetzung.

Basierend auf den erhaltenen Messdaten wird eine H₂-Purge-Strategie entwickelt, welche durch die Reduzierung der Purge-Verluste einen brennstoffsparenden Betrieb und damit eine verbesserte Wasserstoffausnutzung ermöglicht. Im Sinne der Vermeidung einer Degradation der BZ aufgrund einer lokalen Unterversorgung an Wasserstoff, sowie der Verbesserung des dynamischen Verhaltens der BZ folgt die Entwicklung einer weiteren H₂-Purge-Strategie. Deren Ziel stellt die Minimierung der Stickstoffkonzentration an der Anode dar.

Die Evaluierung beider Strategien erfolgt durch die Vermessung eines stationären Lastzyklus, sowie eines dynamischen WLTC-Fahrzyklus. Gemäß der Zielsetzung führt ein Betrieb mit der brennstoffsparenden Strategie zu geringeren Purge-Massen, wobei die festgelegten Untergrenzen der Wasserstoffkonzentrationen stets eingehalten werden. Die stickstoffmindernde Strategie ermöglicht hohe Wasserstoffkonzentrationen über den gesamten Lastbereich der BZ, allerdings führt der Betrieb mit dieser Strategie zu erhöhten Purge-Verlusten. Abschließende Wirkungsgradbetrachtungen des BZ-Systems zeigen jedoch, dass eine Minderung der anodenseitigen Stickstoffkonzentration bei einer gleichzeitigen Absenkung der Antriebsleistung der Nebenaggregate erzielt werden kann. Damit wird sowohl ein verbessertes dynamisches Verhalten der BZ als auch ein erhöhter Wirkungsgrad des BZ-Systems ermöglicht.

Abstract

The use of hydrogen-powered polymer electrolyte membrane fuel cells (PEM-FC) as an energy source for vehicle propulsion offers great potential concerning the decarbonization of the transport sector [1]. In the PEM-FC, atmospheric oxygen is supplied as a reactant at the cathode and hydrogen at the anode. Hydrogen, which is recirculated at the anode, is contaminated by the diffusion of nitrogen and water from the cathode during the operation of the FC. That is, the hydrogen concentration decreases steadily. The anode-side accumulation of nitrogen and water causes a decrease in cell voltage and can lead to long-term damage to the FC. Accordingly, the anode must be flushed with fresh hydrogen at regular intervals. This process is referred to as purge in the literature [2].

In terms of efficient removal of nitrogen and water, this diploma thesis aims to develop an optimized H₂-purge strategy. After the theoretical basics concerning nitrogen diffusion and water management during the operation of a PEM-FC are presented, experimental investigations follow, which are carried out on the 25 kW fuel cell system test bench at the Institute of Powertrains and Automotive Technology (IFA) of the TU Wien. By using a mass spectrometer, the anode-side gas composition is measured.

Based on the measurement data obtained, an H₂-purge strategy is developed, enabling a fuel-saving operation and thus improved hydrogen utilization by reducing the purge losses. To avoid degradation of the FC due to fuel starvation and to improve the dynamic behavior of the FC, another H₂-purge strategy is being developed. It aims to minimize the nitrogen concentration at the anode.

Both strategies are evaluated by measuring a stationary load cycle and a dynamic WLTC driving cycle. According to the objective, operation with the fuel-saving strategy leads to lower purge masses while maintaining the beforehand specified limits of the hydrogen concentrations. The nitrogen-reducing strategy enables high hydrogen concentrations over the entire load range of the FC, but operation with this strategy leads to increased purge losses. However, final efficiency considerations of the FC system show that a reduction in the anode-side nitrogen concentration can be achieved with a simultaneous decrease in the power demand of the auxiliary units. This enables both improved dynamic behavior of the FC and increased efficiency of the FC system.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Zuerst gebührt mein Dank Herrn Univ. Prof. Dr. techn. Bernhard Geringer und Herrn Assoc. Prof. Dr. Peter Hofmann für die mir gebotene Möglichkeit meine Diplomarbeit am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik anzufertigen.

Ein besonderer Dank gilt weiters Herrn Dipl.-Ing. Christoph Steindl für die Betreuung meiner Arbeit. Seine Unterstützung ermöglichte es mir den Zusammenhang zwischen den Untersuchungen und den Ergebnissen besser zu verstehen und ich bin sehr dankbar, dass er mir jederzeit mit seinem Rat zur Seite stand.

Abschließend möchte ich meinen Eltern ein großes Dankeschön aussprechen für die andauernde Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Abkürzungsverzeichnis

BEV	Battery Electric Vehicle = batterieelektrisches Fahrzeug
BoP	Balance of Plant = Nebenaggregate
BZ	Brennstoffzelle
FC	Fuel Cell = Brennstoffzelle
FCEV	Fuel Cell Electric Vehicle = Brennstoffzellenfahrzeug
GDL	Gas Diffusion Layer = Gasdiffusionsschicht
IFA	Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik
MEA	Membrane Electrode Assembly = Membran Elektroden Einheit
NEDC	New European Driving Cycle = Neuer Europäischer Fahrzyklus
OCV	Open Circuit Voltage = Leerlaufspannung
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PFSA	Perfluorosulfonic Acid = Perfluorsulfonsäure
PKW	Personenkraftwagen
WLTC	Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Cycle = weltweit harmonisierter Testzyklus für leichte Nutzfahrzeuge

Nomenklatur

Symbol	SI-Einheit	Definition
a	1	Aktivität
C	mol m ⁻³	Konzentration
$dQ_{H_2,Purge}$	A s	Purge-Intervall
D	m ² s ⁻¹	Diffusionskoeffizient
E	V	reversible Zellspannung
E_a	J mol ⁻¹	Aktivierungsenergie
f_v	1	Volumenverhältnis des Wassers in der Membran
F	C mol ⁻¹	Faraday-Konstante
G	J	freie Gibbs-Energie
ΔG	J	Änderung der freien Gibbs-Energie
H	J	Enthalpie
H_u	J kg ⁻¹	unterer Heizwert
i	A m ⁻²	Stromdichte
i_L	A m ⁻²	limitierende Stromdichte
i_0	A m ⁻²	Austauschstromdichte
I	A	Stromstärke
J	mol m ⁻² s ⁻¹	Diffusionsrate
k	mol m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹	Permeationskoeffizient
m	kg	Masse
\dot{m}	kg s ⁻¹	Massenstrom
M	kg mol ⁻¹	molare Masse
n	1	Elektronenanzahl
n_{Rez}	s ⁻¹	Drehzahl der Rezirkulationspumpe
N	1	Anzahl der Zellen
p	Pa	(Partial-)Druck
p_{sat}	Pa	Sättigungsdampfdruck
$p_{H_2,Versorgung}$	Pa	H ₂ -Versorgungsdruck
P	W	Leistung
Q	C	elektrische Ladung
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	allgemeine Gaskonstante
R_I	Ω m ⁻²	spezifischer Gesamtinnenwiderstand
R_M	J kg ⁻¹ K ⁻¹	spezifische Gaskonstante
s	mol m ⁻³	Löslichkeitskoeffizient
S	J K ⁻¹	Entropie
$\Delta t_{H_2,Purge}$	s	Purge-Dauer

Symbol	SI-Einheit	Definition
T	K	Temperatur
$T_{Kühl, ein}$	K	Kühlmitteleintrittstemperatur
$T_{Luft, ein}$	K	Luft Eintrittstemperatur
v	$m\ s^{-1}$	Geschwindigkeit
V	m^3	Volumen
V_c	V	Zellspannung
ΔV_{act}	V	Aktivierungsüberspannung
ΔV_{conc}	V	Konzentrationsüberspannung
ΔV_{ohm}	V	Ohm'scher Spannungsverlust
W_{el}	J	elektrische Arbeit
Δy	s^{-1}	Steigung

Griechische Buchstaben

Symbol	SI-Einheit	Definition
α	1	Ladungstransportkoeffizient
δ	m	Diffusionsstrecke
δ_m	m	Membrandicke
η	1	Wirkungsgrad
λ	1	Stöchiometrie
ρ	$kg\ m^{-3}$	Dichte
φ	1	relative Feuchte
ω	1	Skalierungsfaktor

Hochgestellter Index

Symbol	Definition
A	Anodenseite
C	Kathodenseite
0	Standardbedingungen

Tiefgestellter Index

Symbol	Definition
aus	Austritt
BoP	Balance of Plant
BZ, St	Brennstoffzellenstack
eff	effektiv
ein	Eintritt
H_2	Wasserstoff

Symbol	Definition
H_2O	Wasser
i	Komponente i
Lu	Luft
M	Mischung
ND	Niederdruck
N_2	Stickstoff
O_2	Sauerstoff
<i>Purge</i>	Purge-Vorgang
<i>ref</i>	Referenz
<i>Rezi</i>	Rezirkulation
U	Umgebung
<i>ver</i>	verbraucht
<i>zu</i>	zugeführt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Grundlagen der PEM-Brennstoffzellentechnik.....	3
2.1	Die PEM-Brennstoffzelle	3
2.1.1	Aufbau und Funktionsweise	3
2.1.2	Zellspannung	5
2.1.3	Elektrochemie	6
2.2	Das PEM-Brennstoffzellensystem	11
2.2.1	Aufbau und Funktionsweise	11
2.2.2	Wassermanagement.....	14
2.2.3	Stickstoffdiffusion	18
2.2.4	Alterung und dynamisches Verhalten	20
2.2.5	H ₂ -Purge	23
3	Methodik.....	26
3.1	Experimenteller Aufbau	26
3.1.1	Brennstoffzellensystemprüfstand	26
3.1.2	Massenspektrometer	28
3.2	Betrieb des BZ-Systems.....	29
3.3	Experimentelle Untersuchungen	32
3.3.1	Sensitivitätsanalyse	32
3.3.2	Stationäres Lastprofil	33
3.3.3	Dynamisches Lastprofil.....	33
3.3.4	Messdaten	35
4	Ergebnisse der experimentellen Entwicklung von H ₂ -Purge-Strategien	37
4.1	Standardbetrieb des BZ-Systems.....	37
4.2	Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse	39
4.2.1	Variation von Betriebsparametern.....	39
4.2.2	Variation von Purge-Parametern.....	51
4.3	Entwicklung optimierter H ₂ -Purge-Strategien	57
4.3.1	Strategie 1 – brennstoffsparender Betrieb	57

4.3.2	Strategie 2 – stickstoffmindernder Betrieb	58
4.4	Evaluierung optimierter H ₂ -Purge-Strategien	60
4.4.1	Stationäre Evaluierung.....	60
4.4.2	Dynamische Evaluierung	69
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	75
6	Literaturverzeichnis	77

1 Einleitung und Motivation

Dem voranschreitenden Klimawandel entgegenzuwirken stellt eine der größten Herausforderungen der Gegenwart dar. Der nach wie vor wachsende Transportsektor verursacht etwa ein Viertel der weltweiten Treibhausgas (THG)-Emissionen. Vor allem der Straßenverkehr, welcher für mehr als die Hälfte aller THG-Emissionen des Transportsektors verantwortlich ist, trägt bedeutend zur globalen Erwärmung bei [3], [4]. Dementsprechend haben alternative Antriebskonzepte in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Neben batterieelektrischen Fahrzeugen (BEVs) könnten künftig auch Brennstoffzellenfahrzeuge (FCEVs) eine wesentliche Rolle in Bezug auf die Dekarbonisierung des Straßentransports spielen. FCEVs verursachen keine lokalen Emissionen und die hohe gravimetrische Energiedichte des Wasserstoffs erlaubt große Reichweiten. Vorteile gegenüber BEVs werden vor allem im Schwerlastbereich deutlich, da durch den Wegfall großer Batterien eine deutliche Gewichtsersparung ermöglicht wird. Zudem kann ein leerer Wasserstofftank in wenigen Minuten wieder gefüllt werden [5].

Im Automotive-Bereich werden in erster Linie Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-BZ) herangezogen. Bei PEM-BZ wird an der Anode Wasserstoff zugeführt, während die Kathode in Kontakt mit Luftsauerstoff steht. Getrennt werden die beiden Seiten durch eine dünne Membran, welche nur für die Protonen der Wasserstoffmoleküle durchlässig ist. Bei der auftretenden Umwandlung von chemischer Energie in elektrischen Strom entsteht bei Freisetzung von Wärme lediglich Wasser als Reaktionsprodukt an der Kathode [6].

Um die Effizienz bezüglich des Wasserstoffverbrauchs zu verbessern wird der unverbrauchte Wasserstoff meist an der Anode rezirkuliert, wobei die unvermeidliche Diffusion von Stickstoff und Wasser von der Kathode zur Anode zu einer stetigen Verunreinigung führt [7]. Die kontinuierliche Abnahme der anodenseitigen Wasserstoffkonzentration wirkt sich in weiterer Folge negativ auf die Zellspannung aus. Zudem kann ein lokaler Mangel an Brennstoff zu einer Minderung der Lebensdauer der BZ führen. Um eine übermäßige Anreicherung von Stickstoff und Wasser zu verhindern wird ein Teil des rezirkulierenden Anodengases periodisch in die Umgebung abgeblasen, wodurch frischer Wasserstoff nachströmen kann. Dieser sogenannte Purge-Vorgang bedingt jedoch Verluste und somit eine Reduzierung der Effizienz [2].

Ziel dieser Diplomarbeit ist die experimentelle Entwicklung einer H₂-Purge-Strategie zur Maximierung der Effizienz einer PEM-Brennstoffzelle. Alle Untersuchungen werden dabei auf dem Brennstoffzellensystemprüfstand am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik (IFA) der TU Wien durchgeführt, wobei die Messung der

anodenseitigen Gaszusammensetzung unter Verwendung eines Massenspektrometers erfolgt. Ausgehend von einer Bewertung des Einflusses der Stickstoff- und der Wasserkonzentration an der Anode bei verschiedenen Betriebsbedingungen umfasst die Arbeit die Entwicklung von zwei verschiedenen Purge-Strategien, sowie deren Evaluierung durch die Vermessung von einem stationären und dynamischen Lastzyklus. Das Optimierungsziel der ersten Strategie liegt in der möglichst effizienten Entfernung von Stickstoff und Wasser im Hinblick auf die Maximierung der Wasserstoffausnutzung. Ziel der zweiten Strategie ist es, die Stickstoffkonzentration an der Anode weitestgehend zu minimieren, um einen möglichen Brennstoffmangel bei großen Lastsprüngen zu vermeiden.

2 Grundlagen der PEM-Brennstoffzellentechnik

In diesem Kapitel der Arbeit folgt die Darlegung theoretischer Grundlagen in Bezug auf die PEM-Brennstoffzelle, sowie das PEM-Brennstoffzellensystem, einschließlich dessen Wassermanagements und auftretender Stickstoffdiffusion während des Betriebs. Damit soll ein Ausgangspunkt für die anschließenden experimentellen Untersuchungen geschaffen werden.

2.1 Die PEM-Brennstoffzelle

PEM-Brennstoffzellen wandeln durch räumlich getrennte elektrochemische Reaktionen chemische Energie in Strom um. Genauer erfolgt dabei die anodische Oxidation von Wasserstoff und die kathodische Reduktion von Sauerstoff [8]. Die Vorteile der PEM-BZ gegenüber anderen Brennstoffzellentypen liegen in der hohen Leistungsdichte, der Unempfindlichkeit gegenüber häufigen Start-Stopp-Zyklen und der Einsatzfähigkeit bei niedrigen Temperaturen. Diese Eigenschaften machen sie besonders für die mobile Anwendung in Fahrzeugen attraktiv [9]. Im Folgenden wird eine kurze Einführung zur grundlegenden Arbeitsweise von PEM-BZ gegeben.

2.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Der für die Funktion einer PEM-BZ unerlässliche Bestandteil stellt eine dünne, protonenleitende Membran dar, welche üblicherweise aus einem perfluorierten Sulfonsäure (PFSA)-Polymer besteht. Der meistverwendete Werkstoff ist unter dem Handelsnamen Nafion bekannt. Wie in [Abbildung 2.1](#) dargestellt, befindet sich diese Membran zwischen zwei elektrisch leitenden Elektroden, welche wiederum von der sogenannten Gasdiffusionsschicht (GDL) umgeben sind. Die GDL besteht aus einem Fasersubstrat aus hydrophobiertem Grafitpapier, -filz oder -gewebe. Die Elektroden setzen sich aus einem porösen Kohlenstoffträger auf dem Katalysatorpartikel, in der Regel Platin, aufgebracht sind zusammen. Die Struktur aus Elektroden und Membran wird als MEA (Membrane Electrode Assembly) bezeichnet und ist weniger als 1 Millimeter dick. Während des Betriebs der PEM-BZ werden die Reaktionsgase über die Fließkanäle der außenliegenden Bipolarplatten zugeführt und diffundieren durch die poröse Struktur der GDL bis an den Katalysator, an dessen Oberfläche schließlich die elektrochemischen Reaktionen stattfinden [8]–[11].

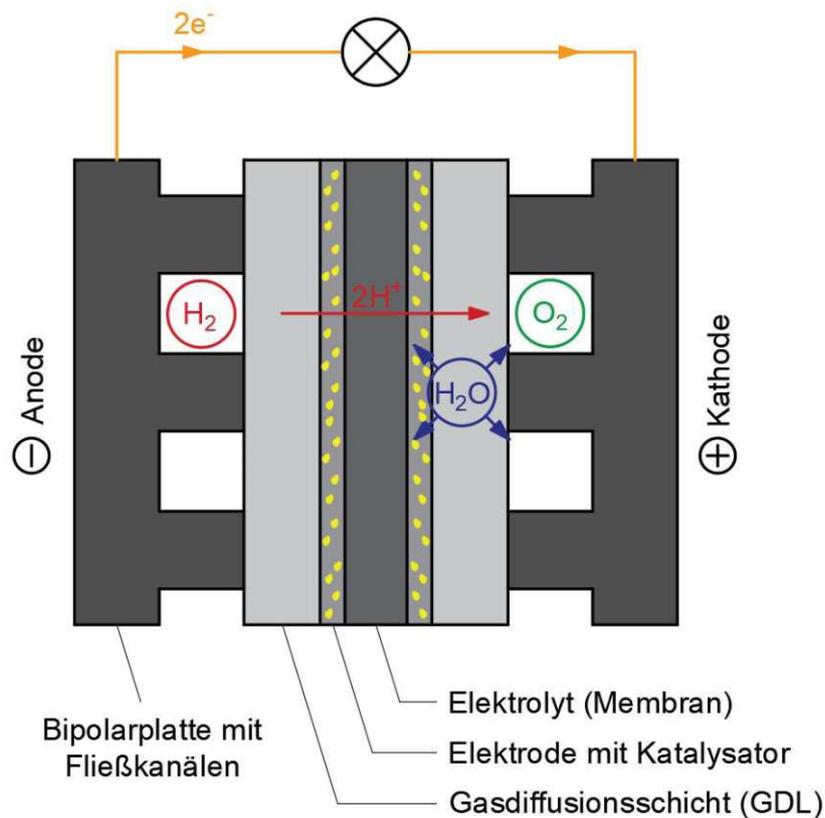


Abbildung 2.1: Aufbau einer PEM-BZ (in Anlehnung an *Figure 1-10* [11], *Abb. 6.2* [10])

Der an der Anode zugeführte Wasserstoff wird nach Gleichung 2.1 unter Abgabe von zwei Elektronen zu zwei Protonen oxidiert [10].



Die Protonen wandern durch die für sie durchlässige Membran, während die Elektronen über einen äußeren Stromkreis unter Verrichtung nützlicher Arbeit zur Kathode gelangen. Dort treffen sie auf die durch die Membran transportierten Wasserstoffprotonen und auf den der Kathode zugeführten Sauerstoff. Der Sauerstoff wird durch die Aufnahme der Elektronen reduziert und durch die Verbindung mit den zwei Wasserstoffprotonen entsteht nach Gleichung 2.2 Wasser als Reaktionsprodukt [10].



Die Gesamtreaktion kann schließlich laut Gleichung 2.3 angeschrieben werden [10].



2.1.2 Zellspannung

Eine BZ wandelt die chemische Energie des ihr zugeführten Brennstoffs in elektrische Energie um. Jede chemische Reaktion geht mit der Bildung von Entropie, d.h. mit irreversiblen Verlusten, einher. Dadurch kann nur ein Teil der zur Verfügung gestellten Energie in elektrischen Strom umgewandelt werden. Das Maximum an umwandelbarer Energie lässt sich durch die freie Gibbs-Energie G beschreiben, welche laut Gleichung 2.4 aus der Enthalpie H des Reaktanten abzüglich des Produkts aus Temperatur T und Entropie S berechnet werden kann [11].

$$G = H - T * S \quad (2.4)$$

Ausgehend davon kann die Änderung der freien Gibbs-Energie ΔG für die chemische Reaktion in einer wasserstoffbetriebenen BZ bestimmt werden. Unter der Annahme von vorherrschenden Standardbedingungen und der Entstehung von lediglich flüssigem Produktwasser beträgt $\Delta G = -237 \text{ kJ/mol}$ [9].

Die umwandelbare elektrische Arbeit W_{el} lässt sich laut Gleichung 2.5 durch das Produkt aus der Ladung Q und dem elektrischen Potential E berechnen und entspricht weiters der negativen Änderung der freien Gibbs-Energie ΔG [11].

$$W_{el} = Q * E = -\Delta G \quad (2.5)$$

Die bei einer Brennstoffzellenreaktion übertragene Ladung Q pro Mol verbrauchtem Wasserstoff kann, wie in Gleichung 2.6 angeführt, durch das Produkt aus Elektronenanzahl n pro Wasserstoffmolekül und der Faraday-Konstante F berechnet werden [11].

$$Q = n * F \quad (2.6)$$

Mit $n = 2$ (zwei Elektronen pro Wasserstoffmolekül) und $F = 96485 \text{ C/mol}$ kann das elektrische Potential E^0 der BZ laut Gleichung 2.7 bestimmt werden. Dabei wird auch von der reversiblen Zellspannung bei Standardbedingungen gesprochen [9].

$$E^0 = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{2 * 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1.23 \text{ V} \quad (2.7)$$

BZ werden allerdings häufig unter Bedingungen betrieben, die stark vom Standardzustand abweichen, wodurch die oben angeführte Zellspannung nur als theoretische Kenngröße zu betrachten ist [9].

Um eine bessere Annäherung an reale Gegebenheiten zu erreichen, müssen Unterschiede in der Temperatur, dem Druck und der Konzentration der Reaktanten berücksichtigt werden. Hier findet die sogenannte Nernst-Gleichung Anwendung, welche in der Elektrochemie von zentraler Bedeutung ist. Sie stellt eine Erweiterung von Gleichung 2.7 dar und enthält zusätzlich die Temperatur T , die allgemeine Gaskonstante R , sowie die Aktivitäten a_i der Edukte und Produkte mit deren jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten. Im vorliegenden Fall einer wasserstoffbetriebenen BZ lässt sich nun die reversible Zellspannung E laut Gleichung 2.8 berechnen [9].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{0.5}}{a_{H_2O}}\right) \quad (2.8)$$

Unter der Annahme von idealen Gasen lassen sich die Aktivitäten des Wasser- und Sauerstoffs durch die Partialdrücke p_i der beiden Reaktanten ersetzen. Weiters kann unter der Voraussetzung der Entstehung von lediglich flüssigem Produktwasser die Aktivität des Wassers $a_{H_2O} = 1$ gesetzt werden. Aus der Nernst-Gleichung folgt somit Gleichung 2.9 [9].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} * \ln(p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}) \quad (2.9)$$

Ein höherer Partialdruck der Reaktanten wirkt sich demnach positiv auf die Zellspannung aus. Anzumerken ist, dass die Temperatur zwar als Variable in die Nernst-Gleichung miteingeht, der Temperatureinfluss damit jedoch nicht vollständig berücksichtigt wird [9].

2.1.3 Elektrochemie

Wenn eine BZ zwar mit Reaktanten versorgt wird, der äußere elektrische Stromkreis jedoch nicht geschlossen ist und somit kein Strom fließen kann, stellt sich die sogenannte Leerlaufspannung (OCV) ein. Die Leerlaufspannung ist im Allgemeinen deutlich niedriger als die in Unterabschnitt 2.1.2 definierte reversible Zellspannung. Wird der Stromkreis in weiterer Folge geschlossen, nimmt die Spannung in Abhängigkeit des umgewandelten Stroms sogar noch weiter ab [11]. Im Folgenden werden jene Einflussfaktoren näher behandelt, welche als Ursache für diesen Spannungsverlust ausgemacht werden können.

Aktivierung

Chemische Reaktionen laufen im Allgemeinen nicht ohne einer bereitgestellten Aktivierungsenergie ab. So wird auch in der BZ ein Teil der erzeugten Spannung dazu

benötigt, die elektrochemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche zu starten. Dabei wird von Aktivierungsverlusten gesprochen, welche im Zusammenhang mit der trägen Elektrodokinetik stehen. Diese Verluste treten sowohl an der Anode als auch an der Kathode auf, wobei die kathodische Sauerstoffreduktion deutlich höhere Überspannungen benötigt als die anodische Wasserstoffoxidation. Die benötigte Aktivierungsüberspannung ΔV_{act} stellt den dominierenden Verlust bei geringen Belastungen der Zelle dar und lässt sich über die sogenannte Tafel-Gleichung, Gleichung 2.10, beschreiben [11].

$$\Delta V_{act} = \frac{RT}{\alpha * nF} * \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2.10)$$

Der Ladungstransportkoeffizient α beschreibt dabei den Anteil der zugeführten elektrischen Energie, der zur Änderung der Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion genutzt wird [12]. Die Stromdichte i wird aus dem Verhältnis der angelegten Stromstärke und der elektrochemisch aktiven Fläche der Zelle berechnet. Die Austauschstromdichte i_0 ist ein Maß für die Reaktionswilligkeit einer elektrochemischen Reaktion. Je höher die Austauschstromdichte ist, desto niedriger ist die benötigte Aktivierungsüberspannung [11].

Interne Stromflüsse und Brennstoffdiffusion

Obwohl die Polymermembran grundsätzlich als nicht elektrisch leitend und undurchlässig für Reaktionsgase gilt, ist die Diffusion kleiner Mengen an Wasserstoff von der Anode zur Kathode nicht ausgeschlossen. Der Grund dafür liegt in der porösen Struktur der Membran. Weiters trägt das in der Membran befindliche Wasser aufgrund der Löslichkeit von Wasserstoff in diesem zur Brennstoffdiffusion bei. Die treibende Kraft für die Permeation von Wasserstoff durch die Membran stellt der H_2 -Konzentrationsgradient zwischen Anode und Kathode dar. Jedes diffundierende Wasserstoffmolekül enthält zwei Elektronen, welche somit nicht an dem durch den externen Stromkreis fließenden Elektronenstrom beteiligt sind. Diese Verluste haben vor allem bei Betrieb der BZ mit Leerlaufspannung oder geringer Stromdichte einen negativen Einfluss auf die Zellspannung. Mit steigender Stromdichte nimmt die Wasserstoffkonzentration an der Katalysatorschicht ab, wodurch diese Verluste bei betriebsüblichen Stromstärken meist vernachlässigbar sind [11].

Ohm'scher Widerstand

Ohm'sche Verluste entstehen einerseits aufgrund des Widerstands gegen den Ionenfluss im Elektrolyten und andererseits aufgrund des Widerstands gegen den Elektronenfluss im äußeren Stromkreis und in den leitfähigen Komponenten der BZ. Die auftretenden

Spannungsverluste ΔV_{ohm} können nach dem Ohm'schen Gesetz laut Gleichung 2.11 ausgedrückt werden [11].

$$\Delta V_{ohm} = i * R_I \quad (2.11)$$

Ionischer und elektrischer Widerstand werden dabei in einem spezifischen Gesamtinnenwiderstand R_I zusammengefasst, wobei der elektrische Widerstand nahezu vernachlässigbar ist [11].

Massentransport

Massentransportverluste treten dann auf, wenn ein Reaktant an der Elektrode so schnell verbraucht wird, dass es zur Bildung eines Konzentrationsgradienten zwischen den Fließkanälen der BZ und der Katalysatoroberfläche kommt, wie schematisch für die Anodenseite in Abbildung 2.2 dargestellt.

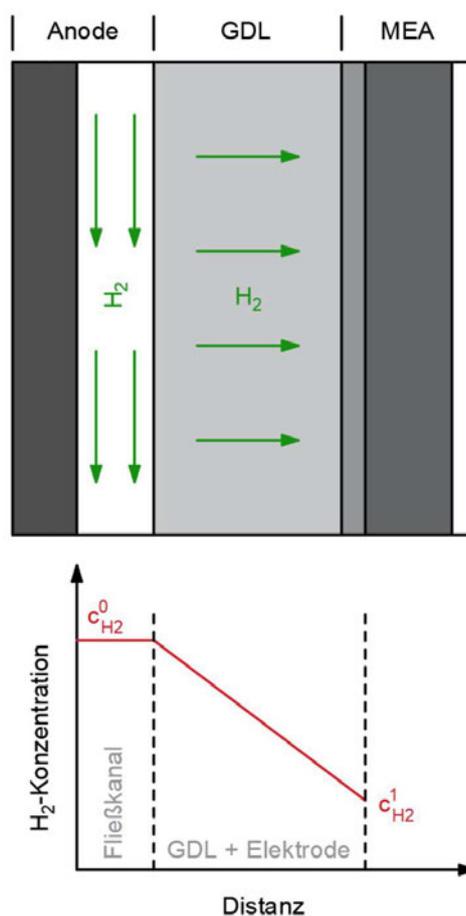


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des H₂-Konzentrationsgradienten an der Anodenseite (in Anlehnung an *Abbildung 2-6* [9])

Wie zuvor in Gleichung 2.9 beschrieben, hängt die reversible Zellspannung von den Partialdrücken und somit von der Konzentration der Reaktanten ab. Die Konzentration

der Reaktanten an der Katalysatoroberfläche ist des Weiteren von der Stromdichte abhängig. Je höher die Stromdichte ist, desto geringer ist die Konzentration und umgekehrt. Die Oberflächenkonzentration erreicht ein Minimum, wenn die Verbrauchsgeschwindigkeit der Reaktanten gleich ihrer Diffusionsrate durch die GDL ist. Die Stromdichte, bei der sich diese Bedingung einstellt, wird als limitierende Stromdichte i_L bezeichnet. Sie lässt sich laut Gleichung 2.12 berechnen, wobei D_i dem Diffusionskoeffizienten des jeweiligen Reaktanten, C_i der Konzentration dessen im Fließkanal und δ der Diffusionsstrecke entspricht [11].

$$i_L = \frac{nF * D_i * C_i}{\delta} \quad (2.12)$$

Eine BZ kann nicht über die limitierende Stromdichte hinaus belastet werden, da in diesem Fall nicht ausreichend Reaktant nachgeliefert werden kann. Der Spannungsverlust aufgrund des Konzentrationsgradienten lässt sich schließlich nach Gleichung 2.13 beschreiben [11].

$$\Delta V_{conc} = \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (2.13)$$

Polarisationskurve

Die tatsächliche Zellspannung V_c , die sich während des Betrieb einer BZ einstellt, lässt sich schließlich aus der reversiblen Zellspannung abzüglich der zuvor definierten Verluste nach Gleichung 2.14 berechnen [11].

$$V_c = E - \Delta V_{act} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{conc} \quad (2.14)$$

Nach Einsetzen der jeweiligen Verluste ergibt sich Gleichung 2.15.

$$V_c = E - \frac{RT}{\alpha * nF} * \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - i * R_i - \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (2.15)$$

Zu erwähnen ist, dass die Aktivierungs- und Konzentrationsverluste sowohl an der Anode als auch an der Kathode auftreten und dementsprechend auch zweifach bei der Berechnung der Zellspannung berücksichtigt werden müssen [11].

Der durch Gleichung 2.15 beschriebene Zusammenhang zwischen der Zellspannung und der angelegten Stromdichte kann weiters grafisch dargestellt werden, wodurch sich die sogenannte Polarisationskurve ergibt. Die Polarisationskurve gilt als charakteristisches Merkmal in Bezug auf die Performance einer BZ und ist beispielhaft in Abbildung 2.3 dargestellt [10].

