

DIPLOMARBEIT

Stoff- und Feuchtigkeitsstrommodellierung eines PEM-Brennstoffzellenantriebs

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

> Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Hofmann und Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Höflinger, BSc. E315

Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik

eingereicht an der Technischen Universität Wien Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

> von Lukas Hauser, BSc. 1026909

Diplomaufgabe

Herrn Lukas Hauser, Matr. Nr.: 1026909 wird folgende Diplomaufgabe gestellt:

"Stoff- und Feuchtigkeitsstrommodellierung eines PEM-Brennstoffzellenantriebs"

Zur Bestimmung unterschiedlicher Parametereinflüsse eines Brennstoffzellensystems auf die Funktionalität und Effizienz soll ein detailliertes BZ-Modell implementiert werden. Im Einzelnen sind folgende Punkte zu bearbeiten:

- 1. Einarbeitung in das Themengebiet
- 2. Recherche der Modellierungsmethoden und mathematischen Gleichungen des Stoff- und Wassertransportes in PEM-Brennstoffzellen
- Erstellen eines Modells der Brennstoffzelle unter Berücksichtigung verschiedener Betriebsparametereinflüsse (Temperatur, Druck, Massenstrom, etc.) in der MATLAB/Simulink Softwareumgebung
- 4. Bewertung unterschiedlicher Parametervariationen auf die Energieeffizienz und Funktionalität der Brennstoffzelle

Eidesstattliche Erklärung

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

"Stoff- und Feuchtigkeitsstrommodellierung eines PEM-Brennstoffzellenatriebs"

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin. Ich erkläre weiters an Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Arbeiten selbstständig 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

Lukas Hauser

Sperrvermerk:

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

Inhaltsverzeichnis

| Kı | urzfas | ssung | | 111 |
|----|--------|---------|--|-----|
| Ał | ostrad | ct | | IV |
| Ał | okürz | ungsve | rzeichnis | V |
| 1 | Einl | eitung | | 1 |
| 2 | PEN | И-Bren | nstoffzelle allgemein | 2 |
| | 2.1 | Funkti | onsweise | 3 |
| | 2.2 | Kompo | onenten des PEM-Brennstoffzellensystems | 5 |
| | | 2.2.1 | Membran | 5 |
| | | | 2.2.1.1 Wasseraufnahme | 6 |
| | | | 2.2.1.2 Protonenleitfähigkeit | 7 |
| | | | 2.2.1.3 Wassertransport | 8 |
| | | | 2.2.1.4 Membranwiderstand und ohmsche Verluste | 10 |
| | | 2.2.2 | Elektroden | 11 |
| | | | 2.2.2.1 Membran-Elektroden-Einheit | 13 |
| | | | 2.2.2.2 Katalysatorvergiftung | 15 |
| | | 2.2.3 | Gasdiffusionsschicht | 16 |
| | | 2.2.4 | Bipolarplatten | 19 |
| | | | 2.2.4.1 Metallische Platten | 20 |
| | | | 2.2.4.2 Graphit-Compositplatten | 20 |
| | 2.3 | Polaris | ationskurve | 21 |
| | | 2.3.1 | Die Ruhespannung | 22 |
| | | | 2.3.1.1 Temperatureinfluss | 22 |
| | | | 2.3.1.2 Druckeinfluss | 23 |
| | | 2.3.2 | Aktivierungsverluste | 23 |
| | | 2.3.3 | Ohmsche Verluste | 25 |
| | | 2.3.4 | Konzentrationsverluste | 26 |
| | | 2.3.5 | Interne Ströme und Übergangsverluste | 28 |
| | | 2.3.6 | Spannungsverlauf der Polarisationskurve | 29 |

| | 2.4 | Brenns | stoffzelle im Betrieb | 32 |
|---|------------|----------|--|------------|
| | | 2.4.1 | Betriebsdruck | 32 |
| | | 2.4.2 | Betriebstemperatur | 33 |
| | | 2.4.3 | Flussraten | 34 |
| | | 2.4.4 | Feuchtigkeit | 35 |
| | | 2.4.5 | Stackdesign | 38 |
| 3 | Μο | المل | | 41 |
| Ŭ | 3.1 | Modell | Ibeschreibung | 41 |
| | 0.1 | 311 | Membranmodell | 41 |
| | | 312 | Spannungsmodell | 41 |
| | 32 | Refere | enzmodell | 45 |
| | 0.2 | 3 2 1 | Finfluss der Permeabilität | 46 |
| | | 322 | Annassung der Parameter | 53 |
| | | 0.2.2 | | 00 |
| 4 | Verg | gleich r | mit Messdaten | 54 |
| | 4.1 | Standa | ardbetrieb und Luftdruckvariation | 54 |
| | | 4.1.1 | Zellspannung | 54 |
| | | 4.1.2 | Lambda und Dragkoeffizient | 55 |
| | | 4.1.3 | Relative Feuchte | 56 |
| | | 4.1.4 | $Massenstr\"ome\ H_2O \ \ldots \ $ | 58 |
| | 4.2 | Tempe | eraturvariation | 61 |
| | | 4.2.1 | Zellspannung | 61 |
| | | 4.2.2 | Lambda und Dragkoeffizient | 61 |
| | | 4.2.3 | Relative Feuchte | 63 |
| | | 4.2.4 | $Massenstr\"ome~H_2O~\ldots~\ldots~\ldots~\ldots~\ldots~\ldots~\ldots~\ldots~\ldots~\ldots~\ldots~\ldots~\ldots$ | 65 |
| | 4.3 | Stöchi | iometrievariation | 66 |
| | | 4.3.1 | Zellspannung | 66 |
| | | 4.3.2 | Lambda und Dragkoeffizient | 66 |
| | | 4.3.3 | Relative Feuchte | 68 |
| | | 4.3.4 | $Massenstr\"ome\ H_2O $ | 69 |
| | 4.4 | Aufwä | rmvorgang | 70 |
| | | 4.4.1 | Zellspannung | 70 |
| | | 4.4.2 | Lambda und Dragkoeffizient | 70 |
| | | 4.4.3 | Relative Feuchte | 72 |
| | | 4.4.4 | $Massenströme\ H_2O \ \ \ldots $ | 73 |
| 5 | 5701 | narion | | 7/ |
| J | 5 1 | Διιεινίκ | rkung auf die Zellspannung | 7 <i>1</i> |
| | J.エ 5 つ | Auguin | rkung auf die Zeilspannung | 75 |
| | 5.2 | Auswir | | 15 |

| | 5.3 | Auswirkung auf den Dragkoeffizient | | | | |
|---|------|--|----------------------------------|----|--|--|
| | 5.4 | Auswirkung auf die relative Feuchte am Ausgang | | | | |
| | | 5.4.1 | Druckvariation | 78 | | |
| | | 5.4.2 | Temperaturvariation | 80 | | |
| | | 5.4.3 | Stöchiometrievariation | 81 | | |
| | | 5.4.4 | Feuchtevariation am Eingang | 82 | | |
| | 5.5 | Auswir | kung auf die Massenströme H_2O | 84 | | |
| | | 5.5.1 | Druckvariation | 84 | | |
| | | 5.5.2 | Temperaturvariation | 84 | | |
| | | 5.5.3 | Stöchiometrievariation | 85 | | |
| | | 5.5.4 | Feuchtevariation am Eingang | 86 | | |
| 6 | Wirk | kungsg | rade | 87 | | |
| | 6.1 | Berech | nung des Wirkungsgrads | 87 | | |
| | 6.2 | Gemes | sener Wirkungsgrad | 87 | | |
| | 6.3 | Wirkur | ngsgrad der Szenarien | 88 | | |
| 7 | Zusa | ammen | fassung und Ausblick | 90 | | |
| Α | Abw | eichun | g der Zellspannung | 96 | | |
| В | Part | Partialdrücke | | | | |

6

7

Kurzfassung

Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen werden zukünftig an Bedeutung gewinnen. Obwohl ihre Funktionsweise seit Jahrzehnten bekannt ist, wird ihr Einsatz unter anderem vor dem Hintergrund schärferer Klimaziele zunehmend interessanter. Das Verständnis der Vorgänge im Inneren der Zelle ist bis heute Gegenstand der Forschung.

Diese Arbeit befasst sich zum Ersten mit einer tieferen Erklärung des Aufbaus, der Funktion und dem Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle.

Zum Zweiten wird eine Verbindung zweier bestehender Modelle einer realen Brennstoffzelle vorgestellt, welche die physikalischen Vorgänge im Inneren der Zelle und ihre Auswirkungen auf die Zellspannung, veranschaulicht. Da es sich bei der Zellspannung um die wichtigste Ausgangsgröße einer Brennstoffzelle handelt, können mit dem neuen Modell auf einfache Weise Zusammenhänge von internen Vorgängen und extern gemessener Spannung aufgezeigt werden.

Im Anschluss folgt eine Variation von Parametern um die theoretischen Grenzen für den Betrieb dieser Brennstoffzelle zu zeigen.

Den Abschluss bildet eine Übersicht der gemessenen und simulierten Wirkungsgrade der Brennstoffzelle.

Abstract

Polymer electrolyte membrane fuel cells will gain higher importance in the future. However, their operating principle is known for decades their use will be of increasing interest against the backround of stricter climate requirements. The understanding of the processes inside the fuel cell is a subject to research until the present-day.

Firstly, this work gives a deeper explanation of the construction, function and operation of a fuel cell.

Secondly, a link between two existing models, one concearning the internal processes, the other the output voltage, of a real fuel cell is introduced, which illustrates the physical processes inside the fuel cell and their effects on the cell's output voltage. Since this voltage is the most important output value of a fuel cell this new model makes it possible to show coherences between internal processes and the externally measured voltage at ease.

Subsequently, sets of parameter variations are introduced to demonstrate the theoretical limits of operation for the fuel cell.

Eventually, there is an overview of the measured and simulated cell's efficiency introduced.

Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Bedeutung |
|-----------|--|
| PEM | Polymer-Electrolyte-Membrane |
| PEM-BZ | Polymer-Electrolyte-Membrane-Brennstoffzelle |
| BZ | Brennstoffzelle |
| MEA | Membrane Electrode Assembly |
| GDL | Gasdiffusionslage |
| PSA | Perfluorinated Sulfonic Acid |
| TFE | Tetrafluorethylen |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| NTSF | Nanostructured Thin Film Catalyst |
| MCTS | Microstructured Catalyst Transfer Substrate |
| ASR | Area Specific Resistance |
| SOFC | Solid Oxide Fuel Cell |

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

| Symbol | Einheit | Bedeutung |
|--------------------|--|--|
| A _{cell} | cm ² | Querschnittsfläche der BZ |
| A_i | m ² | Durchtrittsfläche der Teilkomponente |
| A | cm ² | Elektrodenoberfläche |
| а | - | Wasseraktivität |
| C_B | mol cm ⁻³ | Konzentration Reaktanden Strömungskanal |
| Cs | mol cm ⁻³ | Konzentration Reaktanden Katalysatoroberfläche |
| D | $s^{-1} cm^2$ | Diffusionskoeffizient |
| D _{elec} | - | Binäre Gasdiffusionskonstante |
| d_{elec} | μ m | Elektrodendicke |
| Ε | V | Zellspannung |
| E _{cell} | V | Ausgangsspannung |
| E_{max}^0 | V | maximale Ausgangsspannung |
| E_{rev}^0 | V | Zellruhespannung |
| F | C mol ⁻¹ | Faradaykonstante |
| ΔG | J mol ⁻¹ | freie Gibbsenergie |
| ΔH | J mol ⁻¹ | Reaktionsenthalpie |
| 1 | А | elektrischer Strom |
| j | A cm ⁻² | Stromdichte |
| j _{ext} | A cm ⁻² | externe Stromdichte über Elektroden |
| jl | A cm ⁻² | Grenzstromdichte |
| j _{loss} | A cm ⁻² | interne Stromdichte durch Elektrolyt |
| j _o | A cm ⁻² | Austauschstromdichte |
| k _{hyd} | - | Hydraulischer Permeabilitätskoeffizient |
| L | m | Dicke der Teilkomponente |
| L _e | μ m | Membrandicke |
| l _{an,l} | ${\sf mol}^2{\sf s}/{\sf m}^3{\sf kg}$ | Anodenpermeabilität (flüssig) |
| l _{an,v} | ${ m mol^2s/m^3kg}$ | Anodenpermeabilität (Dampf) |
| I _{cat,I} | ${ m mol^2s/m^3kg}$ | Kathodenpermeabilität (flüssig) |
| $I_{cat,v}$ | mol ² s/m ³ kg | Kathodenpermeabilität (Dampf) |

| Symbol | Einheit | Bedeutung |
|------------------------|--|--|
| lsat cat,v | ${ m mol}^2{ m s}/{ m m}^3{ m kg}$ | Kathodenpermeabilität (Sättigung) |
| l _{elec,l} | ${\sf mol}^2{\sf s}/{\sf m}^3{\sf kg}$ | Elektrodenpermeabilität (flüssig) |
| I _{mem} | ${\sf mol}^2{\sf s}/{\sf m}^3{\sf kg}$ | Membranpermeabilität |
| М | g mol ⁻¹ | Molmasse |
| M_{H_2} | g mol ⁻¹ | Molmasse Wasserstoff |
| M_{H_2O} | g mol ⁻¹ | Molmasse Wasser |
| M_m | kg mol⁻¹ | Äquvivalentgewicht |
| M_{N_2} | g mol ⁻¹ | Molmasse Stickstoff |
| M_{O_2} | g mol ⁻¹ | Molmasse Sauerstoff |
| ṁ | g s⁻¹ | Massenstrom |
| Ν | - | Molekülanzahl |
| Ń | mol s⁻¹ | Flussrate |
| N _{cell} | - | Zellenanzahl |
| $N_{H_2O,diff}$ | mol s ⁻¹ cm ⁻² | Diffusionsrate |
| $N_{H_2O,drag}$ | mol s ⁻¹ cm ⁻² | Wanderrate |
| $N_{H_2O,gen}$ | mol s ⁻¹ cm ⁻² | Wasserproduktionsrate Kathode |
| п | - | Elektronenanzahl |
| n _g | mol s⁻¹ | molare Flussrate (Trockengas) |
| n ^{Sat} | - | Elektroosmotischer Dragkoeffizient |
| n _w | mol s⁻¹ | molare Flussrate (Wasser) |
| Р | bar | Systemdruck |
| P_t | W | Systemleistung |
| р | bar | Partialdruck |
| P _{an} | bar | Anodendruck |
| P_{cat} | bar | Kathodendruck |
| p_{H_2O} | bar | Partialdruck Wasser |
| p_{H_2} | bar | Wasserstoffpartialdruck |
| p_{O_2} | bar | Sauerstoffpartialdruck |
| p_{vs} | bar | Sättingungsdampfdruck |
| $p_{an}(I)$ | bar | Wasserpartialdruck am Interface I |
| p _{an} (11) | bar | Wasserpartialdruck am Interface II |
| p _{cat} (111) | bar | Wasserpartialdruck am Interface III |
| $p_{cat}(IV)$ | bar | Wasserpartialdruck am Interface IV |
| Q | W | Wärme |
| R | J mol ⁻¹ K ⁻¹ | Universelle Gaskonstante |
| R _i | Ω | elektrischer Widerstand der Teilkomponente |
| R_m | Ω | Membranwiderstand |
| | | |

| Symbol | Einheit | Bedeutung |
|------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| r | $\Omega \text{ cm}^{-2}$ | spezifischer Widerstand |
| r _d | - | Dragkoeffizient |
| r _{max} | - | maximaler Dragkoeffizient |
| r _{min} | - | minimaler Dragkoeffizient |
| 5 | - | Stöchiometriefaktor |
| ΔS | J mol ⁻¹ K ⁻¹ | Reaktionsentropie |
| S_{H_2} | - | Stöchiometriefaktor Wasserstoff |
| S_{O_2} | - | Stöchiometriefaktor Luft |
| Т | K | Temperatur |
| U | V | elektrische Spannung |
| V | NI min ⁻¹ | Volumenstrom |
| X | - | Massenverhältnis |

Griechische Buchstaben

| Symbol | Einheit | Bedeutung |
|-----------------------|----------------|--------------------------------------|
| α | - | Durchtrittsfaktor |
| β_0 | - | Anteil Produktwasser Anode |
| δ | cm | Dicke der Diffusionsschicht |
| ϵ | - | Porösität |
| η | - | Wirkungsgrad |
| η_{act} | V | Aktivierungsverluste |
| η_{Conc} | V | Konzentrationsverluste |
| η_{Ohm} | V | Ohmsche Verluste |
| η_{other} | V | interne Ströme und Übergangsverluste |
| λ | - | Wassergehalt |
| $\bar{\lambda}$ | - | mittlerer Wassergehalt |
| ξ | - | Osmosekoeffizient |
| $ ho_{dry}$ | kg cm⁻³ | Membrandichte |
| σ | $\rm Scm^{-1}$ | Protoneneitfähigkeit |
| au | - | Tortuosität |
| arphi | - | relative Feuchte |
| arphian | - | relative Feuchte Anodeneingang |
| arphicat | - | relative Feuchte Kathodeneingang |
| $arphi_{an}(I)$ | - | relative Feuchte am Interface I |
| $arphi_{\sf an}(111)$ | - | relative Feuchte am Interface II |
| $arphi_{cat}(II)$ | - | relative Feuchte am Interface III |
| $arphi_{cat}(IV)$ | - | relative Feuchte am Interface IV |

Kapitel 1

Einleitung

Die Brennstoffzelle als alternativer Fahrzeugantrieb bietet die Möglichkeit der lokal emissionsfreien Fahrt und kann damit wesentlich zur Senkung der schädlichen Fahrzeugabgasemissionen beitragen. Weiters sind gegenüber einem reinen batterieelektrischen Fahrzeug deutlich kürzere Betankungszeiten und höhere Reichweiten erzielbar, welche mit konventionellen Fahrzeugen vergleichbar sind. Zur Bestimmung unterschiedlicher Parametereinflüsse eines Brennstoffzellen-Systems auf die Funktionalität und Effizienz, soll ein detailliertes BZ-Modell implementiert werden.

Kapitel 2

PEM-Brennstoffzelle allgemein

Die Brennstoffzelle wurde 1839 von Sir William Robert Grove und Christain Friedrich durch ihre Entdeckung des reversiblen Elektrolyseprozesses erfunden. Grove entwickelte die erste Zelle, welche aus zwei glasumschlossenen Platinelektroden, eingetaucht in einen Elektrolyten aus verdünnter Schwefelsäure, bestand. Die Elektroden in Form von Glassröhren wurden mit Wasserstoff und Sauerstoff durchspült und waren an einen externen Schaltkreis angeschlossen. [1]

Der Name PEM leitet sich aus Polymer-Electrolyte-Membrane ab, mit einem Proton als wanderndes Ion in der Membran. Die PEM-BZ wurde ursprünglich von DuPont für die Chloralkaliindustrie entwickelt. Das Herzstück der Zelle bildet die sogenannte Drei-Lagen MEA (MEA, Membrane Electrode Assembly) bestehend aus der Elektrolytmembran und je einer anodenseitigen und kathodenseitigen Katalysatorschicht. Mehrere MEA Zellen können zur Erzeugung höherer Ausgangsspannung bzw. Leistung zu sogenannten Stacks gestapelt werden. Vorteile der PEM-BZ sind unter anderem ihr hoher Wirkungsgrad, Leistungsdichte, gutes Schnell- und Kaltstartverhalten, gutes Ansprechen auf Laständerungen sowie einfache Herstellung. Dadurch wird die PEM-BZ attraktiv für mobile Anwendung in Fahrzeugen als potentieller Ersatz für konventionelle Verbrennungsmotoren. Jedoch besitzt die Technologie auch etliche Nachteile wie die Beschränkung auf reinen Wasserstoff als Brenngas. Bereits geringe Verunreinigungen mit Kohlenmonoxid führen zu deutlich niedrigeren Stromdichten. Ursprünglich hohe Herstellungskosten verursacht durch relativ große Mengen von Platin als Katalysatormaterial sind heute kein Problem mehr. Der Ersatz bzw. die Materialreduktion von Edelmetallkatalysatoren durch Legierung, metallorganische Verbindungen und Nichtedelmetalle mit hoher Austauschstromdichte für die Sauerstoffreduktion sind Gegenstand der Forschung. Eine weitere Herausforderung beim Betrieb der PEM-BZ stellt der Wasserhaushalt in der Zelle dar. Während des Betriebs muss die Polymermembran ausreichend befeuchtet sein, zugleich muss eine Austrocknung anodenseitig und eine kathodenseitige Überflutung der Membran vermieden werden. Dieses Problem wird im Zuge der Arbeit näher betrachtet.

