

Technische Universität München
Fakultät für Physik
Lehrstuhl für Physik E19

Impedanzbasierte online-Diagnose des Zustands von Polymer-Elektrolyt- Membran-Brennstoffzellen

Markus Backes

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. Manfred Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Ulrich Stimming

2. Univ.-Prof. Dr. Martin Stutzmann

Die Dissertation wurde am 29.05.2006 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 16.11.2006 angenommen.

Verwendete Symbole

Konstanten

Faraday-Konstante	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Spezifische Gaskonstanten (bei $T = 298.15 \text{ K}$, $p = 100 \text{ kPa}$):	
Luft	$R_{Luft} = 0.287 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
Wasserdampf	$R_W = 0.462 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
Wasserstoff	$R_{H_2} = 4.124 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Römische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Elektrodenfläche	cm^2
C	Kapazität	F
C_{Dif}	Diffusionskapazität	F
C_{DL}	Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht	F
ΔC_{DL}	Differentielle Doppelschichtkapazität	F
c	Konzentration	molcm^{-3}
D	Diffusionskoeffizient	cm^2s^{-1}
d	Diffusionslänge	cm
E	Elektrodenpotential	V
E_a	Aktivierungsenergie	J
E_0	Elektromotorische Kraft (reversible Zellspannung, theoretische Leerlaufspannung)	V
E_{00}	Standard - Elektromotorische Kraft	V
E_0^H	Heizwertspannung (fiktive Klemmenspannung, die sich aus der Reaktionsenthalpie ergibt)	V
$E_{Kl}(j)$	Klemmenspannung bei der Stromdichte j	V
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
ΔG_0	Freie Standard-Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
ΔG^\ddagger	Freie Aktivierungsenthalpie einer Reaktion	kJ mol^{-1}
ΔH	Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
I	Elektrische Stromstärke	A
I_0	Wechselstromamplitude	A

Symbol	Bedeutung	Einheit
j	Stromdichte	A cm ⁻²
j_0	Austauschstromdichte	A cm ⁻²
j_D	Durchtrittsströmdichte	A cm ⁻²
j_D^+, j_D^-	Anodische bzw. kathodische Teilstromdichte	A cm ⁻²
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
L	Induktivität	H
m	Masse	kg
$\dot{m}_{H_2(in)}$	Wasserstoff-Massenstrom in die Zelle	g min ⁻¹
$\dot{m}_{Luft(in)}$	Luft-Massenstrom in die Zelle	g min ⁻¹
$\dot{m}_{H_2(aus)}$	Wasserstoff-Massenstrom aus der Zelle	g min ⁻¹
$\dot{m}_{Luft(aus)}$	Luft-Massenstrom aus der Zelle	g min ⁻¹
$\dot{m}_W(Reaktion)$	pro Zeiteinheit durch die Zellreaktion produzierte Wassermasse	g min ⁻¹
$\dot{m}_W(in)(An.)$	Massenstrom des mit dem Anodenstrom in die Zelle transportierten Wasserdampfes	g min ⁻¹
$\dot{m}_W(in)(Kath.)$	Massenstrom des mit dem Kathodengas in die Zelle transportierten Wasserdampfes	g min ⁻¹
$\dot{m}_W(aus)(An.)$	Maximaler Wasserdampf-Massenstrom aus der Brennstoffzelle, anodenseitig	g min ⁻¹
$\dot{m}_W(aus)(Kath.)$	Maximaler Wasserdampf-Massenstrom aus der Brennstoffzelle, kathodenseitig	g min ⁻¹
n	Anzahl der in der elektrochemischen Reaktion übertragenen Elektronen	
Δn	Änderung der Anzahl gasförmiger Moleküle während einer Reaktion	
p, p_0	Druck	bar
$p_D(An.)$	Dampfdruck des Anodengases am Zelleingang	bar
$p_D(Kath.)$	Dampfdruck des Kathodengases am Zelleingang	bar
$p_{gesamt}(An.)$	Gesamtdruck des Anodengases am Zelleingang	bar
$p_{gesamt}(Kath.)$	Gesamtdruck des Kathodengases am Zelleingang	bar
$p_{H_2(in)}$	Partialdruck des Wasserstoffs am Zelleingang	bar
$p_{Luft(in)}$	Partialdruck der Luft am Zelleingang	bar
p_k	Reaktionsordnung bzgl. der Spezies S_k	
$p_S(T_{BZ})$	Sättigungs-Dampfdruck bei Zelltemperatur	bar
Q	Verhältnis von in die Zelle transportiertem und in der Reaktion produziertem Wasser zu maximal als Wasserdampf aus der Zelle transportiertem Wasser	
R	Elektrischer Widerstand	Ω
R_{ads}	Adsorptionswiderstand	Ω
R_{CT}	Effektiver Durchtrittswiderstand	Ω
ΔR_{CT}	Differentieller Effektiver Durchtrittswiderstand	Ω