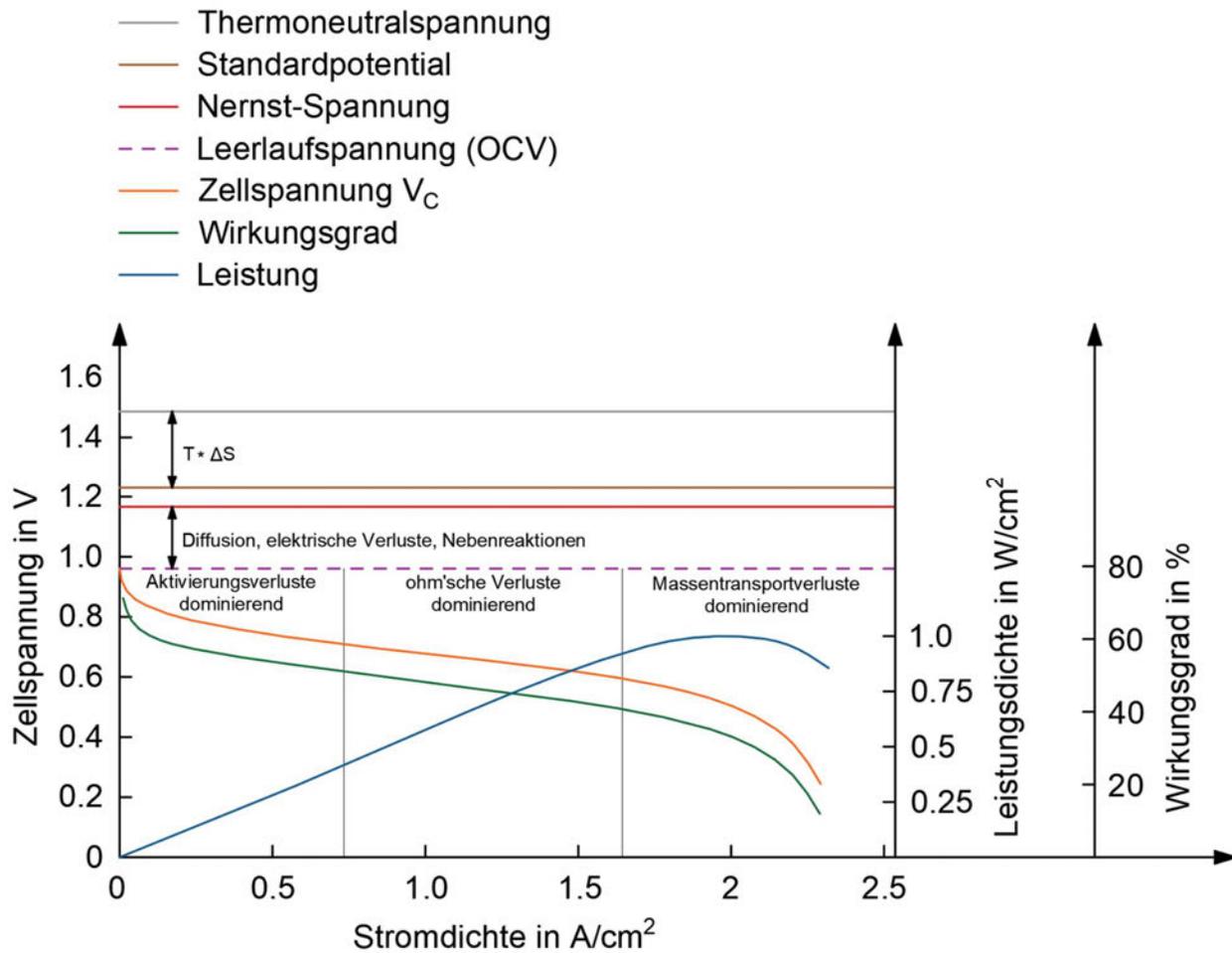


Abbildung 2.3: Polarisationskurve einer PEM-BZ (in Anlehnung an Abb. 6.5 [10])

Ausgehend von der theoretisch maximal erreichbaren Zellspannung, der Thermoneutralspannung, sind das Standardpotential (Gleichung 2.7), die Nernst-Spannung (Gleichung 2.8), sowie die Leerlaufspannung (OCV) eingezeichnet. Die Polarisationskurve wird durch den Verlauf der tatsächlichen Zellspannung beschrieben und kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Bei geringen Stromdichten dominieren die Aktivierungsverluste, welche aufgrund des Verhältnisses aus Stromdichte und Austauschstromdichte für den logarithmischen Abfall der Kurve verantwortlich sind. Im Bereich mittlerer Stromdichten, in dem üblicherweise der Betrieb der BZ stattfindet, sind die ohm'schen Verluste, welche zu einem linearen Verlauf der Kurve beitragen, ausschlaggebend. Im letzten Bereich bei hohen Stromdichten wird die Spannungs-Strom-Kurve in erster Linie durch die Massentransport- bzw. Konzentrationsverluste bestimmt. Die Begrenzung der Stromdichte findet schließlich durch den limitierten Massentransport der Reaktanten statt [10].

In Abbildung 2.3 sind des Weiteren auch der Verlauf der Leistungsdichte und des Wirkungsgrads der BZ in Abhängigkeit von der angelegten Stromdichte dargestellt.

2.2 Das PEM-Brennstoffzellensystem

Je nach Anwendung und geforderter Leistung wird eine Vielzahl einzelner Zellen elektrisch in Reihe zu einem sogenannten Brennstoffzellenstack geschaltet. Für den Betrieb eines PEM-Brennstoffzellenstacks muss eine Versorgung dessen mit Wasserstoff, Reaktionsluft und Kühlmittel gewährleistet werden. Dazu sind mehrere Nebenaggregate, welche in der Literatur oftmals unter dem Begriff BoP-Komponenten (BoP = Balance of Plant) zusammengefasst werden, notwendig. Zusammen mit einer Regelung der Betriebsparameter, welche in einem eigenen Steuergerät implementiert ist, wird das PEM-Brennstoffzellensystem gebildet [10].

2.2.1 Aufbau und Funktionsweise

Funktional kann das PEM-Brennstoffzellensystem in mehrere Teilsysteme, genauer in den Wasserstoffpfad, den Luftpfad, das Thermomanagement und das Regelungssystem, unterteilt werden [10]. Nachfolgende Ausführungen beziehen sich allerdings lediglich auf den Wasserstoff-, sowie den Luftpfad.

Wasserstoffpfad – Anodenteilsystem

Aufgabe des Anodenteilsystems ist es, Wasserstoff mit einer entsprechenden Konzentration, Temperatur und einem angemessenen Druck bereitzustellen. Die Hauptkomponenten eines Anodenteilsystems mit aktiver H₂-Rezirkulation können [Abbildung 2.4](#) entnommen werden [10].

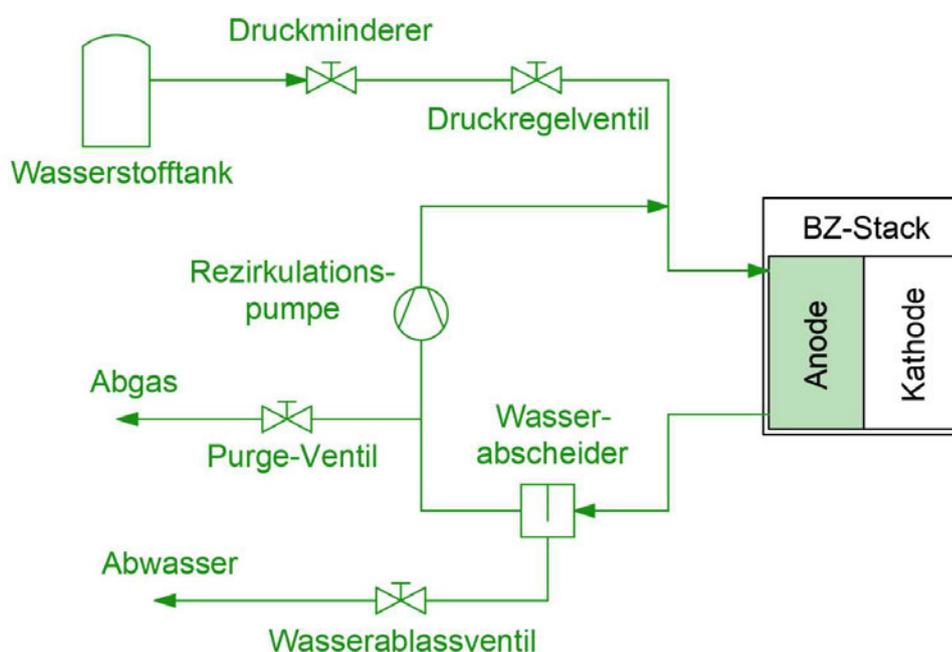


Abbildung 2.4: Wasserstoffpfad eines PEM-Brennstoffzellensystems (in Anlehnung an *Abb. 6.20* [10])

Die Zufuhr des Wasserstoffs erfolgt ausgehend von einem Tank, in welchem der Brennstoff oft bei mehreren hundert bar gespeichert ist. Über eine Verbindungsleitung fließt der Wasserstoff zu einem Druckminderer, der das Druckniveau auf 5-10 bar senkt. Der Druckminderer dient der Entlastung des nachgeschalteten Druckregelventils, welches den Betriebsdruck des Anodenkreislaufs reguliert. Um eine Unterversorgung an Brennstoff zu vermeiden wird üblicherweise mehr Wasserstoff zugeführt, als an der Anode verbraucht werden kann. Um die Effizienz bezüglich des Wasserstoffverbrauchs zu erhöhen und ein verbessertes Wassermanagement zu erreichen wird der überschüssige Wasserstoff rezirkuliert. Das rückgeführte Anodengas hat sich jedoch durch die unvermeidliche Diffusion von der Kathode mit Fremdstoffen angereichert, wodurch es neben dem unverbrauchten Wasserstoff auch Stickstoff und Wasser enthält. Die der Diffusion von Stickstoff und Wasser zugrundeliegenden Mechanismen werden in den Unterabschnitten 2.2.2 und 2.2.3 ausführlich behandelt. Die verursachte Verunreinigung des Anodengases bewirkt eine Absenkung des Wasserstoffpartialdrucks, welche in weiterer Folge zu einer Minderung der Zellspannung führt. Der theoretische Spannungsabfall kann nach Gleichung 2.9 (Nernst-Gleichung) berechnet werden. Experimentelle Studien [13], [14] zeigen jedoch, dass der reale Spannungsabfall um ein Vielfaches größer ist. Als Ursache dafür wurde das Vorhandensein von flüssigem Wasser in der GDL und damit einhergehende Massentransportverluste ausgemacht. Um eine Zellflutung zu vermeiden wird überschüssiges Wasser über einen am Anodenausgang angeordneten Abscheider und ein anschließendes Wasserablassventil abgeleitet. Weiters wird in regelmäßigen Abständen das sogenannte Purge-Ventil geöffnet, wodurch das verunreinigte Anodengas abgeblasen wird und frischer Wasserstoff nachströmen kann [10]. Die Regelung dieses Purge-Vorgangs und damit einhergehende Wirkungsgradbetrachtungen werden in Unterabschnitt 2.2.5 genauer behandelt.

Der Massenstrom des an der Anode verbrauchten Wasserstoffs $\dot{m}_{H_2,ver}$ ist direkt proportional zur angelegten Stromstärke I des BZ-Stacks und kann theoretisch nach Gleichung 2.16 berechnet werden. N kennzeichnet dabei die Anzahl der Zellen des BZ-Stacks und für die molare Masse von Wasserstoff gilt $M_{H_2} = 2.02 \text{ g/mol}$ [15].

$$\dot{m}_{H_2,ver} = \frac{I * N * M_{H_2}}{2F} \quad (2.16)$$

Luftpfad – Kathodenteilsystem

Der Luftpfad versorgt die Kathode mit dem für die Reaktion notwendigen Sauerstoff aus der Umgebungsluft. Dabei spielt die Konditionierung der Luftfeuchte, Temperatur und des Drucks eine große Rolle. Die Hauptkomponenten des Kathodenteilsystems können Abbildung 2.5 entnommen werden.

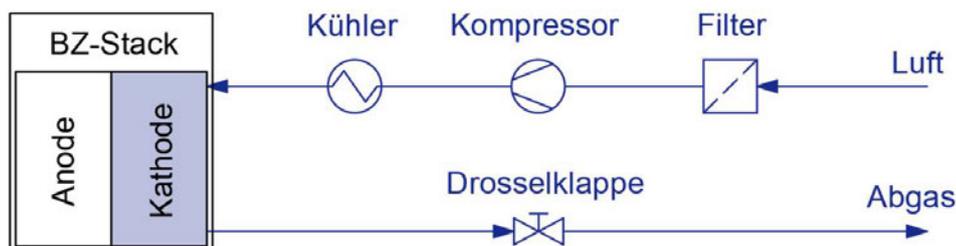


Abbildung 2.5: Luftpfad eines PEM-Brennstoffzellensystems (in Anlehnung an Abb. 6.21 [10])

Die angesaugte Luft wird in einem Luftfilter von Fremdpartikeln gereinigt. Durch die Verwendung eines Aktivkohlefilters kann zusätzlich eine chemische Reinigung der Umgebungsluft gewährleistet werden [8]. Anschließend wird die zugeführte Luft mittels eines Kompressors auf Betriebsdruck gebracht. Durch die Kompression der Luft erwärmt sich diese und wird daher vor dem Eintritt in den BZ-Stack mit einem dem Verdichter nachgeschalteten Wärmetauscher gekühlt. Andernfalls könnten zu hohe Lufteintrittstemperaturen zu einem Verlust der Funktionsfähigkeit und einer Schädigung der Membran führen. Der benötigte Kathodendruck stellt sich aus dem Zusammenspiel der Kompressordrehzahl und dem Druckhalteventil, welches oft als Drosselklappe ausgeführt ist, ein [10]. Der Luftkompressor gilt als größter Stromverbraucher des BZ-Systems und daher ist es wichtig, ein Optimum zwischen dem durch den Druckanstieg gewährleisteten Leistungszuwachs und der zusätzlich erforderlichen Verdichterarbeit zu finden [16].

An der Kathode wird durch die elektrochemische Reaktion Sauerstoff verbraucht. Der Massenstrom des verbrauchten Sauerstoffs $\dot{m}_{O_2,ver}$ ist direkt proportional zur angelegten Stromstärke I des BZ-Stacks und kann theoretisch nach Gleichung 2.17 berechnet werden [15]. Für die molare Masse von Sauerstoff gilt $M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$ [12].

$$\dot{m}_{O_2,ver} = \frac{I * N * M_{O_2}}{4F} \quad (2.17)$$

Eine Zufuhr von mehr Sauerstoff als bei der Reaktion benötigt wird, wirkt sich positiv auf die Leistung des BZ-Stacks aus und hilft dabei, überschüssiges Produktwasser aus der Zelle zu entfernen. Nach Gleichung 2.18 ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen dem der BZ zugeführten Sauerstoff $\dot{m}_{O_2,zu}$ und jenem, welcher theoretisch an der Kathode verbraucht wird, die sogenannte Luftstöchiometrie λ_{Lu} [15].

$$\lambda_{Lu} = \frac{\dot{m}_{O_2,zu}}{\dot{m}_{O_2,ver}} \quad (2.18)$$

Würde die BZ genau mit der stöchiometrischen Rate an Luftsauerstoff betrieben werden ($\lambda_{Lu} = 1$), wäre die Austrittsluft vollständig an Sauerstoff verarmt und es käme zu erheblichen Konzentrationsverlusten. In der Praxis wird daher immer eine Luftstöchiometrie $\lambda_{Lu} > 1$ verwendet [12].

In weiterer Folge kann unter der Berücksichtigung des Sauerstoffanteils in der Luft von 21 Vol.-% und der molaren Masse von Luft $M_{Lu} = 28.97 \text{ g/mol}$ der Luftmassenstrom laut Gleichung 2.19 berechnet werden [15].

$$\dot{m}_{Lu} = \frac{I * N * M_{Lu}}{4F} * \lambda_{Lu} * \frac{1}{0.21} \quad (2.19)$$

Wie im nachstehenden Unterabschnitt 2.2.2 verdeutlicht wird, ist es zusätzlich zur Regelung der Temperatur der Eintrittsluft wichtig, deren relative Feuchte in einem bestimmten Bereich zu halten. Eine zu geringe Feuchte kann eine Austrocknung der Membran, eine zu hohe Feuchte hingegen eine Zellflutung zur Folge haben. Um einen optimalen Betrieb zu gewährleisten werden oftmals zusätzliche Luftbefeuchter verwendet, welche den feuchten Abgasstrom nutzen um die Feuchte der eintretenden Luft zu erhöhen [10].

2.2.2 Wassermanagement

Wasser ist nicht nur das Produkt der elektrochemischen Zellreaktion, sondern es ist auch für den stabilen Betrieb einer PEM-BZ ausschlaggebend. PFSA-Membranen benötigen eine ausreichende Befeuchtung um Protonen leiten zu können. Je feuchter die Membran ist, desto besser ist ihre Protonenleitfähigkeit und desto höher ist die Zelleistung. Wie allerdings in Unterabschnitt 2.2.1 (Wasserstoffpfad – Anodenteilsystem) bereits erwähnt, kann überschüssiges Wasser den Zugang der Reaktanten zur Katalysatoroberfläche blockieren und in Folge zu erheblichen, temporären Leistungsverlusten als auch zu Langzeitschäden (Unterabschnitt 2.2.4) führen [11].

Um derartige schädigende Auswirkungen zu unterbinden, ist es unabdingbar den Wasserhaushalt einer PEM-BZ zu regulieren. Im Idealfall sorgt das an der Kathode produzierte Wasser für das richtige Maß an Befeuchtung und überschüssiges Wasser wird durch den kathodenseitigen Luftstrom aufgenommen. Die Befeuchtung des Elektrolyten ergibt sich dabei durch die Diffusion des Wassers durch die dünne Membran zur Anode [12]. Bei genauere Betrachtung gibt es jedoch auch noch andere Mechanismen des Wassertransports [17], [18] auf die es zu achten gilt. Abbildung 2.6 zeigt die zwischen Anode und Kathode auftretenden Massenströme, wobei der Blick im Folgenden nur auf den Wassertransport (blaue Pfeile) gerichtet wird.

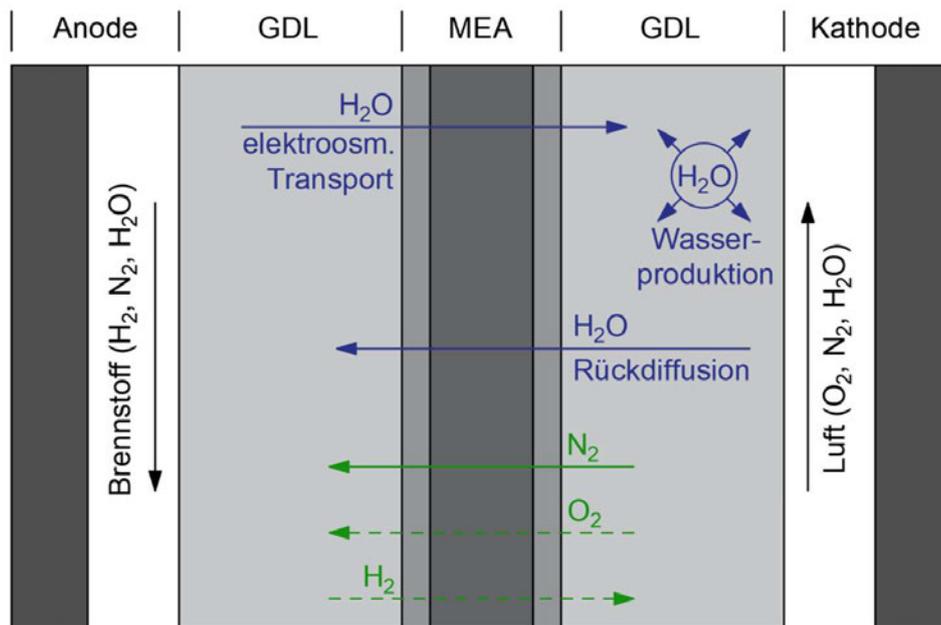


Abbildung 2.6: auftretende Massenströme zwischen Anode und Kathode (in Anlehnung an Fig. 3 [17], Fig. 1 [18], Fig. 1 [19])

Während des Betriebs der BZ werden Wassermoleküle mit den Wasserstoffprotonen, welche von der Anode zur Kathode wandern, mitgeschleppt. Üblicherweise werden dabei 1 bis 2.5 Wassermoleküle pro Wasserstoffproton mittransportiert. Diese Art des Wassertransports wird als elektroosmotischer Effekt bezeichnet. Die kathodenseitige Wasserproduktion und der elektroosmotische Wassertransport sind beide direkt proportional zur angelegten Stromstärke und bewirken eine Ansammlung von flüssigem Wasser an der Kathode. Damit wird eine treibende Kraft für die Rückdiffusion von Wasser von der Kathode zur Anode geschaffen [12].

Die Wassermenge, welche verdunstet, wird durch die relative Feuchte der Gase beider Seiten der Zelle bestimmt. Die relative Feuchte φ eines Gases kann nach Gleichung 2.20 aus dem Verhältnis zwischen dem Wasserpartialdruck p_{H_2O} und Sättigungsdampfdruck p_{sat} berechnet werden [12].

$$\varphi = \frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \quad (2.20)$$

Der Sättigungsdampfdruck ist dabei jener Druck, welcher sich einstellt, wenn sich der gasförmige und flüssige Zustand einer Mischung aus trockener Luft und Wasser im Gleichgewicht befindet. Anders gesagt, ist er ein Maß für die maximale Wasserdampfmenge, die bei einer bestimmten Temperatur in einem Luftvolumen aufgenommen werden kann, ohne dass eine Kondensation auftritt [12]. Der Sättigungsdampfdruck lässt sich nach der sogenannten Antoine-Gleichung

(Gleichung 2.21) berechnen. Wie weiter unten angeführt, liegt die maximale Betriebstemperatur von PEM-BZ ohne externe Befeuchtung bei in etwa 60 °C. Für einen üblichen Temperaturbereich des Gasgemisches während des Betriebs $T = [323; 333] \text{ K}$ gelten nachstehende Koeffizienten: $A = 5.20389$, $B = 1733.926$, $C = -39.485$ [20].

$$p_{sat} = 10^{A - \frac{B}{T+C}} \quad (2.21)$$

Wie in Unterabschnitt 2.2.1 (Luftpfad – Kathodenteilsystem) schon erwähnt, wird eine PEM-BZ üblicherweise mit einer Luftstöchiometrie $\lambda_{Lu} > 1$ betrieben. In der Praxis ist der kathodenseitige Luftstrom neben der Zufuhr von Reaktanten dafür verantwortlich, überschüssiges Produktwasser aus der Zelle zu entfernen. Der Trocknungseffekt der Luft, also die Fähigkeit der Luft Wasser aufzunehmen, kann unter Umständen zu ungünstigen Betriebsbedingungen führen. Der Zusammenhang des Sättigungsdampfdrucks und der Temperatur ist hochgradig nicht-linear, d.h. der Sättigungsdampfdruck steigt bei höheren Temperaturen schneller an. Damit führen insbesondere Temperaturen über 60°C zu einer großen Feuchtigkeitsaufnahme der Luft, womit sich die Gefahr einer Membranaustrocknung ergibt [12].

Der Zusammenhang zwischen Luftstöchiometrie, Temperatur und relativer Feuchte wird im Folgenden nochmals verdeutlicht. In Abbildung 2.7 ist die relative Feuchte der Austrittsluft einer PEM-BZ in Abhängigkeit von der Temperatur bei zwei verschiedenen Luftstöchiometrien ($\lambda_{Lu} = 2$ bzw. $\lambda_{Lu} = 4$) dargestellt. Die Abbildung gilt unter der Annahme von trockener Eintrittsluft, vollständiger Verdunstung des produzierten Wassers und einem Betriebsdruck von 1 bar [12].

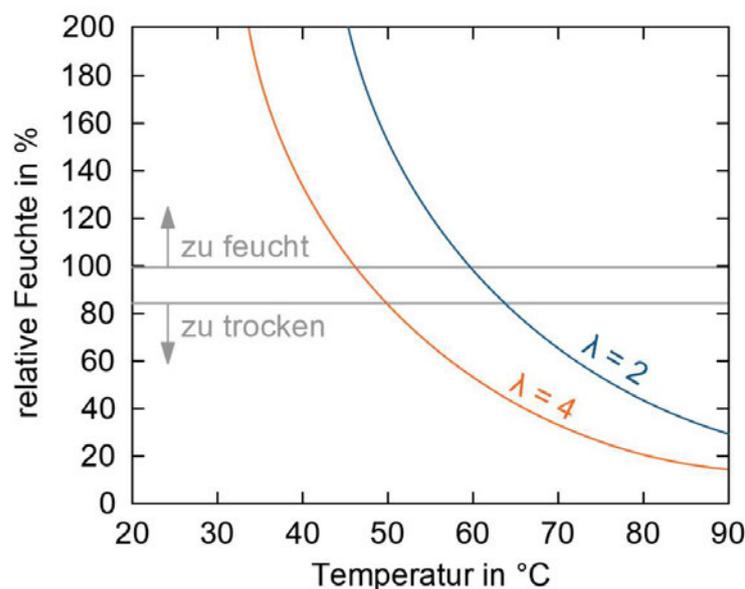


Abbildung 2.7: Relative Feuchte der Austrittsluft einer PEM-BZ in Abhängigkeit von der Temperatur bei den Luftstöchiometrien $\lambda_{Lu} = 2$ bzw. $\lambda_{Lu} = 4$ (in Anlehnung an *Figure 4.18* [12])

Erwartungsgemäß nimmt die relative Feuchte der Austrittsluft mit steigender Temperatur ab, da der Sättigungsdampfdruck dementsprechend ansteigt. Hingegen sinkt die relative Feuchte mit einer höheren Luftstöchiometrie, da der Partialdruck des Wassers mit einem höheren Luftstrom abnimmt [12]. Generell sollte die relative Feuchte der Austrittsluft bei rund 100 % oder knapp darunter liegen, um eine Austrocknung der Membran, sowie ein Fluten der Elektroden zu vermeiden. Wie in Abbildung 2.7 zu sehen, lässt sich die angestrebte relative Feuchte bei einem Betrieb unter Selbstbefeuchtung nur bis zu Temperaturen von etwa 60 °C aufrechterhalten.

Eine Erhöhung der relativen Feuchte lässt sich durch eine niedrigere Temperatur oder eine geringere Luftstöchiometrie erreichen. Zusätzlich kann, wie folgt angeführt, eine Erhöhung des Betriebsdrucks zu einer höheren Feuchte beitragen. Nach dem Gesetz von Dalton ist der Druck einer idealen Gasmischung gleich der Summe der Partialdrücke seiner Komponenten. Nach Gleichung 2.22 führt somit eine Erhöhung des Kathodendrucks p^C zu einem höheren Wasserpartialdruck $p_{H_2O}^C$ [21].

$$p^C = \sum_i p_i^C = p_{N_2}^C + p_{O_2}^C + p_{H_2O}^C + \dots \quad (2.22)$$

Bei Temperaturen über 60°C ist die Verwendung von externen Luftbefeuchtern meist unabdingbar, um eine Beschädigung der Membran zu vermeiden. Aufgrund der grundsätzlichen Vorherseh- und Kontrollierbarkeit der verschiedenen Transportmechanismen des Wassers ist ein Betrieb von PEM-BZ bei Temperaturen unter 60°C allerdings ohne einen externen Befeuchter möglich. Um eine Selbstbefeuchtung zu erreichen, werden die Fließkanäle meist so angeordnet, dass Wasserstoff und Luft gegenläufig über die MEA strömen. Das Wasser, welches von der Anode zur Kathode fließt, ist aufgrund des elektroosmotischen Effekts und dessen direkten Proportionalität zur Stromdichte ziemlich gleichmäßig über die Zelle verteilt. Die Rückdiffusion von der Kathode zur Anode hingegen nimmt vom Anodeneintritt bis hin zum Anodenaustritt ab, da der eintretende trockene Luftstrom noch mehr Wasser aufnehmen kann. Damit stellt sich, wie in Abbildung 2.8 zu sehen, eine Wasserzirkulation über die Zelle ein, wodurch sich eine gleichmäßige Befeuchtung ergibt. Eine gleichmäßige Feuchtigkeitsverteilung wird zusätzlich durch die Verwendung dünnerer Elektroden und dickeren GDLs, welche mehr Wasser aufnehmen können, sowie einer Rezirkulation des Wasserstoffs gefördert [12].

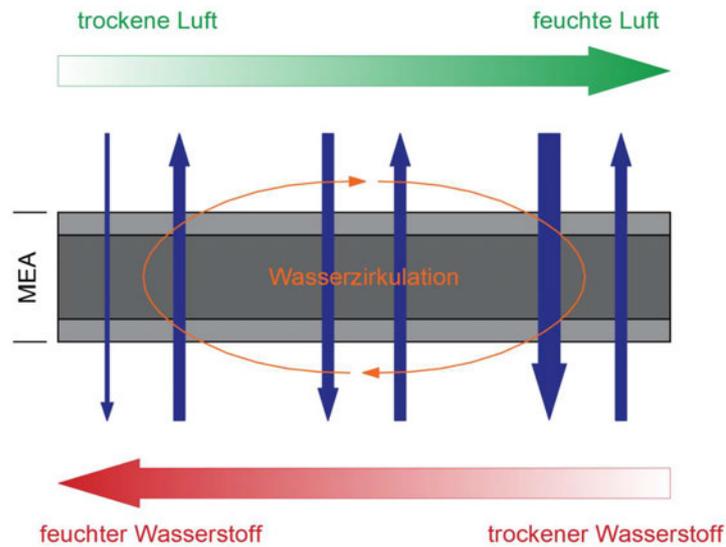


Abbildung 2.8: Gegenstrom von Reaktionsgasen zur gleichmäßigen Befeuchtung in einer Zelle (in Anlehnung an Fig. 4.19 [12])

2.2.3 Stickstoffdiffusion

Eine der Aufgaben der Membran einer PEM-BZ besteht darin, eine räumliche Trennung zwischen den anoden- und kathodenseitigen Reaktanten zu schaffen. Eine vollständige Abgrenzung ist praktisch jedoch unmöglich und so dringen Gase, wie in Abbildung 2.6 dargestellt (grüne Pfeile), zu einem gewissen Anteil trotzdem durch die Membran. Bei der PEM-BZ, die mit Luftsauerstoff betrieben wird, ist vor allem auf die Stickstoffdiffusion zu achten. Die treibende Kraft stellt dabei der N_2 -Konzentrationsgradient zwischen Kathode und Anode dar. Wie in Unterabschnitt 2.2.1 (Wasserstoffpfad – Anodenteilsystem) bereits erwähnt, kann eine übermäßige Ansammlung von Stickstoff an der Anode aufgrund der damit einhergehenden Senkung der Wasserstoffkonzentration zu erheblichen Leistungseinbußen als auch zu Langzeitschäden (Unterabschnitt 2.2.4) führen [22]. Daher gilt es, die N_2 -Diffusionsmechanismen und deren Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsbedingungen so gut wie möglich zu verstehen. Etwaige Wasserstoff-, sowie Sauerstoffdiffusionen werden in dieser Arbeit nicht weiters behandelt.

Unter Annahme eines sich in einem stationären Zustand befindlichen BZ-Systems und einer konstanten Oberflächenkonzentration von Stickstoff an der Membran kann das erste Fick'sche Diffusionsgesetz [23] laut Gleichung 2.23 angeschrieben werden. Diesem Gesetz zufolge lässt sich die Stickstoff-Diffusionsrate J_{N_2} als Funktion des Diffusionskoeffizienten D_{N_2} , der kathoden-, und anodenseitigen Konzentration $C_{N_2}^C$ und $C_{N_2}^A$ an der Oberfläche der Membran, sowie der Membrandicke δ_m darstellen [22].

$$J_{N_2} = D_{N_2} * \frac{C_{N_2}^C - C_{N_2}^A}{\delta_m} \quad (2.23)$$

Die Oberflächenkonzentrationen können weiters unter Anwendung des Gesetzes von Henry [24] nach Gleichung 2.24 ausgedrückt werden. Demnach sind die Oberflächenkonzentrationen C_{N_2} direkt proportional zu den jeweiligen Partialdrücken p_{N_2} des Stickstoffs an der Anode bzw. Kathode in Abhängigkeit von dem Löslichkeitskoeffizienten s_{N_2} , welcher die Löslichkeit von Stickstoff in der Membran beschreibt [22].

$$C_{N_2} = s_{N_2} * p_{N_2} \quad (2.24)$$

Die Stickstoff-Diffusionsrate J_{N_2} lässt sich damit laut Gleichung 2.25 anschreiben, wobei eine anodenseitige Stickstoffkonzentration $C_{N_2}^A = 0$ angenommen und das Produkt aus Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten zu dem sogenannten Stickstoff-Permeationskoeffizienten k_{N_2} zusammengefasst wurde [25].

$$J_{N_2} = D_{N_2} * s_{N_2} * \frac{p_{N_2}^C}{\delta_m} = k_{N_2} * \frac{p_{N_2}^C}{\delta_m} \quad (2.25)$$

Der N_2 -Permeationskoeffizient ist ein Maß für die Durchlässigkeit von Stickstoff durch die Membran und wird meist experimentell bestimmt. Die Stickstoffdiffusion setzt sich dabei aus zwei parallel ablaufenden Prozessen zusammen. Einerseits aus der Diffusion durch die Polymer- und andererseits durch die Wasserphase der Membran [26].

Ein Anstieg des Wassergehalts in der Membran führt zwar zu einer etwas geringeren Löslichkeit, jedoch aber auch zu einer deutlich erhöhten Diffusivität des Stickstoffs im Elektrolyten. Somit hat der Wassergehalt bis zu einem gewissen Grad einen positiven Einfluss auf den N_2 -Permeationskoeffizienten. Weiters führt eine Erhöhung der Temperatur, aufgrund der damit einhergehenden aktiveren Molekularbewegungen, ebenfalls zu einem größeren Diffusions- und in Folge zu einem größeren N_2 -Permeationskoeffizienten [22].

Eine gute Näherung des N_2 -Permeationskoeffizienten liefert eine in mehreren Studien [19], [26]–[29] eingesetzte empirische Formel basierend auf einem Exponentialansatz laut Gleichung 2.26, in welcher der Einfluss der Temperatur T und des volumetrischen Verhältnisses von Wasser in der Membran f_v berücksichtigt wird. Um die Formel an den jeweilig vorliegenden BZ-Stacks zu kalibrieren, wird ein Skalierungsfaktor ω_{N_2} verwendet. Weiters gilt für die Aktivierungsenergie von Stickstoff $E_{a,N_2} = 24 \text{ kJ/mol}$ und für die Referenztemperatur $T_{ref} = 303 \text{ K}$.

$$k_{N_2} = \omega_{N_2} * (0.0295 + 1.21f_v - 1.93f_v^2) * 10^{-11} * e^{\frac{E_{a,N_2}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} \quad (2.26)$$

Abbildung 2.9 zeigt den N_2 -Permeationskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zelltemperatur für verschiedene Werte der relativen Feuchte an der Kathode, wobei die angeführten Zahlenwerte für das in der Studie [29] verwendete BZ-System gelten. Wie bereits erwähnt, wirkt sich eine höhere Temperatur positiv auf den N_2 -Permeationskoeffizienten aus. Eine höhere relative Feuchte führt zu einem Anstieg des Wassergehalts in der Membran und damit ebenfalls zu einem höheren N_2 -Permeationskoeffizienten. Der mit einer Zunahme der relativen Feuchte einhergehende erhöhte Wasserpartialdruck führt allerdings nach Gleichung 2.22 zu einem entsprechend niedrigeren Stickstoffpartialdruck und damit wiederum zu einer geringeren N_2 -Diffusionsrate. Allgemein lässt sich somit festhalten, dass der positive Einfluss der Temperatur auf die N_2 -Diffusionsrate signifikanter ist als jener der relativen Feuchte [22], [30].