2.1 Funktionsweise

PEM-Brennstoffzellen sind Stromquellen, in denen Strom durch räumlich getrennte elektrochemische Reaktionen, der anodischen Oxidation von Wasserstoff und der kathodischen Reduktion eines Oxidationsmittels, z.B. reiner Sauerstoff oder Luft, erzeugt wird. Die bei diesen Prozessen umgesetzten Elektronen und Ionen werden auf getrennten Pfaden geführt. Die Ionen (Protonen) werden durch eine Membran transportiert und die Elektronen über an den Elektroden angeschlossenen externen Schaltkreis. Befeuchteter oder trockener Wasserstoff wird als Brennstoff der Zelle zugeführt und durch Strömung flächig über die Verteilzone zur Gasdiffusionslage (GDL), der Grenzfläche zur Elektrode, geführt. Von dort werden Wasserstoff und Feuchtigkeit mittels Diffusion durch die poröse Elektrodenstruktur zur Katalysatoroberfläche, der eigentlich elektrochemischen aktiven Grenzfläche, transportiert, an der molekularer Wasserstoff durch Abgabe zweier Protonen und zweier Elektronen oxidiert wird. Die in diesem Prozess freigesetzten Elektronen werden durch das poröse Elektrodengerüst zur Anodenseite, der Bipolarplatte geleitet und dort weitergegeben. Die anodenseitig freigesetzten Protonen treten in den sauren Polymerelektrolyten über und werden dort unter Mitnahme einer Wasserhülle weitertransportiert. Befeuchtete oder trockene Luft bzw. Sauerstoff wird entlang der Fläche der Kathodenseite der Bipolarplatte zur Elektrodengrenzfläche geströmt. Sauerstoff und Stickstoff diffundieren durch die kathodenseitige GDL zur elektrochemisch aktiven Katalysatoroberfläche, an der Sauerstoff in einem in der Regel mehrstufigen Prozess vier Elektronen aufnimmt und mittels der Protonen aus dem Elektrolyten Wasser bildet. Durch die Wasserproduktion an der Kathode entsteht ein Konzentrationsgradient, welcher eine Wasser-Rückdiffusion zur Anode bewirkt. Überschüssiges Wasser wird durch die Gasdiffusionslage in gasförmiger und flüssiger Phase zur kathodenseitigen Verteilerzone der Bipolarplatte transportiert. Von dort wird das dampfförmige und flüssige Reaktionswasser durch den Gasstrom aus der Zelle ausgetragen. Reaktions- und Verlustwärme werden durch die poröse GDL der Elektrode zur kathodenseitigen Gasverteilerstruktur der Bipolarplatte zur Kühlzone abgeleitet, von wo sie aus dem Stack ausgebracht werden. Überschüssige Flüssigkeit von Brennstoff und Oxidationsmittel werden durch die Kanäle in der Bipolarplatte abgeführt [2]. In Abbildung 2.1 werden die oben beschriebenen Prozesse veranschaulicht.

Die Elektrodenreaktionen lauten wie folgt:

| Anodische Oxidation $2H_2 \rightleftharpoons 4H^\oplus + 4e^\ominus$ (2.2) | .1) |
|--|-----|
|--|-----|

- Kathodische Reduktion $O_2 + 4H^{\oplus} + 4e^{\ominus} \rightleftharpoons 2H_2O$ (2.2)
 - Zellreaktion $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ (2.3)



Abbildung 2.1: Haupt-Transportprozesse in einer PEM-BZ mit saurem Protonentauscher [2]

2.2 Komponenten des PEM-Brennstoffzellensystems

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Komponenten einer PEM-BZ vorgestellt. Zudem wird auf ihre Eigenschaften und Materialien eingegangen.

2.2.1 Membran

Die Hauptaufgaben der Membran sind der Transport ionischer Spezies und die Trennung von Brennstoff und Reaktionsgasen. Des weiteren muss die Membran chemisch und mechanisch stabil sein, unter Bedingungen wie sie im Betrieb von Brennstoffzellen auftreten. Die häufigsten genutzten Polymerelektrolytmembranen sind protonenleitende Polymere vom Typ perfluorierter Sulfonsäuren (PSA, perfluorinated sulfonic acid). PSA ist im Wesentlichen ein copolymer aus Tetrafluorethylen (TFE) und verschiedenen Persulfonatmonomeren. Die bekannteste Membran ist Nafion des Herstellers DuPont. Sie wird großtechnisch aus Tetrafluorethen und Perfluorpropen bzw. Sulfonylfluoridvinylether hergestellt. Die chemische Formel von Nafion zeigt <u>Abbildung 2.2</u>. Typische Werte für x sind ca. 7 bzw. 100-1000 für y. Die SO_3H Gruppe am Ende der Seitenkette ist ionisch verbunden. Sie besteht eigentlich aus einem SO_3^{\ominus} und einem H^{\oplus} Ion. [2]



Abbildung 2.2: Strukturformel Nafion [3]

Der Ladungstransport erfolgt durch gelöste H^{\oplus} , die zwischen benachbarten SO_3^{\oplus} -Resten wandern. Je nach Molekülmasse saugen die Polymere einen gewissen Anteil an Wasser auf (in einigen Fällen bis zu 50%), der die Leitfähigkeit stark beeinflusst. Beim Quellen entstehen durch die elektrostatische Abstoßung der Sulfonsäurereste und die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Wasser und dem Fluorkohlenstoffgerüst kugelartige Hohlräume. Diese sogenannten ionische Cluster von ca. 4 nm Durchmesser sind durch 1 nm lange und 1 nm enge Kanäle verbunden, siehe <u>Abbildung 2.3</u>. Solvatisierte Kationen können durch die Kanäle wandern, Anionen hingegen nur schwer. Diese Eigenschaft macht das Material zum Protonenleiter. [4]



Abbildung 2.3: Cluster Netzwerkmodell von hydratisiertem Nafion [4]

2.2.1.1 Wasseraufnahme

Die Protonenleitfähigkeit einer Polymermembran hängt stark von der Membranstruktur und dem Wassergehalt ab. Der Wassergehalt wird üblicherweise als Verhältnis der Anzahl an Wassermolekülen zur Anzahl an Sulfonsäuregruppen im Polymer beschrieben.

$$\lambda = \frac{N(H_2O)}{N(SO_3H)} \tag{2.4}$$

Mit

N... Molekülanzahl

Die maximale Wassermenge in der Membran hängt stark vom Zustand des Wassers (flüssig, Dampf) ab. Befeuchtung der Membran mit Wasser in flüssiger Phase führt zu einer Aufnahme von 22 Wassermolekülen pro Sulfongruppe. Wird hingegen mit Wasserdampf befeuchtet, sinkt λ auf 14. [3] Anzumerken ist, dass die Wasseraufnahme aus flüssiger Phase auch von der Vorbehandlung der Membran abhängt [5][6]. Die Wasseraufnahme aus der Dampfphase mit befeuchteten Reaktionsgasen in Abhängigkeit der Wasseraktivität zeigt <u>Abbildung 2.4</u>. Diese Sorptionsisotherme wurde erstmal in [7]und [8] bei einer Temperatur von 30 °C für Nafion-117 beschrieben. Den empirischen Zusammenhang zeigt <u>Gleichung 2.5</u>

$$\lambda = 0$$
, 043 $+$ 17, 81 a $-$ 39, 85 a^2 $+$ 36 a^3 ,0 $< a \le 1$ (ungesättigt) (2.5)

Wobei a als Wasseraktivität bzw. relative Feuchtigkeit als

$$a = \frac{p_{H_2O}}{p_{vs}} \tag{2.6}$$

definiert ist. In Abbildung 2.4 ist zu erkennen, dass im Bereich 0, $15 \le a \le 0$, 75 der Wassergehalt nur langsam bis ca. $\lambda = 5$ steigt, dann aber im Bereich 0, $75 \le a \le 1$ rapide bis ca. $\lambda = 14, 4$

ansteigt. Das ist dadurch zu erklären, dass Wasser zuerst durch Solvatisierung der Ionen in der Membran aufgenommen wird. Danach dringt das Wasser in die Poren ein und bringt das Polymer zum Quellen. Für den Bereich $1 \le a \le 3$ wird eine lineare Extrapolation vorgeschlagen. [1] Mit

$$\lambda = 14 + 1, 4(a - 1), 1 \le a \le 3$$
(gesättigt) (2.7)



Abbildung 2.4: Wasseraufnahme von Nafion-117 bei 30 °C [9]

2.2.1.2 Protonenleitfähigkeit

Die wichtigste Aufgabe der Polymermembranen ist die Leitung von Protonen. Bei Raumtemperatur beträgt die Leitfähigkeit σ einer vollständig hydrierten Membran ca. 0, 1 S cm⁻¹. Wie in den <u>Abbildungen 2.5</u> und <u>2.6</u> zu sehen ist, hängt die Leitfähigkeit stark vom Wassergehalt und der Temperatur ab. Im Bereich $\lambda > 5$ ist der Zusammenhang zwischen σ und λ beinahe linear. Darunter ist die Wasseraufnahme so gering, dass es nicht genügend Wasser am Ende der sulfonierten Seitenketten gibt, um die Protonen zu solvatisieren. [3] Die Leitfähigkeit bei einem Wassergehalt $\lambda = 14$ beträgt etwa 0, 06 S cm⁻¹ und steigt mit der Temperatur. Bei 80 °C ist $\sigma = 0, 18$ S cm⁻¹. Den experimentellen Zusammenhang der Leitfähigkeit mit Wassergehalt und Temperatur zeigt <u>Gleichung 2.8</u>. [8]

$$\sigma(T,\lambda) = \sigma_{303K}(\lambda) \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$$
(2.8)

$$\sigma_{303K} = 0,005139\lambda - 0,00326$$
, für $\lambda > 1$ (2.9)

Mit

 $\sigma_{303K}\dots$ Protonenleitfähigkeit bei 30 °C



Abbildung 2.5: Leitfähigkeit div. PEM bei 30 °C in Abhängigkeit von λ [5]



Abbildung 2.6: Leitfähigkeit div. vollständig hydrierter PEM in Abhängigkeit der Temperatur [5]

2.2.1.3 Wassertransport

Für den Wassertransport durch die Polymermembran sind mehrere Mechanismen verantwortlich. Für das Wasser, welches an der Kathode produziert wird, gilt folgende Produktionsrate:

$$N_{H_2O,gen} = \frac{j}{2F} \tag{2.10}$$

 $j \dots$ Stromdichte, A cm⁻² $N_{H_2O,gen} \dots$ Produktionsrate, mol s⁻¹ cm⁻²

Wasser wandert aufgrund von Elektroosmose von der Anode zur Kathode. Diesen Fluss beschreibt <u>Gleichung 2.12</u>.

$$N_{H_2O,drag} = \xi(\lambda) \frac{\dot{J}}{F}$$
(2.11)

$$\xi(\lambda) = \frac{N(H_2O)}{N(H^{\oplus})}$$
(2.12)

Mit

 $N_{H_2O,drag}$...Wanderrate, mol s⁻¹ cm⁻² $\xi(\lambda)$...Osmosekoeffizient

Der Osmosekoeffizient ξ ist definiert als Anzahl der Wassermoleküle pro Proton und im Allgemeinen von der Membranhydration λ abhängig. Der Wert dieses Koeffizienten unterliegt jedoch einer großen Schwankungsbreite, je nachdem welche Mess- bzw. Anpassungsmethode verwendet wurde. [10] In [6] wird für den Zusammenhang zwischen ξ und λ folgende lineare Gleichung vorgeschlagen:

$$\xi(\lambda) = \frac{2,5}{22}\lambda\tag{2.13}$$

Wasserproduktion an der Kathode und elektroosmotische Wanderung bewirken einen Konzentrationsgradient innerhalb der Membran. Aufgrund dieses Gradienten diffundiert ein Teil des Wassers zurück zur Anode. Die Diffusionsrate wird wie folgt beschrieben:

$$N_{H_2O,diff} = D(\lambda) \frac{\Delta c}{\Delta z}$$
(2.14)

Mit

D... Diffusionskoeffizient, cm² s⁻¹ $\frac{\Delta c}{\Delta z}$... Konzentrationsgradient in z-Richtung (durch die Membran)

Wie schon bei der Bestimmung des Osmosekoeffizienten ist auch die genaue Berechnung des Diffusionskoeffizienten abhängig von der Messmethode [11][12][13][14][7]. Die Werte schwanken zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $10 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹. In [3] werden verschiedene Methoden und Formeln für

den Diffusionskoeffizienten beschrieben. Ein von [7] vorgeschlagener Zusammenhang lautet:

$$D(\lambda) = 3, 1 \cdot 10^{-3} \lambda (e^{0,28\lambda} - 1) \exp\left(\frac{-2436}{T}\right) \qquad \text{für } 0 < \lambda < 3 \qquad (2.15)$$

$$D(\lambda) = 4, 17 \cdot 10^{-4} \lambda (161e^{-\lambda} + 1) \exp\left(\frac{-2436}{T}\right) \qquad \text{für } 3 < \lambda < 17 \qquad (2.16)$$

Neben der elektroosmotischen Wanderung und Rückdiffusion kann Wasser auch mittels Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode hydraulisch durch die Membran gepresst werden. Die Permeationsrate wird in [10] wie folgt beschrieben:

$$N_{H_2O,hyd} = k_{hyd}(\lambda) \frac{\Delta P}{\Delta z}$$
(2.17)

Mit

 k_{hyd} ... Hydraulische Permeabilitätskoeffizient $\frac{\Delta P}{\Delta z}$... Druckgradient in z-Richtung (durch die Membran)

Für dünne Membranen reicht die Befeuchtung der Anode durch Rückdiffusion meist aus. Bei dickeren Membranen kann es jedoch zur Austrocknung kommen. [15]

2.2.1.4 Membranwiderstand und ohmsche Verluste

Da die Protonenleitfähigkeit und damit der elektrische Widerstand der Membran lokal vom Wassergehalt λ abhängen, werden nachfolgend zwei Methoden zur Bestimmung des Membranwiderstands und der ohmschen Verluste vorgestellt. [1]

Methode 1: Mit Gleichung 2.8 wird die durchschnittliche Leitfähigkeit $\sigma(T, \lambda)$ mit

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{L_e} \int_0^{L_e} \lambda \, \mathrm{dz} \tag{2.18}$$

bestimmt. Mit

 $ar{\lambda}\ldots$ durchschnittlicher Wassergehalt der Membran

L_e... Membrandicke

Für den Membranwiderstand bzw. die ohmschen Verluste folgt

$$\eta_{Ohm} = jr = j \frac{L_e}{\sigma(\bar{\lambda})} \tag{2.19}$$

Methode 2: Hier wird der Membranwiderstand durch Integration über die Membrandicke mit

$$R_m = \int_0^{L_e} \frac{1}{\sigma(\lambda)} \, \mathrm{dz} \tag{2.20}$$

berechnet. Für die ohmschen Verluste folgt dann

$$\eta_{Ohm} = jR_m \tag{2.21}$$

Den Verlauf von R_m in Abhängigkeit der Stromdichte für verschiedene Membrandicken zeigt <u>Abbildung 2.7</u>. Alle Kurven wurden bei einer Zelltemperatur von 60 °C aufgenommen.



Abbildung 2.7: Membranwiderstand $R_m(j)$ von div. Nafionmembranen [15]

2.2.2 Elektroden

Die Elektrode einer Brennstoffzelle besteht im Wesentlichen aus einer dünnen Katalysatorschicht, gepresst zwischen der Polymermembran und einem porösen elektrisch leitfähigen Substrat. Auf der Oberfläche der Katalysatorschicht findet die elektrochemische Reaktion statt. An ihr sind Gase, Elektronen und Protonen beteiligt. Sie kann also nur in jenen Bereichen der Katalysatoroberfläche stattfinden zu der alle drei Spezies Zugang haben. Diesen Bereich nennt man Dreiphasengrenze. Die Elektronen wandern durch die elektrisch leitfähige Phase, inklusive dem Katalysator selbst. Dabei ist es wichtig, dass die Katalysatorpartikel elektrisch mit dem Substrat verbunden sind. Protonen wandern durch die ionenleitende Phase, daher muss der Katalysator in direktem Kontakt zum Ionomer stehen. Abschließend muss der Katalysator porös sein, um den Reaktionsgasen den Zugang zur Dreiphasengrenze zu ermöglichen und um gleichzeitig das Produktwasser abzuführen. Ansonsten würde die Elektrode geflutet und die Sauerstoffzufuhr unterbunden. Einen schematischen Elektrodenaufbau zeigt <u>Abbildung 2.8</u>.



Abbildung 2.8: Schema einer MEA [2]

Die Dreiphasengrenze kann entweder durch "aufrauen" der Membranoberfläche oder durch einbetten des Ionomers in den Katalysator vergrößert werden. Das Verhältnis zwischen Katalysator/Ionomer, Katalysator/Hohlräume und Katalysator/Substrat bedarf jedenfalls einer sorgfältigen Optimierung. Der am häufigsten eingesetzte Katalysator in PEM-BZ für die Oxidation und Reduktion ist Platin. Zu Beginn wurden noch große Mengen an Platin verwendet (28 mg cm^{-2}). In den späten 90er-Jahren konnte die Menge durch Verwendung von geträgerten Katalysatoren auf 0, 3 – 0, 4 mg cm⁻² reduziert werden. Entscheidend ist die Katalysatoroberfläche und nicht die eingesetzte Menge. Daher ist es von Vorteil, kleine Platinpartikel (\leq 4 nm) mit großer Oberfläche auf dem Katalysatorträger zu verstreuen. Das Trägermaterial ist häufig grafitierter Ruß (Partikelgröße ca. 40 nm) mit hoch poröser Oberfläche (> 75 m² g⁻¹). Ein bekanntes Produkt ist Vulcan XC72R der Firma Cabot. Um Potentialverluste zu minimieren sollte die Katalysatorschicht möglichst dünn sein, gleichzeitig die aktive Fläche möglichst groß. Dies wird durch Verwendung möglichst kleiner Platinpartikel erreicht. In [16] wird gezeigt, dass das Verhältnis Platin/Kohlenstoff zwischen 10 - 40 %wt. keinen nennenswerten Einfluss auf die aktive Oberfläche hat (Platinbeladung 0, 4 mg cm $^{-2}$). Grundsätzlich steigt mit höherer Platinbeladung auch die Zellspannung, siehe Abbildung 2.9, unter Annahme gleichmäßiger Ausnutzung und Dicke der Katalysatorschicht. Wird die Stromdichte jedoch auf die eingesetzte Platinoberfläche bezogen, ergibt sich kein Unterschied in der Zellspannung (Abbildung 2.10).



Abbildung 2.9: Einfluss der Platinbeladung auf die Zellspannung [17]



Abbildung 2.10: Zellspannung pro Einheit Platinkatalysator [17]

Der Schlüssel zur Leistungssteigerung einer PEM-BZ liegt daher nicht in der Erhöhung der Platinmenge sondern in der verbesserten Ausnutzung der Katalysatorschicht. Dies kann erreicht werden, indem das lonomer in die Katalysatorschicht inkludiert wird. [3] In [18] wird eine optimale Menge von 28% lonomer in der Katalysatorschicht angegeben.

2.2.2.1 Membran-Elektroden-Einheit

Die Kombination aus Katalysator und Membran wird "membrane electrode assembly", kurz MEA, genannt. Im Prinzip gibt es zwei Möglichkeiten zur Herstellung der MEA.

• Die platinhaltigen Kohlenstoffpartikel werden in einem makroporösen Substrat, der Gasdiffusionsschicht (GDL), bestehend aus Kohlefaser-, Glasfaser oder Kunststoffmatten verpresst und dann mit der Membran heißverpresst. Direkte Verpressung des Katalysators mit der Membran: Dadurch entsteht eine sog. Dreilagen-MEA. Eine GDL kann später in einem separaten Prozessschritt hinzugefügt werden (Fünflagen-MEA).

Zur Aufbringung des Katalysators auf die GDL bzw. Membran gibt es verschiedene Methoden, ua. Sputtern und Siebdruck. Eine, von der Firma 3M, neu entwickelte Katalysatorschicht NTSF ("nanostructured thin film catalyst") zeigt <u>Abbildung 2.11</u>. Die feinen Härchen ("Whiskers") ruhen dabei auf einem MCTS ("microstructured catalyst transfer substrate") genannten Substrat [19]. Im Vergleich mit herkömmlichen Kohlenstoffgeträgerten Strukturen weist sie eine höhere Aktivität für Sauerstoffreduktion, verbesserte Haltbarkeit und geringere Verluste auf.[20]



Abbildung 2.11: "NTSF" Dünnfilmkatalysator [3]

2.2.2.2 Katalysatorvergiftung

Im praktischen Brennstoffzellenbetrieb muss die Empfindlichkeit von platinhaltigen Katalysatoren gegen Vergiftung durch polare Substanzen wie CO, H₂S, NH₃ usw. in Betracht gezogen werden.[21][22] Daher ist es empfehlenswert, einen gewissen Katalysatorüberschuss einzusetzen. <u>Abbildung 2.14</u> zeigt den Einfluss einer CO-Vergiftung auf die Polarisationskurve einer PEM-BZ. Es wird deutlich, dass bereits kleine CO-Konzentrationen einen signifikanten Einfluss auf die Leistungscharakteristik haben. [23]



Abbildung 2.14: Auswirkung der CO-Vergiftung auf die Leistungscharakteristik einer PEM-BZ mit platinhaltigen Anodenkatalysatoren. (A) zeitlicher Verlauf von U/I-Kurven bei 100 ppm CO; (B) Auswirkungen der CO-Konzentration auf die Kennlinien [23]

Kohlenmonoxid blockiert die elektrochemisch aktiven Stellen auf der Katalysatoroberfläche durch Adsorption, sodass schlussendlich keine freien Adsoprtionsplätze für die Wasserstoffoxidation verbleiben. Bei typischen Betriebstemperaturen wird eine komplette Blockade der aktiven Oberfläche bereits bei einer CO-Konzentration von weniger als 10 ppm in Wasserstoff erreicht.[24] Jedoch sind CO-Vergiftungen leicht reversibel. Mittels Temperaturerhöhung, oxidative Entfernung durch Beimischung geringer Sauerstoffmengen zum Brennstoff oder eine pulsförmige Strombelastung zur Erhöhung des Anodenpotentials, können die Auswirkungen der Vergiftung begrenzt werden.[25] Katalysatoren mit Rutheniumlegierung sind ebenfalls in der Lage, die Wirkung von CO zu mildern. Allerdings können so nur geringfügig erhöhte CO-Mengen toleriert werden, während die Langzeitstabilität der Legierungskatalysatoren infolge der Ru-Auflösung in Frage gestellt werden kann. Anodenvergiftung durch H₂S, NH₃-Spuren im Brennstoff sind erheblich schwerer reversibel als CO-Vergiftungen. Katalysatordeaktivierungen mit H₂S können durch oxidierende Bedingungen an der Anode und nachfolgendem Betrieb bei hoher Temperatur und Gasfeuchte teilweise rückgängig gemacht werden. [26]

2.2.3 Gasdiffusionsschicht

Die Gasdiffusionslage (GDL) wird zwischen der katalytisch aktiven Schicht und dem Gasverteilerfeld der Bipolarplatte (Flow-Field) angebracht. Die GDL erfüllt eine Vielzahl von Funktionen:

- Mechanische Unterstützung der Elektrolytmembran und der daran anschließenden Katalysatorschicht,
- Gewährleistung einer gleichförmigen Reaktandenversorgung zur Katalysatorschicht durch Bereitstellung eines offenen Gasdiffusionspfads auch unter den Stegen des Gasverteilerfelds,
- Gewährleistung der Produktwasserentfernung,
- Ermöglichung eines möglichst gleichförmigen Stromtransports zwischen Katalysatorschicht und Bipolarplatte und
- Wärmetransfer von der Katalysatorschicht zur Bipolarplatte.