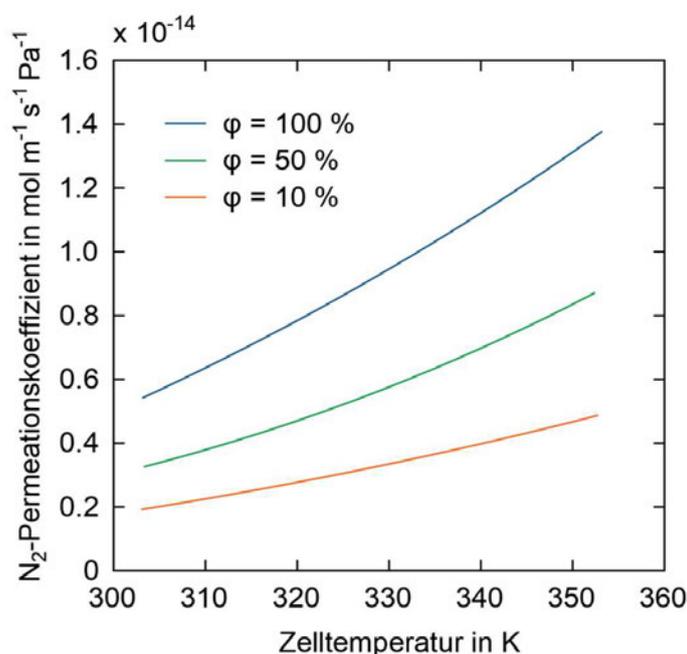


Abbildung 2.9: N_2 -Permeationskoeffizient in Abhängigkeit von der Zelltemperatur für verschiedene relative Feuchte (in Anlehnung an Fig. 6 [29])

2.2.4 Alterung und dynamisches Verhalten

In Bezug auf die Kommerzialisierung von FCEVs spielt die Lebensdauer von BZ-Stacks eine große Rolle. Daher gilt es, die Degradations- und Alterungsmechanismen der einzelnen Komponenten zu verstehen, um sie bestmöglich minimieren zu können [31]. Im Folgenden wird der Einfluss der in den Unterabschnitten 2.2.2 und 2.2.3 betrachteten Stickstoff- und Wasserdiffusion auf die Lebensdauer von PEM-BZ verdeutlicht. Dabei dient dieser Unterabschnitt lediglich der Schaffung eines Überblicks auftretender Degradationsmechanismen. Für detaillierterer Betrachtungen wird auf die Studien [32]–[34] verwiesen.

Um die Kraftstoffeffizienz von PEM-BZ zu maximieren ist eine hohe Reaktantenausnutzung notwendig [35]. Für Herausforderungen sorgen dabei vor allem die anspruchsvollen Betriebsbedingungen bei Anwendungen im Automotive-Bereich, welche sich durch ein dynamisches Lastverhalten auszeichnen. Dabei ist es entscheidend, einen schnellen und stabilen dynamischen Betrieb als Reaktion auf die Leistungsanforderung zu erreichen [36]. Hinsichtlich eines möglichst brennstoffsparenden Betriebs kann es bei einem Sprung der Laststromdichte auf einen höheren Wert aufgrund einer lokalen Unterversorgung an Brennstoff zu einem Unterschwingeffekt der Zellspannung kommen. In Abbildung 2.10 sind die zwei wesentlichen Fälle eines zeitlichen Spannungsverlaufs, welche sich unter einem dynamischen Lastwechsel ergeben können, dargestellt.

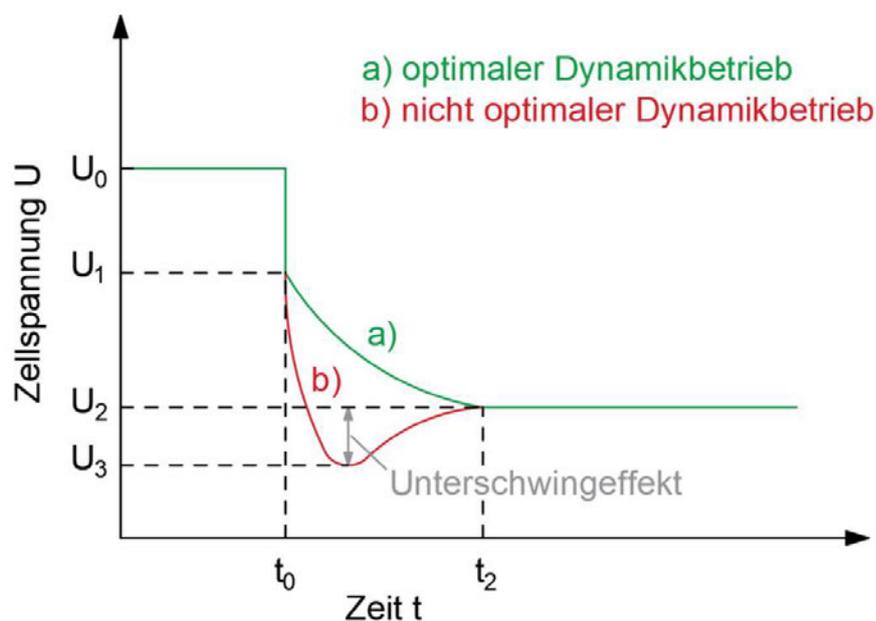


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Zellspannung unter eines dynamischen Lastsprungs (in Anlehnung an *Abbildung 3.12* [32])

In beiden Fällen resultiert die Erhöhung der Stromdichte in einem sofortigen Spannungsabfall von U_0 zu U_1 aufgrund des ohmschen Zellwiderstands der PEM-BZ [37]. Im Fall eines optimalen Dynamikbetriebs sinkt die Zellspannung anschließend weiter ab, bis sie den stationären Spannungswert U_2 , welcher sich infolge des neuen Stromniveaus einstellt, erreicht. Die Dauer bis zum Erreichen des stationären Werts hängt dabei von den Komponenten der PEM-BZ ab. Bei einem nicht optimalen Dynamikbetrieb hingegen hat die Stromerhöhung den bereits erwähnten Unterschwingeffekt zur Folge. Der rapide Spannungsabfall von U_1 zu U_3 ist dabei auf eine lokale Unterversorgung an Brennstoff aufgrund der Massentransportlimitierung in der GDL zurückzuführen. Die anschließende Dauer bis zum Erreichen des Zielwerts U_2 wird durch die Gleichgewichtseinstellung des Wassergehalts der Membran sowie der Elektrodenprozesse bestimmt [32].

Die Akkumulation von Stickstoff und Wasser an der Anodenseite, die den Zugang der Reaktanten zur Katalysatoroberfläche hemmt, gilt als ein Hauptfaktor im Zusammenhang mit lokalem Brennstoffmangel [38]. Im Fall eines akuten Wasserstoffmangels an der Anode kann der Stromfluss nicht aufrechterhalten werden und das Anodenpotential steigt stark an [39]. In Folge dessen kann sich vorhandenes Wasser nach Gleichung 2.27 in Wasserstoff und Sauerstoff aufspalten [35].



Darüber hinaus kann dieser Potentialanstieg zu einer Oxidation von Kohlenstoff nach Gleichung 2.28 führen [35].



Diese Reaktion bedingt eine Degradation aller kohlenstoffhaltigen Komponenten und eine Umwandlung dieser in Kohlenstoffdioxid (CO_2) [35]. Neben der GDL ist insbesondere das kohlenstoffbasierte Trägermaterial der Katalysatorschicht gefährdet, da die (Platin-)Katalysatorpartikel die Reaktion begünstigen [34]. Abbildung 2.11 zeigt eine schematische Darstellung der Degradation des Trägermaterials der Katalysatorschicht, wobei der mit der Kohlenstoffkorrosion einhergehende Verlust der Katalysatorpartikel zu einem dauerhaften Leistungsverlust der BZ führt [35]. In Bezug auf die Degradation von Elektroden gilt neben der angeführten Kohlenstoffkorrosion weiters die Platinoxidation bzw. -auflösung als kritischer Alterungsmechanismus [32].

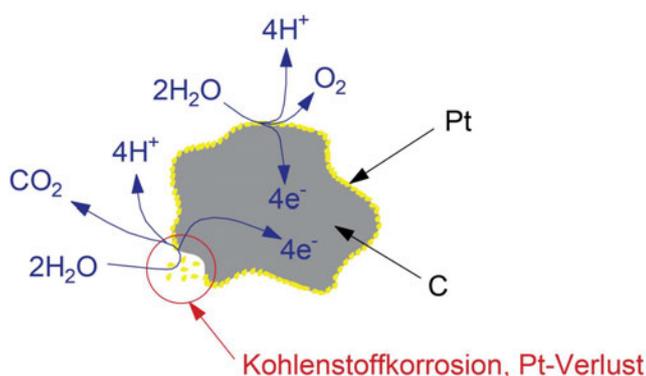


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Degradation des kohlenstoffbasierten Trägermaterials der Katalysatorschicht einer PEM-BZ aufgrund Brennstoffmangels (in Anlehnung an Fig. 2 [35])

Im Fall eines Sauerstoffmangels an der Kathode verbinden sich die durch die Membran diffundierten Wasserstoffprotonen mit den durch den äußeren Stromkreis gewanderten Elektronen zu Wasserstoffmolekülen nach Gleichung 2.29 und das Kathodenpotential sinkt [39].



Unter ungünstigen Bedingungen bildet sich Wasserstoff an der Kathode (Gleichung 2.29) und Sauerstoff an der Anode (Gleichung 2.27). Übersteigt das Potential der Anode dabei jenes der Kathode wird ein umgekehrter Stromfluss induziert. Eine derartige Zellumpolung beschleunigt die Kohlenstoffkorrosion und kann zu drastischen Bauteilschäden führen [32], [33], [39].

Neben den bereits erwähnten negativen Effekten kann insbesondere die Akkumulation von Wasser weitere langfristig schädigende Auswirkungen auf die Komponenten einer PEM-BZ mit sich bringen. Wasser bewirkt ein Aufquellen der Membran, wodurch eine ungleichmäßige Verteilung zu inneren mechanischen Spannungen und in weiterer Folge zu einem Abbau der Elektrolyt- und Katalysatorschicht führen kann. Zudem begünstigt ein zu hoher Wassergehalt eine Kontamination der Zelle mit wasserlöslichen ionischen Spezies wie Kalzium, Eisenoxid, Kupfer, Magnesium und anderen Metalle [12].

2.2.5 H₂-Purge

In den vorangegangenen Unterabschnitten 2.2.2, 2.2.3 und 2.2.4 wurde der Einfluss der Stickstoff- und Wasserdiffusion auf die Leistung, Funktionalität und Lebensdauer von PEM-BZ diskutiert. Um nun eine übermäßige Akkumulation von Stickstoff und Wasser an der Anode zu verhindern, gilt es das elektronisch angesteuerte Purge-Ventil periodisch zu öffnen, wodurch das Wasserstoff-Fremdgas-Gemisch abgeblasen werden kann. Um eine wirksame, als auch effiziente Entfernung der Verunreinigungen zu gewährleisten, ist eine genaue Regelung dieser Purge-Vorgänge entscheidend [10].

Der effektive Wirkungsgrad eines BZ-Systems η_{eff} ist nach Gleichung 2.30 durch das Verhältnis der effektiven Leistung P_{eff} und dem Produkt aus dem Wasserstoff-Massenstrom \dot{m}_{H_2} und dem unteren Heizwert von Wasserstoff $H_{u,H_2} = 120 \text{ MJ/kg}$ definiert. Die effektive Leistung berechnet sich dabei aus der abgegebenen Leistung des BZ-Stacks $P_{BZ,St}$ abzüglich der benötigten Antriebsleistung der Nebenaggregate P_{BoP} des Systems. Der für die Berechnung des Wirkungsgrads verwendete Massenstrom beinhaltet neben dem an der Anode verbrauchten Wasserstoff auch die Purge-Verluste [10], [40].

$$\eta_{eff} = \frac{P_{eff}}{\dot{m}_{H_2} * H_{u,H_2}} = \frac{P_{BZ,St} - P_{BoP}}{\dot{m}_{H_2} * H_{u,H_2}} \quad (2.30)$$

Der Effektivität des Purge-Vorgangs und in Folge jener der BZ wird maßgeblich durch die zeitlichen Abstände in denen das Ventil geöffnet wird (Purge-Intervall) und durch die Öffnungsdauer des Ventils (Purge-Dauer) bestimmt [41]. Unnötig kurze Purge-Intervalle, sowie lange Purge-Dauern führen zu einem erhöhten Wasserstoffverbrauch und somit zu einem geringeren Wirkungsgrad. Umgekehrt können lange Purge-Intervalle, sowie kurze Purge-Dauern in einer unzureichenden Entfernung der Stickstoff- und Wasseransammlung resultieren. Anzumerken ist, dass der Wasserhaushalt an der Anode üblicherweise über den in Unterabschnitt 2.2.1 angeführten Wasserabscheider reguliert wird. Die Öffnung des Purge-Ventils hat damit oft nur einen zweitrangigen Einfluss auf die anodenseitige Wasserkonzentration.

Die Regulierung der Purge-Vorgänge während des Betriebs der BZ kann durch verschiedene Methoden realisiert werden. Die einfachste Variante besteht darin, ein von den Betriebsbedingungen unabhängiges, konstantes Purge-Intervall [26], [41] festzulegen. Die anodenseitige Gaszusammensetzung wird allerdings maßgeblich von den Betriebsbedingungen bestimmt, wodurch ein festes Purge-Intervall bei einem Betrieb mit wechselnden Lasten als ineffektiv gilt. Dementsprechend lässt sich des Weiteren zwischen einer spannungs- [2], [14], konzentrations- [2], [28], [42] und ladungsabhängigen [42], [43] Öffnung des Purge-Ventils unterscheiden. Im Falle einer spannungsabhängigen Strategie wird der Purge-Vorgang durch den Spannungsabfall, welcher sich aufgrund der Akkumulation der Verunreinigungen an der Anode ergibt, bestimmt. Das Purge-Ventil wird erst geöffnet, wenn der prozentuelle Spannungsabfall einen festgelegten Wert erreicht. Die konzentrationsabhängige Strategie hingegen zeichnet sich durch die direkte Messung der Gaszusammensetzung an der Anode aus. Erreicht die Wasserstoffkonzentration einen festgelegten Minimalwert, wird das Purge-Ventil geöffnet. Ein Vorteil gegenüber der spannungsabhängigen Variante besteht darin, dass der Purge-Vorgang eingeleitet werden kann, bevor überhaupt ein Spannungseinbruch auftritt. Durch die direkte Konzentrationsmessung können ungünstige Betriebszustände gezielt vermieden werden. Derartige Echtzeitmessungen sind allerdings schwierig umzusetzen und daher hat sich in der Praxis die ladungsabhängige Purge-Strategie bewährt. Wie in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt, wird der Zellstrom dabei über die Zeit integriert und das Purge-Ventil bei Erreichen eines festgelegten Ladungswerts für eine kurze, gleichbleibende Dauer geöffnet. Anhand des zeitlichen Verlaufs der H_2 -Konzentration zeigt sich die Wirksamkeit der einzelnen Purge-Vorgänge. Die ladungsabhängige Methode ermöglicht eine automatische Anpassung des Purge-Intervalls an verschiedene Stromstärken. Wie Abbildung 2.12 zeigt, ergeben sich aufgrund des konstanten Ladungswerts somit kürzere Purge-Intervalle bei höheren Stromstärken.

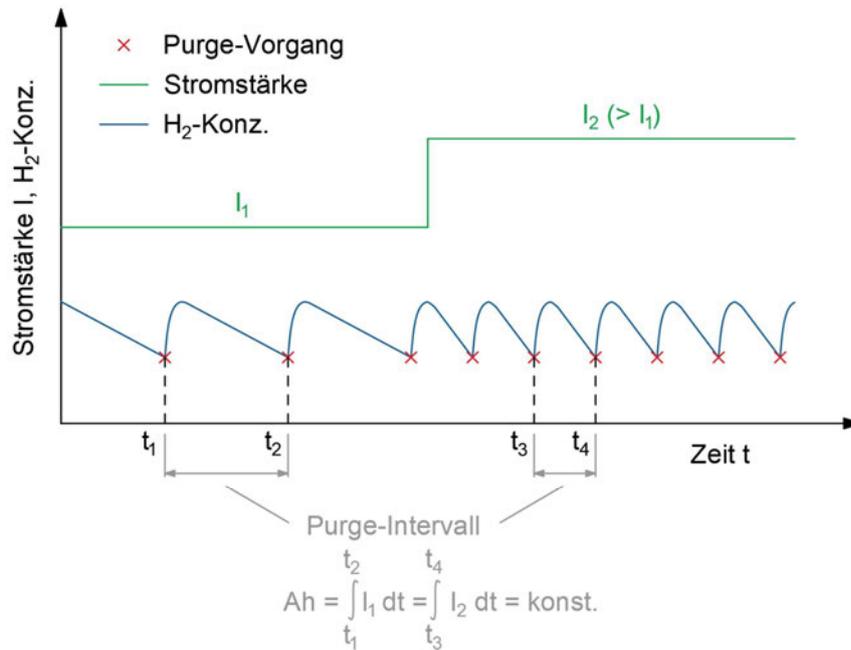


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung einer ladungsabhängigen H₂-Purge-Strategie

Die angelegte Stromstärke hat zwar einen direkten Einfluss auf die Stickstoff- und Wasserdiffusion, allerdings bleibt die tatsächliche Zusammensetzung des Anodengases bei einer ladungsabhängigen Purge-Strategie unberücksichtigt [2], [43]. Dementsprechend ist es Ziel der folgenden experimentellen Untersuchungen, Kenntnis über das genaue Verhalten der Stickstoff- und Wasserdiffusion einschließlich deren Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsbedingungen zu erlangen. Anhand der durchgeführten Messungen werden in weiterer Folge optimierte, ladungsabhängige H₂-Purge-Strategien entwickelt.

3 Methodik

In den folgenden Abschnitten wird zunächst der experimentelle Aufbau, sowie der Betrieb des für die durchgeführten Messungen verwendeten BZ-Systems behandelt und anschließend auf die experimentellen Untersuchungen eingegangen.

3.1 Experimenteller Aufbau

Im Nachstehenden wird der schematische und tatsächliche Aufbau des verwendeten Brennstoffzellensystemprüfstands dargelegt, sowie die Anordnung des eingesetzten Massenspektrometers näher beschrieben.

3.1.1 Brennstoffzellensystemprüfstand

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit werden auf dem Brennstoffzellensystemprüfstand am IFA der TU Wien durchgeführt. Der schematische Aufbau des Prüfstands ist in [Abbildung 3.1](#) dargestellt.

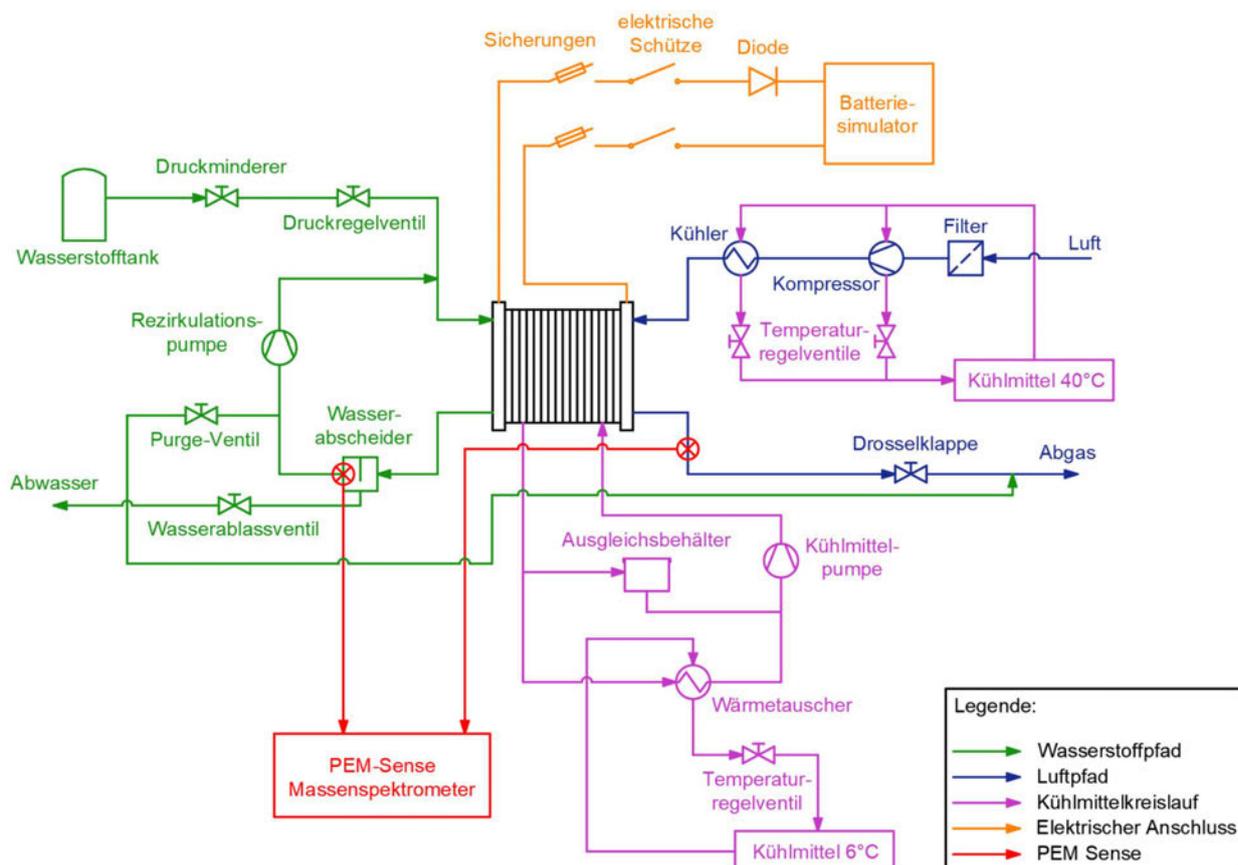


Abbildung 3.1: schematischer Aufbau des Brennstoffzellensystemprüfstands

Der Luftpfad enthält einen Aktivkohle-Luftfilter, einen Luftkompressor, einen Ladeluftkühler und eine elektrisch steuerbare Drosselklappe. Die am Ende des Luftpfads angeordnete Drosselklappe ermöglicht eine Regelung des Kathodendrucks durch eine entsprechende Klappenstellung. Der Wasserstoffpfad enthält einen Druckminderer und ein anschließendes Druckregelventil, welches einen konstanten Anodendruck im Bereich von 1400 bis 1700 mbar gewährleistet. Unverbraucher Wasserstoff wird durch die Rezirkulationspumpe an den Anodeneingang zurückgeführt und nach einer Durchmischung mit frischem Wasserstoff wird der BZ-Stack mit dem Gasmisch versorgt. Ein Wasserabscheider und ein Purge-Ventil sorgen für die Entfernung von überschüssigem Wasser und anderen Verunreinigen im Anodengas. Die angelegte Last wird durch einen Batteriesimulator geregelt, wobei dem BZ-Stack entweder ein Spannungs- oder Stromniveau vorgegeben wird. Die bei dem Betrieb des Systems umgewandelte elektrische Energie wird dem Netz zugeführt. Das Thermomanagement beinhaltet zwei separate Kühlmittelkreisläufe, welche für die Wärmeabfuhr des BZ-Stacks, sowie für die Kühlung der Eintrittsluft und des Luftkompressors zuständig sind. Die jeweiligen Temperaturniveaus werden dabei über Durchflussregelventile geregelt. Zusätzlich sind diverse Druck-, Temperatur-, Massenstrom-, relative Feuchte-, Strom- und Spannungssensoren verbaut, die eine detaillierte Analyse des Systemzustands erlauben. Des Weiteren wird durch die spezifische Mess- und Regelungssoftware des Prüfstands eine beliebige und unabhängige Einstellung aller Betriebsparameter ermöglicht.

Der tatsächliche Aufbau des Brennstoffzellensystemprüfstands kann [Abbildung 3.2](#) entnommen werden. Die Hauptkomponenten des BZ-Systems umfassen einen 30 kW PEM-Brennstoffzellenstack (96 Zellen, 409 cm² Zellfläche), eine anodenseitige Wasserstoff-Rezirkulationspumpe, einen Turbo-Luftkompressor, sowie eine Kühlmittelpumpe. Unter Berücksichtigung der Leistungsaufnahme all dieser Komponenten ergibt sich eine maximale elektrische Systemleistung von 25 kW.

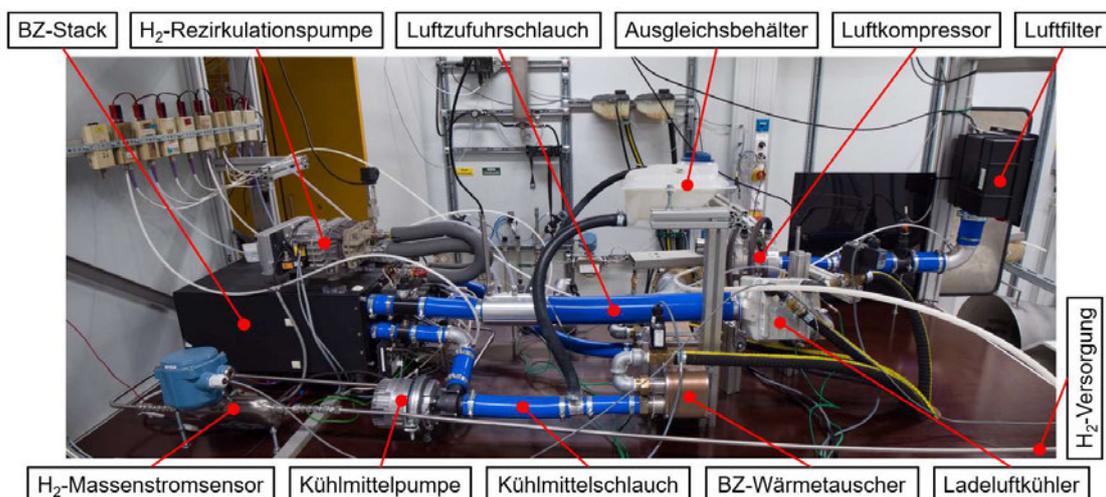


Abbildung 3.2: tatsächlicher Aufbau des Brennstoffzellensystemprüfstands

3.1.2 Massenspektrometer

Um genaue Aussagen über die Gaszusammensetzungen treffen zu können, wird ein Elektronenstoßionisation-Massenspektrometer (PEMSense, V&F Analyse- und Messtechnik GmbH [44]) eingesetzt. Je nach Spezies können damit Gaskonzentrationen von 100 ppm bis 100 Vol.-% mit einer Genauigkeit von ± 3 % gemessen werden. Wie Abbildung 3.1 zeigt, werden die Anschlüsse des Massenspektrometers direkt nach dem Wasserabscheider des Anodenausgangs, sowie in der Abgasleitung des Kathodenausgangs angebracht. Anzumerken ist, dass im Sinne der Entwicklung der Purge-Strategien der Fokus lediglich auf die Gasanalyse der Anodenseite gelegt wird. Durch die kontinuierliche Entnahme eines kleinen Gasvolumens wird eine Messung der Wasserstoff-, Stickstoff- und Wasserkonzentration in Echtzeit (Antwortzeit < 2 s bei 4 bar) ermöglicht. Die Messaufzeichnung findet dabei mit einer Abtastrate von 5 Hz statt. Das entnommene Gasvolumen ist im Vergleich zum verbrauchten Wasserstoff des BZ-Stacks klein (< 60 ml/min) und hat somit keinerlei Einfluss auf dessen Betriebsverhalten. Bei der Gasentnahme des Massenspektrometers handelt es sich um eine beheizte Kapillare, um eine Kondensation von gasförmigen Spezies während der Prozessgasanalyse zu verhindern. Demnach ist es nicht möglich zwischen flüssigen und gasförmigen Bestandteilen zu unterscheiden. Wie erwähnt erfolgt die Messung der anodenseitigen Konzentration allerdings hinter dem Wasserabscheider, wodurch lediglich das größtenteils entfeuchtete Anodenabgas gemessen wird. Aufgrund des Konzentrationsdrifts des Massenspektrometers ($< \pm 5$ % über 24 h) wird zu Beginn jedes Messtages eine Kalibrierung des Messgeräts unter der Verwendung von diversen Prüfgasen durchgeführt.

3.2 Betrieb des BZ-Systems

Die gemessenen Stromstärken des Brennstoffzellensystemprüfstands reichen von 50 bis 400 A. Bis zu einem Strom von 120 A befindet sich die BZ im Niedriglastbereich, erst darüber erreicht sie den für einen Dauerbetrieb geeigneten Nennbereich. [Abbildung 3.3](#) zeigt die Polarisationskurve der BZ, wobei im Zuge deren Messung eine Vorgabe der Stromstärken 50, 120, 180, 270, 340 und 400 A zuerst in auf- und anschließend in absteigender Reihenfolge erfolgt. Die einzelnen Lastpunkte werden dabei solange gehalten, bis sich ein stationärer Betriebszustand einstellt. Dieser wird erreicht, wenn sich aufgrund einer ausreichenden Anzahl an Purge-Vorgängen konstant bleibende Konzentrationsniveaus an der Anode ergeben. Der genaue Messzyklus ist in [Tabelle 3.1](#) angeführt, wobei eine Stromrampe von 10 A/s implementiert ist.

Tabelle 3.1: Messzyklus der Polarisationskurve

Zeit in s	Stromstärke in A	Stromdichte in A/cm ²
0-600	50	0.12
607-907	120	0.29
913-1153	180	0.44
1162-1402	270	0.66
1409-1649	340	0.83
1655-1895	400	0.98
1901-2141	340	0.83
2148-2388	270	0.66
2397-2637	180	0.44
2643-2943	120	0.29
2950-3550	50	0.12

Die gemessenen Spannungswerte sind in [Abbildung 3.3](#) über den Zeitraum der letzten 30 Sekunden des jeweilig gehaltenen Lastpunktes gemittelt dargestellt. Dabei zeigt sich ein Hystereseverhalten der Zellspannung bei zu- und abnehmender Stromdichte. Der Grund für die erhöhte Zellspannung im Fall der abnehmenden Belastung lässt sich wie folgt erklären. Durch die Wasserproduktion bei zunehmender Last ergibt sich ein erhöhter Wassergehalt und damit eine verbesserte Protonenleitfähigkeit der Membran bei anschließend abnehmender Last. Weiters ist die Zelltemperatur aufgrund der thermischen Trägheit der BZ bei abnehmender Last größer, wodurch die Reaktionskinetik begünstigt wird [45].

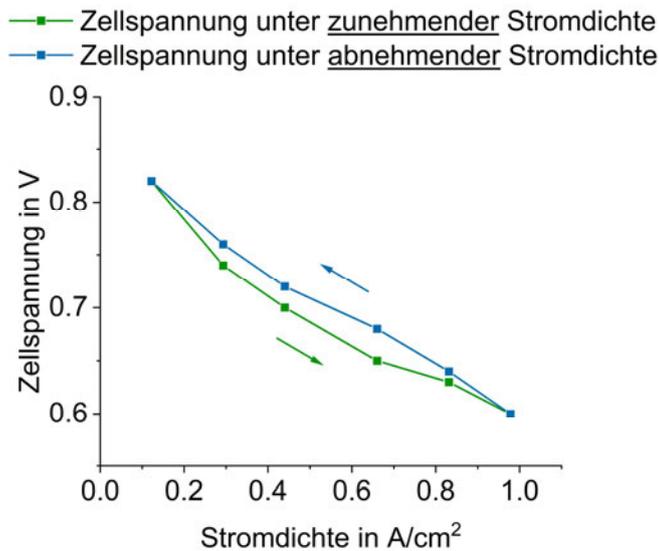


Abbildung 3.3: Polarisationskurve unter Verwendung von Standardparametern

Die dargestellte Polarisationskurve gilt für den standardmäßigen Betrieb des BZ-Systems, welcher über die in Tabelle 3.2 angeführten Standardparameter und Umgebungsbedingungen definiert werden kann.

Tabelle 3.2: Standardparameter und Umgebungsbedingungen

	Parameter	Abkürzung	Einheit	Standardwert
Betriebsparameter	Stromdichte	i	A/cm ²	0,5
	Kühlmitteleintrittstemperatur	$T_{\text{Kühl,ein}}$	°C	55
	H ₂ -Versorgungsdruck	$p_{\text{H}_2,\text{Versorgung}}$	mbar	1700
	Luftstöchiometrie	λ_{Lu}	1	1,5
	Kathodendruck ¹	p^{C}	mbar	1252
	Drehzahl der Rezirkulationspumpe	n_{Rez}	1/min	4000
	Luft Eintrittstemperatur	$T_{\text{Luft,ein}}$	°C	40
Purge-Parameter	Purge-Intervall	$dQ_{\text{H}_2,\text{Purge}}$	Ah	3
	Purge-Dauer	$\Delta t_{\text{H}_2,\text{Purge}}$	s	1
Umgebungsbedingungen	Umgebungstemperatur	T_{U}	°C	23 ± 2
	Umgebungsdruck	p_{U}	mbar	1000 ± 5
	relative Feuchte	φ_{U}	%	60 ± 10

¹Der Kathodendruck wird indirekt über die Stellung der Drosselklappe gesteuert

Das vorliegende BZ-System wird mit einer ladungsabhängigen Purge-Strategie betrieben. Wie Tabelle 3.2 entnommen werden kann, wird das Purge-Ventil dabei standardmäßig alle 3 Ah für eine Dauer von 1 s geöffnet.

Des Weiteren ist anzumerken, dass bei Stromstärken bis 90 A eine höhere Luftstöchiometrie ($\lambda_{Lu} = 2$) zum Einsatz kommt. Diese Einstellung soll vor einer Zellflutung aufgrund andernfalls zu geringen kathodenseitigen Strömungsgeschwindigkeiten bei niedrigen Stromstärken schützen.

3.3 Experimentelle Untersuchungen

Im Folgenden wird die Methodik der im Zuge der experimentellen Untersuchungen durchgeführten Sensitivitätsanalyse beschrieben. Weiters folgt die Darlegung der für die Evaluierung der entwickelten Purge-Strategien herangezogenen Lastprofile. Abschließend wird kurz auf die Reproduzierbarkeit und Darstellung der Messdaten eingegangen.

3.3.1 Sensitivitätsanalyse

Die durchgeführte Sensitivitätsanalyse zeichnet sich durch die Variation vorgegebener Werte von Betriebs- als auch Purge-Parametern aus und dient der Bewertung des Einflusses verschiedener Betriebsbedingungen auf die anodenseitige Gaszusammensetzung. Die verwendeten Parameter, sowie die Variationen deren Werte sind in Tabelle 3.3 angeführt, wobei es sich bei den unterstrichenen Werten jeweils um Standardeinstellungen handelt. Jegliche Abweichungen von den Standardeinstellungen werden so gewählt, dass die Funktionalität der BZ stets gewährleistet ist. Damit hat keine der durchgeführten Messungen einen für die BZ kritischen Betrieb zur Folge.

Tabelle 3.3: Parameter-Variationen der Sensitivitätsanalyse

	Parameter	Abkürzung	Einheit	variierte Werte ²
Betriebsparameter	Stromdichte	i	A/cm^2	0.15 / <u>0.5</u> / 0.85
	Kühlmitteleintrittstemperatur	$T_{Kühl,ein}$	$^{\circ}C$	52 / <u>55</u> / 58
	H ₂ -Versorgungsdruck	$p_{H_2,Versorgung}$	mbar	1600 / <u>1700</u> / 1750
	Luftstöchiometrie	λ_{Lu}	1	1.3 / <u>1.5</u> / 1.7
	Kathodendruck ¹	p^C	mbar	1163 / 1200 / <u>1252</u>
	Drehzahl der Rezirkulationspumpe	n_{Rez}	min^{-1}	3000 / <u>4000</u> / 5000
	Luft Eintrittstemperatur	$T_{Luft,ein}$	$^{\circ}C$	<u>40</u> / 45 / 50
Purge-Parameter	Purge-Intervall	$dQ_{H_2,Purge}$	Ah	2 / <u>3</u> / 4
	Purge-Dauer	$\Delta t_{H_2,Purge}$	s	0.8 / <u>1.0</u> / 1.2

¹Der Kathodendruck wird indirekt über die Stellung der Drosselklappe gesteuert

²Bei den unterstrichenen Werten handelt es sich um Standardeinstellungen

Je Parameter werden zwei Variationen durchgeführt, welche anhand des Vergleichs der Messung mit den Standardparametern Aufschluss über die Abhängigkeit der Konzentrationen im Anodengas von den Betriebsbedingungen geben. Die Variationen der jeweiligen Betriebsparameter erfolgen unabhängig voneinander. Dementsprechend wird immer nur ein Betriebsparameter variiert, während die restlichen Betriebsparameter deren Standardwert annehmen. Die zwei Purge-Parameter hingegen werden nach deren jeweils einzelnen Variation auch in Kombination miteinander betrachtet.

Anzumerken ist, dass die Messaufzeichnung erst gestartet wird, wenn sich ein stationärer Betriebszustand eingestellt hat. Dieser wird erreicht, wenn sich aufgrund einer ausreichenden Anzahl an Purge-Vorgängen konstant bleibende Konzentrationsniveaus ergeben.

3.3.2 Stationäres Lastprofil

Für die stationäre Evaluierung der entwickelten Purge-Strategien wird die Polarisationskurve der BZ herangezogen. Abbildung 3.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Stromstärke bei Vermessung der Polarisationskurve nach Tabelle 3.1.

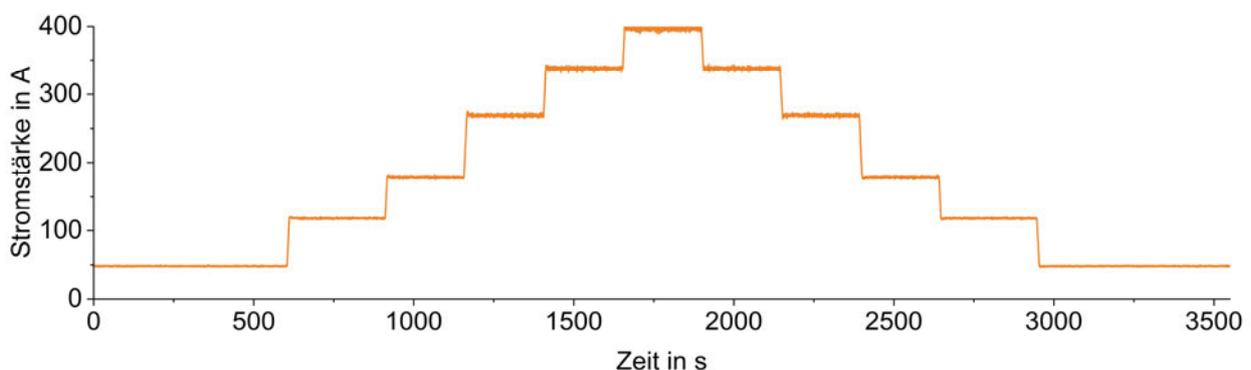


Abbildung 3.4: zeitlicher Verlauf der Stromstärke bei Vermessung der Polarisationskurve

3.3.3 Dynamisches Lastprofil

Im Zuge der dynamischen Evaluierung kommt ein Lastprofil zum Einsatz, welches wie folgt durch eine Längsdynamiksimulation eines Gesamtfahrzeuges im WLTC-Fahrzyklus (WLTC = Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Cycle) berechnet worden ist. Anhand eines vorgegeben Geschwindigkeitsprofils kann mittels der Längsdynamiksimulation eines Gesamtfahrzeugmodells der für den Antrieb notwendige Leistungsbedarf ermittelt werden. Basierend auf den Entscheidungen der Betriebsstrategie eines Brennstoffzellenfahrzeugs hinsichtlich der Leistungsaufteilung zwischen der Hochvolt-Batterie und dem BZ-System ergibt sich eine angeforderte

Leistung an das BZ-System. Anschließend kann in Abhängigkeit der aktuellen Spannung des BZ-Systems ein entsprechender Laststrom berechnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird auf Simulationsergebnisse eines am IFA der TU Wien bereits bestehenden Gesamtfahrzeugmodells eines FCEV des E-Segments in der Simulationsumgebung MATLAB/Simulink zurückgegriffen. Bei dem Gesamtfahrzeugmodell handelt es sich um ein generisches Fahrzeug. Zur Erfüllung der geforderten Fahrleistungen für einen PKW des E-Segments ist die Leistung des BZ-Systems von 125 kW festgesetzt worden. Das Modell des Brennstoffzellensystems ist anhand von Messdaten des BZ-Systemprüfstands des IFA der TU Wien mit einer Leistung von 25 kW parametrisiert. Daher erfolgte im Zuge der Modellbildung eine Skalierung des vorliegenden BZ-Systems um den Faktor 5. Die Parametrisierung der Submodelle der übrigen Antriebsstrangkomponenten, wie unter anderem die E-Maschine, die Hochvolt-Batterie, etc. lehnt sich dabei an den Daten des Toyota Mirai der 1. Generation an. Die technischen Eckdaten können Tabelle 3.4 entnommen werden.

Tabelle 3.4: Technische Daten des Toyota Mirai (1. Generation) [46]

Technische Daten	
Leergewicht	1925 kg
Leistung E-Maschine	113 kW
Batteriekapazität (Nickel-Metallhydrid)	1.6 kWh
Beschleunigung 0-100	9.6 s
Höchstgeschwindigkeit	178 km/h
H ₂ -Verbrauch pro 100 km (NEDC)	0.76 kg

Für die Berechnung des Lastprofils wird das Geschwindigkeitsprofil des WLTC-Fahrzyklus herangezogen. Der WLTC-Fahrzyklus dient seit seiner Einführung am 01. September 2017 in der Europäischen Union als Prüfzyklus zur Bestimmung der Abgasemissionen, sowie des Kraftstoff- und Stromverbrauchs von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen. Nach den Prüfrichtlinien gilt das verwendete Fahrzeugmodell als sogenanntes Klasse-3-Fahrzeug. Abbildung 3.5 zeigt den WLTC-Fahrzyklus für ein Klasse-3-Fahrzeug, wobei durch die vier Abschnitte des Geschwindigkeitsprofils „Low“, „Medium“, „High“ und „Extra-High“ ein Fahrzeugbetrieb auf städtischen Straßen, außerstädtischen Straßen, Schnellstraßen und Autobahnen simuliert werden soll [47].

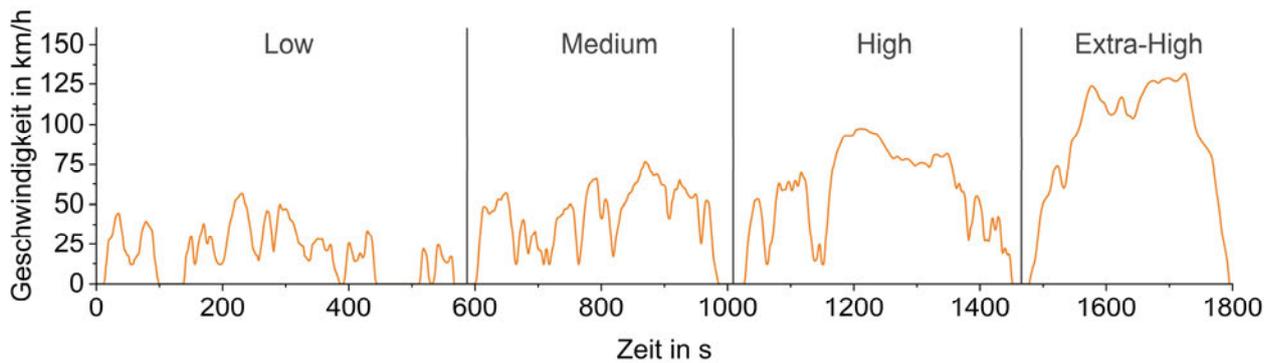


Abbildung 3.5: WLTC-Fahrzyklus für ein Klasse-3-Fahrzeug [47]

Der mittels der Längsdynamiksimulation für den WLTC-Fahrzyklus erhaltene und für die dynamische Evaluierung verwendete zeitliche Verlauf des Laststroms ist in [Abbildung 3.6](#) dargestellt. Aufgrund der schädigenden Wirkung von hohen Zellspannungen über längere Zeiträume wird die BZ anstatt des Leerlaufs mit einem Standby-Laststrom von 20 A betrieben.

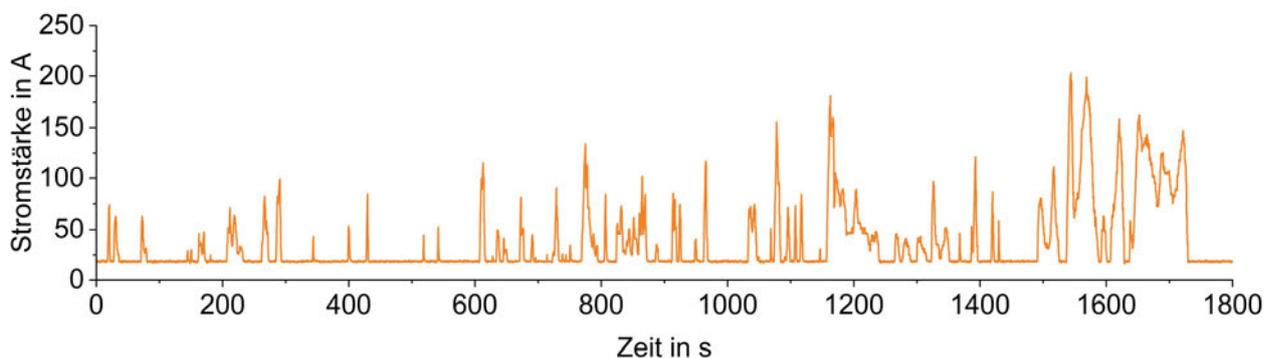


Abbildung 3.6: zeitlicher Verlauf der Stromstärke bei Vermessung des WLTC-Fahrzyklus

3.3.4 Messdaten

Reproduzierbarkeit

Alle vorgenommenen Messungen im Zuge dieser Arbeit werden mehrfach durchgeführt und in weiterer Folge hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit geprüft. Nach Hochfahren des BZ-Systems wird stets auf das Erreichen einer einheitlichen Zelltemperatur geachtet, bevor etwaige Messungen gestartet werden. Zusätzlich wird das System zwischen den jeweiligen Messungen 15 Minuten mit Standardparametern betrieben, um gleichbleibende Bedingungen zum Zeitpunkt des Messstarts zu schaffen.

Darstellung

Im weiteren Verlauf der Arbeit erfolgen die Angaben der gemessenen Konzentrationen stets in Volumenprozent (Vol.-%). Der Einfluss der Dichteänderung des Messgases

aufgrund Temperatur- und Druckunterschiede, welche sich durch die Variation bestimmter Betriebsparameter ergeben, wurde kontrolliert und als vernachlässigbar klein eingeschätzt. Demnach wird auf eine Angabe der Konzentrationen in Massenprozent (Gew.-%) verzichtet. Weiters ist zu erwähnen, dass bei der Darstellung von Messergebnissen der Zeitversatz zwischen der Messaufzeichnung des BZ-Systems und jener des Massenspektrometers ausgeglichen wurde.

4 Ergebnisse der experimentellen Entwicklung von H₂-Purge-Strategien

Ausgehend von der Behandlung des Standardbetriebs des BZ-Systems werden in diesem Kapitel der Diplomarbeit die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen, welche im Hinblick auf die Entwicklung von optimierten H₂-Purge-Strategien durchgeführt werden, diskutiert.

4.1 Standardbetrieb des BZ-Systems

Zu Beginn der experimentellen Untersuchungen werden die Wasserstoff-, Stickstoff-, und Wasserkonzentrationen bei Vermessung der Polarisationskurve unter Verwendung von Standardparametern, welche [Tabelle 3.2](#) entnommen werden können, ermittelt. Diese Messung dient dazu, grundlegende Kenntnisse hinsichtlich der Konzentrationsverläufe der jeweiligen Gaskomponenten bei standardmäßigem Betrieb zu erlangen. In [Abbildung 4.1](#) ist der zeitliche Verlauf der Stromstärke nach [Tabelle 3.1](#), sowie jener der anodenseitigen Gaskonzentrationen dargestellt.

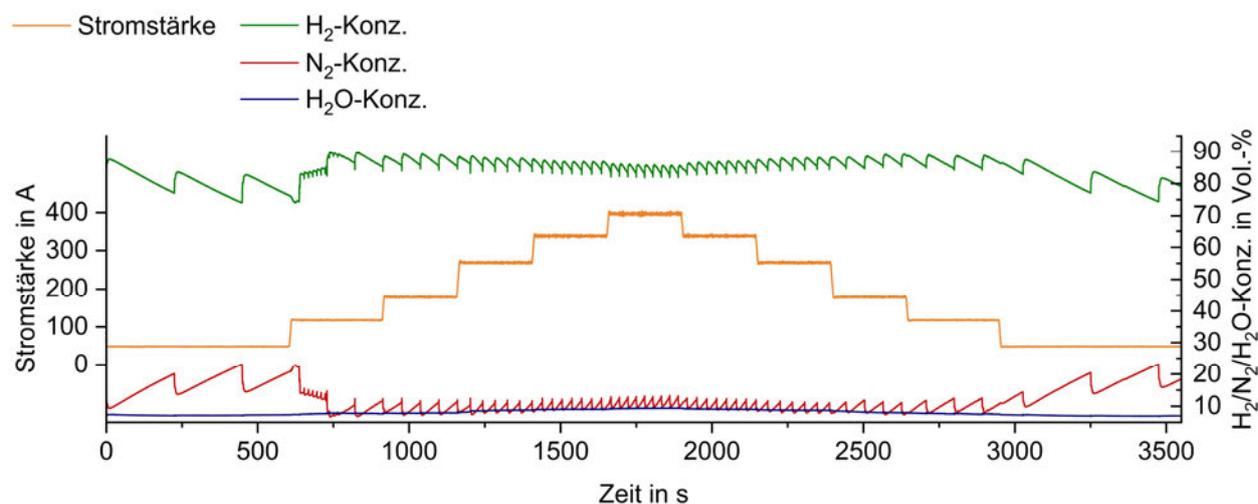


Abbildung 4.1: zeitlicher Verlauf der Stromstärke, H₂-, N₂-, und H₂O-Konzentration bei Vermessung der Polarisationskurve unter Verwendung von Standardparametern

Die ladungsabhängigen Purge-Vorgänge, deren Frequenz mit höheren Stromstärken zunimmt, lassen sich anhand der schlagartigen Änderungen im H₂- und N₂-Konzentrationsverlauf gut erkennen. Die H₂O-Konzentration hingegen bleibt von den Purge-Vorgängen weitgehend unbeeinflusst. Dies deutet darauf hin, dass das Wasser vorrangig über den am Anodenausgang angeordneten Wasserabscheider anstatt über das Purge-Ventil abgeführt wird.

Bei genauerer Betrachtung der N₂- bzw. H₂-Konzentration sind im Zeitabschnitt von 600 bis 750 s leichte Rippel im zeitlichen Verlauf erkennbar. Der Grund dafür liegt in der Öffnung des Wasserablassventils, dessen Ansteuerung ebenfalls wie das H₂-Purge-Ventil in Abhängigkeit der abgegebenen, elektrischen Ladung erfolgt. Der Wert für die elektrische Ladung bleibt über sämtliche Stromstärken hinweg konstant. Bei niedrigen Stromstärken sammelt sich unter Umständen kein flüssiges Wasser im Wasserabscheider an, wodurch bei der Öffnung des Wasserablassventils lediglich gasförmige Bestandteile abgeblasen werden.

Im Laufe der Messung variiert die N₂-Konzentration im Bereich von minimal 6.7 Vol.-% bei 120 A bis maximal 23.2 Vol.-% bei 50 A und die H₂O-Konzentration von minimal 6.9 Vol.-% bei 50 A bis maximal 9.7 Vol.-% bei 400 A. Des Weiteren erreicht die H₂-Konzentration ein Minimum von 74 Vol.-% bei 50 A. Die diesen Beobachtungen zugrundeliegenden Ursachen werden im weiteren Verlauf der Arbeit ausführlich behandelt. Vorerst kann festgehalten werden, dass es vor allem im Niedriglastbereich aufgrund der dort auftretenden, niedrigen H₂-Konzentrationen zu einem kritischen Betrieb der BZ kommen könnte. Weiters scheinen die höheren und durch die Purge-Vorgänge beeinflussbaren N₂-Konzentrationen gegenüber den H₂O-Konzentrationen im Hinblick auf die Entwicklung optimierter Purge-Strategien eine größere Rolle zu spielen.

4.2 Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse

Für die Entwicklung optimierter Purge-Strategien ist es notwendig, den Einfluss verschiedener Betriebsbedingungen auf das Verhalten der anodenseitigen H₂-, N₂-, und H₂O-Konzentrationen bewerten zu können. Im Folgenden werden die Ergebnisse der nach Unterabschnitt 3.3.1 durchgeführten Sensitivitätsanalyse, im Zuge welcher vorgegebene Werte verschiedener Betriebs- als auch Purge-Parameter variiert werden, diskutiert.

4.2.1 Variation von Betriebsparametern

In diesem Unterabschnitt werden die Messergebnisse der Variation der Betriebsparameter des BZ-Systems dargelegt und anschließend deren Einfluss auf die N₂-, H₂- und H₂O-Konzentrationen im Anodengas analysiert.

Stromdichte

Eine höhere Stromdichte hat einen größeren Reaktantenverbrauch zur Folge. Infolgedessen muss nach Gleichung 2.18 bei Betrieb mit einer konstanten Luftstöchiometrie der kathodenseitige Luftmassenstrom ansteigen. Bleibt dabei die Stellung der Drosselklappe unverändert, ergibt sich dadurch ein höherer Kathodendruck. Weiters bedingt der mit der Erhöhung der Stromdichte einhergehende, erhöhte Wasserstoffverbrauch einen größeren Druckabfall in den Fließkanälen. Dies führt, wie weiter unten genauer behandelt, zu einem geringeren Druck am Anodenausgang. Zusätzlich bewirkt eine Zunahme der Last eine höhere Zelltemperatur. Laut Unterabschnitt 2.2.3 hat sowohl die erwähnte Veränderung der Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode als auch die Temperaturerhöhung einen positiven Einfluss auf die N₂-Diffusionsrate.

Anhand von Messungen der Steigung des N₂-Konzentrationsverlaufs bei verschiedenen Stromstärken laut Abbildung 4.1 kann die N₂-Diffusionsrate bestimmt werden. Die Dichte von Stickstoff ρ_{N_2} [48] wird im Folgenden unter Berücksichtigung der Zelltemperatur und des Anodendrucks bestimmt. Die Berechnung der Zelltemperatur erfolgt durch eine Mittelung der Eintritts- und Austrittstemperatur des Kühlmittels, jene des Anodendrucks durch eine Mittelung des Drucks am Anodeneingang und -ausgang. Zusätzlich werden Temperatur und Druck über die Zeit, in welcher die jeweilige Stromstärke anliegt, gemittelt. Mit dem Anodenvolumen von $V^A = 669.6 \text{ cm}^3$ und der Steigung des N₂-Konzentrationsverlaufs Δy_{N_2} lässt sich schließlich die N₂-Diffusionsrate J_{N_2} nach Gleichung 4.1 berechnen.

$$J_{N_2} = \rho_{N_2}(p, T) * V^A * \Delta y_{N_2} \quad (4.1)$$

Erwartungsgemäß lässt sich, wie in [Abbildung 4.2](#) dargestellt, eine direkte Proportionalität der N₂-Diffusionsrate zur angelegten Stromstärke erkennen.

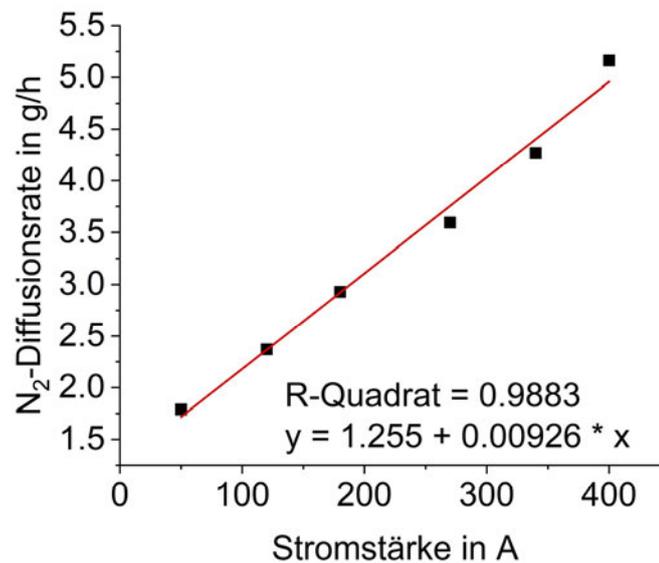


Abbildung 4.2: N₂-Diffusionsrate in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke

Im Zuge der Sensitivitätsanalyse erfolgen weitere Messungen bei Stromdichten von 0.15, 0.5 und 0.85 A/cm² (61.35, 204.5 und 347.65 A). Wie in [Abbildung 4.3 \(a\)](#) deutlich zu sehen, spiegelt sich die Proportionalität der N₂-Diffusionsrate zur Stromstärke in der Steigung des N₂-Konzentrationsverlaufs wider. Das heißt, eine größere Stromstärke führt zu einem steileren Anstieg der N₂-Konzentration zwischen den Purge-Vorgängen. [Abbildung 4.3 \(b\)](#) zeigt weiters, dass die H₂O-Konzentration für die jeweilig angelegte Stromstärke einen weitestgehend konstanten Wert annimmt, wodurch der Verlauf der H₂-Konzentration dem umgekehrten Verhalten der N₂-Konzentration ähnelt. Bei einer Stromdichte von 0.15 A/cm² sind leichte Rippel im zeitlichen Verlauf der N₂- bzw. H₂-Konzentration erkennbar. Diese lassen sich auf die in Abschnitt 4.1 erläuterte Öffnung des Wasserablassventils zurückführen.

Eine Änderung der Stromdichte hat einen großen Einfluss auf die verschiedenen Transportmechanismen des Wassers in der Zelle. Bei höheren Stromstärken wird augenscheinlich mehr Wasser abgeschieden. Demnach scheint die Rückdiffusion zur Anode, welche aufgrund der erhöhten kathodenseitigen Wasserproduktion zunimmt, gegenüber dem elektroosmotischen Effekt zu dominieren [49]. Eine erhöhte Rückdiffusion des Wassers ist des Weiteren für einen höheren Wassergehalt in der Membran verantwortlich, wodurch die N₂-Diffusion zusätzlich begünstigt wird.

Abbildung 4.3 (b) zeigt eine Zunahme der anodenseitigen H₂O-Konzentration mit steigender Stromdichte. Laut Gleichung 2.21 bedingt eine erhöhte Temperatur des Gasgemisches, welche mit einer Erhöhung der Stromdichte einhergeht, einen größeren Sättigungsdampfdruck. Damit ergibt sich eine erhöhte Wasseraufnahmefähigkeit des Gases, wodurch sich neben dem weiter unten angeführten Einfluss des erhöhten Wasserstoffverbrauchs der Anstieg der H₂O-Konzentration erklären lässt.

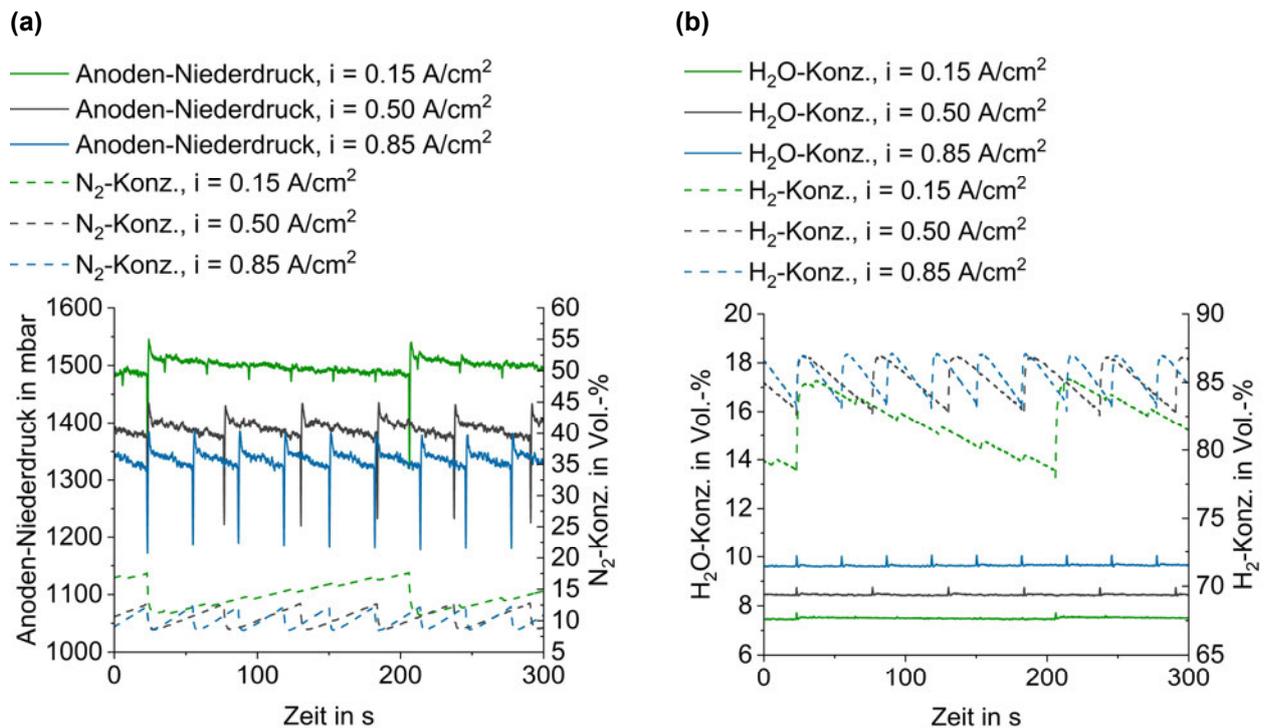


Abbildung 4.3: Sensitivitätsanalyse: (a) Anoden-Niederdruck / N₂-Konzentration und (b) H₂O- / H₂-Konzentration unter variierender Stromdichte

In Abbildung 4.3 (a) ist zusätzlich der zeitliche Verlauf des sogenannten Anoden-Niederdrucks dargestellt, dessen Messung am Ausgang der Anode erfolgt. Des Weiteren zeigt [Abbildung 4.4](#) den Anoden-Niederdruck in Abhängigkeit des gesamten Lastbereichs der BZ. Wie sich erkennen lässt, führen größere Stromstärken zu einem geringen Anoden-Niederdruck. Dieses Verhalten lässt sich auf den erhöhten Wasserstoffverbrauch bei größeren Stromstärken zurückführen, welcher ein größeres H₂-Konzentrationsgefälle zwischen Anodeneingang und -ausgang bewirkt. Damit ergibt sich am Anodenausgang ein geringerer H₂-Partialdruck und in weiterer Folge ein geringerer Anoden-Niederdruck. Die bei erhöhten Stromstärken auftretenden, niedrigeren H₂-Konzentrationen am Anodenausgang bedingen eine entsprechende Anhebung des N₂- und H₂O-Konzentrationsniveaus, wie in [Abbildung 4.1](#) ersichtlich. Des Weiteren fällt auf, dass der Anoden-Niederdruck zwischen den einzelnen Purge-Vorgängen stetig absinkt. Der Grund für diese Druckabnahme wird allerdings erst in Unterabschnitt 4.4.1 näher behandelt.

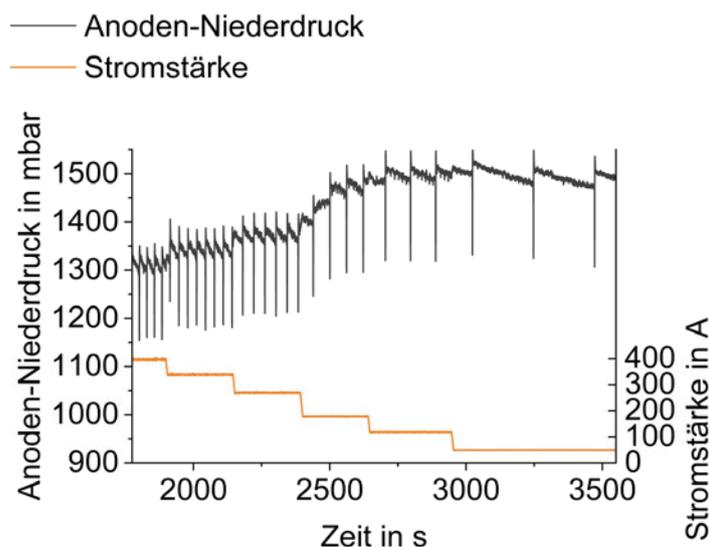


Abbildung 4.4: Anoden-Niederdruck in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke

Des Weiteren entspricht der Anoden-Niederdruck jenem Druck, der am Purge-Ventil anliegt. Unter Annahme der Entweichung eines idealen Gases kann ein Purge-Vorgang mit den mathematischen Formulierungen von Bernoulli [50] nach Gleichung 4.2 angeschrieben werden. Die Annahme eines idealen Gases wird dabei durch die kleine Dichte des Wasserstoff-Fremdgas-Gemisches und dessen genügend kleinen Drucks (< 5 bar) begründet [51]. Im Anodenraum lässt sich das Gasgemisch über den Anoden-Niederdruck p_{ND}^A und die Geschwindigkeit des Gemisches v^A , deren Komponente in Richtung des Gasaustritts am Purge-Ventil als vernachlässigbar klein angesehen werden kann, beschreiben. Am Austritt des Purge-Ventils herrscht der Umgebungsdruck p_U und die Austritts- bzw. Purge-Geschwindigkeit v_{Purge} . Die Dichte des Gasgemisches ρ wird im Zuge dieser Betrachtungen als konstant angenommen.

$$p_{ND}^A + \frac{\rho v^A{}^2}{2} = p_U + \frac{\rho v_{Purge}^2}{2} \quad (4.2)$$

Aus dem obigen Zusammenhang lässt sich schließlich der Purge-Massenstrom \dot{m}_{Purge} als Funktion der Druckdifferenz des Anoden-Niederdrucks und des Umgebungsdrucks nach Gleichung 4.3 ableiten.

$$\dot{m}_{Purge} = f\left(\sqrt{p_{ND}^A - p_U}\right) \quad (4.3)$$

Mit der in Abbildung 4.4 gezeigten Lastabhängigkeit des Anoden-Niederdrucks und unter Berücksichtigung von Gleichung 4.3 lässt sich in weiterer Folge der in Abbildung 4.5 dargestellte Zusammenhang zwischen der Purge-Masse und der angelegten

Stromstärke erklären. Anzumerken ist, dass jegliche Messungen von Purge-Massen in dieser Arbeit durch die Integration der Ausschläge des Verlaufs des Wasserstoffmassenstroms über der Zeit erfolgen. Es gilt festzuhalten, je höher die Stromstärke ist, desto niedriger ist der Anoden-Niederdruck und die davon abhängige Purge-Masse. Neben dem bereits erwähnten Einfluss des erhöhten Wasserstoffverbrauchs gelten die kleineren Purge-Massen als Ursache für das in Abbildung 4.1 ersichtliche, lokale Maximum des N₂-Konzentrationsniveaus bei der höchsten Stromstärke von 400 A.