Die Vielzahl, der von der GDL zu erfüllenden Funktionen, machen diese zu einer sehr komplexen Komponente mit sehr hohen Anforderungen.

- Die GDL benötigt einen hohen Anteil an großen, offenen Poren, um einen ungehinderten Gastransport von und zur Katalysatorschicht zu gewährleisten. Der Gastransport muss sowohl durch die GDL als auch in der Ebene der GDL möglich sein, um eine Reaktandenversorgung selbst unter den Stegen des Gasverteilerfeldes zu ermöglichen.
- Die GDL benötigt ausreichende Steifigkeit, um die Kanäle des Gasverteilerfeldes zu überbrücken, ohne nennenswert in sie einzusinken. Allerdings sollte die GDL eine hinreichende Flexibilität aufweisen, um mechanische Toleranzen ausgleichen und den thermischen und elektrischen Kontakt zwischen Katalysatorschicht und Bipolarplatte gewährleisten zu können.
- Die GDL muss hinreichend dünn sein, um die zur Stromerzeugung erforderliche Gasdiffusion zur Katalysatorschicht nicht zu behindern.
- Die GDL muss hinreichend hydrophob sein, um eine Kondensation großer Wassermengen in den Poren zu verhindern.
- Die GDL sollte eine hinreichende Menge an hydrophilen Poren besitzen, um die Elektrolytmembran stets in Kontakt mit Wasser in flüssiger Phase zu halten.
- Die GDL sollte durch eine mikroporöse Schicht auf Seiten der Katalysatorschicht abgeschlossen werden, um eine glatte und gleichmäßige Kontaktfläche zu bilden und einen kontinuierlichen Übergang von der mikroporösen Katalysatorschicht zur makroporösen Struktur der GDL und der Kanalstruktur der Bipolarplatte bilden, um somit den Strom- und Wärmetransfer von der Katalysatorschicht zur Bipolarplatte zu erleichtern.

Die heutigen GDLs bestehen aus einem Kohlen-Fasersubstrat (Vlies, Papier oder Gewebe) mit hoher elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, das mit einer sogenannten mikroporösen Schicht bedeckt ist. Zur Verbesserung der Steifigkeit wird dem Fasersubstrat ein Kunstharz zugesetzt, das seinerseits in einem Hochtemperaturprozess wieder carbonisiert wird. [2] <u>Abbildung 2.15</u> zeigt eine GDL aus Kohlenstoffgeweben und Kohlenstoffpapier. [27] Die Dicke von GDL-Materialien variiert zwischen 0,017 – 0,04 cm, die Dichte zwischen 0,21 – 0,73 g cm⁻³ und die Porosität zwischen 70 – 80 %. [3]



Abbildung 2.15: GDL Kohlenfasersubstrat als Gewebe (links) und Papier (rechts)[27]

Zur Gewährleistung eines offenen Porensystems für den Gastransport und zur Verhinderung der Ansammlung von Flüssigwasser im Porensystem, werden sowohl das Fasersubstrat als auch die mikroporöse Schicht hydrophobiert. Dies geschieht in der Regel durch Imprägnieren des Fasersubstrats mit PTFE-Emulsion sowie durch die Verwendung von PTFE als Binder für die mikroporöse Schicht. [2] Die Poren dieser Schicht haben einen Durchmesser von 0, $1 - 0, 5 \mu m$, sind also wesentlich kleiner als jene des Papiers ($20-50 \mu m$). <u>Abbildung 2.16</u> zeigt eine GDL mit mikroporöser Schicht. Hydrophobe Eigenschaften der GDL werden selten von den Herstellern bekanntgegeben. Sie sind oft maßgeschneidert für ein spezielles Zelldesign und müssen in Abhängigkeit der Zellperformance gemessen werden. [3]



Abbildung 2.16: GDL Papier mit mikropröser Schicht auf der Oberseite [3]

<u>Abbildung 2.17</u> zeigt eine Polarisationskurve mit behandelter und unbehandelter Kathoden-GDL. Die Unbehandelte war anfälliger für ein Fluten der Elektrode, speziell bei höheren Stromdichten. [28]



Abbildung 2.17: BZ-Polarisationskurve mit behandeltem und unbehandeltem GDL-Material (Papier)[28]

2.2.4 Bipolarplatten

Durch die Bipolarplatten wird die Verbindung mehrerer Zellen ermöglicht. Sie sind daher ein essentieller Bestandteil der Stackkonfiguration. <u>Abbildung 2.18</u> zeigt eine Bipolarplatte welche die Anode bzw. Kathode zweier Zellen elektrisch verbindet. An die Bipolarplatte werden mehrere Anforderungen gestellt, welche sich aus ihrer Funktion ergeben. Sie muss elektrisch leitfähig sein, da sie die Zellen miteinander verbindet. Sie muss gasdicht sein, um die Gase benachbarter Zellen zu trennen. Ebenso soll sie leicht und stabil sein. Um die Abwärme zum Kühlmittel zu transportieren, muss sie thermisch leitfähig sein. Zuletzt muss sie formbar sein, da sie die Verteilzonen für die Reaktionsgase beinhaltet.



Abbildung 2.18: Bipolaplatte zwischen zwei benachbarten Zellen [3]

Zusätzlich zu obigen Eigenschaften müssen die Platten korrosionsbeständig sein und die verwendeten Materialien dürfen nicht teuer aber geeignet für die Massenproduktion sein. [3] In <u>Tabelle 2.1</u> sind die Anforderungen an die Bipolarplatten zusammengefasst. [29]

| Eigenschaft | Anforderung |
|---------------------------|---|
| Elektrische Leitfähigkeit | $> 100 {\rm S} {\rm cm}^{-1}$ |
| Korrosionsrate | $< 16\mu\mathrm{Acm^{-2}}$ |
| Wasserstoffpermeabilität | $< 2 \cdot 10^{-6} \mathrm{cm}^3 \mathrm{cm}^{-2} \mathrm{s}^{-1}$ |
| Druckfestigkeit | > 2 MPa |
| Thermische Leitfähigkeit | $> 20 \mathrm{W/mK}$ |
| Toleranz | < 0, 05 mm |
| Kosten | < 10 kW |
| Gewicht | < 1 kg/kW |

| Tabelle | 2.1: | Anforderungen | an | Bipolarplatten |
|---------|------|---------------|----|----------------|
| | | 0 | | 1 1 |

2.2.4.1 Metallische Platten

Die Bipolarplatten sind einer sehr korrosiven Umgebung in einer Brennstoffzelle ausgesetzt (pH 2-3, Temperatur 60-80 °C). Metalle wie Aluminium, Stahl, Titan oder Nickel würden korrodieren und gelöste Metallionen würden in die Membran diffundieren. Dadurch wird die Protonenleitfähigkeit und Lebensdauer der Zelle reduziert. Eine korrodierte Oberfläche der Platten würde zusätzlich auch den elektrischen Widerstand erhöhen. Die Platten werden daher mit einem korrosionsbeständigen und elektrisch leitfähigem Material beschichtet. Üblicherweise Graphit, diamantartigem Kohlenstoff, Metallnitrit und -carbid, Edelmetalle, etc. Die Effektivität der Beschichtung hängt ab von ihrer Korrosionsfestigkeit, Mikroporen und -rissen sowie unterschiedlichem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Beschichtung und Basismaterial. Metallplatten sind gut geeignet für die Massenfertigung (Stanz- und Prägeverfahren). Aufgrund ihrer geringen Dicke (< 1 mm) können sehr kompakte und leichte Stacks hergestellt werden. Die notwendigen Beschichtungen und die oben beschriebenen einhergehenden Probleme sind jedoch ein großer Nachteil. [3]

2.2.4.2 Graphit-Compositplatten

Zur Herstellung von Kohlenstoff-Compositplatten werden Thermoplaste (Polypropylen) oder Duroplaste (Epoxide, Vinylester) verwendet. Eingesetzt werden auch mit Kunstharz imprägnierte Folien aus expandiertem Graphit oder Composite aus Kohlefasern und Graphitpulver. Diese Materialien sind unter gewöhnlichen Betriebsbedingungen chemisch stabil, obwohl manche Duroplaste auslaugen und zerfallen können. Je nach Material kommen verschiedene Fertigungsmethoden zum Einsatz wie Heißpressen und Spritzguss. Oft bedarf es einer genauen Abstimmung zwischen der Materialkomposition und ihren Eigenschaften. Wichtige Punkte die beim Design und Fertigen von Graphit-Compositplatten berücksichtigt werden müssen sind Toleranzen, Verziehen und die Ansammlung von Polymer auf der Plattenoberfläche durch das Spritzverfahren. Die Platten, speziell solche mit Fluorpolymeren, sind in Bezug auf chemische Stabilität unübertroffen. Sie sind jedoch relativ dick (≥ 2 mm) und brüchig. Obwohl ihre elektrische Leitfähigkeit einige Größenordnungen kleiner als jene von metallischen Platten ist, liegt der Spannungsverlust im Bereich einiger Millivolt. [3][4]

2.3 Polarisationskurve

Die Polarisationskurve beschreibt den Zusammenhang zwischen Zellspannung (E) und Stromdichte (j) der Brennstoffzelle. Ihre Form lässt sich in verschiedene Bereiche unterteilen in denen jeweils eine bestimmte Verlustart dominiert, die in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben werden. <u>Abbildung 2.19</u> zeigt den typischen Spannungsverlauf E(j).



Strom
dichte j $({\rm A\,cm^{\text{-}2}})$



Wobei *j* als

$$j = \frac{I}{A_{cell}} \tag{2.22}$$

mit

I... Strom durch den externen Schaltkreis, A

 A_{cell} ...Querschnittsfläche der BZ, cm²

definiert ist.

2.3.1 Die Ruhespannung

Die Zellruhespannung E_{rev}^0 beschreibt die theoretische Leerlaufausgangsspannung der Brennstoffzelle unter Standarddruck und Temperatur (0, 1 MPa, 25 °C). Die Spannung berechnet sich wie folgt

$$E_{rev}^0 = \frac{-\Delta G}{nF}.$$
 (2.23)

Wobei

 $\Delta G \dots$ freie Gibbsenergie, J mol⁻¹

- n... Anzahl der Elektronen pro Molekül Reaktand
- F . . . Faradaykonstante

Unter Standardbedingungen berechnet sich die Ruhespannung zu

$$E_{rev}^{0} = \frac{-(-237141, 508) \text{ J/mol}}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} = 1,2289 \text{ V}.$$

In den folgenden Abschnitten wird nun kurz auf die Abhängigkeit der Ruhespannung von Temperatur und Druck eingegangen.

2.3.1.1 Temperatureinfluss

Der Einfluss der Temperatur auf die Gibbsenergie und damit auf die Zellspannung zeigt <u>Gleichung</u> <u>2.24</u>

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{2.24}$$

Mit

 $\Delta H \dots$ Reaktionsenthalpie, J mol⁻¹ $\Delta S \dots$ Reaktionsentropie, J mol⁻¹ K⁻¹ $T \dots$ Temperatur, K

Ein Anstieg der Temperatur führt daher zu einer niedrigeren theoretischen Zellspannung E_{rev}^0 . In <u>Tabelle 2.2</u> sind Zellspannungen im Temperaturbereich von 25 °C – 100 °C zusammengefasst. Man erkennt, dass die Zellspannung mit steigender Temperatur nur geringfügig abnimmt. Die Ruhespannung einer PEM-BZ mit einer Betriebstemperatur von 60 °C – 120 °C ist deshalb relativ unabhängig von Temperaturschwankungen. Im Betrieb führt eine höhere Temperatur jedoch zu einer höheren Ausgangsspannung, da die Spannungsverluste mit steigender Temperatur fallen und so die niedrigere Ruhespannung kompensieren. [3]

| T (K) | ΔH (kJ mol ⁻¹) | $\Delta S \; (kJ mol^{-1} K^{-1})$ | ΔG (kJ mol ⁻¹) | E_{rev}^0 (V) |
|--------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| 298,15 | -286,02 | -0,1632 | -237,36 | 1,230 |
| 333,15 | -284,85 | -0,1597 | -231,63 | 1,200 |
| 353,15 | -284,18 | -0,1579 | -228,42 | 1,184 |
| 373,15 | -283,52 | -0,1561 | -225,24 | 1,167 |

Tabelle 2.2: Veränderung der Enthalpie, Entropie, freien Gibbsenergie und Zellspannung in Abhängigkeit der Temperatur

2.3.1.2 Druckeinfluss

Der Einfluss der Partialdrücke der Reaktanden auf die Gibbsenergie bzw. die Zellspannung der BZ wird über die Nernst-Gleichung hergestellt. Die Herleitung ist [3] zu entnehmen. Die <u>Gleichung</u> <u>2.25</u> zeigt die Nernst-Gleichung für das Elektrodenpotenzial einer BZ mit Wasserstoff/Sauerstoff Reaktion in Abhängigkeit der Partialdrücke.

$$E = E_{rev}^{0} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}$$
(2.25)

Mit

R...Universelle Gaskonstante, Jmol⁻¹ K⁻¹ p_X ...Partialdrücke der Reaktanden bzw. Produktspezies, bar

Aus Gleichung 2.25 erkennt man, dass bei niedrigeren Partialdrücken der Reaktanden auch die Zellspannung sinkt. Wird statt reinem Wasserstoff ein Reformgas mit einem gewissen Anteil an CO_2 verwendet, sinkt der Partialdruck entsprechend der Konzentrationen, was ebenfalls zu einer reduzierten Zellspannung führt. Das Gleiche gilt für die Verwendung von Luft anstelle von reinem Sauerstoff. [3]

2.3.2 Aktivierungsverluste

Um die elektrochemische Reaktion in Gang zu bringen, ist eine gewisse Spannungsdifferenz ausgehend von der Ruhespannung nötig. Diese Spannungsdifferenz wird als Aktivierungspolarisation oder Aktivierungsverlust bezeichnet. Sie führt zu einem starken Abfall der Zellspannung am Beginn der Polarisationskurve, verursacht durch träge Elektrodenkinetik. Die Verluste sind unterschiedlich für Anode und Kathode und werden von mehreren Parametern beeinflusst, wie zum Beispiel Reaktionsmechanismen, Betriebszustand, Katalysatorstruktur, Konzentrationen, Verunreinigungen und Alter. [3] Die Verluste werden durch

$$\eta_{act,a} = -\frac{RT}{\alpha_{O_{X,a}}F} \ln \frac{j}{j_{0,a}}$$
(2.26)

$$\eta_{act,c} = -\frac{RT}{\alpha_{Red,c}F} \ln \frac{j}{j_{0,c}}$$
(2.27)

beschrieben. Mit

 α . . . Durchtrittsfaktor j . . . Stromdichte, A cm⁻² j_0 . . . Austauschstromdichte, A cm⁻²

Sie stehen in direktem Zusammenhang mit der Energiebarriere für Oxidation und Reduktion an den Elektroden. <u>Abbildung 2.20</u> zeigt einen typischen Verlauf von $\eta_{act,c}(j)$ einer Platinelektrode.



Abbildung 2.20: Aktivierungsverluste $\eta_{act,c}(j)$ an einer Platinelektrode [3]

Die Sauerstoffreduktion läuft langsamer ab als die Wasserstoffoxidation und benötigt eine höhere Überspannung. Die Aktivierungsverluste der Anode werden daher meistens vernachlässigt. Wie in [1] beschrieben, hängen die Verluste hauptsächlich von j_0 und α ab. Je höher die Austauschstromdichte, desto geringer die für die Reaktion benötigte Überspannung und dadurch ergeben sich geringere Verluste.
2.3.3 Ohmsche Verluste

Im Bereich II der Kurve in Abbildung 2.19 dominieren die Ohmschen Verluste. Sie entstehen durch den elektrischen Widerstand beim Ladungstransport in der BZ. Die Ladungen werden unterteilt in Elektronen und Ionen. Erstere werden über die Elektroden transportiert, letztere durch den Elektrolyten. Der resultierende Spannungsabfall, der beim Transport entsteht, wird durch das Ohmsche Gesetz beschrieben.

$$U = R_i I \tag{2.28}$$

$$R_i = \frac{L}{\sigma A_i} \tag{2.29}$$

Mit

 σ Leitfähigkeit, S m⁻¹ L.... Dicke der Elektrode oder Elektrolyt, m A_i Durchtrittsfläche, m²

In Abhängigkeit der Stromdichte *j* können die Ohmschen Verluste wie folgt beschrieben werden:

$$\eta_{Ohm} = jr \tag{2.30}$$

$$r = \frac{L}{\sigma} \tag{2.31}$$

Mit

 $r\ldots$ spezifischer Widerstand, ASR (area specific resistance), $\Omega\,{
m cm}^2$

Der Spannungsabfall tritt entlang des gesamten Strompfades (Elektroden, Elektrolyt, GDL, Katalysator, etc.) auf. Der Gesamtwiderstand R_g ist also die Summe der einzelnen Widerstände der Komponenten R_i . Typischerweise dominieren in einer BZ die Ohmschen Verluste des Elektrolyten. Bestehen die Elektroden, inklusive Bipolarplatten, aus massiven Metall oder Graphit, ist deren Widerstand vernachlässigbar. Im Fall von keramischen Elektroden wie bei der SOFC, ist eine Vernachlässigung jedoch nicht mehr zulässig. Befeuchtetes Nafion als häufig verwendeter Elektrolyt in PEM-BZ besitzt eine Leitfähigkeit von 10 S/m. Bei einer Dicke von 50 – 200 μ m beträgt r50 – 200 m Ω cm². Wie in <u>Tabelle 2.3</u> zu sehen ist, ist der Beitrag der Elektro-Katalysatorschicht zum Gesamtwiderstand im Vergleich zu den restlichen Komponenten relativ groß.

Leitfähigkeit und Dicke der verwendeten Materialien spielen eine große Rolle bei der Bestimmung der internen Widerstände einer BZ. Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten diese zu minimieren: Verwendung von Elektrodenmaterial mit sehr hoher Leitfähigkeit, Verwendung von dünnen Elektrolyten, Zellendesign mit Materialien für Bipolarplatten und Verbinder mit geringem Übergangswiderstand. Beim Design ist jedoch zu beachten, dass der Elektrolyt eine minimale Dicke nicht unterschreiten darf, da er einerseits die Katalysatorschichten trägt, auf denen wiederum die Elektroden angebracht sind. Dies erfordert eine gewisse mechanische Stabilität. Andererseits muss er dick genug sein, um dem Druckunterschied zwischen Anode und Kathode zu widerstehen und zudem einen Kurzschluss der Elektroden über den Elektrolyten zu verhindern. In Tabelle 2.3 sind typische Dicken und ASR Werte für einige BZ-Komponenten aufgelistet. [1]

Tabelle 2.3: Typische Dicken und ASR Werte für einige BZ-Komponenten [1]

| Komponente | Dicke (L) | ASR $(m\Omega cm^2)$ |
|------------------------------|-----------------|----------------------|
| PEM-Katalysator | 5–30 μ m | 10-300 |
| PEM-Elektrolyt | 50–200 μ m | 50-200 |
| PEM-GDL | 100–300 μ m | 0,1-0.3 |
| PEM-Graphitbipolarplatte | 2–4 mm | 1–8 |
| Zellkontaktwiderstand | _ | 30 |
| AFC-,PAFC-, MCF-Elektrolyten | 0,5–2 mm | 50-20000 |
| SOFC-Elektrolyt | 10–300 μ m | 10-3000 |
| Ganze Zelle (Mittelwert) | _ | 100-200 |

2.3.4 Konzentrationsverluste

Konzentrationsverluste entstehen, wenn ein Reaktand durch die Elektrochemische Reaktion an der Elektrode rasch verbraucht wird, sodass ein Konzentrationsgradient entsteht. <u>Abbildung 2.21</u> zeigt die Veränderung eines solchen Gradienten in Abhängigkeit der Reaktionsraten bzw. des Laststromes. Je höher die Rate desto geringer die Konzentration in der GDL. Durch Umformung der Nernst-Gleichung 2.25 können die Konzentrationsverluste in Abhängigkeit der Stoffkonzentrationen wie folgt berechnet werden:

$$\eta_{Conc} = E - E_{rev}^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_B}$$
(2.32)

Mit

 $C_B \dots$ Konzentration des Reaktanden im Strömungskanal, mol cm⁻³

 $C_S \dots$ Konzentration des Reaktanden an der Katalysatoroberfläche, mol cm⁻³

Man beachte, dass die Konzentration im Strömungskanal größer als jene an der Katalysatorfläche ist und daher η_{Conc} negativ ist. Laut dem Fick'schen Gesetz für eindimensionale Diffusion, ist der Fluss der Reaktanden proportional zum Konzentrationsgradient.

$$\dot{N} = \frac{D(C_B - C_S)A}{\delta} \tag{2.33}$$



Abbildung 2.21: Konzentrationsgradient in der GDL [1]

Mit

- \dot{N} ...Fluss der Reaktanden, mol s⁻¹
- $D \dots$ Diffusionskoeffizient, cm² s⁻¹
- $A \dots$ Elektrodenoberfläche, cm²
- $\delta_d \dots$ Dicke der Diffusionsschicht, cm

Im stationären Zustand ist die Rate, mit welcher der Reaktand bei der elektrochemischen Reaktion verbraucht wird, gleich dem Diffusionsfluss.

$$\dot{N} = \frac{l}{nF} \tag{2.34}$$

Die Stromdichte kann dann mit Gleichung 2.33 und Gleichung 2.34 als

$$j = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta_d}$$
(2.35)

angeschrieben werden. Die Konzentration an der Katalysatoroberfläche hängt also von der Stromdichte ab. Je höher die Stromdichte, desto geringer die Konzentration. Ist die Verbrauchsrate gleich der Diffusionsrate, ist die Konzentration am Katalysator gleich Null. Die Stromdichte für diesen Fall nennt man Grenzstromdichte j_L , da hier keine Reaktanden am Katalysator mehr vorhanden sind. <u>Gleichung 2.35</u> wird dann zu

$$j_L = \frac{nFDC_B}{\delta_d}.$$
 (2.36)

Mit den Gleichungen 2.33, 2.35, 2.36 können die Konzentrationsverluste als

$$\eta_{Conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right)$$
(2.37)

angeschrieben werden. <u>Gleichung 2.37</u> gilt sowohl für Anode als auch Kathode mit jeweiligen j_L . <u>Abbildung 2.22</u> zeigt $\eta_{Conc}(j)$ bei unterschiedlichen Grenzstromdichten. In der Praxis fällt der



Abbildung 2.22: Konzentrationsverluste $\eta_{Conc}(j)$ bei unterschiedlichen Grenzstromdichten j_L . [1]

Knick jedoch weniger stark aus, da die Stromdichte nicht gleichförmig auf der Elektrodenoberfläche verteilt ist. Die Grenzstromdichte einer BZ wird aufgrund der porösen Elektrodenoberfläche praktisch nie erreicht. Da die Oberfläche aus einzelnen Partikeln besteht, können manche die Grenzstromdichte erreichen, andere hingegen nicht. [3]

2.3.5 Interne Ströme und Übergangsverluste

Potentailverluste durch interne Ströme und Übergangsverluste entstehen, wenn Elektronen und Reaktanden durch den Elektrolyten treten. Der Elektrolyt einer Brennstoffzelle leitet hauptsächlich Ionen, jedoch weist er eine geringe Leitfähigkeit für Elektronen auf. Diese Elektronen gelangen dann direkt von der Anode zur Kathode als Kurzschlussstrom bzw. interne Ströme. Dabei wird der Strom, der für die externe Last zur Verfügung steht, um diesen Betrag verringert. Zudem diffundieren in der Praxis immer geringe Mengen an Reaktanden durch den Elektrolyten und reagieren an der jeweils anderen Elektrode ohne externen Elektronentransport. Bei der PEM-BZ kann Wasserstoff durch den Elektrolyten diffundieren und wird an der Platinkathode oxidiert. Der Übertritt des Wasserstoffmoleküls von einer Elektrode zur anderen hat den Verlust von zwei Elektronen für den externen Strom zur Folge. Dieser Vorgang findet, weniger häufig, auch in umgekehrter Weise statt, indem ein Sauerstoffmolekül zuerst diffundiert und dann an der Anode reduziert wird. Beide Vorgänge finden auch im Leerlauf statt, wenn keine externe Last angeschlossen ist $(j_{ext} = 0)$. Interne Ströme und Übergangsverluste sind äquivalent, haben aber einen unterschiedlichen physikalischen Hintergrundeffekt. Bei den internen Strömen fand die Reaktion bereits statt und die Elektronen treten als Kurzschlussstrom durch den Elektrolyt. Bei den Übergangsverlusten am Beispiel der Wasserstoffdiffusion erfolgt zuerst der Übergang und dann erst die Reaktion an der Kathode. [3] In beiden Fällen entsteht ein Stromverlust ähnlich den Aktivierungsverlusten.

Als Annäherung zur Berechnung der Verluste kann daher die Tafelgleichung als

$$\eta_{other} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{j}{j_0} \tag{2.38}$$

$$j = j_{ext} + j_{loss} \tag{2.39}$$

mit

 j_{ext} ... externe Stromdichte über Elektroden j_{loss} ... interne Stromdichte durch Elektrolyt

angeschrieben werden. Im Leerlauf ist $j_{ext} = 0$. Es tritt aber wegen j_{loss} trotzdem ein Spannungsabfall auf. Bei PEM-BZ sind das typischerweise ca. 0, 2 V. In <u>Abbildung 2.23</u> sind die Potentialverluste bei unterschiedlichen j_{loss} dargestellt.

Die Übertrittsrate von Wasserstoff hängt unter anderem von der Membranpermeabilität, Membrandicke und dem Partialdruck ab. Im normalen Betriebsbereich sind die Verluste jedoch vernachlässigbar, da bei hohen Stromdichten die Wasserstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche sinkt und damit auch die Übertrittswahrscheinlichkeit.

2.3.6 Spannungsverlauf der Polarisationskurve

Die in den vorigen Abschnitten beschriebenen Verluste können zusammengefasst werden zu

$$\eta_{ges} = \eta_{act,a} + \eta_{act,c} + \eta_{Ohm} + \eta_{Conc} + \eta_{other}$$
(2.40)



Abbildung 2.23: Polarisationsverluste η_{other} für unterschiedliche interne Ströme und Übergangsverluste. [3]

mit

 η_{act} ... Aktivierungsverluste für Anode/Kathode, V η_{Ohm} ... Ohmsche Verluste, V η_{Conc} ... Konzentrationsverluste, V η_{other} ... Interne Ströme und Übergangsverluste, V

Für die Zellspannung ohne interne Ströme und Übergangsverluste folgt dann:

$$E = E_{rev}^{0} - \eta_{ges} = E_{rev}^{0} - \frac{RT}{\alpha_{Ox,a}F} \ln \frac{j}{j_{0,a}} - \frac{RT}{\alpha_{Red,c}F} \ln \frac{j}{j_{0,c}} - jr + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{L}}\right).$$
(2.41)

Sollen zudem interne Ströme und Übergangsverluste berücksichtigt werden, so ist j durch j_{ext} + j_{loss} zu substituieren. Die einzelnen Verlustarten in Abhängigkeit der Stromdichte zeigt <u>Abbildung</u> <u>2.26A</u>. Die dominanten Verlustarten sind typischerweise Aktivierungs- bzw. Ohmsche Verluste. Bei hohen Stromdichten dominieren die Konzentrationsverluste. Obwohl die internen Verluste hier als konstant dargestellt werden, hängt ihr Verlauf, wenn auch in geringem Maße, von der Stromdichte ab. Die Auswirkungen auf die Polarisationskurve zeigt <u>Abbildung 2.26B</u>.



Abbildung 2.26: Verlustarten. (A) Abhängigkeit einzelner Verlustarten von der Stromdichte; (B) Auswirkungen einzelner Verlustarten auf die Polarisationskurve. [1]

2.4 Brennstoffzelle im Betrieb

Beim Betrieb einer PEM-BZ sind folgende Bedingungen zu berücksichtigen:

- Betriebsdruck
- Betriebstemperatur
- Flussraten der Reaktionsgase
- Feuchtigkeit der Reaktionsgase

Auf diese Bedingungen wird in den folgenden Abschnitten kurz eingegangen.

2.4.1 Betriebsdruck

Eine PEM-BZ kann entweder bei Umgebungsdruck oder Überdruck betrieben werden. Bei Luft als Oxidationsmittel kann der Druck bis zu 4 bar betragen, unter Verwendung von reinem Sauerstoff sogar bis zu 12 bar. Eine Druckerhöhung führt im Allgemeinen zu einer höheren Ausgangsleistung, siehe <u>Abbildung 2.27</u>. Dazu wird jedoch Energie benötigt. Ob sich durch die Druckerhöhung die Gesamtleistung des Systems verbessert, hängt jedoch von der Polarisationskurve, der Effizienz der Kompressoren, Systemkonfiguration, etc. ab. Es müssen daher für jedes Brennstoffzellensystem individuelle Anpassungen vorgenommen werden. Auch weil eine Veränderung des Drucks Auswirkungen auf Betriebstemperatur und Wassermanagement hat.



Abbildung 2.27: BZ Ausgangsspannung bei verschiedenen Betriebsdrücken [30]

2.4.2 Betriebstemperatur

Grundsätzlich führt eine höhere Betriebstemperatur zu einer höheren Zellspannunng. Beim Design ist aber darauf zu achten, dass es für jede Zelle eine Optimaltemperatur gibt. Wie in <u>Abbildung</u> <u>2.28</u> zu sehen ist, liegt sie hier zwischen 75 – 80 °C. Eine PEM-BZ muss nicht für den Betrieb über dem Gefrierpunkt vorgewärmt werden. Kaltstartfähigkeit bei Temperaturen um –30 °C sind jedoch Gegenstand der Forschung. Die Obergrenze der Temperatur wird von der Membran vorgegeben. Diese muss im Betrieb stets befeuchtet sein. Bei einer Temperatur über 100 °C besteht jedoch die Gefahr der Austrocknung und Beschädigung. Brennstoffzellen mit PSA Membran werden daher selten über 90 °C betrieben, typischerweise um 80 °C. Für den Betrieb bis 140 °C gibt es sogenannte Hochtemperaturmembranen. [3] Die Betriebstemperatur muss, wie der Druck aus Sicht des Gesamtsystems gewählt werden. Die Brennstoffzelle produziert Wärme als Nebenprodukt. Um die gewünschte Temperatur zu halten, muss die überschüssige Wärme über ein Kühlsystem abgeführt werden. Es kann daher folgende Bilanzgleichung aufgestellt werden:

$$Q_{gen} + Q_{react,in} = Q_{react,out} + Q_{cool} + Q_{dis}$$

$$(2.42)$$

wobei

 $Q_{gen} \dots$ produzierte Wärme $Q_{react,in}/Q_{react,out} \dots$ zugeführte/abgeführte Wärme über Reaktionsgase $Q_{cool} \dots$ abgeführte Wärme über das Kühlmittel $Q_{dis} \dots$ Wärmestrahlung an die Umgebung

Die Wärme, die von der Brennstoffzelle produziert wird, plus jene, die von den Reaktanden eingebracht wird, ist gleich jener Wärme, die von Reaktanden und dem Kühlmittel ausgebracht wird, plus Wärmestrahlung.





2.4.3 Flussraten

Die Flussraten mit denen die Reaktanden der Zelle zugeführt werden, müssen stets größer oder gleich der Verbrauchsrate sein. Die Raten mit denen die Reaktanden verbraucht werden und mit denen gleichzeitig Wasser produziert wird, werden über das Faradaysche Gesetz (2.34) bestimmt.

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{I}{2F} \tag{2.43}$$

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{I}{4F} \tag{2.44}$$

$$\dot{N}_{H_2O} = \frac{I}{2F} \tag{2.45}$$

Mit

 $\dot{N}_X \dots$ Flussrate, mol s⁻¹

Für die Massenströme folgt dann:

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{I}{2F} M_{H_2} \tag{2.46}$$

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{I}{4F} M_{O_2} \tag{2.47}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{I}{2F} M_{H_2O}$$
(2.48)

Mit

 $\dot{m}_X \dots$ Massenstrom, g s⁻¹ $M_X \dots$ Molmasse, g mol⁻¹

Die Flussraten werden als Volumenströme angegeben. Die Einheit wird dann z.B. in Normliter pro Minute (NI min⁻¹) angegeben ¹. Mit der Herleitung aus [3] folgt für die Volumenströme

$$\dot{V}_{H_2} = 22,42 \cdot 60 \cdot \frac{l}{2F}$$
 (2.49)

$$\dot{V}_{O_2} = 22,42 \cdot 60 \cdot \frac{l}{4F}$$
 (2.50)

Mit

 $\dot{V}_X \dots$ Volumenstrom, NI min⁻¹

Die Reaktanden werden meist mit einem gewissen Überschuss zur Verfügung gestellt. Dies ist z.B. auf der Kathodenseite nötig, weil das dort produzierte Wasser mit Hilfe überschüssiger Luft oder

¹DIN 1343

Sauerstoff aus der Zelle ausgetragen wird. Das Verhältnis zwischen Flussrate am Zelleneingang (\dot{N}_{act}) und der Verbrauchsrate des Reaktanden (\dot{N}_{cons}) wird mit dem Stöchiometriefaktor S beschrieben.

$$S = \frac{\dot{N}_{act}}{\dot{N}_{cons}} = \frac{\dot{m}_{act}}{\dot{m}_{cons}} = \frac{\dot{V}_{act}}{\dot{V}_{cons}}$$
(2.51)

Im Allgemeinen führt eine höhere Flussrate zu einer erhöhten Ausgangsleistung. Speziell, wenn die Reaktanden nicht als pure Gase zugeführt werden. Wasserstoff muss einerseits mit Überschuss bereitgestellt werden um Verluste durch Purging und Diffusion auszugleichen. Andererseits entstehen bei der Wasserstoffproduktion auch unerwünschte Verunreinigungen des Brenngases welche mit einem Überschuss wieder ausgeglichen werden. Je nach Design des BZ-Systems liegt der Stöchiometriefaktor für Wasserstoff zwischen 1,05 und 1,5. [3] Für reinen Sauerstoff liegt S_{O_2} zwischen 1,2 und 1,5 und für Luft typischerweise bei 2 oder höher. Die Flussraten der Reaktanden sind Designvariable. Bei zu niedriger Rate ist auch die Ausgangsleistung gering. Ähnlich verhält es sich bei der Sauerstoff/Luft Flussrate. Je höher der Durchfluss desto höher die Ausgangsleistung. Wasser wird leichter aus der Zelle ausgetragen und die Sauerstoffkonzentration bleibt hoch. Jedoch wird für die Zufuhr ein Kompressor benötigt, dessen Leistungsaufnahme direkt mit der Flussrate zusammenhängt. Dadurch kann die Gesamteffizienz des Systems stark beeinträchtigt werden. <u>Abbildung 2.29</u> zeigt die Auswirkung unterschiedlicher Flussraten auf die BZ-Leistung.



Abbildung 2.29: Ausgangsspannung bei unterschiedlichen Luftdurchflussraten [3]

2.4.4 Feuchtigkeit

Um die Funktion der PEM-BZ zu gewährleisten, muss die Membran ständig feucht gehalten werden. Typischerweise werden dazu beide Reaktionsgase vor dem Zelleintritt befeuchtet. Bei Fahrzeugen oft nur die Kathode. Die Anode wird meistens stärker als die Kathode befeuchtet, da in letzterer ohnehin das Produktwasser entsteht. Das Feuchtigkeitsverhältnis beschreibt die Menge an Wasserdampf im Gasstrom zur Menge Trockengas. Das Feuchtigkeitsmassenverhältnis lautet:

$$x = \frac{m_v}{m_g} \tag{2.52}$$

mit

 $m_v \dots$ Masse Wasserdampf, g $m_g \dots$ Masse Trockengas, g

Mit der Herleitung aus [3] kann Gleichung 2.52 als

$$x = \frac{M_v}{M_g} \frac{\varphi p_{vs}}{P - \varphi p_{vs}}$$
(2.53)

geschrieben werden. Mit

 $M_v \dots$ Molmasse Wasserdampf, g s⁻¹ $M_g \dots$ Molmasse Trockengas, g s⁻¹ $\varphi \dots$ relative Feuchte $P \dots$ Systemdruck, bar $p_{vs} \dots$ Sättigungsdruck, bar

<u>Abbildung 2.30</u> zeigt den Wasserdampfgehalt ($r_{H_2O,v}$ [%vol]) von Luft bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen. Bei 80 °C und Umgebungsdruck beträgt der Wassergehalt beinahe 50 %.

$$r_{H_2O,v} = \frac{\varphi p_{vs}}{P} \tag{2.54}$$



Abbildung 2.30: Wasserdampfgehalt von Luft bei unterschiedlichem Druck und Temperatur. [3]

Obwohl an der Kathode Produktwasser entsteht welches die Membran feucht hält, müssen die Gase aus einem weiteren Grund vor dem Eintritt befeuchtet werden. Wie in <u>Abbildung 2.31a</u> zu sehen ist, reicht das produzierte Wasser am Zelleneingang nicht aus um die Membran dort zu befeuchten. Der Wassergehalt steigt linear mit der Zellenlänge. Erst gegen Ende wird an der Kathode genug Wasser produziert um die Zelle zu befeuchten. Unter realistischeren Annahmen (<u>Abbildung 2.31b</u>) und unter Ausnutzung eines besseren Zelldesigns ist es möglich den Kurvenverlauf anzupassen.



Abbildung 2.31: Wasserprofil in einer PEM-BZ. (a) Annahme gleichverteilte Stromdichte und isotherme Bedingungen; (b) Annahme realistische Verteilung der Stromdichte und Temperaturanstieg der Luft zwischen Ein- und Ausgang. [3]

<u>Abbildung 2.32</u> zeigt den Wassergehalt am Kathodeneingang der Zelle, dargestellt als Kondensationstemperatur, der benötigt wird um die Luft am Ausgang zu sättigen. Über der Kurve verlässt flüssiges Wasser die Zelle, darunter trockene Luft.



Abbildung 2.32: Wassergehalt am Kathodeneingang benötigt für gesättigte Bedingungen am Kathodenausgang. [3]

In [32] wird vorgeschlagen, die Kondensationstemperatur der Abgase als ein Betriebskriterium

zu verwenden. Mit der Herleitung aus [3] können folgende Gleichungen angeschrieben werden:

$$p_{H2OinH2out} = P_{H2,out} \frac{2r_d}{2r_d - (S_{H2} - 1)}$$
(2.55)

$$p_{H2OinAIRout} = P_{AIR,out} \frac{2(1+2r_d)}{2(1+r_d) + \frac{S_{O2}}{0,21} - 1}$$
(2.56)

$$T_{dew} = -2,581 \cdot 10^{-18} (p_{H2O})^4 + 6,4056 \cdot 10^{-13} (p_{H2O})^3$$

$$-5,8916 \cdot 10^{-8} (p_{H2O})^2 + 2,8427 \cdot 10^{-3} (p_{H2O}) + 22,455$$
(2.57)

mit

 $p_{H2OinH2out}$... Wasserdampfpartialdruck am Anodenausgang, bar $p_{H2OinAIRout}$... Wasserdampfpartialdruck am Kathodenausgang, bar p_{H2O} ... Wasserdampfpartialdruck, bar $P_{H2,out}$... Druck am Anodenausgang, bar $P_{AIR,out}$... Druck am Kathodenausgang, bar T_{dew} ... Kondensationstemperatur, °C S_X ... Stöchiometriefaktor der Reaktionsgase, 1

Wobei

$$r_d = \frac{\dot{N}_{H2OinH2in} - \dot{N}_{H2OinH2out}}{I/F}$$
(2.58)

mit

 $\dot{N}_{H2OinH2in}$...Flussrate von Wasser am Anodeneingang, mol s⁻¹ $\dot{N}_{H2OinH2out}$...Flussrate von Wasser am Anodenausgang, mol s⁻¹

den Dragkoeffizient, wie definiert in [33], als Differenz zwischen dem Wasserfluss auf Grund von elektroosmotischer Wanderung und Rückdiffusion beschreibt. Er ist definiert wie der Osmosekoeffizient in Gleichung 2.12 als Anzahl der Wassermoleküle pro Wasserstoffproton.

2.4.5 Stackdesign

Ein Brennstoffzellenstack entsteht durch die Serienschaltung mehrerer Dreilagen-MEAs mittels Bipolarplatten. Die möglichen Ausführungen sind sehr vielfältig. Begonnen bei der Strömungsrichtung der Reaktanden in den Bipolarplatten (gleich, gegengleich, orthogonal), über den Verlauf der Kanäle in den Platten, bis zur eigentlichen Verschaltung. Einen Überblick über mögliche Ausführungsarten gibt <u>Abbildung 2.33</u>. Für höhere Leistungen muss die Fläche der MEA vergrößert



Abbildung 2.33: Ausführungen von Gasverteilerplatten bzw Bipolarplatten. (a) Gasverteilerplatte; (b) Bipolarplatte; (c) Gasverteilerplatte mit Kühlkanälen; (d) Bipolarplatte mit integrierten Kühlkanälen. [1]

werden. Dadurch werden Strompfade kurz, Ohmsche Verluste gering und die Zellenanzahl niedrig gehalten. Jedoch ist die Serienschaltung vieler großflächiger MEAs mit einigen Problemen verbunden. Eine möglichst homogene Gasverteilung bei gleichzeitigem Abtransport von Produktwasser und Wärme ist bis zu einer Fläche von 10×10 cm zwar noch kein Problem. Bei möglichen MEA Größen bis 30×30 cm jedoch eine Herausforderung. Die Effizienz der Brennstoffzelle ist am höchsten bei hoher Ausgangsleistung. In der Praxis ist es daher notwendig, einen Stack in mehrere Sub-Stacks zu unterteilen. Dadurch ist es möglich einzelne Stacks am Maximum zu betreiben, während sich andere im Leerlauf befinden, solange die geforderte Momentanleistung unter der maximalen Systemleistung liegt. [1] Solch eine mögliche Ausführung zeigt <u>Abbildung</u> <u>2.34</u>. Das 250 kW System ist hier in zwei 125 kW Subsysteme unterteilt. Substituiert man in den



Abbildung 2.34: 250 kW Brennstoffzellensystem bestehend aus zwei 125 kW Sub-Stacks. [1]

Gleichungen 2.47 bis 2.48 den Strom / durch

$$I = \frac{P_t}{E} \tag{2.59}$$

mit

 $P_t \dots$ Systemgesamtleistung, W $E \dots$ Systemausgangsspannung, V

können die Massenströme in Abhängigkeit der Ausgangsleistung angeschrieben werden. In <u>Tabelle</u> <u>2.4</u> sind sie exemplarisch für drei verschiedene Leistungsklassen angegeben.

Tabelle 2.4: Einfluss der Systemleistung auf die Massenströme, Wärmeproduktion und Zellenanzahl [1]

| Systemleistung | 10 kW | 80 kW | 1 MW |
|--------------------------|-------|-------|--------|
| $\dot{m}_{H_2}(kg/h)$ | 0,54 | 4,32 | 54 |
| $\dot{m}_{air}(m kg/s)$ | 4,26 | 34,12 | 426,6 |
| $\dot{m}_{H_2O}(kg/h)$ | 4,8 | 38,41 | 480,24 |
| $\dot{Q}_{gen}(kJ/s)$ | 8,41 | 67,28 | 841 |
| N _{cell} | 46 | 366 | 4571 |

Kapitel 3

Modell

Für die Simulation der Feuchtigkeit und der Massenströme in der Brennstoffzelle wurde ein quasizweidimensionales stationäres Modell nach [34] gewählt. Die Daten werden anschließend in ein Modell zur Berechnung der Zellspannung eingespeist. Wie die einzelnen Parameter für die Modelle bestimmt wurden, wird in den folgenden Abschnitten gezeigt.