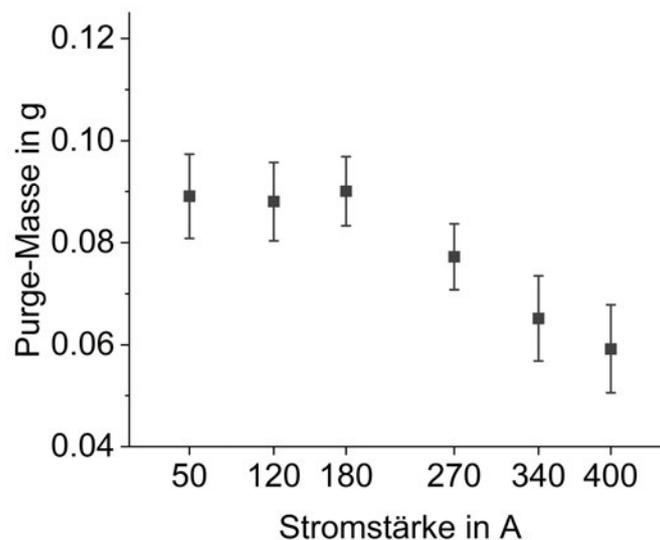


Abbildung 4.5: Purge-Masse in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke

Auffälliger hingegen sind die äußerst hohen N₂-Konzentrationen bei niedrigen Stromstärken, welche sowohl in Abbildung 4.1 als auch in Abbildung 4.3 deutlich erkennbar sind. Die Erklärung für dieses Verhalten lässt sich anhand der Betrachtung des in [Abbildung 4.6](#) dargestellten Verhältnisses des frischen Wasserstoff- und des Rezirkulations-Massenstroms in Abhängigkeit von der Stromstärke finden. Wie sich erkennen lässt, nimmt der frische Wasserstoffmassenstrom bezogen auf den rezirkulierten Massenstrom mit sinkenden Stromstärken ab. Somit ergibt sich bei niedrigen Stromstärken eine erhöhte Verdünnung des frischen Wasserstoffs mit dem Rezirkulations-Massenstrom. Neben unverbrauchtem Wasserstoff enthält das Rezyklat, aufgrund der geringen Wasserproduktion bei niedrigen Stromstärken, in erster Linie Stickstoff. Demnach stellt sich bei niedrigeren Stromstärken ein höheres N₂-Konzentrationsniveau ein. Ein analoges Verhalten zeichnet sich auch in der Studie [22] ab.

Wie in Abschnitt 3.2 bereits erwähnt, wird die BZ bei Stromstärken bis 90 A zusätzlich mit einer höheren Luftstöchiometrie ($\lambda_{Lu} = 2$) betrieben. Die in Unterabschnitt 4.2.1 (Luftstöchiometrie) durchgeführten Messungen zeigen allerdings, dass eine Erhöhung

der Luftstöchiometrie für den untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf das N₂-Konzentrationsniveau hat.

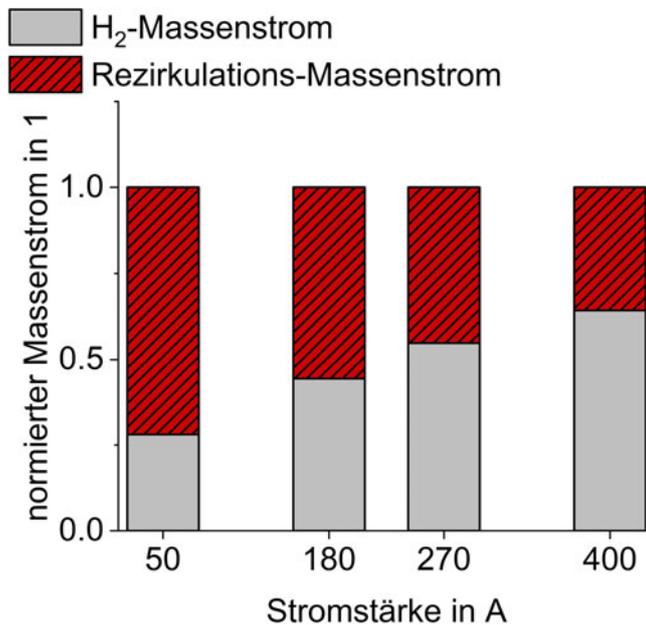


Abbildung 4.6: normierter H₂- und Rezirkulations-Massenstrom in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke

Kühlmitteleintrittstemperatur

Während des Betriebs wird die BZ durch den in Abbildung 3.1 dargestellten Kühlmittelkreislauf vor zu hohen Zelltemperaturen geschützt. Die Regelung erfolgt dabei über die Kühlmitteleintrittstemperatur, welche bei standardmäßigem Betrieb 55 °C beträgt. Die im Zuge der Sensitivitätsanalyse durchgeführten Variationen erfolgen mit 52 und 58 °C.

Wie in Unterabschnitt 2.2.2 angeführt, können hohe Zelltemperaturen eine Austrocknung der Membran zur Folge haben. Sowohl die Temperaturänderung als auch deren Auswirkung auf den Membranwassergehalt haben nach Gleichung 2.26 einen Einfluss auf die N₂-Diffusion. Während höhere Temperaturen die N₂-Diffusionsrate begünstigen, wirkt sich eine trockenere Membran negativ darauf aus. Eine gegenseitige Aufhebung dieser Einflussfaktoren gilt als möglich, da sich nach [Abbildung 4.7 \(a\)](#) keine wesentlichen Unterschiede in der Steigung des N₂-Konzentrationsverlaufs bei den variierenden Kühlmitteleintrittstemperaturen erkennen lassen. Des Weiteren ist auch kein eindeutiger Einfluss auf das N₂-Konzentrationsniveau ersichtlich.

Wie [Abbildung 4.7 \(b\)](#) jedoch zeigt, führt eine Zunahme der Kühlmitteleintrittstemperatur zu höheren H₂O-Konzentrationen an der Anode. Laut Gleichung 2.21 bedingt eine erhöhte Temperatur des Gasgemisches, welche mit einer Erhöhung der Kühlmitteleintrittstemperatur einhergeht, einen größeren Sättigungsdampfdruck.

Demnach scheint, wie auch schon in Unterabschnitt 4.2.1 (Stromdichte) angeführt, die erhöhte Wasseraufnahmefähigkeit des Gases für den Anstieg der H₂O-Konzentration verantwortlich zu sein.

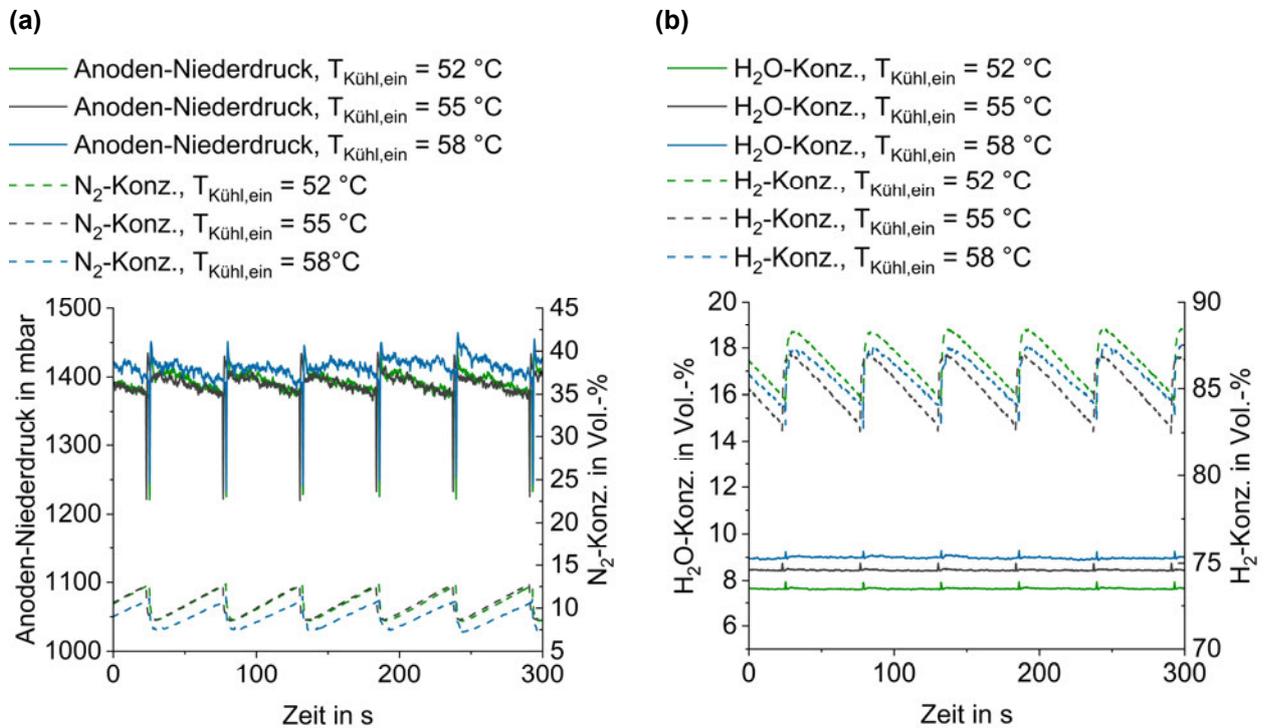


Abbildung 4.7: Sensitivitätsanalyse: **(a)** Anoden-Niederdruck / N₂-Konzentration und **(b)** H₂O- / H₂-Konzentration unter variierender Kühlmittelintrittstemperatur

Die Messung der anodenseitigen Gaszusammensetzung erfolgt, wie in Unterabschnitt 3.1.2 angeführt, hinter dem Wasserabscheider. Die H₂O-Konzentration entspricht demnach jener des zum Anodeneingang rückgeführten Gasgemisches. Im Hinblick auf die Untersuchung einer möglichen Kondensation in den Fließkanälen der Anode wird im Folgenden ein kurzer Blick auf die relative Feuchte des Gasgemisches geworfen. Wie in Unterabschnitt 2.2.1 (Wasserstoffpfad – Anodenteilsystem) beschrieben, erfolgt vor dem Wiedereintritt des Rezyklats in die BZ eine Durchmischung dessen mit frischem Wasserstoff. Die Mischung mit dem trockenen Wasserstoff bedingt eine entsprechende Absenkung der H₂O-Konzentration des Gases vor dem erneuten Eintritt in die BZ. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses des Wasserstoff- und Rezirkulations-Massenstroms bei der Standardstromdichte von 0.5 A/cm² können die H₂O-Konzentrationen und damit die H₂O-Partialdrücke am Anodeneingang für die jeweiligen, variierten Kühlmittelintrittstemperaturen bestimmt werden. Die gemessene H₂O-Konzentration des Rezyklats wird im Zuge dieser Untersuchung über den Zeitraum der in Abbildung 4.7 (b) dargestellten Messung gemittelt. Die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks erfolgt nach Gleichung 2.21 unter der Annahme, dass die Gastemperatur am Anodeneingang der Kühlmittelintrittstemperatur entspricht.

Tabelle 4.1 zeigt schließlich die nach Gleichung 2.20 berechneten, relativen Feuchte am Anodeneingang. Erwartungsgemäß ergibt sich die höchste relative Feuchte bei der niedrigsten Kühlmiteleintrittstemperatur aufgrund der einhergehenden, verminderten Wasseraufnahmefähigkeit des Gasgemisches.

Tabelle 4.1: relative Feuchte am Anodeneingang unter variierender Kühlmiteleintrittstemperatur

Einflussgrößen am Anodeneingang	Einheit	Kühlmiteleintrittstemperatur		
		52 °C	55 °C	58 °C
H ₂ O-Konzentration des Rezyklats	Vol.-%	7.65	8.45	8.99
H ₂ O-Konzentration der Mischung	Vol.-%	3.63	3.99	4.27
Absolutdruck	bar	1.70	1.70	1.70
H ₂ O-Partialdruck der Mischung	bar	0.06	0.07	0.07
Sättigungsdampfdruck	bar	0.14	0.16	0.18
relative Feuchte	%	45.3	43.1	40.0

Es zeigt sich, dass die relativen Feuchten für die betrachteten Fälle stets in einem niedrigen Bereich liegen. Demnach kann das Gas bei der Durchströmung der Fließkanäle bis zum Anodenausgang weiteres Wasser aufnehmen, bevor es zu einer etwaigen Kondensation kommt.

H₂-Versorgungsdruck

Der H₂-Versorgungsdruck ist jener Druck, welcher am Anodeneingang anliegt. Bei standardmäßigem Betrieb wird er konstant auf 1700 mbar geregelt. Die im Zuge der Sensitivitätsanalyse durchgeführten Variationen erfolgen mit 1600 und 1750 mbar.

Bei konstanter Last ergibt sich ein gleichbleibender Druckabfall in den Fließkanälen zwischen Anodeneingang und -ausgang. Dementsprechend führt ein höherer H₂-Versorgungsdruck zu einem höheren Anoden-Niederdruck, welcher laut Gleichung 4.3 zu größeren Purge-Massen führt. Abbildung 4.8 (a) bzw. (b) zeigt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Anoden-Niederdruck und dem N₂- bzw. H₂-Konzentrationsniveau, welches maßgeblich von der Wirksamkeit der Purge-Vorgänge bestimmt wird. Weiters hat die veränderte Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode laut Unterabschnitt 2.2.3 einen Einfluss auf die N₂-Diffusionsrate, womit sich unterschiedliche Steigungen in den N₂- und H₂-Konzentrationsverläufen ergeben. Ein

höherer Druck an der Anode hat demnach eine geringere N₂-Diffusionsrate und damit einen flacheren N₂-Konzentrationsverlauf zur Folge.

Zusätzlich zu den angeführten Effekten wird durch eine Abnahme des H₂-Versorgungsdrucks die anodenseitige H₂-Konzentration gesenkt, wodurch eine entsprechende Anhebung des N₂- als auch des H₂O-Konzentrationsniveaus bedingt wird. Die in Abbildung 4.8 (b) ersichtlichen, unterschiedlich hohen H₂O-Konzentrationsniveaus lassen sich demnach lediglich auf eine relative Konzentrationsverschiebung und nicht auf eine Änderung des absoluten Wassergehalts zurückführen.

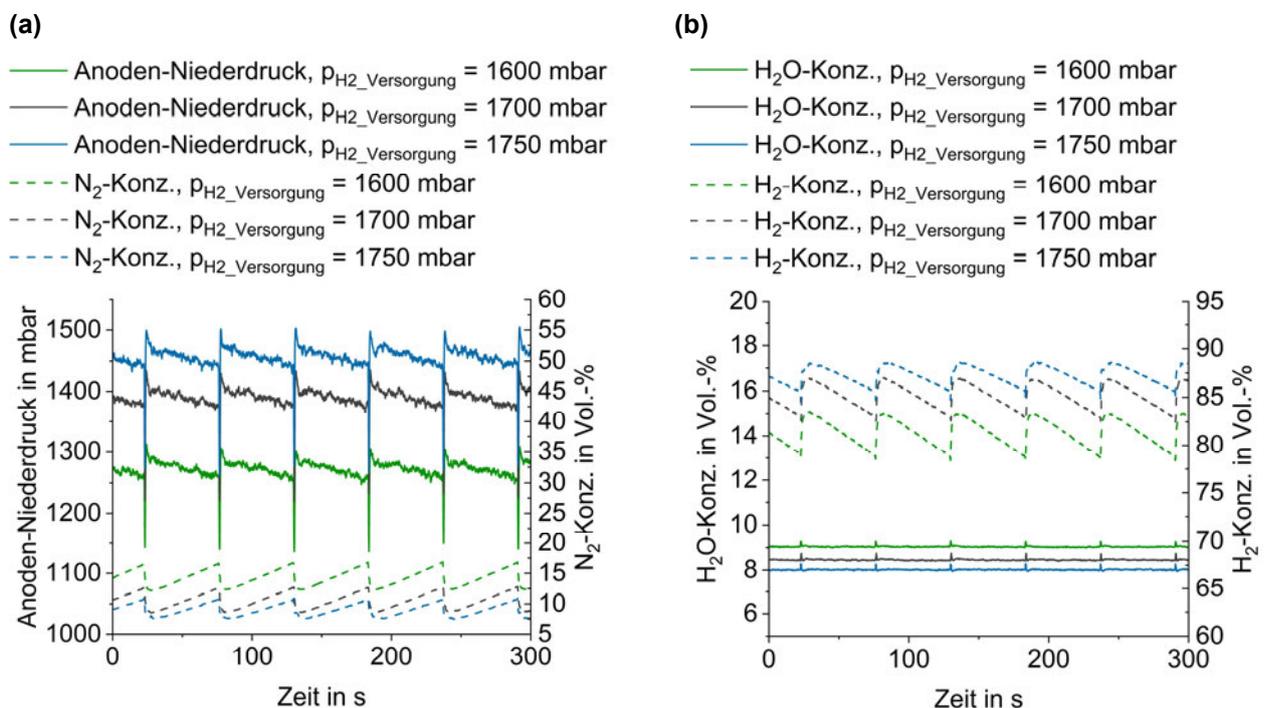


Abbildung 4.8: Sensitivitätsanalyse: (a) Anoden-Niederdruck / N₂-Konzentration und (b) H₂O- / H₂-Konzentration unter variierendem H₂-Versorgungsdruck

Luftstöchiometrie

Standardmäßig wird die BZ bei Stromstärken über 90 A mit einer Luftstöchiometrie von 1.5 betrieben. Die Variationen der Luftstöchiometrie erfolgen mit 1.3 und 1.7.

Eine erhöhte Luftstöchiometrie hat nach Gleichung 2.19 einen größeren Luftmassenstrom zur Folge, welcher bei einer gleichbleibenden Stellung der Drosselklappe weiters zu einem höheren Kathodendruck als auch zu einer größeren Strömungsgeschwindigkeit der Luft führt. Der höhere Kathodendruck bedingt einen höheren N₂-Partialdruck und begünstigt damit nach Gleichung 2.25 die N₂-Diffusionsrate. Allerdings führt die höhere Strömungsgeschwindigkeit in den Fließkanälen zu einer kürzeren Verweilzeit der N₂-Moleküle an der Kathodenseite, wodurch die

N₂-Diffusion wiederum vermindert wird. Zusätzlich trägt der höhere Luftmassenstrom dazu bei, mehr Wasser von der Kathodenseite aus der Zelle zu tragen. Dadurch nimmt der Wassergehalt in der Membran und in weiterer Folge die Diffusion von N₂ zur Anode ab. Wie Abbildung 4.9 (a) zeigt, weisen die durchgeführten Variationen der Luftstöchiometrie keinen signifikanten Einfluss auf die N₂-Konzentration des Anodengases auf. Daraus kann gefolgert werden, dass sich die genannten Einflüsse gegenseitig aufheben.

Eine erhöhte Luftstöchiometrie führt, wie bereits erwähnt, zu einer trockeneren Membran. Dieser Effekt scheint allerdings nicht signifikant genug zu sein, um den anodenseitigen Wassergehalt zu beeinflussen. Wie Abbildung 4.9 (b) zeigt, lässt sich demnach kein wesentlicher Einfluss der Luftstöchiometrie auf die H₂O-Konzentration feststellen.

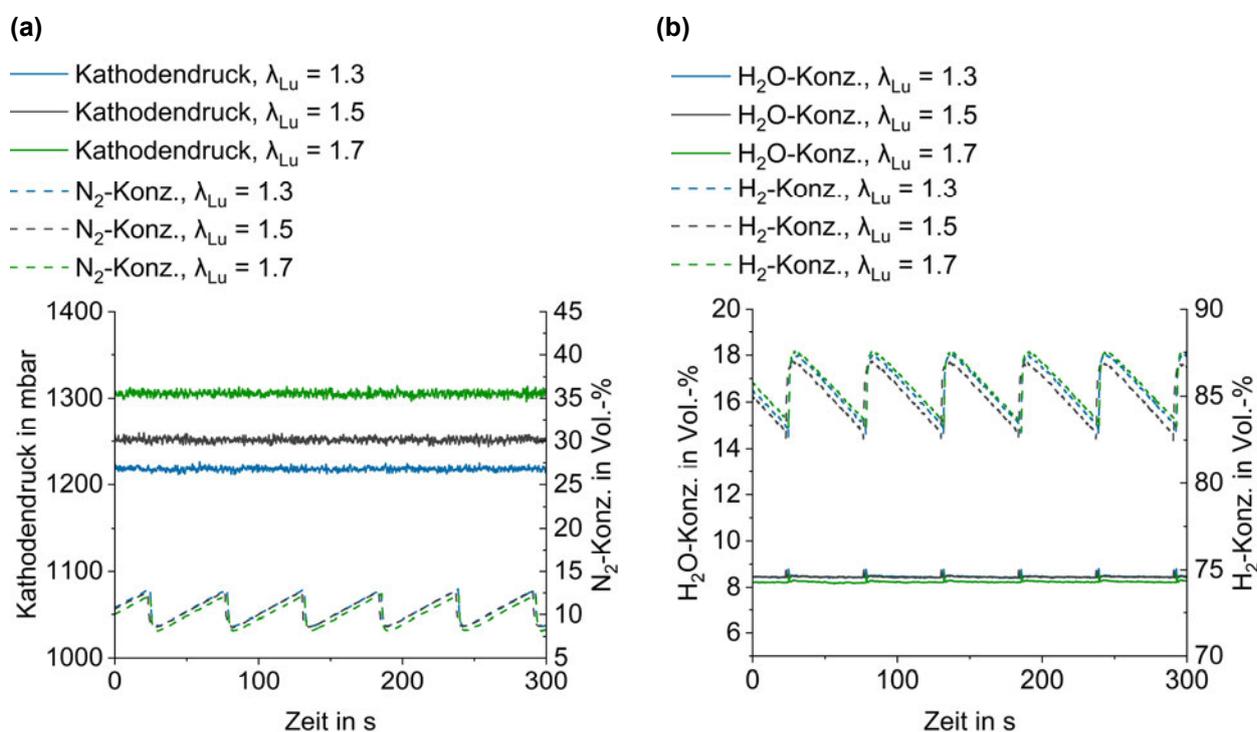


Abbildung 4.9: Sensitivitätsanalyse: (a) Kathodendruck / N₂-Konzentration und (b) H₂O- / H₂-Konzentration unter variierender Luftstöchiometrie

Kathodendruck

Die Regelung des Kathodendrucks erfolgt durch die Einstellung der Drosselklappe, welche wie in Abbildung 3.1 dargestellt, am Ende des Luftpfads angeordnet ist. Bei standardmäßigem Betrieb gilt die Drosselklappe als „vollständig gedrosselt“. Dadurch soll eine Austrocknung der Membran aufgrund von hohen kathodenseitigen Strömungsgeschwindigkeiten, die im Betrieb mit hohen Stromstärken auftreten, verhindert werden. Zusätzlich wird durch die Drosselung ein höherer O₂-Partialdruck impliziert, welcher sich positiv auf die Leistung der BZ auswirkt. Bei standardmäßigem Betrieb ergibt sich ein Kathodendruck von 1252 mbar. Die Variationen erfolgen mit den

Drosselklappenstellungen „partiell gedrosselt“ und „vollständig geöffnet“, welche Kathodendrücke von 1200 bzw. 1163 mbar zur Folge haben.

Die Stellung der Drosselklappe beeinflusst den Druck, sowie die Strömungsgeschwindigkeit an der Kathode. Im Gegensatz zu der Variation der Luftstöchiometrie ist der Luftmassenstrom allerdings stets konstant. Ein Öffnen der Drosselklappe bewirkt sowohl einen niedrigeren Kathodendruck als auch eine höhere Strömungsgeschwindigkeit, wodurch die N₂-Diffusionsrate vermindert wird. Dieser Zusammenhang spiegelt sich, wie in [Abbildung 4.10 \(a\)](#) ersichtlich, in der Abnahme der Steigung des N₂-Konzentrationsverlaufs mit zunehmender Klappenöffnung wider. Erwartungsgemäß führt die vollständige Öffnung der Drosselklappe damit zu dem niedrigsten N₂- bzw. höchsten H₂-Konzentrationsniveau.

Die Öffnung der Drosselklappe führt, wie bereits erwähnt, zu einer trockeneren Membran. Analog zu den durchgeführten Untersuchungen der Luftstöchiometrie scheint dieser Effekt allerdings nicht signifikant genug zu sein, um den anodenseitigen Wassergehalt zu beeinflussen. Wie [Abbildung 4.10 \(b\)](#) zeigt, lässt sich demnach kein wesentlicher Einfluss des Kathodendrucks auf die H₂O-Konzentration feststellen.

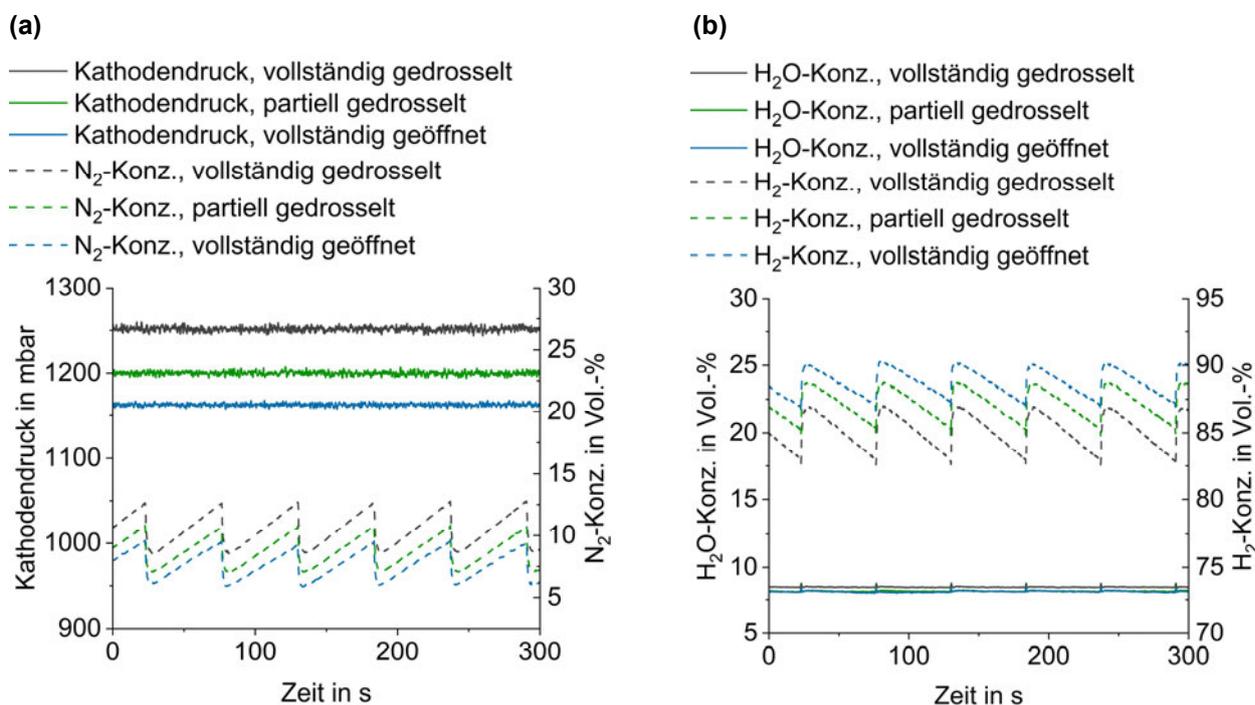


Abbildung 4.10: Sensitivitätsanalyse: **(a)** Kathodendruck / N₂-Konzentration und **(b)** H₂O- / H₂-Konzentration unter variierender Drosselklappenstellung

Drehzahl der Rezirkulationspumpe

Die Rückführung des unverbrauchten Wasserstoffs erfolgt durch die am Anodenausgang angeordnete Rezirkulationspumpe, welche standardmäßig mit einer konstanten Drehzahl

von 4000 min⁻¹ betrieben wird. Die Variationen der Drehzahl der Rezyrkulationspumpe erfolgen mit 3000 und 5000 min⁻¹.

Eine höhere Pumpendrehzahl bedingt eine höhere Strömungsgeschwindigkeit des Rezyklats, wodurch sich nach den Gesetzen von Bernoulli [50] ein niedriger Druck im Ansaugbereich ergibt. Die implizierte Absenkung des Anoden-Niederdrucks führt laut Gleichung 4.3 zu kleineren Purge-Massen, welche in weiterer Folge zu dem in Abbildung 4.11 (a) ersichtlichen Anstieg des N₂-Konzentrationsniveaus beitragen. Eine Zunahme der Steigung des N₂-Konzentrationsverlaufs, welche auf eine erhöhte N₂-Diffusionsrate aufgrund des niedrigeren Anoden-Niederdrucks zurückgeführt werden könnte, lässt sich hingegen nicht erkennen. Durch die konstante Regelung des Drucks am Anodeneingang scheint sich keine wesentliche, sich auf die N₂-Diffusionsrate auswirkende Änderung in der Druckdifferenz zwischen der Anode und Kathode zu ergeben.

Des Weiteren führt eine Erhöhung der Drehzahl der Rezyrkulationspumpe zu einem größeren Rezyrkulations-Massenstrom. Der erhöhte Anteil des am Anodeneingang dem trockenen Wasserstoff beigemengten, verunreinigten Rezyklats hat eine Anhebung der anodenseitigen N₂-Konzentration sowie des in Abbildung 4.11 (b) dargestellten Wassergehalts zur Folge.

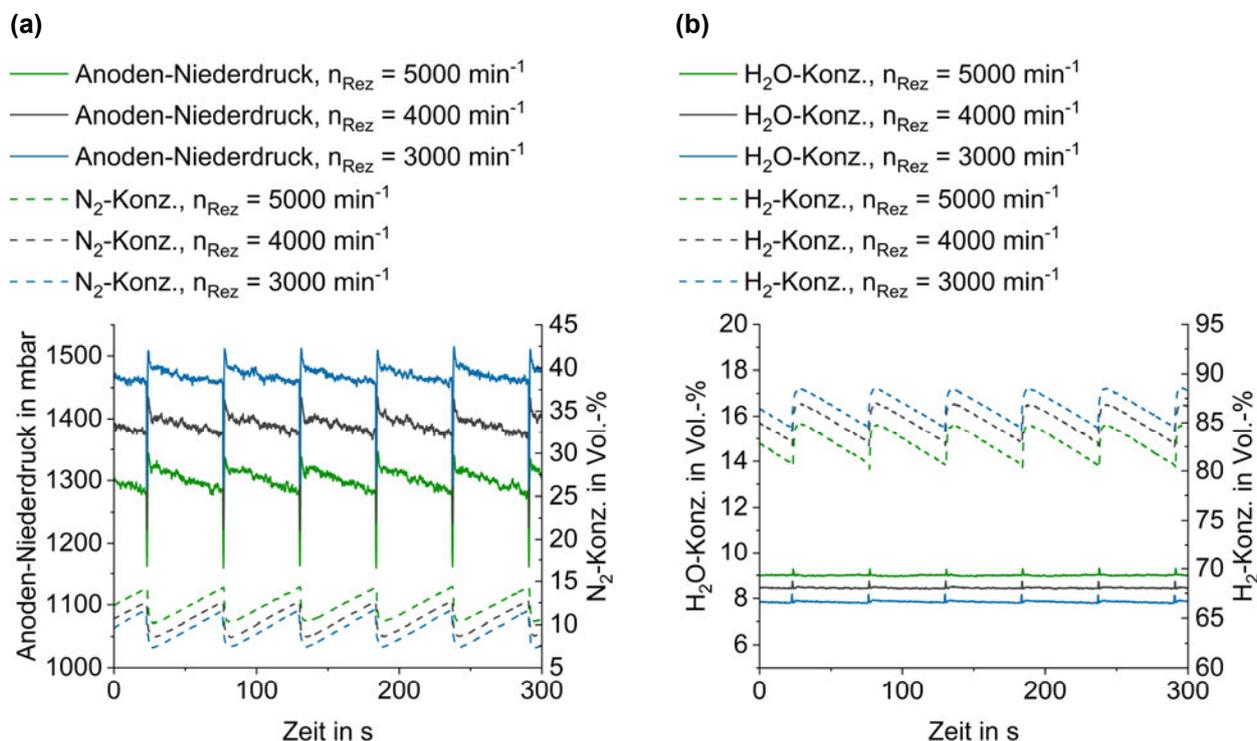


Abbildung 4.11: Sensitivitätsanalyse: (a) Anoden-Niederdruck / N₂-Konzentration und (b) H₂O- / H₂-Konzentration unter variierender Drehzahl der Rezyrkulationspumpe

Lufteintrittstemperatur

Die kathodenseitige Reaktionsluft wird nach deren Verdichtung durch einen eigenen Kühlmittelkreislauf, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, auf eine konstante Eintrittstemperatur geregelt. Die verfügbare Kühlleistung ist durch die Vorlauftemperatur des Kühlmittels beschränkt, wodurch sich bei standardmäßigem Betrieb eine Lufteintrittstemperatur von 40°C einstellt. Die Variationen der Lufteintrittstemperatur erfolgen mit 45 und 50 °C.

Wie in Unterabschnitt 2.2.2 behandelt, hat die Temperatur der Eintrittsluft Auswirkungen auf die relative Feuchte und damit den Wassergehalt der Membran. Dieser beeinflusst wiederum die N₂-Diffusionsrate. Unter Betrachtung von [Abbildung 4.12 \(a\) & \(b\)](#) lässt sich jedoch kein eindeutiger Einfluss der Lufteintrittstemperatur auf die anodenseitige Gaszusammensetzung erkennen. Es ist davon auszugehen, dass sich die Lufttemperatur rapide der vorherrschenden Zelltemperatur angleicht und damit keine weiteren Konsequenzen mit sich bringt.

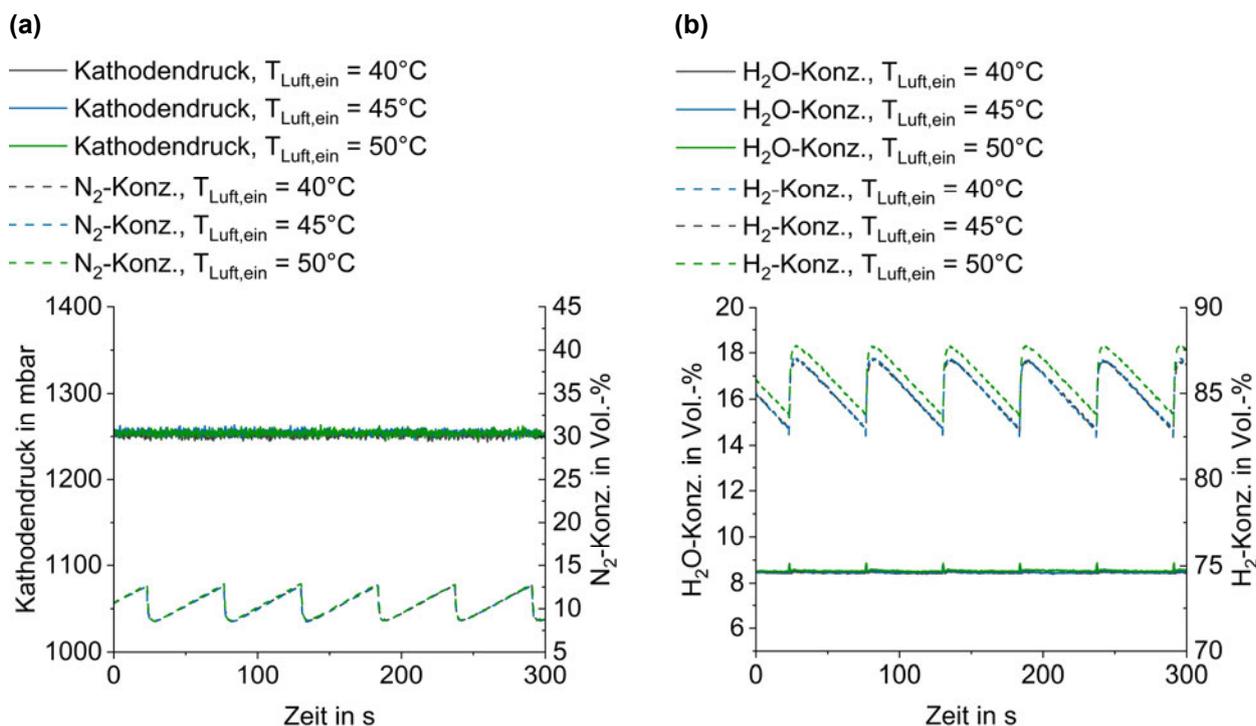


Abbildung 4.12: Sensitivitätsanalyse: (a) Kathodendruck / N₂-Konzentration und (b) H₂O- / H₂-Konzentration unter variierender Lufteintrittstemperatur

4.2.2 Variation von Purge-Parametern

In diesem Unterabschnitt werden die Messergebnisse der Variation der Purge-Parameter des BZ-Systems dargelegt und anschließend deren Einfluss auf die N₂-, H₂- und H₂O-Konzentrationen im Anodengas analysiert. Zuerst wird der Einfluss des

Purge-Intervalls, sowie jener der Purge-Dauer jeweils getrennt voneinander bewertet. Anschließend folgt die Betrachtung beider Purge-Parameter in Kombination miteinander. Des Weiteren wird ein Vergleich hinsichtlich der Purge-Verluste bei Betrieb mit den unterschiedlichen Variationen der Purge-Parameter gezogen.

Purge-Intervall

Bei standardmäßigem Betrieb wird das Purge-Ventil immer dann geöffnet, wenn der Stromzähler 3 Ah erreicht hat. Bei einer Stromdichte von 0.5 A/cm² entspricht das in etwa einem Intervall von 53 Sekunden. Die Variationen des Purge-Intervalls erfolgen mit 2 und 4 Ah.

In Abbildung 4.13 (a) bzw. (b) ist die variierende Frequenz der Purge-Vorgänge anhand des N₂- bzw. H₂-Konzentrationsverlaufs gut erkennbar. Aufgrund der konstanten N₂-Diffusionsrate von der Kathode zur Anode ergeben sich mit dem erweiterten Purge-Intervall von 4 Ah die größten N₂-Konzentrationen. Die H₂-Konzentration sinkt dabei bis zum Purge-Vorgang auf knapp unter 80 Vol.-% ab.

Wie schon in Abschnitt 4.1 erläutert, bleibt die H₂O-Konzentration von den Purge-Vorgängen weitgehend unbeeinflusst. Demnach lässt sich auch keine Auswirkung des Purge-Intervalls auf die H₂O-Konzentration feststellen.

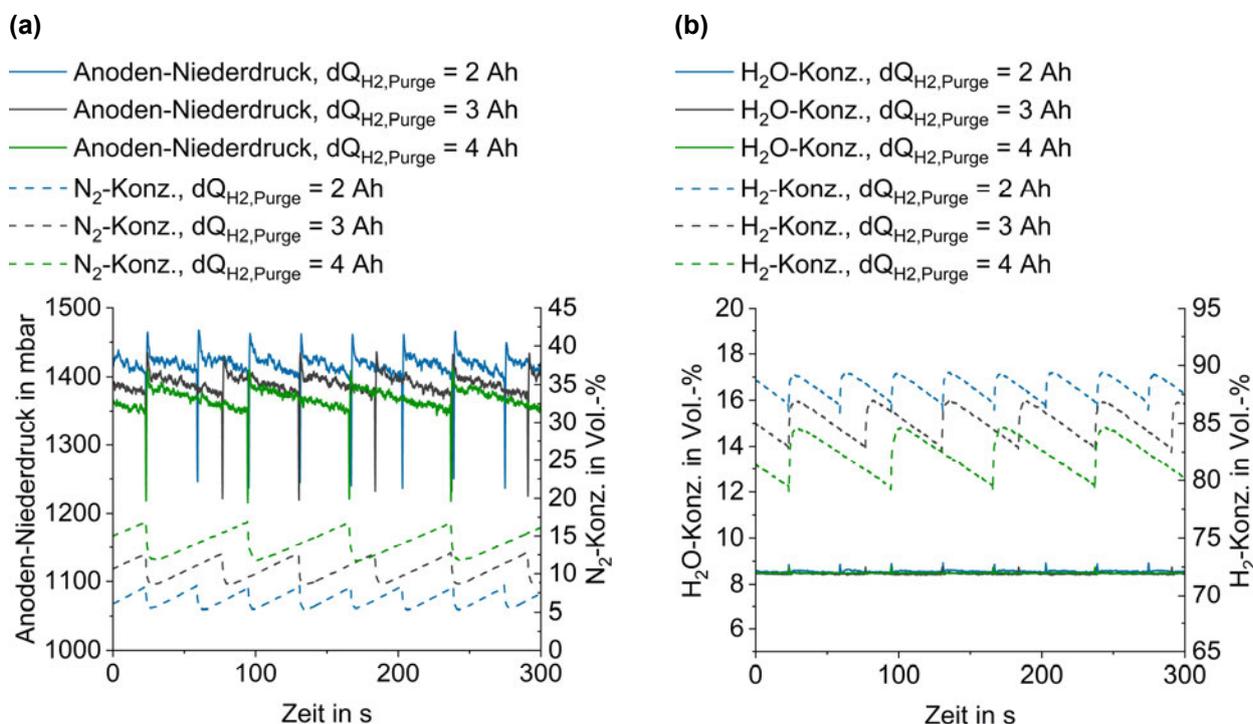


Abbildung 4.13: Sensitivitätsanalyse: (a) Anoden-Niederdruck / N₂-Konzentration und (b) H₂O- / H₂-Konzentration unter variierendem Purge-Intervall

In [Abbildung 4.14](#) sind die auf den Standardbetrieb normierten Purge-Verluste in Abhängigkeit von den verschiedenen Purge-Intervallen dargestellt. Die Berechnung der Purge-Verluste erfolgt dabei – unabhängig des in [Abbildung 4.13 \(a\)](#) bzw. (b) dargestellten Messzeitraums – anhand einer Summierung der einzelnen Purge-Massen in einer 24 Ah langen Messperiode. Je nach Purge-Intervall finden in der Messperiode 12 (2 Ah), 8 (3 Ah) oder 6 (4 Ah) Purge-Vorgänge statt. Aufgrund der geringeren Anzahl an Purge-Vorgängen bei verlängerten Intervallen können die Purge-Verluste deutlich reduziert werden. [Abbildung 4.13 \(a\)](#) zeigt weiters, dass der Anoden-Niederdruck zwischen den einzelnen Purge-Vorgängen stetig absinkt. Dementsprechend hat ein verlängertes Purge-Intervall einen geringeren Anoden-Niederdruck und damit einhergehende, kleinere Purge-Massen zur Folge. Der Grund für diese Abnahme des Anoden-Niederdrucks wird in [Unterabschnitt 4.4.1](#) ausführlich behandelt. Wie in [Abbildung 4.14](#) dargestellt, kann durch die Erweiterung des Purge-Intervalls auf 4 Ah eine Reduzierung der Purge-Verluste von 34.7 % erzielt werden. Hingegen ergibt sich eine Steigerung von 79.6 % bei einem Betrieb mit 2 Ah.

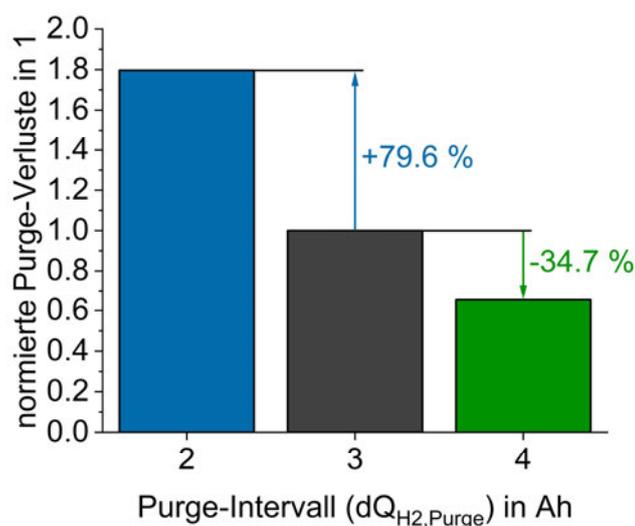


Abbildung 4.14: normierte Purge-Verluste in Abhängigkeit des Purge-Intervalls

Purge-Dauer

Bei standardmäßigem Betrieb beträgt die Öffnungsdauer des Purge-Ventils 1 s. Die Variationen der Purge-Dauer erfolgen mit 0.8 und 1.2 s.

Unter genauer Betrachtung von [Abbildung 4.15 \(a\)](#) lassen sich aufgrund der variierenden Öffnungsdauern des Purge-Ventils unterschiedlich große N₂-Konzentrations sprünge erkennen. Diese Konzentrations sprünge reichen dabei von 3.4 Vol.-% bei einer Purge-Dauer von 0.8 s bis hin zu 3.9 Vol.-% bei 1.2 s. Durch die verlängerte Purge-Dauer erhöht sich also die Wirksamkeit der Purge-Vorgänge, das heißt es wird mehr Stickstoff

entfernt. Erwartungsgemäß führt die verkürzte Purge-Dauer von 0.8 s zu den größten N₂-Konzentrationen. Abbildung 4.15 (b) zeigt, dass die H₂-Konzentration dabei bis zum Purge-Vorgang auf etwa 82 Vol.-% absinkt.

Wie schon in Abschnitt 4.1 erläutert, bleibt die H₂O-Konzentration von den Purge-Vorgängen weitgehend unbeeinflusst. Demnach lässt sich auch keine Auswirkung der Purge-Dauer auf die H₂O-Konzentration feststellen.

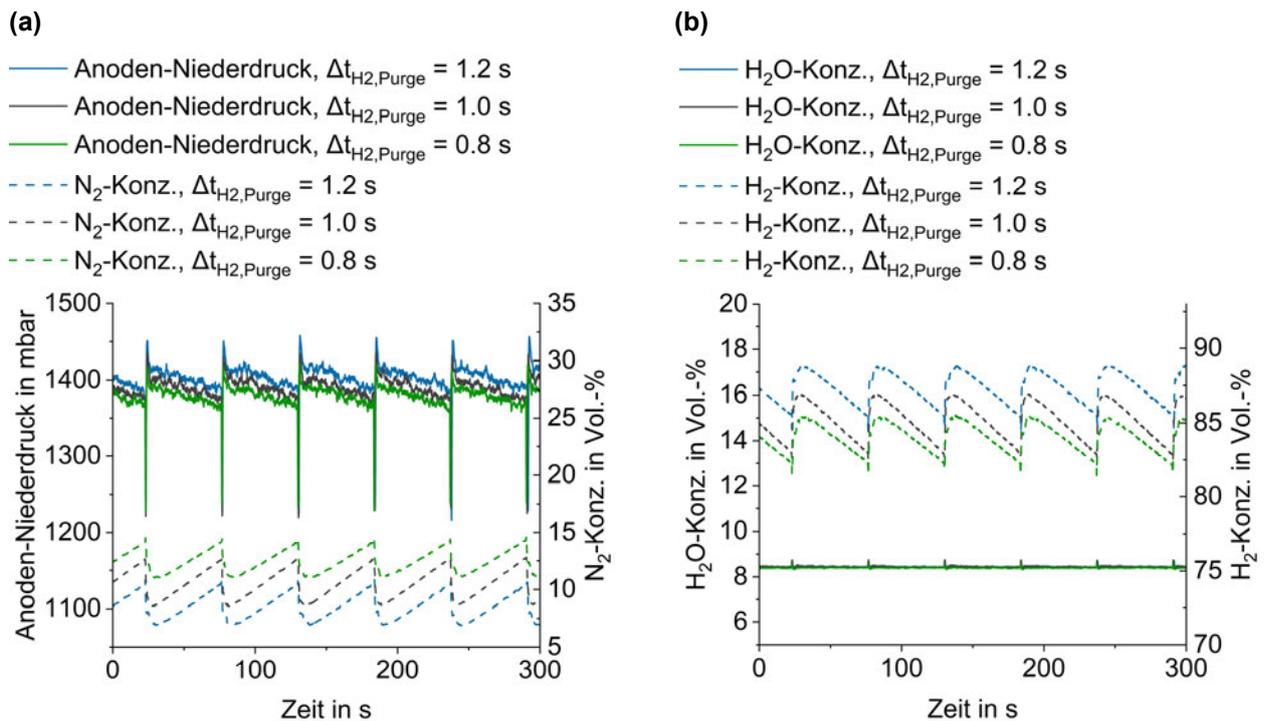


Abbildung 4.15: Sensitivitätsanalyse: **(a)** Anoden-Niederdruck / N₂-Konzentration und **(b)** H₂O- / H₂-Konzentration unter variierender Purge-Dauer

In Abbildung 4.16 sind die auf den Standardbetrieb normierten Purge-Verluste in Abhängigkeit von den verschiedenen Purge-Dauern dargestellt. Die Berechnung der Purge-Verluste erfolgt dabei, wie zuvor bei der Variation der Purge-Intervalle, anhand einer Summierung der einzelnen Purge-Massen in einer 24 Ah langen Messperiode. Aufgrund der kürzeren Öffnungsdauer des Ventils können die Purge-Verluste bei einer gleichbleibenden Anzahl von Purge-Vorgängen reduziert werden. Durch die Verkürzung der Purge-Dauer auf 0.8 s kann eine Reduzierung der Purge-Verluste von 22.5 % erzielt werden. Hingegen ergibt sich eine Steigerung von 31.1 % bei einem Betrieb mit 1.2 s.

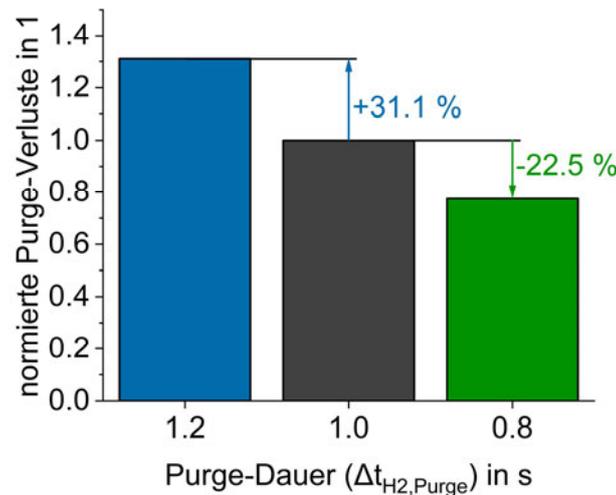


Abbildung 4.16: normierte Purge-Verluste in Abhängigkeit der Purge-Dauer

Allgemein gilt es festzuhalten, dass im Hinblick auf die Reduzierung der Purge-Verluste eine Verlängerung des Purge-Intervalls auf 4 Ah wirksamer ist als eine Verkürzung der Purge-Dauer auf 0.8 s.

Kombinationen von Purge-Intervall und Purge-Dauer

Wie die vorangegangenen Variationen der Purge-Parameter zeigen, ergeben sich bei Betrieb mit einem Purge-Intervall von 4 Ah bzw. mit einer Purge-Dauer von 0.8 s sehr hohe N₂-Konzentrationsniveaus. Um die N₂-Konzentrationen zu senken und anschließend den Einfluss auf die Purge-Verluste zu untersuchen, wird im Folgenden das verlängerte Purge-Intervall mit einer verlängerten Purge-Dauer bzw. die verkürzte Purge-Dauer mit einem verkürzten Purge-Intervall kombiniert. Das heißt es erfolgen Variationen der Purge-Parameter mit 4 Ah und 1.2 s, sowie 2 Ah und 0.8 s.

Wie in [Abbildung 4.17 \(a\)](#) dargestellt, ergibt sich bei Betrieb mit 4 Ah und 1.2 s erwartungsgemäß ein niedrigeres N₂-Konzentrationsniveau als bei jenem mit 4 Ah und 1 s ([Abbildung 4.13 \(a\)](#)). Allerdings sind die N₂-Konzentrationen größer als bei standardmäßigem Betrieb. Hingegen können die N₂-Konzentrationen trotz der verkürzten Purge-Dauer von 0.8 s durch das verkürzte Purge-Intervall von 2 Ah auch im Vergleich zum Standardbetrieb gesenkt werden. Somit zeigt sich, dass der Einfluss auf die N₂-Konzentrationen bei den durchgeführten Kombinationen entscheidend von dem Purge-Intervall und nur in geringerem Maße von der Purge-Dauer bestimmt wird.

[Abbildung 4.17 \(b\)](#) zeigt nochmals, dass die Purge-Parameter keinerlei Einfluss auf die H₂O-Konzentration haben.

(a)

(b)

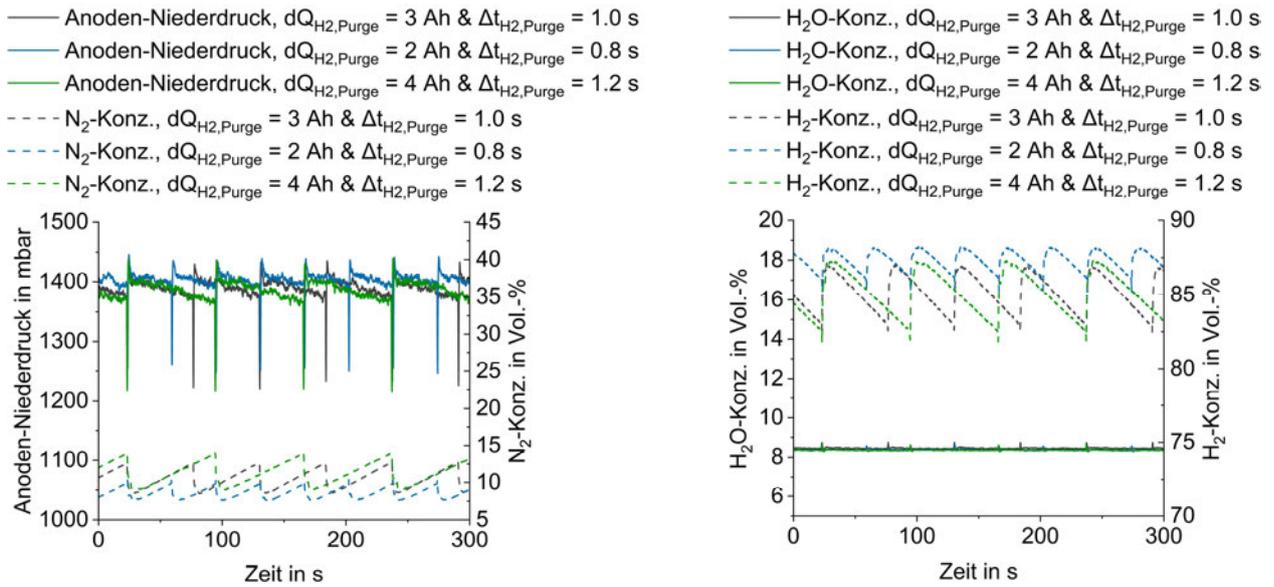


Abbildung 4.17: Sensitivitätsanalyse: (a) Anoden-Niederdruck / N₂-Konzentration und (b) H₂O- / H₂-Konzentration unter variierenden Purge-Parametern

In Abbildung 4.18 sind die auf den Standardbetrieb normierten Purge-Verluste in Abhängigkeit von den verschiedenen Kombinationen der Purge-Parameter dargestellt. Wie auch schon im Hinblick auf die N₂-Konzentrationen zeigt sich ein dominierender Einfluss der Purge-Intervalle. So kann trotz einer verlängerten Purge Dauer von 1.2 s durch die Erweiterung des Purge-Intervalls auf 4 Ah eine Reduzierung der Purge-Verluste von 7.2 % erzielt werden. Hingegen ergibt sich eine Steigerung von 30.8 % bei einer Kombination der verkürzten Purge-Dauer von 0.8 s und des verkürzten Purge-Intervalls von 2 Ah.

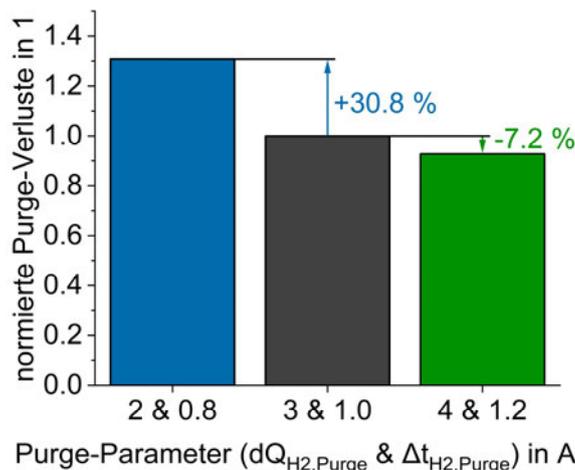


Abbildung 4.18: normierte Purge-Verluste in Abhängigkeit der Purge-Parameter

Zusammenfassend kann anhand der Untersuchungen hinsichtlich der Variation der Purge-Parameter gefolgert werden, dass durch die Verlängerung des Intervalls auf 4 Ah die vergleichsweise größte Reduktion der Purge-Verluste von 34.7 % erreicht wird.

4.3 Entwicklung optimierter H₂-Purge-Strategien

Anhand der in der vorangegangenen Sensitivitätsanalyse gewonnenen Messdaten bezüglich der Auswirkung verschiedener Betriebsbedingungen auf die Zusammensetzung des Anodengases kann im nächsten Schritt die Entwicklung der optimierten Purge-Strategien erfolgen.

Primäres Ziel dieser Arbeit gilt der effizienten Entfernung von Wasser und Stickstoff an der Anode im Hinblick auf eine Maximierung der Wasserstoffausnutzung. Dafür bedarf es der Entwicklung einer Purge-Strategie, welche einen möglichst brennstoffsparenden Betrieb bei gleichzeitiger Vermeidung einer übermäßigen Akkumulation von Verunreinigungen im Anodengas ermöglicht.

Eine erhöhte Wasserstoffausnutzung führt zwar zu einem effizienteren Betrieb der BZ, jedoch können sich dadurch unter Umständen auch ungünstige Betriebszustände ergeben. Vor allem im dynamischen Betrieb kann es bei Sprüngen der Stromdichte auf einen höheren Wert aufgrund einer lokalen Unterversorgung an Wasserstoff zu dem in Unterabschnitt 2.2.4 angeführten, temporären Unterschwingeffekt der Zellspannung sowie zu einer permanenten Degradation der BZ kommen. Daher wird im Sinne der Verbesserung des dynamischen Verhaltens und der Vermeidung von brennstoffmangelbedingter Alterung eine zweite Purge-Strategie entwickelt. Diese hat das Ziel die H₂-Konzentration zu jedem Betriebszeitpunkt möglichst groß zu halten. Zu diesem Zwecke werden die beiden optimierten Purge-Strategien im Zuge der Evaluierung sowohl einer stationären als auch einer dynamischen Messung unterzogen.

Im Folgenden werden die beiden Purge-Strategien ausführlich behandelt, wobei bei deren Entwicklung der Fokus auf die zeitlichen Verläufe der N₂- bzw. H₂-Konzentrationen des Anodengases gelegt wird. Die H₂O-Konzentrationen hingegen werden des Weiteren nicht berücksichtigt, da der anodenseitige Wasserhaushalt vorrangig über den Wasserabscheider geregelt wird und von den Purge-Vorgängen weitgehend unbeeinflusst bleibt.

4.3.1 Strategie 1 – brennstoffsparender Betrieb

Ein möglichst brennstoffsparender Betrieb der BZ setzt die Minimierung von Purge-Verlusten voraus. Die damit einhergehende Senkung des Wasserstoffverbrauchs hat unter der Voraussetzung einer gleichbleibenden Ausgangsleistung einen höheren Wirkungsgrad des BZ-Stacks zur Folge. Um den Wirkungsgrad des gesamten BZ-Systems laut Gleichung 2.30 zu erhöhen, muss allerdings auch die benötigte Antriebsleistung der Nebenaggregate berücksichtigt werden. Eine Variation der Purge-Parameter wirkt sich direkt auf die Purge-Verluste aus, ohne die

Leistungsaufnahme der Nebenaggregate zu beeinflussen. Dementsprechend setzt die Entwicklung der Strategie hier an. Wie die in Unterabschnitt 4.2.2 durchgeführten Variationen zeigen, kann die vergleichsweise größte Reduktion der Purge-Verluste durch eine Verlängerung des Purge-Intervalls auf 4 Ah erreicht werden.

Die Reduktion der Purge-Verluste bedingt allerdings auch eine größere Akkumulation von Stickstoff im Anodengas. Um einen Einbruch der Zellspannung aufgrund eines Wasserstoffmangels zu vermeiden, wird eine Untergrenze der H₂-Konzentration festgelegt. Bei den Studien [52] bzw. [28], [42] erwies sich das Öffnen des Purge-Ventils bei Erreichen einer H₂-Konzentration von 70 bzw. 75 Vol.-% als zielführend. Im Fall des vorliegenden BZ-Systems erfolgt die Annahme, dass H₂-Konzentrationen bis 70 Vol.-% unbedenklich sind, sowie eine kurzzeitige Verschiebung des unteren Limits auf einen Wert von 60 Vol.-% vertretbar ist. Anzumerken ist, dass es sich bei den angegebenen Grenzwerten um die minimal auftretenden H₂-Konzentrationen am Anodenausgang handelt. Aufgrund des durch den Wasserstoffverbrauch bedingten Konzentrationsgefälles zwischen Anodeneingang und -ausgang stehen am Eintritt der BZ stets höhere H₂-Konzentrationen in den Fließkanälen zur Verfügung.

Wie in Abbildung 4.13 dargestellt, sinkt die H₂-Konzentration bei Betrieb mit der Standardstromdichte von 0.5 A/cm² (204.5 A) und dem Purge-Intervall von 4 Ah bis zum Purge-Vorgang auf knapp unter 80 Vol.-%. Damit kann von einer Einhaltung der festgelegten H₂-Grenzwerte auch bei anderen Stromdichten ausgegangen werden. Dementsprechend erfolgt der Betrieb der BZ mit der Strategie 1, wie in Tabelle 4.2 angeführt, mit einem über alle Stromstärken konstanten Purge-Intervall von 4 Ah.

Tabelle 4.2: optimierte Parameter der Strategie 1 (brennstoffsparend)

Parameter	Einheit	Werte						
Stromstärke	A	50	120	180	205	270	340	400
Purge-Intervall	Ah	4	4	4	4	4	4	4

4.3.2 Strategie 2 – stickstoffmindernder Betrieb

Ein möglichst stickstoffmindernder Betrieb der BZ setzt wirksame Purge-Vorgänge voraus. Durch die Minimierung der anodenseitigen Stickstoffansammlung soll zu jedem Betriebszeitpunkt eine genügend große H₂-Konzentration anliegen, um auch bei großen Lastsprüngen die Gefahr einer lokalen Unterversorgung zu vermeiden. Dementsprechend werden Betriebsbedingungen vorausgesetzt, welche ein niedriges N₂-Konzentrationsniveau an der Anode bewirken. Der Sensitivitätsanalyse zufolge, zeigt die Variation der Luftstöchiometrie, Kühlmittel-, sowie Lufteintrittstemperatur keinen

signifikanten Einfluss auf den Verlauf der N₂- bzw. H₂-Konzentration. Somit werden diese Parameter nicht weiter betrachtet. Es ist anzumerken, dass im Hinblick auf die Entwicklung der stickstoffmindernden Strategie der Einfluss der Betriebsparameter auf den Wirkungsgrad des BZ-Stacks als zweitrangig gilt. Dies erlaubt den Betrieb mit einem höheren H₂-Versorgungsdruck und einer niedrigeren Drehzahl der Rezirkulationspumpe. Die zuvor genannten Maßnahmen bedingen aufgrund der höheren Purge-Massen einen erhöhten Wasserstoffverbrauch. Jedoch wird die N₂-Konzentration an der Anode signifikant reduziert. Weiters kann die N₂-Diffusionsrate durch einen geringeren Kathodendruck bzw. durch das Öffnen der Drosselklappe verringert werden. In weiterer Folge stellt sich bei einem konstant gehaltenen Parametersatz der Purge-Strategie dadurch ebenfalls ein niedrigeres N₂-Konzentrationsniveau an der Anode ein. Der Betrieb unter Strategie 2 erfolgt somit, wie in Tabelle 4.3 angeführt, mit einer reduzierten Drehzahl der Rezirkulationspumpe von 3000 min⁻¹ und einem gesteigerten H₂-Versorgungsdruck von 1750 mbar. Weiters wird die Drosselklappe vollständig geöffnet, wodurch sich verringerte Kathodendrücke abhängig von der angelegten Stromstärke ergeben.

Tabelle 4.3: optimierte Parameter der Strategie 2 (stickstoffmindernd)

Parameter	Einheit	Werte							
Stromstärke	A	50	120	180	205	270	340	400	
H ₂ -Versorgungsdruck	mbar	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1750	
Kathodendruck	mbar	1032	1082	1136	1163	1215	1275	1319	
Drehzahl der Rezirkulationspumpe	min ⁻¹	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	

4.4 Evaluierung optimierter H₂-Purge-Strategien

Die Entwicklung der optimierten Purge-Strategien erfolgt mithilfe der Sensitivitätsanalyse zugrundeliegenden Messdaten. Die Parametervariationen werden allerdings lediglich bei Betrieb mit der Standardstromdichte von 0.5 A/cm² (204.5 A) durchgeführt. Daher ist es wichtig, die auf diesen Messungen aufbauenden Strategien über den gesamten Lastbereich der BZ zu evaluieren. Demnach wird im Folgenden die Evaluierung der in Abschnitt 4.3 entwickelten Strategien 1 und 2 anhand der Vermessung eines stationären, sowie dynamischen Lastzyklus behandelt. Wie in Unterabschnitt 3.3.2 angeführt, wird für die stationäre Evaluierung die Polarisationskurve der BZ herangezogen. Im Zuge der dynamischen Evaluierung kommt das in Unterabschnitt 3.3.3 dargelegte Lastprofil zum Einsatz, welches anhand einer Längsdynamiksimulation eines Gesamtfahrzeuges eines generischen FCEV im WLTC-Fahrzyklus berechnet worden ist. Wie auch schon bei der Entwicklung der Purge-Strategien, liegt der Fokus der Evaluierung auf den N₂- bzw. H₂-Konzentrationen. Die H₂O-Konzentrationen hingegen werden im Rahmen der Untersuchungen vernachlässigt.

4.4.1 Stationäre Evaluierung

In Abbildung 4.19 (a) ist der Stromverlauf über der Zeit der für die stationäre Evaluierung herangezogenen Polarisationskurve nach Tabelle 3.1 dargestellt. Abbildung 4.19 (b) bzw. (c) zeigt weiters den zeitlichen Verlauf der H₂- bzw. N₂-Konzentration, wobei der Einfluss des Betriebs mit den optimierten Strategien 1 und 2 durch den Vergleich mit einer Messung mit Standardparametern verdeutlicht wird. Erwartungsgemäß ergeben sich mit dem verlängerten Purge-Intervall der brennstoffsparenden Strategie 1 vor allem bei niedrigen Stromstärken sehr hohe N₂-Konzentrationen. Dies führt zu einer minimalen H₂-Konzentration von 68.8 Vol.-% bei 50 A (roter Kreis 1). Des Weiteren tritt ein lokales Minimum von 77 Vol.-% bei der höchsten Stromstärke von 400 A (roter Kreis 2) auf. Das genaue Verhalten des Anoden-Niederdrucks und der damit einhergehende Einfluss auf die Purge-Massen wird weiter unten ausführlich behandelt. Es gilt jedenfalls festzuhalten, dass die in Unterabschnitt 4.3.1 definierte Untergrenze der H₂-Konzentration stets eingehalten wird. Die Verwendung der stickstoffmindernden Strategie 2 führt, wie gewünscht, im Vergleich zum Betrieb mit Standardparametern zu höheren H₂-Konzentrationen über den gesamten Strombereich. Der Einfluss der Strategie macht sich vor allem bei den hohen Stromstärken von 270 bis 400 A bemerkbar. In diesem Bereich ergeben sich deutlich niedrigere N₂- bzw. höhere H₂-Konzentrationen.

Es ist anzumerken, dass sich die auftretenden Rippel im H₂- bzw. N₂-Konzentrationsverlauf im Zeitabschnitt von 600 bis 800 s auf die in Abschnitt 4.1 erläuterte Öffnung des Wasserablassventils zurückführen lassen.