3.1 Modellbeschreibung

Um einerseits die Feuchtigkeit und den Stofftransport der Zelle sowie die Auswirkungen auf die Zellspannung zu modellieren, wurde in MATLAB/Simulink ein, aus zwei Blöcken bestehendes Modell entwickelt.

3.1.1 Membranmodell

Mit dem Modell sollen die Feuchtigkeitsverhältnisse einer, sich am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik befindlichen Brennstoffzelle, simuliert werden. Das gewählte Modell ermöglicht die Darstellung wichtiger Größen wie relative Feuchte, Wasseranteil in den Reaktionsgasen, Partialdrücke, etc. entlang der Gaskanäle von Anode und Kathode sowie an den Grenzstellen von Gaskanal/Elektrode und Elektrode/Membran. Es können somit die Verläufe dieser Größen vom Eingang bis zum Ausgang des Gaskanals und jeweils an vier diskreten Positionen (I–IV) zwischen den Elektroden veranschaulicht werden. <u>Abbildung 3.1</u> zeigt schematisch den Wassertransport innerhalb einer PEM-BZ.

Der Wassertransport durch die Membran findet in z-Richtung statt und der Massentransport in den Gaskanälen in y-Richtung. Die Ein- und Ausgangsgrößen des Modells sind in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 zusammengefasst.

3.1.2 Spannungsmodell

Das Spannungsmodell besteht aus vier Blöcken, in denen jeweils aus den Ausgangsgrößen des Membranmodells die Aktivierungs- und Konzentrationsverluste sowie ohmschen Verluste und die



Abbildung 3.1: Schematischer Querschnitt einer PEM-BZ

| | Parameter | Einheit |
|----------------------------------|-----------------|----------|
| Stromdichte | j | A/cm^2 |
| Temperatur | Т | °C |
| Druck Anode | P _{an} | kPa |
| Druck Kathode | P_{cat} | kPa |
| Stöchiometriefaktor Luft | S_{O_2} | 1 |
| Relative Feuchte Anodeneingang | arphian | % |
| Relative Feuchte Kathodeneingang | arphicat | % |

Tabelle 3.1: Eingangsgrößen für das Membranmodell

| Tabelle 3.2: A | Ausgangsgrößen | für d | as Mem | branmodell |
|----------------|----------------|-------|--------|------------|
|----------------|----------------|-------|--------|------------|

| | Parameter | Einheit |
|------------------------------------|------------------------------|---------|
| Wassermenge Anodeneingang | <i>ṁ_{H₂O,an,in}</i> | g/s |
| Wassermenge Anodenausgang | $\dot{m}_{H_2O,an,out}$ | g/s |
| Wassermenge Kathodeneingang | $\dot{m}_{H_2O,cat,in}$ | g/s |
| Wassermenge Kathodenausgang | $\dot{m}_{H_2O,cat,out}$ | g/s |
| Wassermenge durch Membran | $\dot{m}_{H_2O,mem}$ | g/s |
| Produzierte Wassermenge | $\dot{m}_{H_2O,prod}$ | g/s |
| Wasserstoffmenge Anodeneingang | $\dot{m}_{H_2,in}$ | g/s |
| Wasserstoffmenge Anodenausgang | $\dot{m}_{H_2,out}$ | g/s |
| Luftmenge Kathodeneingang | <i>m_{Luft,in}</i> | g/s |
| Luftmenge Kathodenausgang | $\dot{m}_{Luft,out}$ | g/s |
| Dragkoeffizient | r _d | 1 |
| Mittlerer Wassergehalt der Membran | $\overline{\lambda}$ | 1 |
| Partialdruck am Interface I | p _{an} (1) | bar |
| Partialdruck am Interface II | p _{an} (11) | bar |
| Partialdruck am Interface III | p _{cat} (III) | bar |
| Partialdruck am Interface IV | $p_{cat}(IV)$ | bar |
| Wasserkonzentration Anode | X _{H2} O,an | % |
| Wasserkonzentration Kathode | X _{H2} O,cat | % |

Ruhespannung berechnet werden. Zusätzlich beinhaltet jeder Block verschiedene Designparameter um die berechnete Zellspannung auf die gemessene Zellspannung der Experimente aus Kapitel 4 zu fitten. Die Ein- und Ausgangsgrößen des Modells sind in <u>Tabelle 3.3</u> und <u>Tabelle 3.4</u>, die Designparameter in <u>Tabelle 3.7</u> zusammengefasst.

| | Parameter | Einheit |
|--------------------------------------|----------------------|----------|
| Stromdichte | j | A/cm^2 |
| Temperatur | Т | °C |
| Druck Anode | P _{an} | kPa |
| Druck Kathode | P_{cat} | kPa |
| Mittlerer Wassergehalt der Membran | $\bar{\lambda}$ | 1 |
| Mittlere Wasserkonzentration Kathode | $\bar{X}_{H_2O,cat}$ | % |

Tabelle 3.3: Eingangsgrößen für das Spannungsmodell

Tabelle 3.4: Ausgangsgrößen für das Spannungsmodell

| | Parameter | Einheit |
|--------------|-------------------|---------|
| Zellspannung | E _{cell} | V |

Ruhespannung

Die Ruhespannung wird mit <u>Gleichung 3.1</u> berechnet, wobei jedoch der Temperatureinfluss auf ΔH und ΔS vernachlässigt wurde [3]. Stattdessen werden die Werte bei Standardbedingungen verwendet. Gleichung 2.25 wird dann zu

$$E_{T,P} = 1,482 - 8,45 \cdot 10^{-4} T + 4,31 \cdot 10^{-5} T \left(\ln p_{H_2} + 0,5 \ln p_{O_2} \right)$$
(3.1)

mit

$$p_{O_2} = (1 - \bar{x}_{H_2O,cat}) \cdot 0, 21P_{cat}.$$

Aktivierungsverluste

Die Aktivierungsverluste werden über Gleichung 2.27 berechnet. Für die Modellierung wird sie umgeschrieben zu <u>Gleichung 3.2</u>.

$$\eta_{act,c} = A \cdot T \ln \frac{j+j_n}{j_{0,c}}$$
(3.2)

mit

$$j_{0,c} = D\left(\frac{p_{O_2}}{P_0}\right)^{\gamma} \exp\left[-\frac{Z}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right) \cdot 10^3\right]$$

$$j_n = 2 \,\mathrm{mA/cm^2}$$

 $A \dots$ Designparameter $D \dots$ Designparameter $Z \dots$ Designparameter $\gamma \dots$ Designparameter $T_{ref} \dots$ Referenztemperatur, 298,15 K $P_0 \dots$ Referenzdruck, 101,325 kPa

Ohmsche Verluste

Die Ohmschen Verluste in <u>Gleichung 3.3</u> werden über Gleichung 2.19 mit $\sigma(T, \lambda)$ von Gleichung 2.8 als

$$\eta_{Ohm} = j \frac{L_e}{\sigma(T, \bar{\lambda})} \tag{3.3}$$

angeschrieben. Mit

$$\sigma(T, \bar{\lambda}) = s_4 \left(s_1 \bar{\lambda} - s_2 \right) \exp \left[s_5 \left(\frac{1}{s_3} - \frac{1}{T} \right) \right].$$

Wobei

- $s_1 \dots$ Designparameter
- $s_2 \dots$ Designparameter $s_3 \dots$ Designparameter
- s₄...Designparameter
- s₅...Designparameter

Konzentrationsverluste

Für die Konzentrationsverluste werden die Gleichungen 2.37 und 2.36 umgeschrieben zu <u>Gleichung</u> <u>3.4</u>

$$\eta_{Conc} = B \frac{RT}{4F} \ln\left(1 - \frac{j}{j_L}\right)$$
(3.4)

mit

$$j_L = C \frac{p_{O_2}}{T}$$

- $B \dots$ Designparameter
- $C \dots$ Designparameter

Zellspannung

Die Gleichung 3.5 der Ausgangsspannung einer Zelle ergibt sich zu

$$E_{cell} = E_{T,P} - \eta_{act,c} - \eta_{Ohm} - \eta_{Conc}.$$
(3.5)

3.2 Referenzmodell

Für die Modellierung der Membran ist es zunächst notwendig einige Designparameter zu bestimmen. Die Verwendung eines Referenzszenarios ist daher sinnvoll, um den Einfluss dieser Parameter auf das Verhalten der Membran zu zeigen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.1.2 erwähnt, ist eine ausreichend befeuchtete Membran für eine hohe Protonenleitfähigkeit notwendig. Die Befeuchtung geschieht einerseits durch die Zufuhr von bereits befeuchteten Reaktionsgasen und andererseits durch das produzierte Wasser in der Zelle. Der Transportkoeffizient bzw. Dragkoeffizient aus Gleichung 2.58 ist eine wichtige Größe um den Wassertransport in der Brennstoffzelle zu charakterisieren. Er beschreibt die Wassermenge, welche von der Anode zur Kathode per Proton transportiert wird. Gemessen wird der Dragkoeffizient, indem das Wasser am Anodenausgang kondensiert, gesammelt und gewogen wird [33]. Weitere wichtige Größen im Zusammenhang mit dem Dragkoeffizienten sind, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, die Permeabilität der Membran und der Elektroden. Die Parameter für das Referenzmodell sind <u>Tabelle 3.5</u> zu entnehmen.

| | Parameter | Wert | Einheit |
|----------------------------------|-----------------|-----------|-----------------|
| Stromdichte | j | 0,12-0,98 | A/cm^{-2} |
| Temperatur | Т | 55 | °C |
| Druck Anode | P _{an} | 1,6 | bar |
| Druck Kathode | P_{cat} | 1,06–1,31 | bar |
| Sättigungsdampfdruck | p_{vs} | 0,1576 | bar |
| Relative Feuchte Anodeneingang | $arphi_{an}$ | 97–100 | % |
| Relative Feuchte Kathodeneingang | arphicat | 97–100 | % |
| Membranfläche | A | 409 | cm ² |
| Membrandicke | L _e | 15 | μ m |
| Elektrodendicke | d_{elec} | 250 | μ m |
| Porösität | ε | 0,4 | 1 |
| Tortuosität | au | 7 | 1 |

Tabelle 3.5: Parameterwerte für das Referenzmodell

-

3.2.1 Einfluss der Permeabilität

Das verwendete Membranmodell, welches auf den Arbeiten von Janssen u.a. [33] [34] basiert, setzt eine Messung des Dragkoeffizienten voraus, an welche die Anpassung der Membranparameter anknüpft. Da diese Messungen nicht vorliegen wird im Anschluß versucht, jene Parameter quantitativ zu bestimmen, sodass ein zuverlässiger Betrieb, d.h. ausreichend befeuchtete Membran, über den gesamten Leistungsbereich gewährleistet ist. Auf den Dragkoeffizienten hat die Permeabilität der Membran I_{mem} und der Elektroden für flüssigen I_{cat,I}, I_{an,I} bzw. dampfförmigen I_{cat,v}, I_{an,v} Wassertransport großen Einfluss. Wie in [34] beschrieben, führt die Kombination von kleinem Imem und großem Icat, und Ian, zu einer Dehydration der Anode, da das Wasser am Interface III in Abbildung 3.1, vollständig über die Kathode die Zelle verlässt. In PEM-BZ werden daher meist hydrophobe Elektroden mit kleinem I_{cat,I} und I_{an,I} verwendet. Umgekehrt führt eine hohe Membranpermeabilität, gepaart mit niedriger Permeabilität für flüssigen Wassertransport, zu einer Überflutung der Anode, da die Diffusion von Wasserdampf dort schneller stattfindet als an der Kathode ($r_d \approx -0, 5$). Ein hoher Wert für I_{mem} und $I_{e/ec,l}$ führt zu einer gleichmäßigen Aufteilung des Produktwassers auf Anode und Kathode ($r_d \approx -0, 25$). Ein relativ hoher Wert von I_{mem} ist gewünscht um ein Austrocknen der Anode zu verhindern, kann jedoch nicht frei gewählt werden. Relativ hohe Werte für Icat, und Ian, sind ebenfalls erstrebenswert aber aus obengenannten Gründen ebenfalls nicht beliebig wählbar. Für die Berechnung wurde I_{eIec,I}=I_{an,I}=I_{cat,I} gesetzt. Mit der Herleitung aus [34] folgt

$$I_{cat,v}^{sat} = \frac{p_{vs}}{P_{cat} - p_{vs}} \cdot \frac{pD_{elec}}{(RT)^2} = 4,13 \cdot 10^{-9} \,\text{mol}^2 \text{s/m}^3 \text{kg}$$
(3.6)

mit

$$pD_{elec} = 3,93 \frac{\varepsilon}{\tau} \left(\frac{T+273}{353}\right)^{2,334}$$
 N/s. (3.7)

Wobei

Delec ... Binäre Gasdiffusionskonstante

In [33] wird ein minimaler bzw. maximaler Dragkoeffizient angegeben bevor entweder die Anodenseite (r_{max}) bzw. die Kathodenseite (r_{min}) austrocknet. Über die Gleichungen

$$r_{max} = \frac{1}{2} \frac{p_{vs}}{P_{an} - p_{vs}} = 0,0546 \tag{3.8}$$

$$r_{min} = -\frac{1}{4} \frac{p_{vs}}{\overline{P_{cat}} - p_{vs}} - \frac{1}{2} = -0,5395$$
(3.9)

sind diese Grenzen als gepunktete Linien in <u>Abbildung 3.2</u> zu finden. Abbildung 3.2 zeigt den Dragkoeffizienten r_d in Abhängigkeit der minimalen und maximalen Stromdichte für verschiedene

Kombinationen von I_{mem} und $I_{elec,l}$. Man erkennt, dass sich für die vorliegenden Kombinationen der Dragkoeffizient nicht wesentlich ändert. Es können aber bestimmte Kombinationen von der Parameterbestimmung ausgeschlossen werden. Zwischen $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-6}$ und $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-7}$ ändert sich r_d nur geringfügig. Daher wird $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-7}$ als Obergrenze definiert. Für $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-9}$ steigt r_d rasch an und liegt für $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} \ge 1$ bereits über r_{max} (rote Punkte in Abbildung 3.2a). Daher wird hier $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-8}$ als Untergrenze festgelegt. Für diese beiden Werte von I_{mem} erkannt man, dass für $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} \le 10$ r_d relativ gleich bleibt. Daher bildet dieser Wert die Untergrenze. Zusätzlich würde ein zu negativer Dragkoeffizient ein Überfluten der Anode und in Folge eine geringere Zellspannung bedeuten. Im realen Betrieb kann zudem das Produktwasser aus dem Anodenraum nur durch "Purgen" entfernt werden, hingegen wird bei der Kathode das Wasser mit der Abluft entfernt. Die Obergrenze wird bei $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} = 100$ gesetzt. Damit liegt r_d zwar über r_{max} für $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-8}$ aber der Dynamikbereich ist im Vergleich zu $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-7}$ größer. Wie oben bereits erwähnt, werden in PEM-BZ üblicherweise hydrophobe Elektroden mit kleinem $I_{elec,l}$ verwendet. Im Folgenden wird nun r_d für $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-8}$ und $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} = 10^{-100}$ genauer untersucht.



(3.2a) Dragkoeffizient r_d bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$



Abbildung 3.2: Dragkoeffizient $r_d(j)$ in Abhängigkeit von l_{mem} und $l_{elec,l}$

Abbildung 3.3 zeigt den Verlauf des Wasserpartialdrucks p_{H_2O} an den vier Interfaces aus Abbildung 3.1 für verschiedene Permeabilitätskombinationen. Für $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ zeigt sich, wie oben bereits erwähnt, kein nennenswerter Unterschied zwischen den Membranpermeabilitäten. Bei dieser geringen Stromdichte wird auch relativ wenig Wasser produziert. Bei $j = 0, 98 \text{ A/cm}^2$ zeigt sich für $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-8}$ ab $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} \ge 10$ ein zu starkes Absinken des Partialdrucks am Interface II und damit ein Austrocknen der Membran anodenseitig. Werte um den Sättigungsdampfdruck (rote Linie in Abbildung 3.3) herum sind ideal, wobei für den Partialdruck an der Anode ein Wert leicht unterhalb von p_{vs} zur Vermeidung von flüssigem Produktwasser angestrebt wird. Mit einer Membranpermeabilität von $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-7}$ ist der Partialdruck bei $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} = 10$ anodenseitig höher als bei $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-8}$ und liegt bei $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} = 100$ immer noch leicht über p_{vs} . Theoretisch würde diese Kombination funktionieren aber wie bereits erwähnt, sind wegen der hydrophoben Beschaffenheit kleinere Verhältnisse zu bevorzugen. Ein Blick auf <u>Abbildung 3.4b</u> zeigt, dass für $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-7}$ und $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} = 10-100$ der Dragkoeffizient zu niedrig ist. Bei $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-7}$ und $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} = 10$ -100 der Dragkoeffizient zu niedrig ist. Bei $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-7}$ und $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} = 10$ -100 der Dragkoeffizient zu niedrig ist. Bei $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-8}$ und liegt der Wert besser, nimmt aber mit zunehmender Stromdichte weiter ab und bei $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} = 100$ liegt er gänzlich über r_{max} .



Abbildung 3.3: Partialdrücke bei unterschiedlichen Membranpermeabilitäten und Stromdichten



Abbildung 3.4: Dragkoeffizient für unterschiedliche Membranpermeabilitäten und Stromdichten

Basierend auf vorgenommenen Messungen in Kapitel 4 wurde mit <u>Gleichung 3.10</u> eine Funktion entwickelt, welche das Verhältnis $I_{elec,I}/I_{cat,v}^{sat}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Kathodendruck derart anpasst, dass im Bereich $I_{mem} = 2 \cdot 10^{-8}$, $I_{elec,I}/I_{cat,v}^{sat} = 10-100$ ein Verlauf von r_d und p_{H_2O} , wie weiter oben beschrieben, gegeben ist. Das bedeutet $r_{min} < r_d < r_{max}$ und $p_{an}(II) < p_{vs}$.

$$f(T, P_{cat}) = P_{cat}^{m(T)} \cdot f_r(T)$$
(3.10)

Die Partialdrücke an der Anode in <u>Abbildung 3.5a</u> sind nun leicht unterhalb des Sättigungsdrucks und an der Kathode, im Vergleich zu Abbildung 3.3c selbst bei $j = 0,98 \text{ A/cm}^2$, nur leicht darüber. Im Anodenraum befindet sich somit nur dampfförmiges Wasser, welches die Poren nicht verstopfen kann und im Kathodenraum kann jene geringe Menge an flüssigem Produktwasser einfach über die Abluft entfernt werden. Für den Dragkoeffizient in Abbildung 3.5b bedeutet die Anpassung nach Gleichung 3.10 für geringe Stromdichten mit $r_d \approx -0,25$ eine gleichmäßige Aufteilung, die bei einer insgesamt geringen Wassermenge aber nicht problematisch ist, da es sich einerseits gemäß Abbildung 3.5a nur um dampfförmiges Wasser handelt und andererseits die Zelle die meiste Zeit ohnehin im Bereich $j > 0,12 \text{ A/cm}^2$ betrieben wird. Der Dragkoeffizient steigt mit zunehmender Stromdichte weiter an aber nicht über den Maximalwert von $r_{max} = 0,0546$. Die Parameter für das Membranmodell sind hiermit festgelegt und in <u>Tabelle 3.6</u> zusammengefasst. Im nächsten Abschnitt kann nun eine Anpassung der Parameter für das Spannungsmodell vorgenommen werden.

Tabelle 3.6: Festgelegte Werte für das Membranmodell

| Parameter | Wert | Einheit |
|---|---|---|
| _{mem} _{sat} _{cat,v} _{elec,I} / _{sat} | $2 \cdot 10^{-8}$ 4, 13 \cdot 10^{-9} f(<i>T</i> , <i>P</i> _{cat}) | mol ² s/m ³ kg mol ² s/m ³ kg 1 |

Es sei nochmals erwähnt, dass die in diesem Abschnitt festgelegten Parameter eine genaue Bestimmung, basierend auf Messungen der Temperatur, Feuchte und Wassermengen der realen Brennstoffzelle, nicht ersetzen. [33]



Abbildung 3.5: Partialdrücke und Dragkoeffizient für $I_{elec,l}/I_{cat,v}^{sat} = f(T, P_{cat})$ und unterschiedlichen Stromdichten

3.2.2 Anpassung der Parameter

Die Parameter des Spannungsmodells müssen nun derart angepasst werden, dass die Zellspannung E_{cell} des Modells möglichst genau der gemessenen Zellspannung aus den Messungen in Kapitel 4 mit den Eingangsparametern aus <u>Tabelle 4.1</u> entspricht. Die Anpassung erfolgte mittels MATLAB/Simulink. Für die Membranparameter aus Tabelle 3.5 und Tabelle 3.6 ergeben sich die Variablen für die Gleichungen aus Abschnitt 3.1.2 des Spannungsmodells, welche <u>Tabelle 3.7</u> zu entnehmen sind.

| Parameter | Wert | Zugehörigkeit |
|-----------------------|------------------|------------------------|
| А | 0,00023961 | Aktivierungsverluste |
| D | 1,7728 | Aktivierungsverluste |
| γ | 1,1227 | Aktivierungsverluste |
| Z | 34,917 | Aktivierungsverluste |
| <i>s</i> ₁ | 0,0024519 | Ohmsche Verluste |
| <i>s</i> ₂ | $4\cdot 10^{-6}$ | Ohmsche Verluste |
| <i>s</i> ₃ | 446,84 | Ohmsche Verluste |
| <i>S</i> 4 | 2,6255 | Ohmsche Verluste |
| <i>S</i> 5 | 1576 | Ohmsche Verluste |
| В | 0,73421 | Konzentrationsverluste |
| С | 12,918 | Konzentrationsverluste |

Tabelle 3.7: Parameterwerte für das Spannungsmodell

Die Abweichung der modellierten Zellspannung von den gemessenen Werten ist <u>Tabelle A.1</u> im Anhang zu entnehmen. Mit diesen gefitteten Parametern und den Annahmen aus Abschnitt 3.2.1 folgt im nächsten Kapitel der Vergleich von modellierter und gemessener Zellspannung.

Kapitel 4

Vergleich mit Messdaten

An der Brennstoffzelle wurden folgende Messungen mit den in Tabelle 4.1 aufgelisteten Eingangsparametern durchgeführt.

| Tabelle 4.1: | Messungen |
|--------------|-----------|
|--------------|-----------|

| Messung | T[°C] | $S_{O_2}[1]$ | $S_{H_2}[1]$ | $P_{an}[bar]$ | $P_{cat}[bar]$ | $\varphi_{\mathit{an}} [\%]^1$ | $\varphi_{cat} [\%]^2$ | $j[A/cm^2]$ |
|------------------------|-------|--------------|--------------|---------------|----------------|--------------------------------|------------------------|-------------|
| Standardbetrieb | 55 | 1,5 | >1,5 | 1,6 | 1,02-1,31 | 50 | 45 | 0,12-0,98 |
| Luftdruckvariation | 55 | 1,5 | >1,5 | 1,6 | 1,03–1,66 | 50 | 45 | 0,12-0,98 |
| Temperaturvariation | 50–60 | 1,5 | >1,5 | 1,6 | 1,02–1,31 | 50 | 45 | 0,12-0,98 |
| Stöchiometrievariation | 55 | 1,3–1,7 | >1,5 | 1,6 | 1,02–1,36 | 50 | 45 | 0,12-0,98 |
| Aufwärmvorgang | 20–40 | 3,4–2,2 | >1,5 | 1,6 | 1,03–1,31 | 50 | 45 | 0,12-0,66 |

Für diese Messungen werden im Anschluss die Polarisationskurve E_{cell} , Verlauf der relativen Feuchte φ entlang der Gaskanäle an den Interfaces I–IV, der mittlere Wassergehalt der Membran $\overline{\lambda}$, der Dragkoeffizient r_d sowie die Massenströme der Reaktanden und Wasser dargestellt. Die Verläufe der Partialdrücke sind Anhang B zu entnehmen.

4.1 Standardbetrieb und Luftdruckvariation

Es werden in den folgenden Abschnitten die Verläufe für Zellspannung, Membranfeuchte, Dragkoeffizient, relative Feuchte und Massenströme für die Messungen "Standardbetrieb" und "Luftdruckvariation" gezeigt.

4.1.1 Zellspannung

<u>Abbildung 4.1</u> zeigt die Zellspannung für Standardbetrieb und Luftdruckvariation. Die Ausgangsspannung des Modells weicht nur geringfügig von den gemessenen Werten ab.

¹bei $T_{in}=20^{\circ}$ C, $P_{in}=P_{an}$ ²bei $T_{in}=20^{\circ}$ C, $P_{in}=1,013$ bar



Abbildung 4.1: Zellspannung für Standardbetrieb und Luftdruckvariation

4.1.2 Lambda und Dragkoeffizient

Der mittlere Wassergehalt in der Membran liegt für die beiden Messungen zwischen 12 und 14. Was, nach [3], einer beinahe vollständig befeuchteten Membran entspricht. In [3] wird mit $\bar{\lambda} = 14$ das Maximum für mit Dampf befeuchtete Membranen angegeben. Der mittlere Wassergehalt wird mit den Gleichungen 2.5,2.18 und <u>Gleichung 4.1</u> berechnet. Für die Randbedingungen $\lambda(0)$ und $\lambda(L_e)$ wird Gleichung 2.5 verwendet. Die genaue Herleitung findet sich in [1].

$$\lambda(z) = C_2 \exp\left[\frac{j}{2F} \frac{M_m}{\rho_{dry} D(\lambda)} \frac{n_{drag}^{Sat}}{11} z\right] + \frac{11\beta_0}{n_{drag}^{Sat}}$$
(4.1)

Mit

 $M_m \dots$ Äquivalentgewicht, 1 kg mol⁻¹ $n_{drag}^{Sat} \dots$ Elektroosmotischer Dragkoeffizient, 2,5 $\rho_{dry} \dots$ Membrandichte (trocken), 0,00197 kg cm⁻³ $C_2 \dots$ Konstante, [1] $\beta_0 \dots$ Anteil von Produktwasser in der Anode, [1]

Der Verlauf des Dragkoeffizient in <u>Abbildung 4.3</u> ist ähnlich Abbildung 3.5b und stets negativ. Der Grund liegt darin, dass für die Bestimmung der Permeabilität eine relative Feuchte in den Gaskanälen von $\approx 100\%$ angenommen wurde. Der Verlauf bleibt aber innerhalb der berechneten Grenzen aus Abschnitt 3.2.1. Für den tatsächlichen Betrieb würde dies, wie in den vorigen Abschnitten beschrieben, kein Problem darstellen.



Abbildung 4.2: Wassergehalt der Membran für Standardbetrieb und Luftdruckvariation



Abbildung 4.3: Dragkoeffizient der Membran für Standardbetrieb und Luftdruckvariation

4.1.3 Relative Feuchte

Die folgenden Abbildungen zeigen den Verlauf der relativen Feuchte entlang des Gaskanals (*y*-Richtung in 3.1) sowie an den vier Interfaces (*z*-Richtung in 3.1). Wie bereits im vorigen Abschnitt

festgestellt bleibt die Membran bei allen Stromdichten ausreichend feucht, gelbe ($\varphi_{cat}(II)$) bzw. orange ($\varphi_{an}(III)$) Linie in <u>Abbildung 4.4</u>). In [35] wird eine PEM-BZ als ausreichend befeuchtet erachtet, wenn am Ausgang die relative Feuchte über 80% beträgt. Bei dieser Festlegung ist aber zu beachten, dass φ_{an} bzw. φ_{cat} bis auf die Ein- und Ausgänge stets um die 100% oder darüber liegen. Die relativ kurzen Stücke mit $\varphi < 80\%$ sind vernachlässigbar. Am Eingang der Gaskanäle ist $\varphi_{an}(I)$ bzw. $\varphi_{cat}(IV)$ niedriger als der Wert aus Tabelle 4.1, weil sich diese Werte auf die Umgebungstemperatur, für die Kathode auch auf den Umgebungsdruck, beziehen. Am Ausgang fällt $\varphi_{an}(I)$ leicht ab, da Wasser wegen der geringeren Feuchte an der Kathode von der Anode hinüber wandert und dort zur Befeuchtung fehlt. Der Verlauf von $\varphi_{cat}(IV)$ ist wichtiger für die Funktionalität. Die relative Feuchte erreicht bald Werte über 100%, das bedeutet flüssiges Wasser im Gaskanal und ist in Abbildung 4.4 für alle $\varphi > 100\%$ strichliert gekennzeichnet. Am Kathodenausgang steigt die $\varphi_{cat}(IV)$ nochmals an. Der Grund liegt in der Berechnung von $\varphi_{cat}(IV)$, die mit <u>Gleichung 4.2</u> kurz beschrieben wird. Die molare Flussrate des Reaktionsgases nimmt Richtung Kathodenausgang stärker ab als die molare Flussrate des Wassers im Gaskanal. Die Ausprägung hängt von n_w ab. Die genaue Berechnung findet sich in [34].

$$p_{H_2O} = \frac{n_w}{n_w + n_g} P_{cat} \tag{4.2}$$

Mit

 $n_w \dots$ Molare Flussrate (Wasser), mol s⁻¹ $n_g \dots$ Molmasse Flussrate (Trockengas), mol s⁻¹





Abbildung 4.4: Relative Feuchte bei Standardbetrieb und unterschiedlichen Stromdichten

4.1.4 Massenströme H₂O

<u>Abbildung 4.5</u> zeigt die Massenströme von Wasser für Standardbetrieb. Man erkennt die steigende Wasserproduktion mit der Stromdichte, welche aber nur geringe Auswirkungen auf den Wassergehalt in der Anode hat. Der Verlauf von $\dot{m}_{H_2O,cat,out}$ weicht nur gering von jenem für $\dot{m}_{H_2O,prod}$ ab. Hier erkennt man den Einfluss des Dragkoeffizienten. Wie in Abbildung 4.3 zu sehen, ist er zu Beginn stark negativ und steigt mit der Stromdichte. Es fließt daher bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ mehr Wasser von der Kathode zur Anode als bei $j = 0, 98 \text{ A/cm}^2$. Daher liegt die Wassermenge am Kathodenausgang zuerst leicht unter der produzierten Wassermenge und bei hohen Stromdichten leicht darüber. Da der Dragkoeffizient für alle Messpunkte negativ ist, fließt immer Wasser von der Kathode zur Anode. Wegen der niedrigen Membranpermeabilität bleibt die Wassermenge durch die Membran aber auf einem niedrigen Niveau. Der Verlauf der Massenströme für Luftdruckvariation ist ähnlich Abbildung 4.5.

Die einzelnen Massenströme in Abbildung 4.5 können mit folgenden Formeln berechnet werden.



Abbildung 4.5: Massenströme für Standardbetrieb

Gleichung 4.3 für die Flussrate am Anodeneingang:

$$\dot{m}_{H_2O,an,in} = S_{H_2} \frac{M_{H_2O}}{2F} \frac{\varphi_{an} p_{vs}}{P_{an} - \varphi_{an} p_{vs}} I$$
(4.3)

Gleichung 4.4 für die Flussrate am Kathodeneingang:

$$\dot{m}_{H_2O,cat,in} = \frac{S_{O_2}}{r_{O_2}} \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{\varphi_{cat}p_{vs}}{P_{cat} - \varphi_{cat}p_{vs}} I$$
(4.4)

Gleichung 4.5 für die Flussrate durch die Membran:

$$\dot{m}_{H_2O,mem} = r_d \frac{M_{H_2O}}{F} I \tag{4.5}$$

<u>Gleichung 4.6</u> für die Flussrate am Anodenausgang:

$$\dot{m}_{H_2O,an,out} = \dot{m}_{H_2O,an,in} - \dot{m}_{H_2O,mem}$$
(4.6)

Gleichung 4.7 für die Flussrate für gesättigten Wasserdampf am Anodenausgang:

$$\dot{m}_{H_2O,an,out,v} = (S_{H_2} - 1) \frac{M_{H_2O}}{2F} \frac{p_{vs}}{P_{an,out} - p_{vs}} I$$
(4.7)

Gleichung 4.8 für die Flussrate für flüssiges Wasser am Anodenausgang:

$$\dot{m}_{H_2O,an,out,I} = \dot{m}_{H_2O,an,out} - \dot{m}_{H_2O,an,out,v}$$
(4.8)

Gleichung 4.9 für die Flussrate des produzierten Wassers:

$$\dot{m}_{H_2O,prod} = \frac{M_{H_2O}}{2F}I\tag{4.9}$$

<u>Gleichung 4.10</u> für die Flussrate am Kathodenausgang:

$$\dot{m}_{H_2O,cat,out} = \dot{m}_{H_2O,cat,in} + \dot{m}_{H_2O,mem} + \dot{m}_{H_2O,prod}$$
(4.10)

Gleichung 4.11 für die Flussrate für gesättigten Wasserdampf am Kathodenausgang:

$$\dot{m}_{H_2O,cat,out,v} = \left(\frac{S_{O_2}}{r_{O_2}} - 1\right) \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{p_{vs}}{P_{cat,out} - p_{vs}} I$$
(4.11)

Gleichung 4.12 für die Flussrate für flüssiges Wasser am Kathodenausgang:

$$\dot{m}_{H_2O,cat,out,l} = \dot{m}_{H_2O,cat,out} - \dot{m}_{H_2O,cat,out,v}$$
(4.12)

Die Massenströme der Reaktionsgase sind nicht extra dargestellt. Sie berechnen sich wie folgt. <u>Gleichung 4.13</u> für die Flussrate am Anodeneingang:

$$\dot{m}_{H_2,in} = S_{H_2} \frac{M_{H_2}}{2F} I \tag{4.13}$$

Gleichung 4.14 für die Flussrate am Kathodeneingang:

$$\dot{m}_{Luft,in} = \frac{S_{O_2}}{r_{O_2}} \frac{M_{Luft}}{4F} I$$
(4.14)

<u>Gleichung 4.15</u> für die Flussrate am Anodenausgang:

$$\dot{m}_{H_2,out} = (S_{H_2} - 1) \frac{M_{H_2}}{2F} I$$
 (4.15)

<u>Gleichung 4.16</u> für die Flussrate am Kathodenausgang:

$$\dot{m}_{Luft,out} = \left[(S_{O_2} - 1)M_{O_2} + S_{O_2} \frac{1 - r_{O_2}}{r_{O_2}} M_{N_2} \right] \frac{I}{4F}$$
(4.16)
4.2 Temperaturvariation

Bei der Temperaturvariation wird die Auswirkung einer Betriebstemperatur von T = 50 °C und T = 60 °C auf die Zellspannung, Membranfeuchte, Dragkoeffizient, relative Feuchte und Massenströme untersucht.

4.2.1 Zellspannung

<u>Abbildung 4.1</u> zeigt die Zellspannung für die Betriebstemperatur bei $T = 50 \,^{\circ}\text{C}$ und $T = 60 \,^{\circ}\text{C}$. Zusätzlich abgebildet ist E_{cell} bei Standardbedingungen. Die Ausgangsspannung des Modells weicht bei $T = 50 \,^{\circ}\text{C}$ nur geringfügig von den gemessenen Werten ab. Bei $T = 60 \,^{\circ}\text{C}$ liefert das Modell eine etwas geringere Ausgangsspannung. Hier zeigt sich, dass durch Messungen eine Anpassung von I_{mem} für höhere Temperaturen wie in [34] zur Verbesserung der Genauigkeit sinnvoll wäre. Bei $T = 60 \,^{\circ}\text{C}$ gibt es die größten Abweichungen der Messpunkte vom Modell. Die durchschnittliche Abweichung beträgt mit den festgelegten Parametern 3, 5%. Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, gibt es für jede Membran eine Maximaltemperatur. In Abbildung 2.28 ist zu sehen, dass bei Überschreiten dieser die Zellspannung wieder abnimmt. In Abschnitt 5.1 wird diese Eigenschaft näher erläutert.



Abbildung 4.6: Zellspannung für Standardbetrieb und Temperaturvariation

4.2.2 Lambda und Dragkoeffizient

In <u>Abbildung 4.7</u> ist erkennbar, dass $\overline{\lambda}$ mit der Temperatur sinkt [32]. Ein niedriger Wassergehalt wirkt sich negativ auf die Leitfähigkeit und damit auf die Ausgangsspannung aus. In Abschnitt

5.2 wird dieser Effekt deutlicher zu sehen sein. Der Verlauf von r_d in <u>Abbildung 4.8</u> bleibt in den Grenzen aus Abbildung 3.5. Somit kann eine Beschädigung der Membran ausgeschlossen werden.



Abbildung 4.7: Wassergehalt der Membran für Standardbetrieb und Temperaturvariation



Abbildung 4.8: Dragkoeffizient der Membran für Standardbetrieb und Temperaturvariation

4.2.3 Relative Feuchte

Bei einer Betriebstemperatur von $T = 60 \,^{\circ}$ C erreicht die Brennstoffzelle bei Stromdichten $j > 0, 12 \,\text{A/cm}^2$ erst immer weiter im Inneren Werte über 100%, wie <u>Abbildung 4.10</u> zu entnehmen ist. Auffallend ist im Vergleich zu niedrigen Temperaturen die geringere Luftfeuchtigkeit. Sowohl bei $T = 60 \,^{\circ}$ C als auch bei $T = 50 \,^{\circ}$ C ist flüssiges Wasser in der Anodenmitte an Interface II bei niedriger Stromdichte vorhanden. Steigt die Stromdichte, entsteht flüssiges Wasser an Interface III. Bei $T = 50 \,^{\circ}$ C in <u>Abbildung 4.9</u> ist die Membran wesentlich früher befeuchtet, die relative Feuchte in der Kathode steigt auf Werte um 180% am Ausgang.











Abbildung 4.10: Relative Feuchte bei Temperaturvariation $T = 60^{\circ}$ C und unterschiedlichen Stromdichten

4.2.4 Massenströme H₂O

Bei den Massenströmen in den <u>Abbildungen 4.11a und 4.11b</u> ergibt sich aufgrund von $p_{vs}(T)$ ein leichter Unterschied in der Flussrate am Anoden- bzw. Kathodeneingang. Der Wasserfluss durch die Membran bleibt in etwa gleich. Der Einfluss des Dragkoeffizienten bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ ist gut zu erkennen.



Abbildung 4.11: Massenströme für Temperaturvariation

4.3 Stöchiometrievariation

Bei der Stöchiometrievariation wird die Auswirkung eines Luftüberschusses von $S_{O_2} = 1, 3$ und $S_{O_2} = 1, 7$ auf die Zellspannung, Membranfeuchte, Dragkoeffizient, relative Feuchte und Massenströme untersucht. Auf die explizite Darstellung der Verläufe der relativen Feuchte wird verzichtet, da sich diese im Vergleich zu den vorigen Abschnitten kaum ändern. Es wird deshalb nur auf die Werte am Ende der Gaskanäle eingegangen.

4.3.1 Zellspannung

Bei der Zellspannung gibt es, nach der Temperaturvariation, bei $S_{O_2} = 1,3$ die zweitgrößten Abweichungen der Messpunkte zum Modell. In <u>Abbildung 4.12</u> erkennt man, dass die Abweichung mit der Stromdichte steigt. Bei $j = 0,98 \text{ A/cm}^2$ auf ca. 6%. Im Durchschnitt liegt die Abweichung bei 3,26%. Die durchschnittliche Abweichung bei $S_{O_2} = 1,7$ beträgt 1,25%. Da die Anpassung mit den Parametern des Referenzszenarios durchgeführt wurde, ist wie bereits erwähnt, eine nachträgliche Messung der Ausgangsgrößen zur Anpassung der Parameter für die Stöchiometrievariation ratsam.



Abbildung 4.12: Zellspannung für Standardbetrieb und Stöchiometrievariation

4.3.2 Lambda und Dragkoeffizient

Der Wassergehalt der Membran in <u>Abbildung 4.13</u> steigt mit sinkendem Luftüberschuss. Das hat damit zu tun, dass bei gleichbleibender Wasserstoff/Sauerstoffreaktion weniger Luft im Gaskanal vorhanden ist und die Wasserkonzentration daher steigt. Das Verhältnis $\dot{m}_{H_2O,cat,out}/\dot{m}_{Luft,in}$ sinkt

also mit steigendem S_{O_2} . Die Arbeit von Berning [36] liefert dazu einen Vergleich. Im nächsten Kapitel wird die Abhängigkeit von $\overline{\lambda}$ von S_{O_2} noch genauer beleuchtet. Der Dragkoeffizient in <u>Abbildung 4.14</u> ist nur für $j = 0, 12 \,\text{A/cm}^2$ negativ und steigt dann für beide Variationen gleich an. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, hat aufgrund der gewählten Membranparameter die Stöchiometrievariation praktisch keinen Einfluss auf die Membranfeuchte.



Abbildung 4.13: Wassergehalt der Membran für Standardbetrieb und Stöchiometrievariation



Abbildung 4.14: Dragkoeffizient der Membran für Standardbetrieb und Stöchiometrievariation

4.3.3 Relative Feuchte

Für die Darstellung der relativen Feuchte wurde im Gegensatz zu den vorigen Abschnitten eine andere Darstellung gewählt, da die Verläufe entlang des Gaskanals ähnlich sind und für eine Beurteilung die Feuchteverhältnisse am Ausgang der Gaskanäle genügen. <u>Abbildung 4.15</u> auf Seite 69 zeigt die relative Feuchte für $S_{O_2} = 1, 3$ und $S_{O_2} = 1, 7$ am Ausgang der Interfaces I–IV für unterschiedliche Stromdichten. Jeweils strichliert eingezeichnet ist, die nach [35] empfohlene Untergrenze von $\varphi = 80\%$ sowie die Grenze zwischen dampfförmiger und flüssiger Phase bei $\varphi = 100\%$. Die relative Feuchte liegt an den Interfaces I–III zwischen 40 und 60%. Da die Feuchte wie in den bisherigen Variationen rasch ansteigt, stellt der etwas geringere Wert kein Problem dar. Der geringere Wassergehalt in Abbildung 4.13 wirkt sich lediglich auf die Feuchte $\varphi_{cat}(IV)$ im Kathodenkanal aus.







(4.15b) Relative Feuchte $\varphi(j)$ von Interface I–IV bei $S_{O_2} = 1, 7$

Abbildung 4.15: Relative Feuchte der Interfaces I–IV bei $y = An_{out}$ bzw. $y = Cat_{out}$

4.3.4 Massenströme H_2O

Der Verlauf der Massenströme in <u>Abbildung 4.16</u> für Stöchiometrievariation entspricht im Wesentlichen jenen der vorigen Abschnitte. Die Erhöhung von $S_{O_2} = 1,3$ auf $S_{O_2} = 1,7$ bewirkt nach Gleichung 4.4 nur eine geringe Steigerung der Massenströme.



Abbildung 4.16: Massenströme für die Stöchiometrievariation

4.4 Aufwärmvorgang

Beim Aufwärmvorgang steigt die Betriebstemperatur der Zelle von $T = 20^{\circ}$ C auf $T = 40^{\circ}$ C, während die Stöchiometrie von $S_{O_2} = 3$, 4 auf $S_{O_2} = 2$, 2 sinkt. Zum Vergleich ist in den folgenden Abschnitten auch der Standardbetrieb dargestellt.