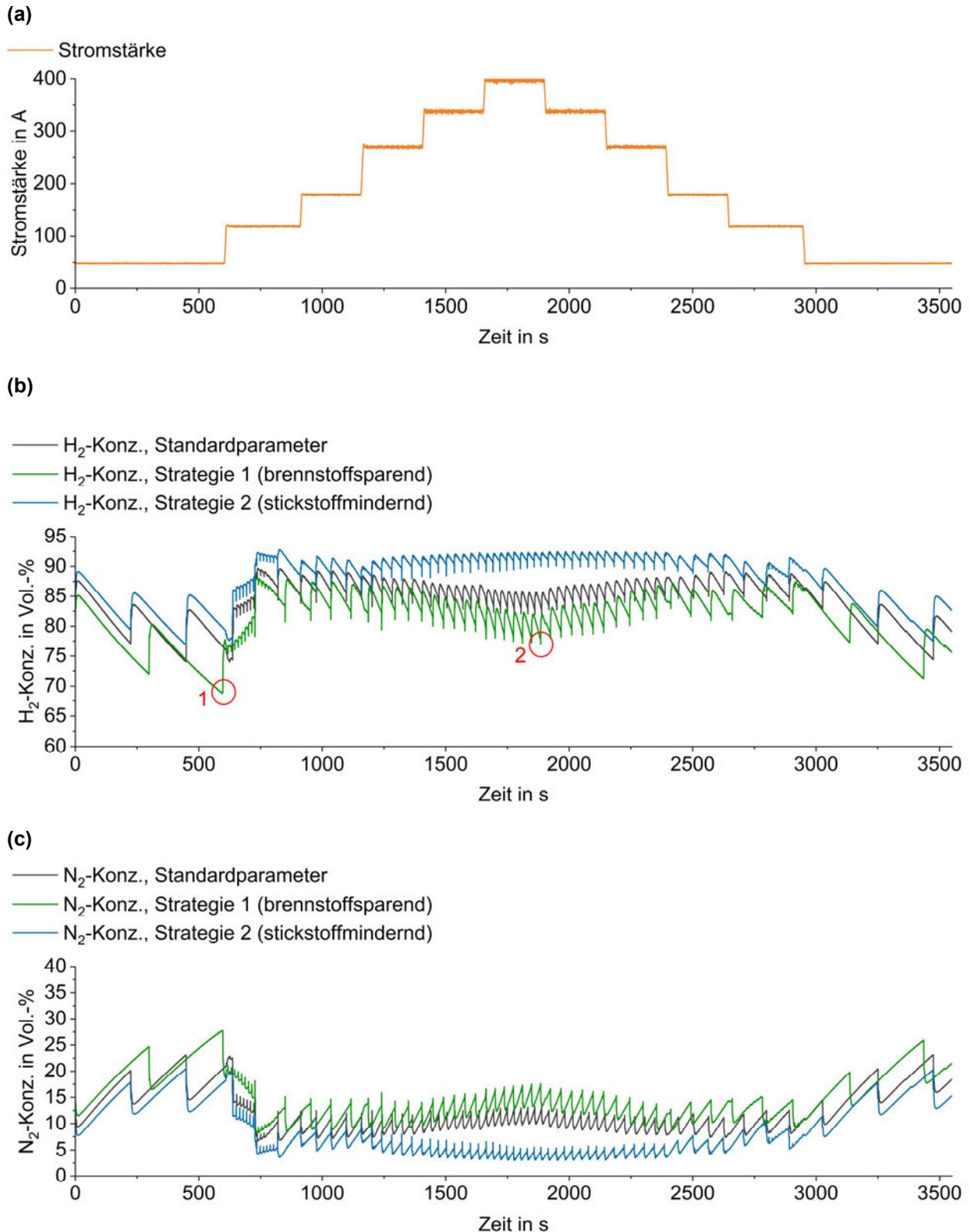


Abbildung 4.19: zeitlicher Verlauf der (a) Stromstärke, (b) H₂-Konzentration und (c) N₂-Konzentration bei Vermessung der Polarisationskurve

Der Betrieb unter Strategie 2 erfolgt mit einer geöffneten Drosselklappe. Wie in Unterabschnitt 4.2.1 (Kathodendruck) bereits erwähnt, kann die Öffnung der Drosselklappe aufgrund der implizierten Erhöhung der kathodenseitigen Strömungsgeschwindigkeit vor allem bei hohen Stromstärken zu einer Austrocknung der Membran führen. Zusätzlich bedingt die Absenkung des Kathodendrucks laut Gleichung 2.22 einen geringeren H₂O-Partialdruck und damit eine geringere relative Feuchte der zugeführten Luft. Weiters ergibt sich ein niedriger O₂-Partialdruck, welcher sich nach Gleichung 2.9 negativ auf die Leistung der BZ auswirkt. Unter Betrachtung der mittleren Zellspannung bei Betrieb mit Strategie 2 laut [Abbildung 4.20](#) zeigt sich dennoch, dass ein stabiler Betrieb der BZ über deren gesamten Lastbereich trotz der geöffneten Drosselklappe möglich ist. Lediglich bei sehr hohen Stromstärken zeichnet sich eine kleine Spannungsdifferenz zwischen den niedrigsten Zellspannungen der jeweiligen Betriebsvarianten ab.

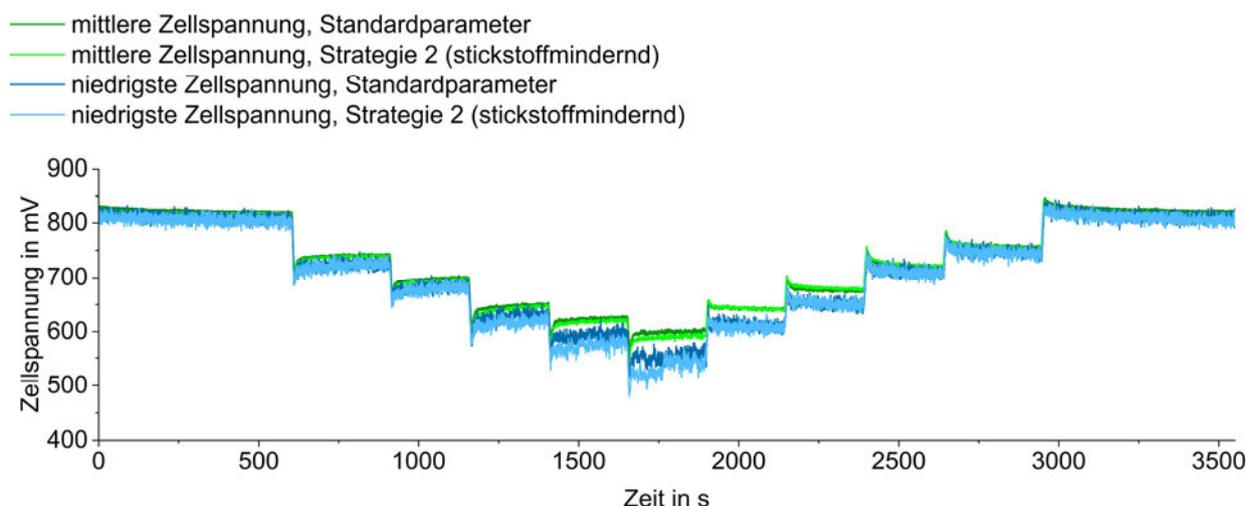


Abbildung 4.20: zeitlicher Verlauf der Zellspannung bei Vermessung der Polarisationskurve

Der stabile Betrieb unter Strategie 2 lässt sich durch den Einsatz der niedrigeren Drehzahl der Rezirkulationspumpe begründen. Aufgrund der einhergehenden Minderung des Rezirkulations-Massenstroms wird anodenseitig weniger flüssiges Wasser aus der Zelle transportiert. Dieses Verhalten lässt sich durch folgende, im Zuge der Studie [53] durchgeführte Messung zeigen. Im Gegensatz zu der in Abschnitt 4.1 angeführten, ladungsabhängigen Ansteuerung des Wasserablassventils am Anodenausgang erfolgt die Öffnung des Ventils in dieser Studie anhand einer Füllstandsmessung. Das heißt, das Wasserablassventil wird bei Erreichen eines bestimmten Wasserniveaus automatisch geöffnet. [Abbildung 4.21](#) zeigt nun den Zusammenhang zwischen der Drehzahl der Rezirkulationspumpe und des Öffnungszeitpunktes des Wasserablassventils bei einer konstant gehaltenen Stromstärke von 175 A.

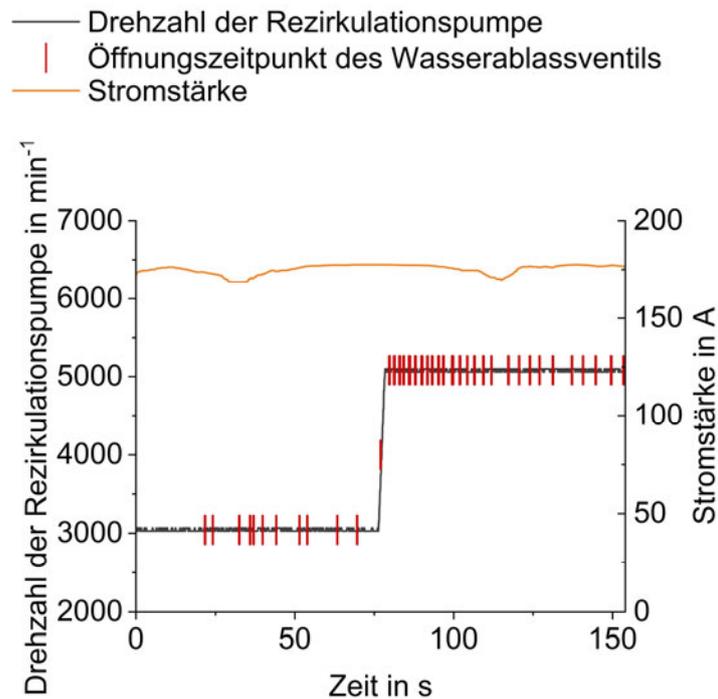


Abbildung 4.21: Öffnungszeitpunkt des Wasserablassventils unter variierender Drehzahl der Rezirkulationspumpe bei konstanter Stromstärke

Wie sich erkennen lässt, wird das Ventil bei einer niedrigeren Drehzahl der Rezirkulationspumpe weniger oft betätigt. Dadurch kann auf einen geringeren, anodenseitigen Transport von flüssigem Wasser aus der Zelle geschlossen werden. Somit wird der negative Einfluss der geöffneten Drosselklappe auf den Wasserhaushalt kompensiert und ein stabiler Betrieb des BZ-Stacks gewährleistet. Zusätzlich wirkt sich der erhöhte H₂-Versorgungsdruck unter Strategie 2 aufgrund der einhergehenden Steigerung des H₂-Partialdrucks nach Gleichung 2.9 positiv auf die Zellspannung aus. Des Weiteren ist anzumerken, dass sich unter Strategie 1 keine signifikanten Spannungsdifferenzen im Vergleich zum Betrieb mit Standardparametern ergeben und der zeitliche Spannungsverlauf aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in [Abbildung 4.20](#) dargestellt ist.

Wie in [Unterabschnitt 4.2.1](#) (Stromdichte) bereits angeführt, ergibt sich bei höheren Stromstärken ein niedrigerer Anoden-Niederdruck und damit nach Gleichung 4.3 eine geringere Purge-Masse. Dieser Zusammenhang gilt grundsätzlich, wie in [Abbildung 4.22](#) dargestellt, sowohl für den Betrieb mit Standardparametern als auch für jenen mit den beiden optimierten Purge-Strategien.

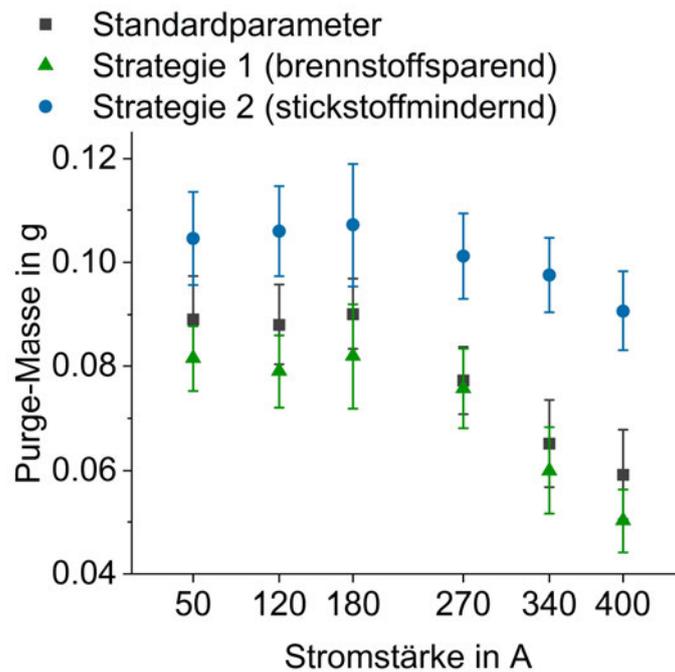


Abbildung 4.22: Purge-Masse in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke unter variierenden Betriebsbedingungen

Erwartungsgemäß hat die Verwendung von Strategie 2 allgemein höhere Purge-Massen zur Folge. Das liegt daran, dass der Betrieb der BZ mit dieser Strategie, wie in Tabelle 4.3 angeführt, mit einem höheren H₂-Versorgungsdruck, sowie einer niedrigeren Drehzahl der Rezirkulationspumpe erfolgt. Die Verwendung dieses Parametersatzes führt zu einem Anstieg des Anoden-Niederdrucks und in weiterer Folge zu höheren Purge-Massen.

Interessant ist weiters die Betrachtung der Purge-Massen bei Betrieb mit Strategie 1. In Abbildung 4.14 ist bereits ersichtlich, dass die auf den Standardbetrieb normierten Purge-Verluste aufgrund des verlängerten Purge-Intervalls abnehmen. Die Berechnung der Purge-Verluste erfolgt dabei anhand einer Summierung der einzelnen Purge-Massen in einer festgelegten Messperiode. Abbildung 4.22 zeigt nun weiters, dass die jeweiligen Purge-Massen über den gesamten Lastbereich der BZ ebenfalls kleiner sind als jene bei Betrieb mit Standardparametern. Der Grund dafür liegt in der stetigen Abnahme des Anoden-Niederdrucks zwischen den Purge-Vorgängen. Dieses Verhalten des Anoden-Niederdrucks lässt sich über das ideale Gasgesetz [51] laut [Gleichung 4.4](#) erklären. Die Annahme eines idealen Gases wird dabei, wie auch schon in Unterabschnitt 4.2.1 (Stromdichte) angeführt, durch die kleine Dichte des Wasserstoff-Fremdgas-Gemisches und dessen genügend kleinen Drucks (< 5 bar) begründet [51]. Wie in [Abbildung 4.23](#) schematisch dargestellt, wird unter Annahme einer konstanten anodenseitigen H₂O-Konzentration bei stationärem Betrieb der verbrauchte Wasserstoff zwischen den Purge-Vorgängen stetig durch den von der Kathode zur Anode diffundierenden Stickstoff ersetzt.

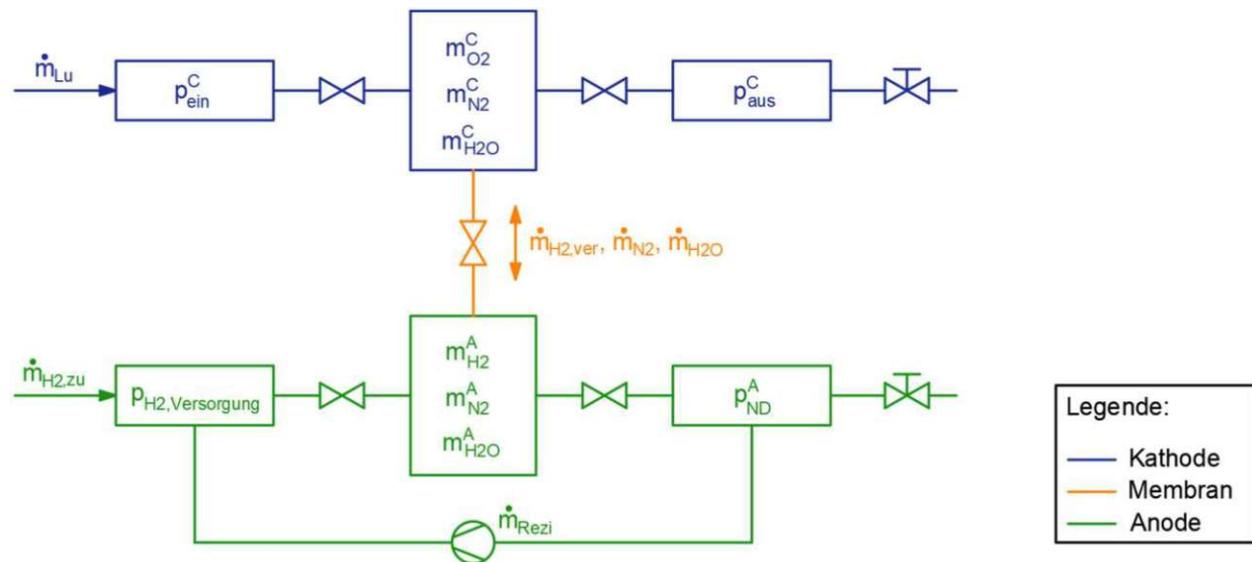


Abbildung 4.23: schematisches Modell des BZ-Stacks

Aufgrund des möglichen Massenaustausches zwischen Anode und Kathode kann der Anodenraum als offenes System betrachtet werden. Das Volumen des Anodenraums V , sowie die darin befindliche Masse der Gasmischung m_M bleibt unverändert, wodurch die Dichte des Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches ρ_M als konstant und unabhängig von den Konzentrationen der einzelnen Komponenten angesehen werden kann. Somit folgt unter der Annahme einer konstanten Temperatur T , dass der Anoden-Niederdruck p_{ND}^A nur von der spezifischen Gaskonstante der Mischung R_M abhängig ist.

$$p_{ND}^A = \frac{m_M * R_M * T}{V} = \rho_M * R_M * T \quad (4.4)$$

Die spezifische Gaskonstante kann laut [Gleichung 4.5](#) durch Division der allgemeinen Gaskonstante R mit der molaren Masse der Gasmischung M_M , welche von den molaren Massen der einzelnen Komponenten M_i und deren Konzentration in der Mischung C_i abhängig ist, berechnet werden.

$$R_M = \frac{R}{M_M} = \frac{R}{\sum_i C_i M_i} \quad (4.5)$$

Die molare Masse von Stickstoff ($M_{N_2} = 28.01 \text{ g/mol}$) ist 14-mal größer als jene von Wasserstoff ($M_{H_2} = 2.02 \text{ g/mol}$). Dadurch ergibt sich mit einer zunehmenden N₂-Konzentration im Anodenraum eine kleinere spezifische Gaskonstante der Mischung und in weiterer Folge ein niedrigerer Anoden-Niederdruck. Ein verlängertes Purge-Intervall führt zu höheren N₂-Konzentrationen und hat aufgrund des damit

einhergehenden, niedrigeren Anoden-Niederdrucks somit kleinere Purge-Massen zur Folge.

Wie in [Abbildung 4.24](#) dargestellt, lässt sich somit durch die Verwendung von Strategie 1 bei der Vermessung des stationären Lastzyklus eine Einsparung der Purge-Verluste von 30.6 % gegenüber dem Betrieb mit Standardparametern erzielen. Im Gegensatz dazu werden die Purge-Verluste bei Betrieb mit Strategie 2 um 33.3 % erhöht.

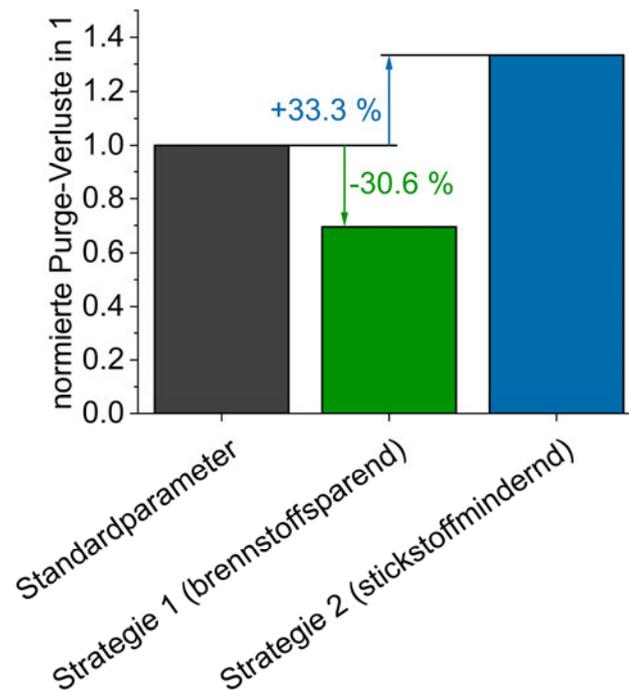


Abbildung 4.24: normierte Purge-Verluste bei Vermessung der Polarisationskurve unter variierenden Betriebsbedingungen

Bezogen auf den gesamten Wasserstoffverbrauch der BZ ist der Anteil der Purge-Verluste sehr gering. Bei Vermessung des 3350 s langen stationären Zyklus unter Verwendung von Standardparametern wird 0.62 kg Wasserstoff verbraucht. Wie [Abbildung 4.25](#) zeigt, machen die Purge-Verluste davon lediglich 0.68 % aus. Das entspricht einer akkumulierten Purge-Masse von 4.2 g. Bei Betrieb mit Strategie 1 können die Purge-Verluste auf 0.48 % bzw. 2.9 g reduziert werden, wohingegen sie mit Strategie 2 auf 0.91 % bzw. 5.6 g ansteigen. Allgemein gilt es also festzuhalten, dass die geänderten Betriebsbedingungen nur einen minimalen Einfluss auf den gesamten Wasserstoffverbrauch haben. Durch die Verwendung von Strategie 1 kann unter Absenkung der anodenseitigen H₂-Konzentration nur äußerst wenig Brennstoff eingespart werden. Allerdings besteht bei konstant bleibenden Lasten der BZ grundsätzlich keine Gefahr des Brennstoffmangels, wodurch die Verwendung der brennstoffsparenden Strategie 1 unter stationären Betriebsbedingungen durchaus gerechtfertigt ist.

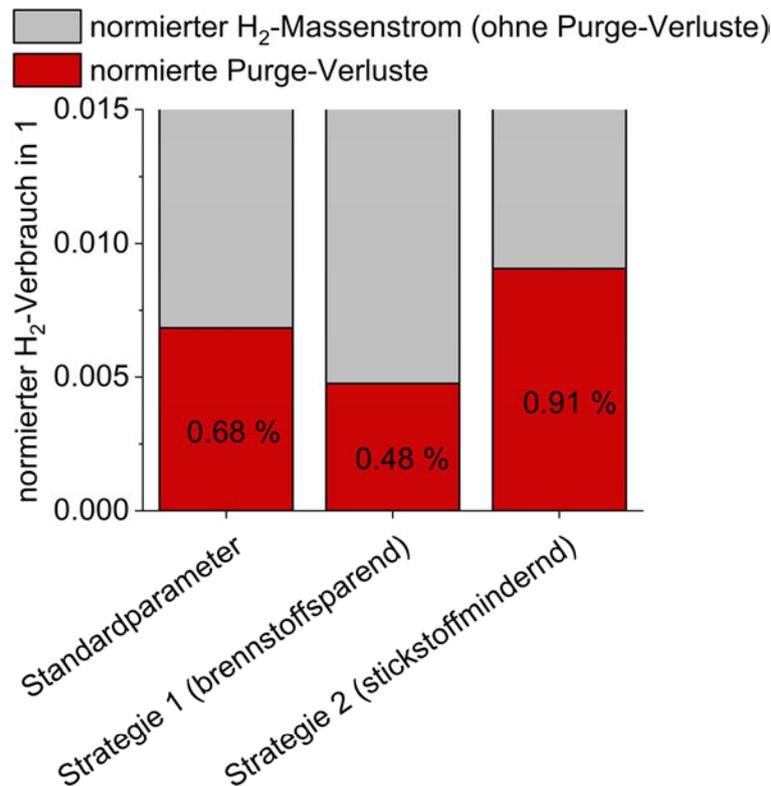


Abbildung 4.25: normierte Purge-Verluste bezogen auf den gesamten Wasserstoffverbrauch bei Vermessung der Polarisationskurve unter variierenden Betriebsbedingungen

Mit Kenntnis des Wasserstoffverbrauchs kann schließlich der durchschnittliche Wirkungsgrad des BZ-Stacks bzw. des BZ-Systems bei Vermessung des stationären Lastzyklus berechnet werden. Die Berechnungen erfolgen nach Gleichung 2.30, wobei der Wirkungsgrad des BZ-Stacks ohne Berücksichtigung der benötigten Antriebsleistung der Nebenaggregate ermittelt wird. Als Nebenaggregate des vorliegenden BZ-Systems werden der Luftkompressor, die Rezirkulations-, sowie die Kühlmittelpumpe betrachtet. Wie in [Abbildung 4.26](#) dargestellt, ergibt sich unter Verwendung von Standardparametern ein durchschnittlicher Wirkungsgrad des BZ-Stacks von 54.15 %. Durch den brennstoffsparenden Betrieb unter Strategie 1 kann der durchschnittliche Wirkungsgrad auf 54.33 % erhöht werden. Im Vergleich dazu sinkt der durchschnittliche Wirkungsgrad aufgrund des erhöhten Wasserstoffverbrauchs bei Betrieb mit Strategie 2 auf einen Wert von 53.52 % ab. Anzumerken ist, dass sich unter Strategie 2 zusätzlich eine geringfügige Abnahme der Ausgangsleistung des BZ-Stacks ergibt, welche auf die geöffnete Drosselkappe zurückgeführt werden kann.

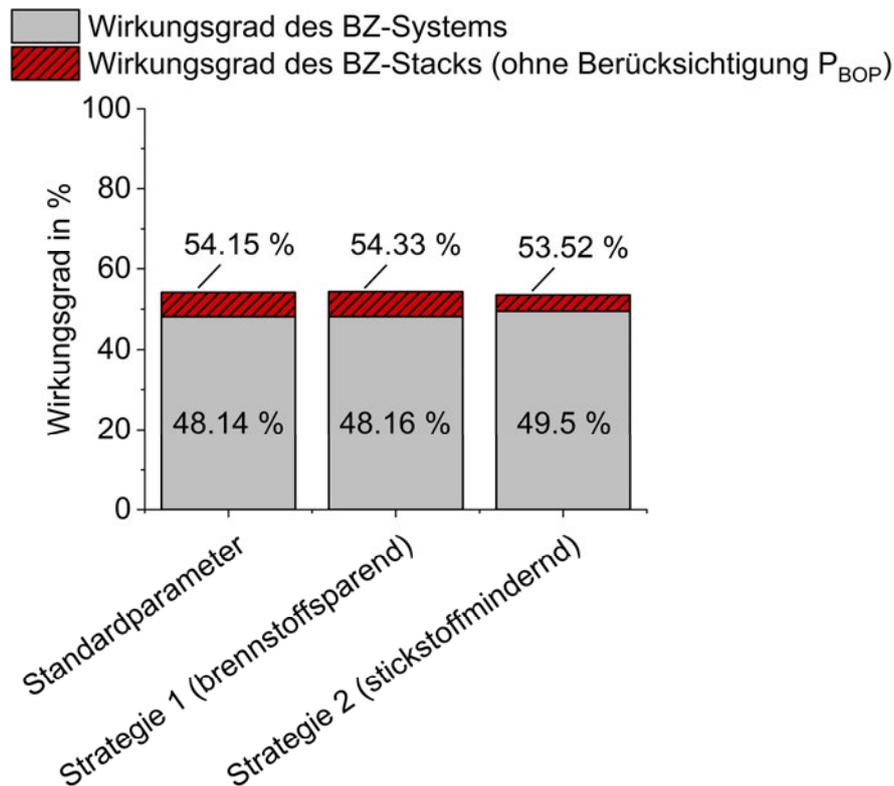


Abbildung 4.26: durchschnittlicher Wirkungsgrad des BZ-Stacks bzw. des BZ-Systems bei Vermessung der Polarisationskurve unter variierenden Betriebsbedingungen

Mit Berücksichtigung der Antriebsleistung der zuvor genannten Systemkomponenten ergibt sich für den Wirkungsgrad des BZ-Systems, wie in Abbildung 4.26 ersichtlich, unter Strategie 1 im Vergleich zum Betrieb mit Standardparametern eine etwas größere Einbuße in Bezug auf den Wirkungsgrad des BZ-Stacks. Dies lässt sich anhand des Anoden-Niederdrucks erklären, dessen Durchschnittswert aufgrund des verlängerten Purge-Intervalls unter Strategie 1 niedriger liegt. Die damit einhergehende, erhöhte Druckdifferenz zwischen der Saug- und Druckseite der Rezirkulationspumpe bedingt eine etwas größere Leistungsaufnahme derer.

Bei dem Betrieb mit Strategie 2 ergibt sich für den Wirkungsgrad des BZ-Systems aufgrund der Änderung der Betriebsparameter nach Tabelle 4.3 eine deutlich kleinere Minderung in Bezug auf den Wirkungsgrad des BZ-Stacks. Sowohl die niedrigere Drehzahl der Rezirkulationspumpe als auch die geöffnete Drosselklappe, welche einen geringeren Gegendruck des Luftkompressors bewirkt [16], führen zu einer Reduktion der Leistungsaufnahme der Nebenaggregate. Der Betrieb mit Strategie 2 hat somit in Summe einen höheren, durchschnittlichen Wirkungsgrad des BZ-Systems von 49.5 % zur Folge. Vorausgesetzt das Optimierungsziel liegt nicht ausschließlich in der Minimierung des Wasserstoffverbrauchs, ist demnach ein Betrieb mit Strategie 2 jenem mit Strategie 1 zu bevorzugen.

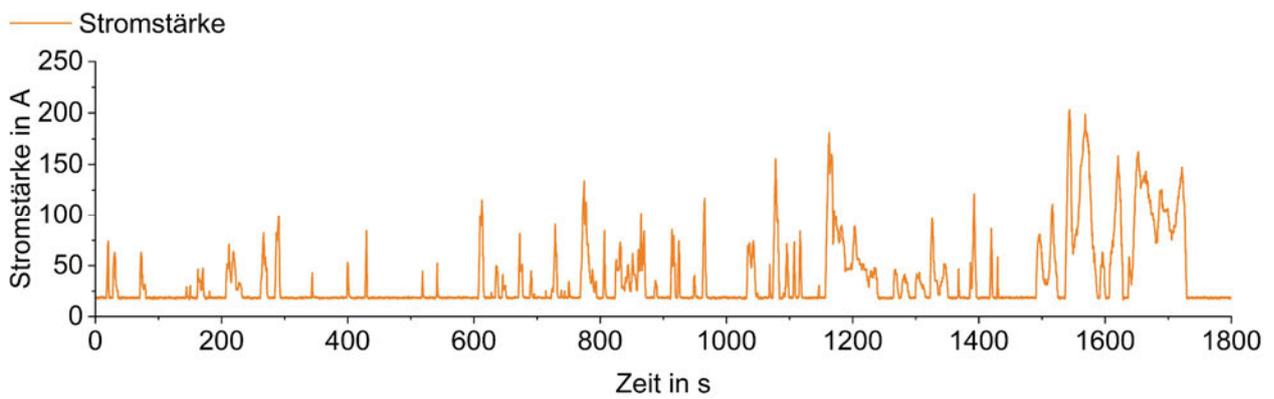
4.4.2 Dynamische Evaluierung

In Abbildung 4.27 (a) ist der mittels der Längsdynamiksimulation für den WLTC-Fahrzyklus erhaltene Stromverlauf über der Zeit dargestellt, welcher im Zuge der dynamischen Evaluierung verwendet wird. Abbildung 4.27 (b) bzw. (c) zeigt weiters den zeitlichen Verlauf der H₂- bzw. N₂-Konzentration, wobei der Einfluss des Betriebs mit den optimierten Strategien 1 und 2 durch den Vergleich mit einer Messung mit Standardparametern verdeutlicht wird.

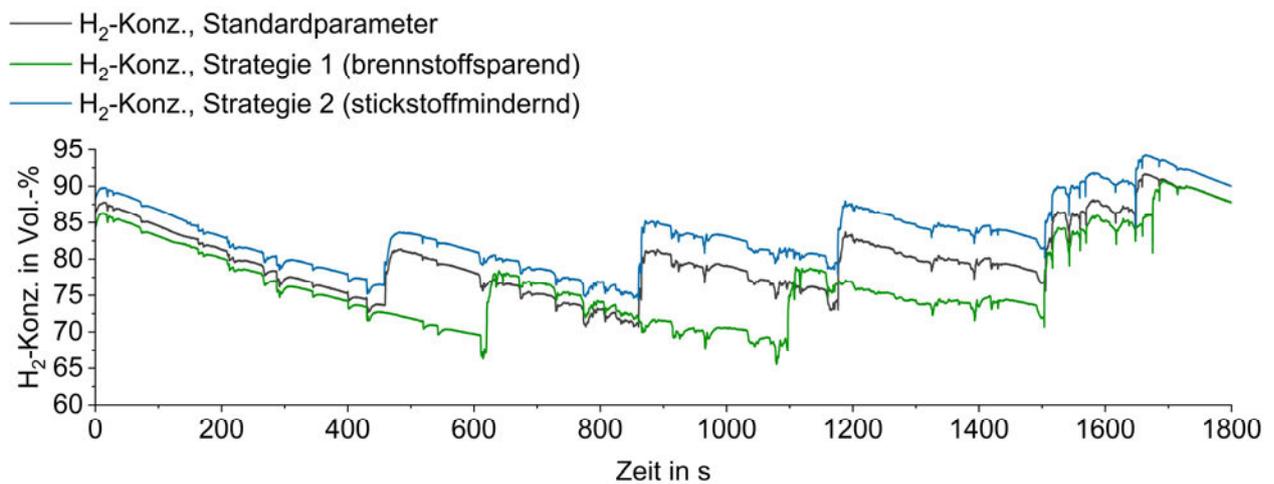
Die dynamische Stromvorgabe zeichnet sich anhand der vielen Konzentrationssprünge ab. Wie auch schon bei der stationären Evaluierung in Unterabschnitt 4.4.1, führt der Betrieb mit der brennstoffsparenden Strategie 1 erwartungsgemäß zu den höchsten N₂-Konzentrationen, wohingegen mit der stickstoffmindernden Strategie 2 erhöhte H₂-Konzentrationen über die gesamte Zyklusdauer erreicht werden können.