4.4.1 Zellspannung

Die Zellspannung steigt wie erwartet mit der Temperatur an. Dieser Effekt überwiegt den im vorigen Abschnitt gezeigten Effekt, wonach die Zellspannung mit sinkendem S_{O_2} ebenfalls sinkt. Die in <u>Abbildung 4.17</u> modellierten Werte passen sehr gut zu den gemessenen Punkten. Die durchschnittliche Abweichung liegt für alle Messpunkte unter 1%.



Abbildung 4.17: Zellspannung für Standardbetrieb und Aufwärmvorgang

4.4.2 Lambda und Dragkoeffizient

Der Wassergehalt in <u>Abbildung 4.18</u> sinkt, wie schon in Abschnitt 4.2 beobachtet, mit steigender Temperatur. Die Reduzierung des Luftüberschusses bewirkt jedoch das Gegenteil und überwiegt den Temperatureinfluss. Für den Aufwärmvorgang kommt der Wassergehalt im Bereich $\bar{\lambda}$ =9 bis 12 zu liegen, was einer ausreichenden Befeuchtung entspricht. Interessant ist der Verlauf von r_d in <u>Abbildung 4.19</u>. Hier ist ein stärkeres Absinken mit steigender Betriebstemperatur bei geringer Stromdichte feststellbar. Das generelle Absinken von r_d ist durch den Aufbau der Rückdiffusion zu erklären. Der Aufbau der Elektroosmose, welche für den Wasserfluss von Anode zu Kathode verantwortlich ist, ist ebenfalls gut zu erkennen. Jedoch überwiegt mit steigender Temperatur die Rückdiffusion. Bei $T = 20^{\circ}$ C ist der Dragkoeffizient nahezu konstant und mit zunehmender Betriebstemperatur entsteht der in Abbildung 3.5b modellierte Verlauf.



Abbildung 4.18: Wassergehalt der Membran für Standardbetrieb und Aufwärmvorgang





4.4.3 Relative Feuchte

Bei den Variationen $T = 30 \,^{\circ}\text{C}$ und $T = 40 \,^{\circ}\text{C}$ liefert das Modell flüssiges Wasser im Kathodenkanal, $\varphi_{cat}(IV) > 100\%$, in Abbildung 4.20. An den Interfaces I–III sinkt die relative Feuchte mit steigender Temperatur ab. Während des Aufwärmvorgangs entsteht kein flüssiges Wasser im Anodenkanal und $\varphi_{an}(I)$ bleibt stets unter 100%. In Anbetracht der Verläufe von $\varphi_{an}(III)$ und $\varphi_{cat}(II)$ in Abschnitt 4.1 und 4.2 ist die Membran während des Aufwärmvorgangs ausreichend feucht. Der Verlauf der Partialdrücke findet sich in Anhang B.





(4.20a) Relative Feuchte $\varphi(j)$ von Interface I–IV bei $T = 20 \,^{\circ}\text{C}$







Abbildung 4.20: Relative Feuchte der Interfaces I–IV bei $y = An_{out}$ bzw. $y = Cat_{out}$

4.4.4 Massenströme H₂O

Um den Aufbau der Massenströme während des Aufwärmvorgangs zu zeigen, sind in <u>Abbildung</u> <u>4.21</u> die Verläufe bei $T = 20 \,^{\circ}$ C und $T = 40 \,^{\circ}$ C dargestellt. In <u>Abbildung 4.21a</u> ist der Massenstrom $\dot{m}_{H_2O,mem}$ durch die Membran sowie im Anodenkanal $\dot{m}_{H_2O,an,out}$ beinahe Null. Der Massenstrom am Kathodenausgang ist hauptsächlich durch das produzierte Wasser $\dot{m}_{H_2O,prod}$ bestimmt. Im Vergleich dazu hat sich bei $T = 40 \,^{\circ}$ C schon ein Fluss durch die Membran aufgebaut und die Befeuchtung der Luft hat mit steigender Stromdichte immer größeren Einfluss auf die Wassermenge am Kathodenausgang.



Abbildung 4.21: Massenströme für den Aufwärmvorgang

Kapitel 5

Szenarien

In diesem Kapitel wird das Verhalten der modellierten Brennstoffzelle auf verschiedene Betriebsparameter untersucht. Die Parameter sind in vier Szenarien unterteilt. Es werden dabei der Betriebsdruck, die Betriebstemperatur, die Stöchiometrie und die relative Feuchte der Reaktiongase am Eingang variiert. Die Parameter der vier Szenarien sind in <u>Tabelle 5.1</u> zusammengefasst. Die Auswirkung der Parametervariation auf die Zellspannung, den Wassergehalt der Membran, den Dragkoeffizient, die relative Feuchte am Ausgang und die Massenströme wird in den folgenden Abschnitten dargestellt.

Tabelle 5.1: Betriebsparameter für die Szenarien

| Szenario | T[°C] | $S_{O_2}[1]$ | $S_{H_2}[1]$ | P _{an} [bar] | $P_{cat}[bar]$ | $\varphi_{\mathit{an}} [\%]^1$ | $\varphi_{cat}[\%]^2$ | $j[A/cm^2]$ |
|------------------------|-------|--------------|--------------|-----------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------|-------------|
| Standardbetrieb | 55 | 1,5 | >1,5 | 1,6 | 1,02-1,31 | 50 | 45 | 0,12-0,98 |
| Druckvariation | 55 | 1,5 | >1,5 | 1–2 | 1–2 | 50 | 45 | 0,12-0,98 |
| Temperaturvariation | 40-80 | 1,5 | >1,5 | 1,6 | 1,02–1,31 | 50 | 45 | 0,12-0,98 |
| Stöchiometrievariation | 55 | 1–3 | >1,5 | 1,6 | 1,02–1,31 | 50 | 45 | 0,12-0,98 |
| Feuchtevariation | 55 | 1,5 | >1,5 | 1,6 | 1,03-1,31 | 0-100 ³ | 0–100 ³ | 0,12-0,98 |

5.1 Auswirkung auf die Zellspannung

Die Auswirkung auf die Zellspannung der Brennstoffzelle zeigt <u>Abbildung 5.1</u>. Die größte Spannungsänderung lässt sich dabei mit der Druckvariation in <u>Abbildung 5.1a</u> erzielen. Die Variation des Kathodendrucks hat dabei größeren Einfluss als der Anodendruck. Mit erhöhtem Kathodendruck lässt sich also eine allgemein höhere Zellspannung erzielen. Die Druckerhöhung im Standardbetrieb ist gut erkennbar. Für die anderen Szenarien ist eine Streuung der Ausgangsspannungen mit steigender Stromdichte feststellbar, wobei sie bei der Stöchiometrievariation, <u>Abbildung 5.1c</u>, etwas stärker als bei der Feuchtevariation, <u>Abbildung 5.1d</u>, ausgeprägt ist. Bei

¹bei T_{in} =20°C, P_{in} =1,6 bar

²bei *T_{in}*=20°C, *P_{in}*=1,013 bar

³bei T_{in} =55°C, P_{in} = P_{cat} , P_{an}



der Temperaturvariation ist zusätzlich noch ein Absinken der Zellspannung für T = 80 °C erkennbar. Ein Vergleich mit Abbildung 2.28 bestätigt die Annahmen aus Abschnitt 4.2.2. Mit den festgelegten Modellparametern liegt das Maximum der Ausgangsspannung bei etwa T = 70 °C.

Abbildung 5.1: Auswirkung der Szenarien auf die Zellspannung Ecell

5.2 Auswirkung auf den Wassergehalt der Membran

Der Wassergehalt der Membran ist für alle Szenarien ausreichend. Im Gegensatz zum vorigen Abschnitt hat die Druckvariation eine geringe Auswirkung. <u>Abbildung 5.2a</u> zeigt, dass mit steigendem Kathodendruck auch der Wassergehalt steigt. Der Einfluss des Anodendrucks ist geringer. $\bar{\lambda}$ liegt zwischen 10 und 13. Das Gleiche gilt auch für die Feuchtevariation, obwohl hier eine deutlichere Auswirkung erwartet wurde. Wird trockener Wasserstoff und zu 100% befeuchtete Luft zugeführt, ergibt sich der gleiche Wassergehalt und die gleiche Zellspannung wie im Standardbetrieb. Werden beide Reaktionsgase trocken zugeführt, stellt sich der niedrigste Wassergehalt

ein. Wie sich das auf die relative Feuchte am Ausgang auswirkt und die Membran nur durch das produzierte Wasser ausreichend feucht gehalten werden kann, wird in Abschnitt 5.4 gezeigt. In der Arbeit von Berning [37] weicht der Verlauf von $\overline{\lambda}$ für die Fälle $\varphi_{an} = 0\%/\varphi_{cat} = 0\%$ und $\varphi_{an} = 100\%/\varphi_{cat} = 0\%$ von <u>Abbildung 5.2d</u> ab. Ein Vergleich der Publikationen von Watanabe [38] und Büchi [39] kommt zu dem Schluss, dass der Unterschied in der Membrandicke liegt. Bei der Temperaturvariation in Abbildung <u>Abbildung 5.2b</u> sinkt der Wassergehalt mit steigender Betriebstemperatur. Bei T = 80 °C ist die Membran aber noch ausreichend feucht. Die Stöchiometrievariation in <u>Abbildung 5.2c</u> bestätigt, wie in Abschnitt 4.3 erwähnt, einen Rückgang des Wassergehalts mit steigendem S_{O_2} . Der Verlauf ist ähnlich wie in Abbildung 5.2b.



Abbildung 5.2: Auswirkung der Szenarien auf den mittleren Wassergehalt der Membran $ar{\lambda}$

5.3 Auswirkung auf den Dragkoeffizient

Die Auswirkungen auf den Dragkoeffizient zeigt <u>Abbildung 5.3</u>. Der Maximalwert r_{max} aus Abschnitt 3.2.1 ist eingezeichnet. Für die Druck- und Temperaturvariation bleibt der Dragkoeffizient immer unter dem Maximalwert. Bei der Temperaturvariation ist, wie in Abschnitt 4.2.2, die Ausbildung der Rückdiffusion mit steigender Temperatur zu sehen. Bei der Stöchiometrievariation wird der Unterschied zwischen den Variationen mit steigender Stromdichte immer geringer. Die Auswirkungen sind hier gering. Wie bereits im vorigen Abschnitt, zeigt sich die Abhängigkeit von der Gasbefeuchtung in <u>Abbildung 5.3d</u> am deutlichsten. Hier sind die Fälle mit trockener Wasserstoffzufuhr und im Besonderen mit trockener Luftzufuhr interessant. Beide Variationen weisen einen durchgehend negativen Dragkoeffizienten auf. Dies bedeutet einerseits, dass das Modell physikalisch korrekt arbeitet, da der Dragkoeffizient für beidseitig trockene Reaktionsgase nicht positiv werden kann. Andererseits wird die Auswertung im folgenden Abschnitt zeigen, ob der Betrieb der Brennstoffzelle bei trockener Anode und gleichzeitiger Befeuchtung der Kathode gewährleistet ist. Bei hundertprozentiger Wasserstoffbefeuchtung liegt der Dragkoeffizient unabhängig von der Luftfeuchtigkeit immer über dem Maximum, was ein Austrocknen der Anodenseite bedeutet. Die Auswirkung auf die Membranfeuchte wird im nächsten Abschnitt gezeigt.



(5.3a) Dragkoeffizient bei Druckvariation

(5.3b) Dragkoeffizient bei Temperaturvariation



Abbildung 5.3: Auswirkung der Szenarien auf den Dragkoeffizient r_d

5.4 Auswirkung auf die relative Feuchte am Ausgang

Zur besseren Übersicht wurden die Ergebnisse nach Szenarien zusammengefasst und dieselbe Darstellung, wie bereits in den Abschnitten 4.3 und 4.4, wird für die relative Feuchte am Ausgang gewählt.

5.4.1 Druckvariation

Die <u>Abbildung 5.4</u> zeigt die relative Feuchte an den Interfaces I–III, die sich nur geringfügig mit dem Druck ändert. Den größten Einfluss hat die Druckvariation auf die Feuchte im Gaskanal der Kathode ($\varphi_{cat}(IV)$). Den günstigsten Betriebsfall stellt die Variation mit beidseitig auf 2 bar erhöhtem Druck in <u>Abbildung 5.4d</u> dar. Die Anode ist ausreichend feucht und vergleichsweise wenig flüssiges Wasser verlässt die Kathode. Im Allgemeinen lässt sich eine Steigerung der relativen Feuchte mit der Druckerhöhung beobachten. Der Grund dafür ist, dass der Druck am Anodenund Kathodenausgang konstant ist. Die Temperatur ist für alle Variationen ebenfalls konstant. Das bedeutet $p_{vs}(T) = \text{const.}$. Die relative Feuchte am Ausgang hängt dann über <u>Gleichung 5.1</u>

$$\varphi = x_{H_2O} \frac{P}{p_{vs}(T)} \tag{5.1}$$

nur von der Wasserkonzentration am Ausgang ab. Die Konzentration ist abhängig von den Flussraten an den Ausgängen (Gleichung 4.6,4.10,4.15 und 4.16). Die Flussraten von Wasser am Ausgang der Gaskanäle werden hauptsächlich über Gleichung 4.3 und 4.4 von den Verhältnissen am Eingang bestimmt. <u>Gleichung 5.2</u> beschreibt die Wasserkonzentration am Kathodeneingang.

$$\frac{\dot{m}_{H_2O,cat,in}}{\dot{m}_{H_2O,cat,in} + \dot{m}_{Luft,in}} = \varphi_{in} \frac{p_{vs}(T_{in})}{P_{in}} = x_{H_2O,cat} = \text{const.}$$
(5.2)

Das bedeutet nach Gleichung 5.1, dass die relative Feuchte am Eingang mit dem Druck steigt. Auch erkennbar mit steigendem $\bar{\lambda}$ in Abbildung 5.2a. Eine höhere relative Feuchte am Eingang wirkt sich auch auf den Ausgang aus. Die relative Feuchte am Ausgang steigt also mit dem Betriebsdruck.



Abbildung 5.4: Relative Feuchte der Interfaces I–IV bei $y = An_{out}$ bzw. $y = Cat_{out}$ und Druckvariation

5.4.2 Temperaturvariation

Die <u>Abbildung 5.5</u> zeigt keinen großen Einfluss der Temperatur auf die Membranfeuchte. Nur die Feuchte am Interface IV wird über Gleichung 5.1 davon beeinflusst. Der mit der Betriebstemperatur steigende Sättigungsdampfdruck sorgt für eine geringere Feuchte $\varphi_{cat}(IV)$. Da sich der Wassergehalt in Abbildung 5.2b ebenfalls nicht nennenswert ändert, waren die Ergebnisse in den <u>Abbildungen 5.5a bis 5.5c</u> erwartbar. In <u>Abbildung 5.5d</u> ist die Membran immer noch ausreichend feucht, da einerseits in Abbildung 5.2b $\overline{\lambda} > 5$ ist und andererseits die Feuchte entlang der Gaskanäle rasch ansteigt. [32]



Abbildung 5.5: Relative Feuchte der Interfaces I–IV bei $y = An_{out}$ bzw. $y = Cat_{out}$ und Temperaturvariation

5.4.3 Stöchiometrievariation

Die Ergebnisse für die Stöchiometrievariation in <u>Abbildung 5.6</u> ähneln jenen aus Abbildung 5.5 bei Temperaturvariation. Wie schon in Abschnitt 4.3 festgestellt, ist ein Rückgang der relativen Feuchte an allen Interfaces erkennbar. Am Interface IV jedoch am deutlichsten. Die Situation in <u>Abbildung 5.6d</u> wird trotzdem noch als ausreichend feucht erachtet, da $\varphi_{an}(I)$ bis $\varphi_{cat}(II)$ rasch über den Schwellwert von 80% ansteigen.



Abbildung 5.6: Relative Feuchte der Interfaces I–IV bei $y = An_{out}$ bzw. $y = Cat_{out}$ und Stöchiometrievariation

5.4.4 Feuchtevariation am Eingang

Das interessanteste Szenario ist die Feuchtevariation der Eingangsgase. Bei PEM-BZ setzt die Befeuchtung ein zusätzliches Aggregat, den Befeuchter für Wasserstoff und Luft, voraus. Dadurch steigt die Komplexität, der Preis und das Gewicht des gesamten Systems. Brennstoffzellen, die ohne oder mit sehr geringer Befeuchtung der Reaktionsgase arbeiten können sind Gegenstand der Forschung. Arbeiten von Büchi [40] und Berning [37] widmen sich diesem Thema. Während bei Büchi der Betrieb mit trockenen Gasen bis zu einer Betriebstemperatur von 60°C bei einem Leistungsverlust zwischen 20 und 40% gezeigt wurde, präsentiert Berning ein Modell, bei dem selbst bei 80°C und trockenen Gasen die Membran ausreichend feucht ist. Ein Blick auf Abbildung 5.7a zeigt, dass für vollständig trockene Gase die Membran zu trocken ist. Die relative Feuchte ist an Interface II und III zu gering. Eine Nachbesserung der Membranparameter durch Messungen könnte hier zu einem besseren Ergebnis führen. Die Überlegungen für einen derartigen Betrieb sind aus obengenannten Gründen jedenfalls gerechtfertigt. Vollständig befeuchtete Reaktionsgase, wie in Abbildung 5.7b sind nicht erforderlich. Die Abbildung 5.7c für trockene Anode und feuchte Kathode liefert ein interessantes Ergebnis. Durch den steilen Konzentrationsgradient führt die Rückdiffusion zu einer vollständig befeuchteten Anode und einer relativ trockenen Kathode. Es entsteht am Anodenausgang jedenfalls kein flüssiges Wasser. Offenbar ist eine geringe Befeuchtung der Kathode für einen zufriedenstellenden Betrieb ausreichend, ohne dass die Anode befeuchtet werden muss. Eine vollständig befeuchtete Anode und trockene Kathode zeigt den umgekehrten Effekt. Eine zu trockene Anode am Ausgang, wie in Abbildung 5.7d, und eine vollständig befeuchtete Kathode. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Tatsache, dass der Dragkoeffizient in Abbildung 5.3d stets positiv ist. Sein Verlauf ist ähnlich jenem aus dem Modell von Berning in Abbildung 5.8.





(5.7b) $\varphi(j)$ bei $\varphi_{an} = 100 \%$ und $\varphi_{cat} = 100 \%$



Abbildung 5.7: Relative Feuchte der Interfaces I–IV bei $y = An_{out}$ bzw. $y = Cat_{out}$ und Feuchtevariation am Eingang der Gaskanäle



Abbildung 5.8: Dragkoeffizient bei $\varphi_{an} = 100\%$ und $\varphi_{cat} = 0\%$ in Abhängigkeit der spezifischen Elektrolytoberfläche α [41]

5.5 Auswirkung auf die Massenströme H₂O

In den folgenden Abschnitten werden die Auswirkungen der Szenarien auf die Massenströme in der Anode und Kathode gezeigt. Im Gegensatz zu den vorigen Abschnitten werden nur die Massenströme am Ausgang dargestellt.

5.5.1 Druckvariation

In <u>Abbildung 5.9</u> ist gut zu erkennen wie die Erhöhung des Drucks der Anode bzw. Kathode den Massenstrom im jeweiligen Kanal reduziert. Die Verläufe in der Anode sind relativ konstant, was auf einen sehr geringen Wasserfluss durch die Membran schließen lässt. Für die Massenströme in der Kathode ist ein Einfluss des Anodendrucks feststellbar. Ein höherer Anodendruck führt auch zu einem höheren Massenstrom am Kathodenausgang.



Abbildung 5.9: Massenströme am Ausgang der Gaskanäle bei Druckvariation

5.5.2 Temperaturvariation

Bei der Temperaturvariation in <u>Abbildung 5.10</u> ist eine geringe Differenz der Massenströme mit steigender Stromdichte in der Kathode zu sehen. Da der Massenstrom in der Anode nur vom Eingangs- und Membranfluss bestimmt wird, ist hier nur der Temperatureinfluss zu erkennen. Der Dragkoeffizient in Abbildung 5.3b sinkt mit steigender Betriebstemperatur. Daher steigt $\dot{m}_{H_2O,an,out}$ und $\dot{m}_{H_2O,cat,out}$ sinkt. Bei einer Stromdichte von $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ ist bei 80°C ein höherer Ausgangsstrom in der Anode als in der Kathode zu erkennen. Der Grund hierfür ist wieder in Abbildung 5.3b zu sehen, weil bei dieser Stromdichte der Dragkoeffizient stark negativ ist und zudem in der Kathode noch sehr wenig Wasser produziert wird.



Abbildung 5.10: Massenströme am Ausgang der Gaskanäle bei Temperaturvariation

5.5.3 Stöchiometrievariation

Die Stöchiometrievaraition findet nur kathodenseitig statt. Auswirkungen sind deshalb nur auf den Massenstrom am Kathodenausgang zu sehen. In <u>Abbildung 5.11</u> sind die Verläufe für $\dot{m}_{H_2O,cat,out}$ ähnlich wie in Abbildung 5.10. Eine Erhöhung des Luftüberschusses wirkt sich aber etwas schwächer auf den Massenstrom aus als eine Erhöhung der Betriebstemperatur.



Abbildung 5.11: Massenströme am Ausgang der Gaskanäle bei Stöchiometrievariation

5.5.4 Feuchtevariation am Eingang

Die <u>Abbildung 5.12</u> der Feuchtevariation bestätigt die Erwartungen, dass bei vollständig trockenen Reaktionsgasen der Massenstrom am niedrigsten und bei vollständig befeuchteten am höchsten ist. Bei den Variationen mit abwechselnd trockener und feuchter Anode bzw. Kathode zeigt sich, dass bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ der Massenstrom von $\dot{m}_{H_2O,cat,out}$ bei $\varphi_{an} = 100 \% / \varphi_{cat} = 0 \%$ leicht über dem bei $\varphi_{an} = 0 \% / \varphi_{cat} = 100 \%$ liegt. Ein Blick auf Abbildung 5.3d zeigt, dass r_d für $\varphi_{an} = 100 \% / \varphi_{cat} = 0 \%$ und $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ stark positiv ist. Es fließt also relativ viel Wasser Richtung Kathode und erhöht dort die relative Feuchte.