In Abbildung 4.28 (a) & (b) sind der Verlauf der Stromstärke, sowie jener der H₂-Konzentration für den Zeitabschnitt 900 bis 1100 s nochmals vergrößert dargestellt. In diesem Zeitabschnitt tritt die minimale H₂-Konzentration des gesamten Lastzyklus von 65.6 Vol.-% (roter Kreis) auf, womit die in Unterabschnitt 4.3.1 definierte Untergrenze noch eingehalten wird. Allerdings wird anhand dieser Darstellung verdeutlicht, wie die jeweiligen Lastsprünge Einbrüche im H₂-Konzentrationsverlauf bewirken. Vor allem bei brennstoffsparendem Betrieb kann sich dadurch eine kurzzeitige, lokale Unterversorgung an Wasserstoff ergeben. Ein Brennstoffmangel kann, wie in Unterabschnitt 2.2.4 angeführt, zu einem Unterschwingeffekt der Zellspannung und in weiterer Folge zu einer Degradation der BZ-Komponenten führen. Wie in Abbildung 4.28 (b) ersichtlich, ergeben sich unter der Verwendung der stickstoffmindernden Strategie 2 deutlich höhere H₂-Konzentrationen, welche der Gefahr eines auftretenden Brennstoffmangels entgegenwirken. Die Verwendung dieser Strategie eignet sich somit besonders bei einem Betrieb unter dynamischen Lasten.

(a)



(b)



(c)

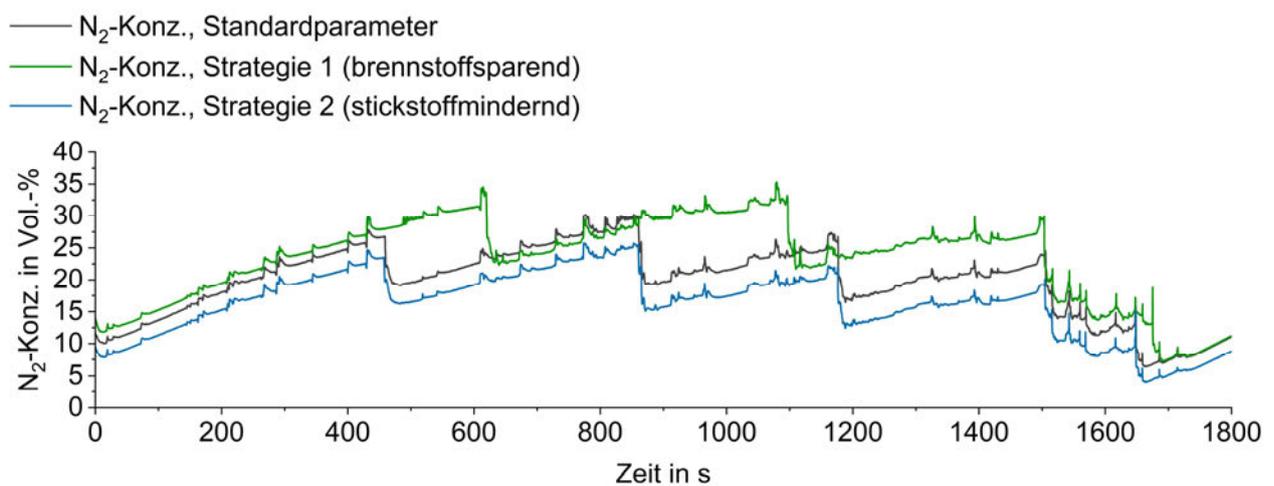


Abbildung 4.27: zeitlicher Verlauf der (a) Stromstärke, (b) H₂-Konzentration und (c) N₂-Konzentration bei Vermessung des WLTC-Fahrzyklus

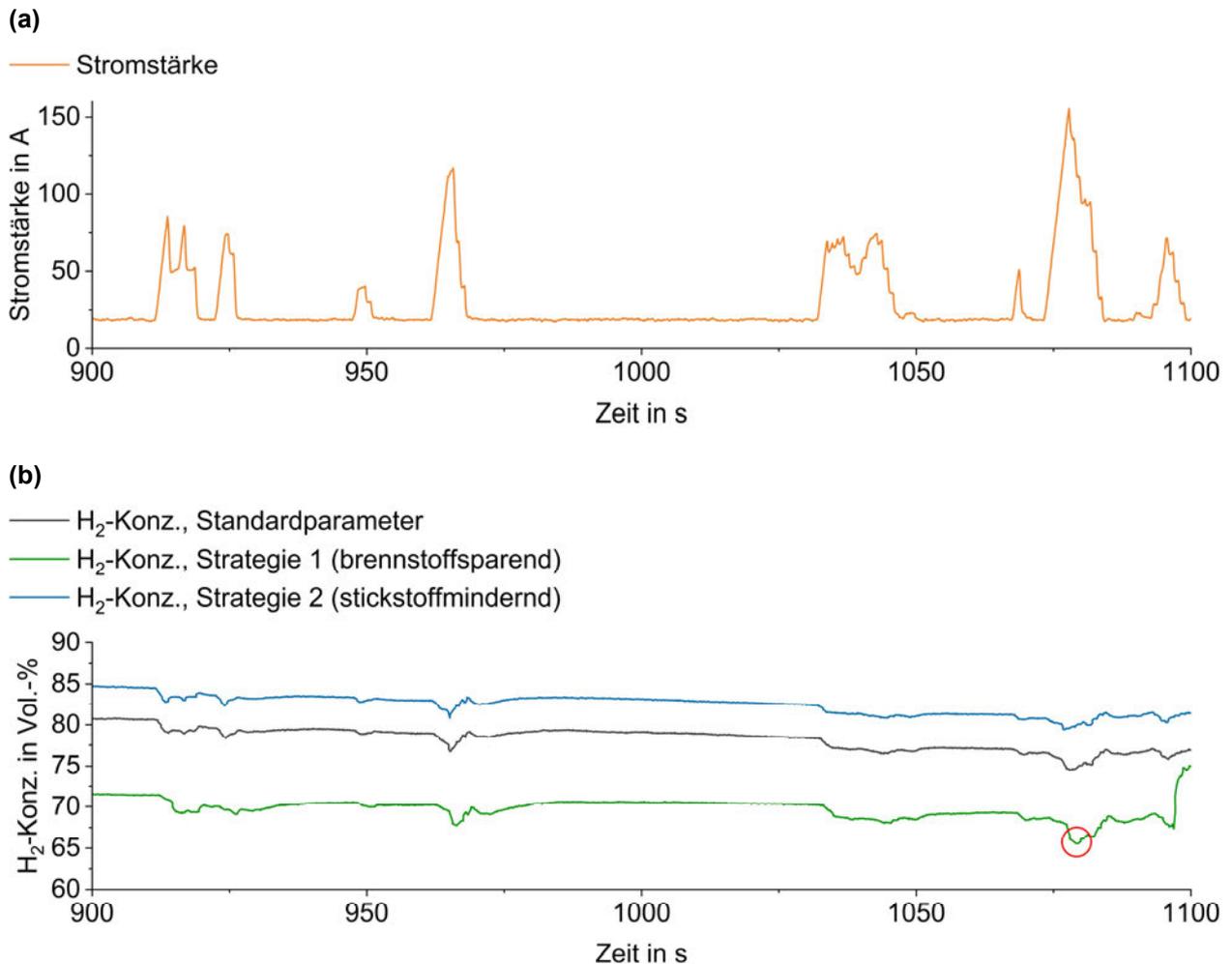


Abbildung 4.28: zeitlicher Verlauf der (a) Stromstärke und (b) H₂-Konzentration bei Vermessung des WLTC-Fahrzyklus (Zoom)

Wie in [Abbildung 4.29](#) dargestellt, lässt sich durch die Verwendung von Strategie 1 bei der Vermessung des WLTC-Fahrzyklus eine Reduzierung der Purge-Verluste von 13 % im Vergleich zu einem Betrieb mit Standardparametern erzielen. Die geringere Einsparung der Purge-Verluste im Vergleich zur Vermessung des stationären Zyklus mit Strategie 1 lässt sich auf das Lastprofil des WLTC-Fahrzyklus zurückführen. Dieses entspricht lediglich einer Ladungsmenge von 17.9 Ah, wodurch sich der Einfluss der Verlängerung des Purge-Intervalls von 3 auf 4 Ah nur bedingt zeigen lässt.

Durch die Verwendung von Strategie 2 bei der Vermessung des WLTC-Fahrzyklus werden die Purge-Verluste um 27.4 % erhöht. Das entspricht einer etwas geringeren Erhöhung der Purge-Verluste im Vergleich zur Vermessung des stationären Zyklus mit Strategie 2. Die niedrigen Stromstärken des Lastprofils des WLTC-Fahrzyklus haben aufgrund der damit einhergehenden, hohen Anoden-Niederdrücke schon bei Standardbetrieb vergleichsweise große Purge-Massen zur Folge. Dies führt dazu, dass die Erhöhung der Purge-Verluste unter Strategie 2 verhältnismäßig kleiner ausfällt.

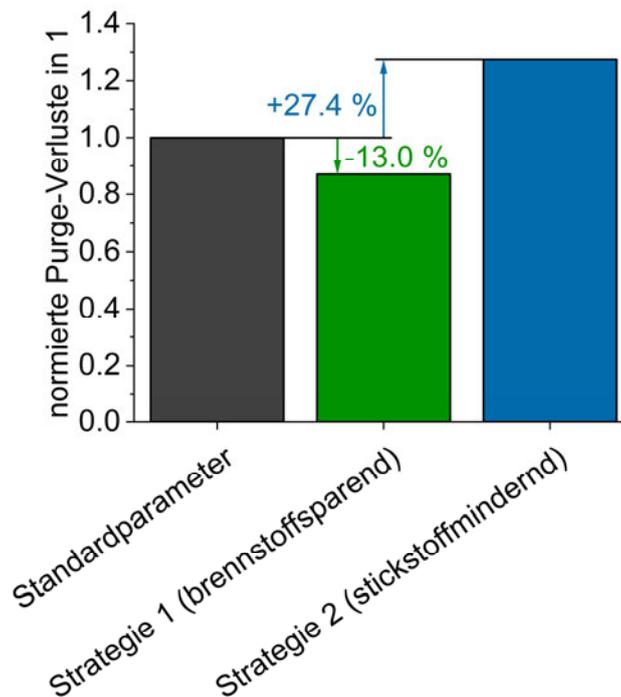


Abbildung 4.29: normierte Purge-Verluste bei Vermessung des WLTC-Fahrzyklus unter variierenden Betriebsbedingungen

Bei Vermessung des 1800 s langen WLTC-Fahrzyklus unter Verwendung von Standardparametern wird 0.065 kg Wasserstoff verbraucht. [Abbildung 4.30](#) zeigt, dass die Purge-Verluste davon lediglich 0.55 % ausmachen. Das entspricht einer akkumulierten Purge-Masse von 0.36 g. Unter Verwendung von Strategie 1 können die Purge-Verluste auf 0.48 % bzw. 0.31 g reduziert werden, wohingegen sie bei einem Betrieb mit Strategie 2 auf 0.70 % bzw. 0.45 g ansteigen. Wie auch schon in Unterabschnitt 4.4.1 zu sehen, haben die geänderten Betriebsbedingungen nur einen minimalen Einfluss auf den gesamten Wasserstoffverbrauch. Durch die Verwendung von Strategie 1 kann unter Absenkung der anodenseitigen H₂-Konzentration nur äußerst wenig Brennstoff eingespart werden. Zudem besteht bei großen Lastsprüngen die Gefahr eines Brennstoffmangels, wodurch die Verwendung der stickstoffmindernden Strategie 2 unter dynamischen Betriebsbedingungen zu bevorzugen ist.

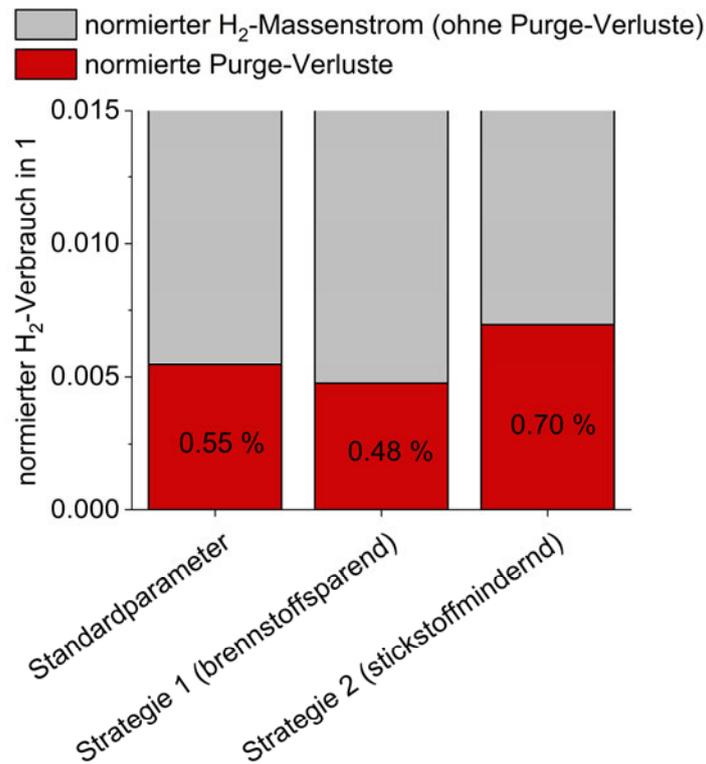


Abbildung 4.30: normierte Purge-Verluste bezogen auf den gesamten Wasserstoffverbrauch bei Vermessung des WLTC-Fahrzyklus unter variierenden Betriebsbedingungen

Im Folgenden wird der durchschnittliche Wirkungsgrad des BZ-Stacks bzw. des BZ-Systems bei Vermessung des WTLC-Fahrzyklus betrachtet. Die Berechnungen erfolgen nach Gleichung 2.30, wobei der Wirkungsgrad des BZ-Stacks ohne Berücksichtigung der benötigten Antriebsleistung der Nebenaggregate ermittelt wird.

Wie in [Abbildung 4.31](#) dargestellt, hat die Verwendung von Standardparametern einen durchschnittlichen Wirkungsgrad des BZ-Stacks von 62.78 % zur Folge. Der Betrieb unter Strategie 1 führt aufgrund der nur äußerst geringen Einsparung der Purge-Verluste zu keiner nennenswerten Wirkungsgradänderung des BZ-Stacks. Mit Berücksichtigung der Leistungsaufnahme der Nebenaggregate ergibt sich allerdings eine etwas größere Wirkungsgradeinbuße unter Strategie 1 im Vergleich zum Betrieb mit Standardparametern. Wie schon in Unterabschnitt 4.4.1 erwähnt, kann dies auf eine größere Leistungsaufnahme der Rezirkulationspumpe zurückgeführt werden.

Durch den erhöhten Wasserstoffverbrauch bei dem Betrieb unter Strategie 2 ergibt sich ein geringfügig niedrigerer, durchschnittlicher Wirkungsgrad des BZ-Stacks von 62.53 %. Allerdings führt die Änderung der Betriebsparameter nach Tabelle 4.3 zu einer kleineren Leistungsaufnahme der Nebenaggregate und damit zu dem vergleichsweise höchsten, durchschnittlichen Wirkungsgrad des BZ-Systems von 53.23 %. Das heißt, die Verwendung der stickstoffmindernden Strategie 2 ermöglicht unter gleichzeitiger Erhöhung der anodenseitigen H₂-Konzentration einen effizienteren Betrieb des

BZ-Systems. Demnach eignet sich der Einsatz der Strategie 2 hervorragend unter dynamischen Betriebsbedingungen.

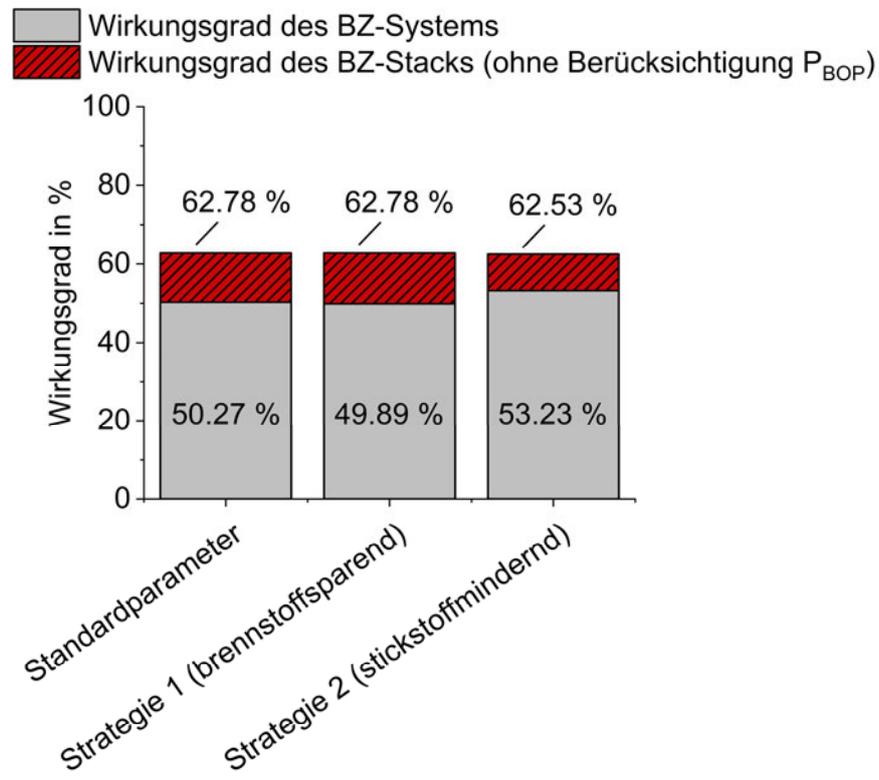


Abbildung 4.31: durchschnittlicher Wirkungsgrad des BZ-Stacks bzw. des BZ-Systems bei Vermessung des WLTC-Fahrzyklus unter variierenden Betriebsbedingungen

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Diplomarbeit umfasst die experimentelle Entwicklung und Evaluierung von zwei optimierten H₂-Purge-Strategien. Alle Untersuchungen werden auf dem Brennstoffzellensystemprüfstand am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik (IFA) der TU Wien durchgeführt, wobei die Messung der Gaszusammensetzung an der Anode unter Verwendung eines Massenspektrometers erfolgt.

Die im Zuge einer Sensitivitätsanalyse durchgeführten Parametervariationen zeigen, dass die Stromdichte, der H₂-Versorgungsdruck, der Kathodendruck, die Drehzahl der Rezirkulationspumpe sowie das Purge-Intervall als auch die Purge-Dauer einen signifikanten Einfluss auf die N₂- bzw. H₂-Konzentration an der Anode haben. Die Luftstöchiometrie, die Kühlmittel- und Luft Eintrittstemperatur hingegen haben keine wesentlichen Auswirkungen auf die anodenseitige Gaszusammensetzung zur Folge.

Anhand der in der Sensitivitätsanalyse gewonnenen Messdaten erfolgt die Entwicklung einer brennstoffsparenden, sowie einer stickstoffmindernden H₂-Purge-Strategie. Die brennstoffsparende Strategie ermöglicht eine Reduzierung der Purge-Verluste durch die Verlängerung des Purge-Intervalls auf 4 Ah. Allerdings ergeben sich dadurch geringere H₂-Konzentrationen an der Anode im Vergleich zum Betrieb mit Standardparametern. Hierbei wird die festgelegte Untergrenze permanent von 70 bzw. temporär von 60 Vol.-% stets eingehalten. Der Betrieb mit der stickstoffmindernden Strategie erfolgt mit einer reduzierten Drehzahl der Rezirkulationspumpe von 3000 min⁻¹, einem erhöhten H₂-Versorgungsdruck von 1750 mbar, sowie einem verringerten Kathodendruck, der sich durch die vollständige Öffnung der Drosselklappe ergibt. Diese Einstellung der Betriebsparameter ermöglicht hohe H₂-Konzentrationen an der Anode über den gesamten Lastbereich der BZ, wodurch auch bei großen Lastsprüngen die Gefahr einer lokalen Unterversorgung an Brennstoff wesentlich vermindert werden kann. Allerdings führt der Betrieb mit dieser Strategie zu erhöhten Purge-Verlusten.

Die Evaluierung der beiden Strategien erfolgt anhand der Vermessung eines stationären Lastzyklus (Polarisationskurve), sowie eines dynamischen Fahrzyklus (WLTC). Dabei wird deutlich, dass die Purge-Verluste bezogen auf den gesamten Wasserstoffverbrauch unter allen betrachteten Betriebsbedingungen stets weniger als 1 % ausmachen. Abschließende Wirkungsgradbetrachtungen des BZ-Systems zeigen allerdings, dass die gewählten Betriebsparameter der stickstoffmindernden Strategie eine Senkung der Antriebsleistung der Nebenaggregate bewirken. Hiermit kann der vergleichsweise höchste, durchschnittliche Wirkungsgrad des BZ-Systems von 49.5 % bei Vermessung des stationären bzw. von 53.23 % bei Vermessung des dynamischen Lastzyklus erzielt werden. Die Verwendung der stickstoffmindernden Strategie hat somit gleichzeitig hohe H₂-Konzentrationen an der Anode als auch einen effizienteren Betrieb des

BZ-Systems zur Folge. Demnach eignet sich ein Einsatz der Strategie hervorragend unter dynamischen Betriebsbedingungen. Die Verwendung der brennstoffsparenden Strategie hingegen bietet sich aufgrund der einhergehenden, niedrigen H_2 -Konzentrationen an der Anode nur bei stationärem Betrieb mit dem primären Ziel der Minimierung des Wasserstoffverbrauchs an.

In dieser Diplomarbeit werden zwei optimierte H_2 -Purge-Strategien vorgestellt. Allerdings zeigt sich, dass zahlreiche weitere Kombinationen von Betriebs-, sowie Purge-Parametern möglich wären. Dementsprechend besteht Potential die entwickelten Strategien im Hinblick auf die jeweiligen, an das BZ-System gestellten Anforderungen noch weiter zu optimieren. In Bezug auf eine Optimierung der brennstoffsparenden Strategie könnten zusätzlich mögliche Variationen der Betriebsparameter herangezogen werden. So könnte der Betrieb mit dieser Strategie beispielsweise mit einem geringeren Kathodendruck erfolgen. Die damit einhergehende Senkung der N_2 -Diffusionsrate würde einen Betrieb mit noch längeren Purge-Intervallen erlauben, wodurch mehr Wasserstoff eingespart werden könnte. Aufgrund der starken Abhängigkeit des N_2 -Konzentrationsniveaus von der angelegten Last, könnten weiters unterschiedliche Parametersätze je nach Stromstärke implementiert werden. Jedenfalls wären weitere Messdaten nötig, um das Verhalten der anodenseitigen Gaszusammensetzung noch genauer nachvollziehen und in Folge einen optimalen Betrieb des BZ-Systems gewährleisten zu können.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Z. P. Cano *u. a.*, „Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets“, *Nat. Energy*, Bd. 3, Nr. 4, S. 279–289, Apr. 2018.
- [2] B. Wang, H. Deng, und K. Jiao, „Purge strategy optimization of proton exchange membrane fuel cell with anode recirculation“, *Appl. Energy*, Bd. 225, Nr. May, S. 1–13, Sep. 2018.
- [3] R. Zhang und S. Fujimori, „The role of transport electrification in global climate change mitigation scenarios“, *Environ. Res. Lett.*, Bd. 15, Nr. 3, S. 034019, Feb. 2020.
- [4] E. Giannakis, D. Serghides, S. Dimitriou, und G. Zittis, „Land transport CO₂ emissions and climate change: evidence from Cyprus“, *Int. J. Sustain. Energy*, Bd. 39, Nr. 7, S. 634–647, Aug. 2020.
- [5] A. Ajanovic und R. Haas, „Prospects and impediments for hydrogen and fuel cell vehicles in the transport sector“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Bd. 46, Nr. 16, S. 10049–10058, März 2021.
- [6] A. G. Olabi, T. Wilberforce, und M. A. Abdelkareem, „Fuel cell application in the automotive industry and future perspective“, *Energy*, Bd. 214, S. 118955, Jän. 2021.
- [7] S. S. Kocha, J. Deliang Yang, und J. S. Yi, „Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells“, *AIChE J.*, Bd. 52, Nr. 5, S. 1916–1925, Mai 2006.
- [8] K. A. Friedrich und J. Mitzel, *Wasserstoff und Brennstoffzelle*. Springer Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-662-53359-8, 2017.
- [9] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, und F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, ISBN: 9781119191766, 2016.
- [10] M. Klell, H. Eichseder, und A. Trattner, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, ISBN: 978-3-658-20446-4, 2018.
- [11] F. Barbir, *PEM Fuel Cells*. Elsevier, ISBN: 9780123877109, 2013.
- [12] A. L. Dicks und D. A. J. Rand, *Fuel Cell Systems Explained*. West Sussex, England: Wiley, ISBN: 9781118613528, 2018.
- [13] Q. Meyer *u. a.*, „Dead-ended anode polymer electrolyte fuel cell stack operation investigated using electrochemical impedance spectroscopy, off-gas analysis and thermal imaging“, *J. Power Sources*, Bd. 254, S. 1–9, Mai 2014.

- [14] K. Nikiforow, H. Karimäki, T. M. Keränen, und J. Ihonen, „Optimization study of purge cycle in proton exchange membrane fuel cell system“, *J. Power Sources*, Bd. 238, S. 336–344, Sep. 2013.
- [15] J. Höflinger, P. Hofmann, und B. Geringer, „Experimental PEM-Fuel Cell Range Extender System Operation and Parameter Influence Analysis“, *SAE 2019-01-0378*.
- [16] J. Hoeflinger und P. Hofmann, „Air mass flow and pressure optimisation of a PEM fuel cell range extender system“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Bd. 45, Nr. 53, S. 29246–29258, Okt. 2020.
- [17] J. PARK *u. a.*, „Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a PEM fuel cell“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Bd. 33, Nr. 13, S. 3373–3384, Juli 2008.
- [18] Y. Lee, B. Kim, und Y. Kim, „An experimental study on water transport through the membrane of a PEFC operating in the dead-end mode“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Bd. 34, Nr. 18, S. 7768–7779, Sep. 2009.
- [19] R. K. Ahluwalia und X. Wang, „Buildup of nitrogen in direct hydrogen polymer-electrolyte fuel cell stacks“, *J. Power Sources*, Bd. 171, Nr. 1, S. 63–71, Sep. 2007.
- [20] „NIST Chemistry WebBook: Water“. [Online]. Verfügbar unter: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on#ANTOINE>. [Zugegriffen: 08-Dez-2021].
- [21] E. A. Müller, F. Kolb, L. Guzzella, A. G. Stefanopoulou, und D. A. McKay, „Correlating Nitrogen Accumulation With Temporal Fuel Cell Performance“, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, Bd. 7, Nr. 2, S. 021013/1-021013/11, Apr. 2010.
- [22] K. D. Baik und M. S. Kim, „Characterization of nitrogen gas crossover through the membrane in proton-exchange membrane fuel cells“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Bd. 36, Nr. 1, S. 732–739, Jän. 2011.
- [23] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science Publications, ISBN: 9780198534112, 1979.
- [24] A. Javid, „Membranes for solubility-based gas separation applications“, *Chem. Eng. J.*, Bd. 112, Nr. 1–3, S. 219–226, Sep. 2005.
- [25] J. Comyn, *Polymer Permeability*. Springer New York, ISBN: 9789400948587, 1985.
- [26] A. Rabbani und M. Rokni, „Effect of nitrogen crossover on purging strategy in PEM fuel cell systems“, *Appl. Energy*, Bd. 111, S. 1061–1070, Nov. 2013.

- [27] J. B. Siegel, S. V. Bohac, A. G. Stefanopoulou, und S. Yesilyurt, „Nitrogen Front Evolution in Purged Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with Dead-Ended Anode“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 157, Nr. 7, S. B1081–B1093, 2010.
- [28] Z. Liu *u. a.*, „Anode purge management for hydrogen utilization and stack durability improvement of PEM fuel cell systems“, *Appl. Energy*, Bd. 275, Nr. June, S. 115110, Okt. 2020.
- [29] T. Matsuura, J. Chen, J. B. Siegel, und A. G. Stefanopoulou, „Degradation phenomena in PEM fuel cell with dead-ended anode“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Bd. 38, Nr. 26, S. 11346–11356, Aug. 2013.
- [30] X. Cheng *u. a.*, „Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells“, *J. Power Sources*, Bd. 167, Nr. 1, S. 25–31, Mai 2007.
- [31] M. Obermaier, M. Rauber, A. Bauer, T. Lochner, F. Du, und C. Scheu, „Local Fuel Starvation Degradation of an Automotive PEMFC Full Size Stack“, *Fuel Cells*, Bd. 20, Nr. 4, S. 394–402, Aug. 2020.
- [32] S. Enz, „Einfluss von hochdynamischen Betriebszuständen auf die Aktivkomponenten von Polymer-Elektrolyt- Membran-Brennstoffzellen“, *Diss. an der Fak. für Naturwissenschaften der Univ. Ulm*, 2015.
- [33] C. Qin, J. Wang, D. Yang, B. Li, und C. Zhang, „Proton Exchange Membrane Fuel Cell Reversal: A Review“, *Catalysts*, Bd. 6, Nr. 12, S. 197, Dez. 2016.
- [34] J. Wu *u. a.*, „A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies“, *J. Power Sources*, Bd. 184, Nr. 1, S. 104–119, Sep. 2008.
- [35] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, und D. P. Wilkinson, „Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC“, *J. Power Sources*, Bd. 127, Nr. 1–2, S. 127–134, März 2004.
- [36] J. Cho, H.-S. Kim, und K. Min, „Transient response of a unit proton-exchange membrane fuel cell under various operating conditions“, *J. Power Sources*, Bd. 185, Nr. 1, S. 118–128, Okt. 2008.
- [37] H. Weydahl, S. Møller-Holst, G. Hagen, und B. Børresen, „Transient response of a proton exchange membrane fuel cell“, *J. Power Sources*, Bd. 171, Nr. 2, S. 321–330, Sep. 2007.
- [38] S. Abbou, J. Dillet, G. Maranzana, S. Didierjean, und O. Lottin, „Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part I: Impact of water diffusion and nitrogen crossover“, *J. Power Sources*, Bd. 340, S. 337–346, Feb. 2017.

- [39] W. Schmittinger und A. Vahidi, „A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells“, *J. Power Sources*, Bd. 180, Nr. 1, S. 1–14, Mai 2008.
- [40] H. Karimäki, L. C. Pérez, K. Nikiforow, T. M. Keränen, J. Viitakangas, und J. Ihonen, „The use of on-line hydrogen sensor for studying inert gas effects and nitrogen crossover in PEMFC system“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Bd. 36, Nr. 16, S. 10179–10187, Aug. 2011.
- [41] J. Chen, J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou, und J. R. Waldecker, „Optimization of purge cycle for dead-ended anode fuel cell operation“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Bd. 38, Nr. 12, S. 5092–5105, Apr. 2013.
- [42] Y.-S. Chen, C.-W. Yang, und J.-Y. Lee, „Implementation and evaluation for anode purging of a fuel cell based on nitrogen concentration“, *Appl. Energy*, Bd. 113, S. 1519–1524, Jän. 2014.
- [43] N. Khan, Y. Al-Sagheer, und R. Steinberger-Wilckens, „PEFC System Reactant Gas Supply Management and Anode Purging Strategy: An Experimental Approach“, *Energies*, Bd. 15, Nr. 1, S. 288, Jän. 2022.
- [44] V&F Analyse- und Messtechnik GmbH, „Product Flyer PEMSense PEMSense – analyzer for PEM fuel cell testing“, 2020.
- [45] K. Tüber, „Analyse des Betriebsverhaltens von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen für portable Systeme“, *Diss. an der Univ. Duisburg-Essen*, 2004.
- [46] „Toyota Mirai (2019) im Test: Was taugt das Brennstoffzellen-Auto?“ [Online]. Verfügbar unter: <https://de.motor1.com/reviews/347878/toyota-mirai-2019-test-brennstoffzellenauto/>. [Zugegriffen: 09-Mai-2022].
- [47] Die Europäische Kommission, „Verordnung (EU) 2017/1151“, 2017.
- [48] „NIST Chemistry WebBook: Nitrogen“. [Online]. Verfügbar unter: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=7727-37-9>. [Zugegriffen: 03-Mai-2022].
- [49] Z. Hu u. a., „Anode purge strategy optimization of the polymer electrode membrane fuel cell system under the dead-end anode operation“, *J. Power Sources*, Bd. 320, S. 68–77, Juli 2016.
- [50] R. Qin und C. Duan, „The principle and applications of Bernoulli equation“, *J. Phys. Conf. Ser.*, Bd. 916, Nr. 1, S. 012038, Okt. 2017.
- [51] H. D. Baehr, *Thermodynamik - Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg New York, ISBN: 3-540-23870-0.

- [52] M. Boillot, C. Bonnet, N. Jatroutakis, P. Carre, S. Didierjean, und F. Lopicque, „Effect of Gas Dilution on PEM Fuel Cell Performance and Impedance Response“, *Fuel Cells*, Bd. 6, Nr. 1, S. 31–37, Feb. 2006.
- [53] J. Höflinger, „Efficiency and Operating Strategy Assessment of a Fuel Cell Range Extended Electric Vehicle“, *Diss. an der TU Wien*, 2020.