Abbildung 5.12: Massenströme am Ausgang der Gaskanäle bei Feuchtevariation am Eingang der Gaskanäle

Kapitel 6

Wirkungsgrade

In diesem Kapitel wird die Methode zur Berechnung des Wirkungsgrads einer Zelle vorgestellt und anschließend folgt ein Überblick der gemessenen Wirkungsgrade der Variationen aus Kapitel 4 und der simulierten Wirkungsgrade der Szenarien aus Kapitel 5.

6.1 Berechnung des Wirkungsgrads

Der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle in <u>Gleichung 6.1</u> wird bestimmt, indem man die Ausgangsspannung E_{cell} der Zelle auf die Maximalspannung E_{max}^0 einer Zelle mit 100% Wirkungsgrad bezieht [3].

$$\eta = \frac{E_{cell}}{E_{max}^0} \tag{6.1}$$

Die maximale Ausgangsspannung E_{max}^0 wird mit <u>Gleichung 6.2</u> bestimmt, wobei für die Reaktionsenthalpie ΔH der untere Heizwert -241826 J/mol verwendet wird.

$$E_{max}^{0} = \frac{-\Delta H}{2F} = 1,253 \,\mathrm{V} \tag{6.2}$$

Da der Wirkungsgrad proportional der Zellspannung ist, sinkt er mit steigender Stromdichte.

6.2 Gemessener Wirkungsgrad

<u>Abbildung 6.1</u> zeigt den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle für die gemessenen Werte der Ausgangsspannung der Szenarien aus Tabelle 4.1. Der maximale Wirkungsgrad beträgt 65,8% bei einer Stromdichte von 0, 12 A/cm² und einer Betriebstemperatur von 60°C. Der minimale Wirkungsgrad beträgt 43,4% bei einer Stromdichte von 0,98 A/cm² und einem Stöchiometriefaktor von $S_{O_2} = 1, 3$.



Abbildung 6.1: Wirkungsgrade $\eta(j)$ der Brennstoffzelle für die gemessenen Szenarien

6.3 Wirkungsgrad der Szenarien

Die <u>Abbildung 6.2</u> zeigt den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle für die verschiedenen Szenarien. Bei der Druckvariation in <u>Abbildung 6.2a</u> stellt sich mit 70, 3% der höchste Wirkungsgrad aller Szenarien ein. Wie schon bei der Zellspannung in Abschnitt 5.1 erwähnt, führt ein höherer Kathodendruck unabhängig vom Druck in der Anode zu einem höheren Wirkungsgrad. Die niedrigsten Wirkungsgrade finden sich bei der Druck- und Stöchiometrievariation mit jeweils 42, 7%. Bei der Temperaturvariation in <u>Abbildung 6.2b</u> zeigt sich ein leichter Abfall bei 40°C und 80°C (vgl. Abbildung 2.28). Bei der Stöchiometrievariation in <u>Abbildung 6.2c</u> ist nur ein Unterschied im Wirkungsgrad bei $j = 0,98 \text{ A/cm}^2$ zu erkennen. Der Wirkungsgrad ist bei $S_{O_2} = 1,0$ deshalb höher, weil für alle Variationen derselbe Druckverlauf angenommen wurde. Wohingegen bei der Stöchiometrievariation in Abbildung 6.1 der Druck bei $S_{O_2} = 1,7$ etwas höher liegt als bei $S_{O_2} = 1, 3$. Die Variation der Feuchte in <u>Abbildung 6.2d</u> beeinflusst den Wirkungsgrad nicht. Mit steigender Stromdichte ist aber ein Unterschied bei unbefeuchteten Gasen im Wassergehalt der Membran erkennbar. Wie in Abschnitt 5.4 festgestellt wurde, ist von dieser Betriebsart ohnehin abzuraten. Bis auf die Ausnahme eines Kathodendrucks von 2 bar liegen die berechneten Wirkungsgrade alle im Bereich der gemessenen Wirkungsgrade. Für die vorliegende Brennstoffzelle kann daher im Allgemeinen ein Wirkungsgrad von ca. 42 % bis 65 % angegeben werden.





Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Der erste Teil dieser Arbeit bietet einen Überblick zum Aufbau und Betrieb von Brennstoffzellen und in weiterer Folge eine, für das nötige Verständnis des Modells benötigte, Erläuterung der wichtigsten Einflussgrößen auf die Ausgangsspannung der Brennstoffzelle. Besonders die physikalischen Zusammenhänge aus Abschnitt 2.2.1, welche dem Modell zugrunde liegen, sind hier hervorzuheben.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell bietet eine übersichtliche Darstellung des Verlaufs der für den Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle relevanten Größen. Die Darstellung erfolgt gemäß Abbildung 3.1 entlang Zelle sowie an vier diskreten Interfaces durch die Zelle. Dabei konnte gezeigt werden, dass für die vorliegenden Betriebsfälle die Funktion der Zelle gewährleistet ist. Die modellierten Ausgangsspannungen wurden hinreichend genau auf die gemessenen Werte angepasst um eine Simulation von verschiedenen Einflüssen der Betriebsparameter der Brennstoffzelle zu ermöglichen. Bei der Anpassung war die richtige Wahl der Membranparameter ein entscheidendes Kriterium. Für die Validierung der Membranparameter wurde neben den Partialdrücken auch der Dragkoeffizient, welcher den Wassertransport von der Anode zur Kathode beschreibt, herangezogen. Wie gezeigt wurde, führen bereits relative kleine Änderungen zu stark abweichenden Partialdrücken und Dragkoeffizienten. Die Einführung der Membranpermeabilität als Funktion des Betriebsdrucks und der Temperatur, anstelle eines Fixwertes gemäß Abschnitt 3.2.1, erwies sich als guter Ansatz, weil dadurch ein sicherer Betrieb für die angenommenen Szenarien, mit einer Ausnahme bei der Feuchtevariation, gewährleistet wurde. Das dadurch entstandene Brennstoffzellenmodell lieferte für die Betriebsparameter der durchgeführten Messungen die Erkenntnis, dass zum einen die Luftfeuchtigkeit am Ausgang der Kathode stets über 100 % lag, am Anodenausgang aber immer darunter. Flüssiges Wasser entstand in der Anode nur bei niedrigen Stromdichten in der Mitte des Gaskanals. Zum anderen hatten die Messungen großen Einfluss auf die Membranfeuchte und den Dragkoeffizienten, was sich aber nur teilweise auf die gemessene Spannung auswirkte. Was das Modell deutlich veranschaulichte war der Aufbau des Wassertransports durch die Membran während des Aufwärmvorgangs. Sowohl die Entstehung der Elektroosmose als auch der Rückdiffusion sind gut erkennbar.

Die Ergebnisse der simulierten Szenarien zeigten, dass die Ausgangsspannung der Zelle durch den

Druck in der Kathode am meisten beeinflusst wird. Die Variation der Temperatur, Stöchiometrie und relativen Feuchte zeigten zwar nur geringe Auswirkungen auf die Ausgangsspannung, ihr Einfluss auf den mittleren Wassergehalt der Membran und den Dragkoeffizienten war aber größer als bei der Druckvariation. Die Membranfeuchte zeigte bei der Feuchtevariation die deutlichsten Veränderungen. Die Leitfähigkeit, welche vom Feuchtegehalt der Membran abhängt, wirkt sich aber nicht im selben Maß auf die Ausgangsspannung aus, denn die Membran ist ausreichend feucht. Dies gilt auch für alle anderen in dieser Arbeit angenommenen Betriebsfälle. Auch der Dragkoeffizient zeigt bei der Feuchtevariation die größten Veränderungen. Die Erkenntnis, dass ein Betrieb mit trockenen Reaktionsgasen unter den angenommenen Parametern möglich wäre, soll als Ansporn für eine weitere und genauere Anpassung gesehen werden.

Für genauere Untersuchungen sowie für nachfolgende Arbeiten wird empfohlen, jedenfalls die Wassermengen, die Temperatur und relative Feuchte am Ausgang der Brennstoffzelle zu messen. Insbesondere bei der Variation der Stöchiometrie. Dadurch wird eine genauere Abstimmung der Membranparameter und damit eine erhöhte Genauigkeit und verbesserte Vorhersage der inneren Vorgänge ermöglicht. Die in dieser Arbeit vorgestellte Herangehensweise zur Bestimmung der Membranparameter bei Nichtvorhandensein dieser Größen, ermöglicht aber eine erste gute Abschätzung des Betriebsverhaltens. Die dadurch gewonnene Präzision macht eine Flexibilisierung des Modells möglich. Somit können für zukünftige Systeme interessante Betriebsbedingungen schnell und zuverlässig analysiert werden. Da es sich bei dem vorgestellten Modell immer um statische Betriebspunkte handelt, können die gewonnenen Erkenntnisse aus den Szenarien als Abschätzung der Betriebsgrenzen für ein vereinfachtes eindimensionales dynamisches Brennstoffzellenmodell herangezogen werden.

Literatur

- Revankar, S.; Majumdar, P.: FUEL CELLS. Principles, Design, and Analysis. Boca Ranton: CRC Press, 2014. ISBN: 978-1-4200-8968-4.
- [2] Töpler, J.; Lehmann, J.: Wasserstoff und Brennstoffzelle. Technologien und Marktperspektiven. Berlin: Springer, 2014. ISBN: 978-3-642-37414-2.
- [3] Barbir, F.: PEM FUEL CELLS. THEORY AND PRACTICE. 2. Aufl. Waltham: Academic Press, 2013. ISBN: 978-0-12-387710-9.
- [4] Kurzweil, P.: Brennstoffzellentechnik. Grundlage, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung. 3. Aufl. Wiesbaden: Springer, 2016. ISBN: 978-3-658-14934-5.
- [5] Zawodzinski, T. u. a.: "Water Uptake By and Transport Through Nafion 117 Membranes".
 In: Journal of the Electrochemical Society 140 (1993), S. 1041.
- [6] Zawodzinski, T. u. a.: "A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes". In: *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993), S. 1981.
- [7] Zawodzinski, T. u. a.: "Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate lonomeric Membranes". In: *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991), S. 6040–6044.
- [8] Springer, T.; Zawodzinski, T.; Gottesfeld, S.: "Polymer electrolyte fuel cell model". In: Journal of Electrochemical Society 138.8 (1991), S. 2334–2342.
- Cleghorn, S.; Kolde, J.; Liu, W.: Catalyst Coated Composite Membranes. Bd. 3: Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology, Applications. Hrsg. von Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. New York: John Wiley & Sons, 2003, S. 566–576. ISBN: 978-0-471-49926-8.
- Gottesfeld, S.; Zawodzinski, T.: *Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Hrsg. von Alkire, R. u. a.
 Bd. 5. New York: Wiley-VCH, 1997.
- Yeo, S.; Eisenberg, A.: "Physical Properties and Supermolecular Structure of Perfluorinated Ion-containing (Nafion) Polymers". In: *Journal of Applied Polymer Science* 21 (1977), S. 875.

- Eisman, G.: "The Physical and Mechanical Properties of a New Perfluorosulfonic Acid lonomer for Use as a Separator/Membrane in Proton Exchange Processes". In: *Diaphragms, Separators, and Ion Exchange Membranes.* Bd. 86-13: *Proc. the Electrochemical Society.* Hrsg. von Zee, J. u. a. Pennington, NJ, 1986, S. 156–171.
- [13] Verburge, M.: "Methanol Diffusion in Perfluorinated Ion-Exchange Membranes". In: Journal of the Electrochemical Society 136 (1989), S. 417.
- [14] Slade, R.; Hardwick, A.; Dickens, P.: "Investigation of H⁺ Motion in NAFION Film by Pulsed ¹H NMR and A.C. Conductivity Measurements". In: *Solid State Ionics*. 2. Ser. 9-10 (1983), S. 1093.
- [15] Büchi, F.; Scherer, G.: "Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells". In: *Journal of Electrochemical Society* 148.3 (2000), A181–8.
- [16] Paganin, V.; Ticianelli, E.; Gonzales, E.: "Development and Electrochemical Studies of Gas Diffusion Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells". In: *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996), S. 297–304.
- [17] Gasteiger, H. u. a., Hrsg.: Catalyst Utilization and Mass Transfer Limitations in the Polymer Electrolyte Fuel Cells. Electrochemical Society Meeting (Sep. 2003). Orlando, FL.
- [18] Uribe, F. u. a., Hrsg.: Fuel Cell Electrode Optimization for Operation on Reformate and Air.
 2002 Fuel Cells Lab R&D Meeting (DOE Fuel Cells for Transportation Program, 9. Mai 2002). Golden, CO.
- [19] Bessarabov, D. u. a.: PEM Electrolysis for Hydrogen Production. Principles and Applications. Boca Ranton: CRC Press, 2015. ISBN: 978-1-4822-5232-3.
- [20] Debe, M. u.a.: Advanced Cathode Catalysts and Supports for PEM Fuel Cells. FY2011 Annual Progress Report. DOE Hydrogen und Fuel Cells Program, 2011, S. 699–707.
- [21] Borup, R. u. a. In: Chemical Reviews 107 (2007), S. 3904-3951.
- [22] Yang, D.; Ma, J.; Quiao, J.: Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Contamination and Mitigation Strategies. Hrsg. von Li, H. u. a. 1. Aufl. Boca Ranton: CRC Press, 2010, S. 115– 150. ISBN: 9781439806784.
- [23] Oetjen, H. u. a. In: Journal of Electrochemical Society 143 (1996), S. 3838–3842.
- [24] Yang, C.; Costamagna, P.; Srinivasan, S. In: Journal of Power Sources 103 (2001), S. 1–9.
- [25] Gottesfeld, S.; Pafford, J. In: Journal of Electrochemical Society 135 (1988), S. 2651–2652.
- [26] Imamura, D.; Hashimasa, Y. In: ECS Transactions 11 (2007), S. 853-862.
- [27] Burheim, O.: "Thermal Signature and Thermal Conductivities of PEM Fuel Cells". Dissertation. Trondheim: Norwegian University of Science und Technology, 2009.

- [28] Mathias, M. u. a.: Diffusion Media Materials and Characterization. Bd. 3: Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology, Applications. Hrsg. von Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. New York: John Wiley & Sons, 2003, S. 517–537. ISBN: 978-0-471-49926-8.
- [29] U.S. Department of Energy, T. F. C. P. S. 2000 Annual Progress Report. Washington, DC: U.S. Department of Energy, 2000.
- [30] Barbir, F. u.a.: Design and Operational Characteristics of Automotive PEM Fuel Cell Stacks. Fuel Cell Power for Transportation. SAE SP-1505. Warrendale, PA: SAE, 2000, S. 63–69.
- [31] Yan, Q.; Toghiani, H.; Causey, H.: "Steady State and Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) Under Various Operating Conditions and Load Changes". In: *Journal of Power Sources* 161 (1 2006), S. 492–502.
- [32] Berning, T.: "The Dew Point Temperature as a Criterion for Optimizing Operating Conditions for Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In: *Int. Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 10265–10275.
- [33] Janssen, G.; Overvelde, M.: "Water Transport in the Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell: Measurements of the Effective Drag Coefficient". In: *Journal of Power Sources* 101 (2001), S. 117–125.
- [34] Janssen, G.: "A Phenomenological Model of Water Transport in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell". In: *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), A1313–A1323.
- [35] Larminie, J.; Dicks, A.: Fuel Cell Systems Explained. 2. Aufl. West Sussex PO19 8SQ, England: John Wiley & Sons, 2003. ISBN: 0-470-84857-X.
- [36] Berning, T.; Kœr, S.: "Low stoichiometry operation of a proton exchange membrane fuel cell employing the interdigitated flow field – A modeling study". In: *Int. Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 8477–8489.
- [37] Berning, T.; Odgaard, M.; Kœr, S.: "Water balance simulations of a polymer-electrolyte membrane fuel cell using a two-fluid model". In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 6305–6317.
- [38] Watanabe, M. u. a.: "Experimental analysis of water behavior in Nafion® electrolyte under fuel cell operation". In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 399 (1995), S. 239–241.
- [39] Büchi, F.; Scherer, G.: "In-situ resistance measurements of Nation® 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells". In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 404 (1996), S. 37–43.
- [40] Büchi, F.; Srinivasan, S.: "Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases". In: *Journal of Electrochemical Society* 144.8 (1997), S. 2767–2772.

[41] Berning, T.; Odgaard, M.; Kœr, S.: "Water Balance Simulations of a PEM Fuel Cell Using a Two-Fluid Model". In: *The Electrochemical Society* 33 (2010), S. 1503–1513.

Anhang A

Abweichung der Zellspannung

Die Abweichung der modellierten Ausgangsspannung von der gemessenen Ausgangsspannung ist Tabelle A.1 zu entnehmen. Da der Wirkungsgrad proportional zur Zellspannung ist, gelten die angeführten Werte analog.

| Stromdichte [A/cm ²] | | | | | | | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|-------------------|--------|--------|----------------|
| Messung | j=0,12 | j=0,29 | j=0,44 | j=0,66 | j=0,83 | j=0,98 | Mittelwert [%] |
| Standardbetrieb | 0,65 | 0,74 | 0,11 | 0,37 | 0,26 | 0,30 | 0,40 |
| Luftdruckvariation | 0,93 | 0,0,05 | 0,15 | 0,81 ¹ | 0,26 | 0,32 | 0,42 |
| $T = 50^{\circ}C$ | 2,90 | 1,15 | 1,61 | 2,33 | 0,28 | 0,77 | 1,51 |
| $T=60^{\circ}C$ | 1,72 | 3,59 | 4,19 | 2,73 | 2,29 | 6,47 | 3,50 |
| $S_{O_2} = 1, 3$ | 2,54 | 0,16 | 1,51 | 4,91 ¹ | 4,65 | 5,81 | 3,26 |
| $S_{O_2} = 1,7$ | 0,52 | 1,19 | 0,61 | 2,54 ¹ | 1,12 | 1,53 | 1,25 |
| Aufwärmen $T = 20^{\circ}$ C | 0,05 | 0,56 | 0,82 | | | | 0,48 |
| Aufwärmen $T = 30^{\circ}$ C | 0,97 | 0,87 | 0,56 | 0,44 ² | | | 0,71 |
| Aufwärmen $T = 40^{\circ}$ C | 0,38 | 0,40 | 0,15 | 0,96 | | | 0,47 |

| Tabelle A.1: Abwe | ichung in | Prozent | gerundet |
|-------------------|-----------|---------|----------|
|-------------------|-----------|---------|----------|

=
Anhang B

Partialdrücke

Die folgenden Abbildungen zeigen die Verläufe der Partialdrücke an den Interfaces I–IV sowie des Dragkoeffizienten entlang der Gaskanäle für die Betriebsparameter aus Tabelle 4.1.



(B.1a) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ (B.1b) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 29 \text{ A/cm}^2$



(B.1c) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$ (B.1d) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,66 \text{ A/cm}^2$

Abbildung B.1: Partialdrücke und Dragkoeffizient beim Aufwärmvorgang T = 40 °C und unterschiedlichen Stromdichten



(B.2a) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ (B.2b) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 29 \text{ A/cm}^2$





Abbildung B.2: Partialdrücke und Dragkoeffizient beim Aufwärmvorgang T = 30 °C und unterschiedlichen Stromdichten



(B.3a) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$







(B.3c) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$

Abbildung B.3: Partialdrücke und Dragkoeffizient beim Aufwärmvorgang T = 20 °C und unterschiedlichen Stromdichten



(B.4a) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ (B.4b) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 29 \text{ A/cm}^2$



(B.4c) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$ (B.4d) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,66 \text{ A/cm}^2$



(B.4e) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,83 \text{ A/cm}^2$ (B.4f) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,98 \text{ A/cm}^2$

Abbildung B.4: Partialdrücke und Dragkoeffizient bei Standardbetrieb und unterschiedlichen Stromdichten



(B.5a) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ (B.5b) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 29 \text{ A/cm}^2$



(B.5c) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$ (B.5d) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,64 \text{ A/cm}^2$



(B.5e) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,83 \text{ A/cm}^2$ (B.5f) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,98 \text{ A/cm}^2$

Abbildung B.5: Partialdrücke und Dragkoeffizient bei Luftdruckvariation und unterschiedlichen Stromdichten



(B.6a) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ (B.6b) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 29 \text{ A/cm}^2$



(B.6c) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$ **(B.6d)** Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,66 \text{ A/cm}^2$



(B.6e) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,83 \text{ A/cm}^2$ **(B.6f)** Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,98 \text{ A/cm}^2$

Abbildung B.6: Partialdrücke und Dragkoeffizient bei Temperaturvariation T = 50 °C und unterschiedlichen Stromdichten



(B.7a) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ (B.7b) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 29 \text{ A/cm}^2$



(B.7c) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$ (B.7d) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,64 \text{ A/cm}^2$



(B.7e) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,83 \text{ A/cm}^2$ (B.7f) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,98 \text{ A/cm}^2$

Abbildung B.7: Partialdrücke und Dragkoeffizient bei Temperaturvariation T = 60 °C und unterschiedlichen Stromdichten



(B.8a) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ (B.8b) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 29 \text{ A/cm}^2$



(B.8c) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$ **(B.8d)** Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,64 \text{ A/cm}^2$



(B.8e) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,83 \text{ A/cm}^2$ **(B.8f)** Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,98 \text{ A/cm}^2$

Abbildung B.8: Partialdrücke und Dragkoeffizient bei Stöchiometrievariation $S_{O_2} = 1, 3$ und unterschiedlichen Stromdichten



(B.9a) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 12 \text{ A/cm}^2$ (B.9b) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0, 29 \text{ A/cm}^2$



(B.9c) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$ **(B.9d)** Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,64 \text{ A/cm}^2$



(B.9e) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,83 \text{ A/cm}^2$ (B.9f) Partialdrücke und Dragkoeffizient bei $j = 0,98 \text{ A/cm}^2$

Abbildung B.9: Partialdrücke und Dragkoeffizient bei Stöchiometrievariation $S_{O_2} = 1,7$ und unterschiedlichen Stromdichten