Symbol	Bedeutung	Einheit
R_{Dif}	Diffusionswiderstand	Ω
ΔR_e	Differentieller elektronischer Widerstand des Elektroden-Trägermaterials	Ω
R_M	Membranwiderstand	Ω
R_P	Ionischer Widerstand eines Elektrolytfilms, ionischer Widerstand der Kathoden-Katalysatorschicht	Ω
ΔR_P	Differentieller ionischer Widerstand	Ω
ΔS	Entropieänderung einer chemischen Reaktion	$\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
T	Absolute Temperatur	K
$T_B(An.)$	Temperatur der Befeuchtungseinheit für das Anodengas	$^{\circ}\text{C}$
$T_B(Kath.)$	Temperatur der Befeuchtungseinheit für das Kathodengas	$^{\circ}\text{C}$
T_{BZ}	Temperatur der Brennstoffzelle	$^{\circ}\text{C}$
t	Zeit	s
U	Elektrische Spannung	V
U_0	Spannungsamplitude	V
V	Volumen	cm^3
Z	Impedanz	Ω
Z_{DL}	Impedanz der elektrochemischen Doppelschicht	Ω
Z_F	Faraday-Impedanz	Ω
Z_I	Impedanz der Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Katalysator	Ω
ΔZ_I	Differentielle Impedanz der Grenzschicht	Ω

Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
α_a, α_c	Anodischer und kathodischer Durchtrittsfaktor	
φ	Phasenverschiebung zwischen Wechselstrom und Wechselspannung	
λ	Gasfluss in Vielfachen der stöchiometrischen Flussrate	
η	Überspannung	V
η_D	Durchtrittsüberspannung	V
η_L	Lastwirkungsgrad	
η_{th}	Thermodynamischer Wirkungsgrad	
ν	Stöchiometrische Zahl	
σ	Leitfähigkeit	S
ω	Winkelgeschwindigkeit, Kreisfrequenz	s ⁻¹

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle	5
2.1.1	Elektrochemie einer PEM-Brennstoffzelle	5
2.1.1.1	Grundlagen	5
2.1.1.2	Leerlaufspannung und Wirkungsgrad	7
2.1.1.3	Die Verhältnisse bei Stromfluss	8
2.1.2	Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle	10
2.1.2.1	Die Membran	10
2.1.2.2	Die Katalysatorschicht	12
2.1.2.3	Die Gasdiffusionsschicht	14
2.1.2.4	Die Stromkollektorplatten	14
2.1.3	Wasserhaushalt einer PEM-Brennstoffzelle	15
2.2	Impedanzspektroskopie	18
2.2.1	Mathematische Grundlagen	18
2.2.2	Impedanzmodell einer glatten Elektrode	19
2.2.3	Modellierung poröser Strukturen	24
2.3	Diagnostische Methoden zur Erfassung des Brennstoffzellenzustandes	28
2.3.1	Überwachung von Stromdichte und Zellspannung	29

2.3.2	Auswertung von Strom-Spannungs-Kennlinien	29
2.3.3	Anwendung der Impedanzspektroskopie	30
3	Literaturübersicht	33
3.1	Untersuchungen von Teil- und Modellsystemen von Brennstoffzellen	33
3.2	Gleichstrommodelle für PEM-Brennstoffzellen	35
3.3	Impedanzbasierte Modelle und Untersuchungen von Brennstoffzellen	36
4	Experimentelles	39
4.1	Die untersuchten Brennstoffzellen und der Messstand	39
4.2	Die Messbedingungen	41
5	Diagnose des Brennstoffzellenzustands	43
5.1	Typische Merkmale der Brennstoffzellen - Impedanzspektren . . .	43
5.2	Ableitung des Brennstoffzellen-Modells	46
5.2.1	Der klassische Modellansatz: Das Kathodenmodell	47
5.2.2	Messungen an H ₂ /H ₂ -Zellen	51
5.2.3	Das Zweielektrodenmodell	53
5.2.4	Simulierte Brennstoffzellen-Impedanzspektren	55
5.3	Einfluss der Betriebsparameter auf den Zustand der Brennstoffzelle	57
5.3.1	Variation der Stromdichte	58
5.3.2	Einfluss der Gasflüsse	63
5.3.2.1	Das Kathodengas	63
5.3.2.2	Das Anodengas	69
5.3.3	Die Gasbefeuchtung	70
5.3.3.1	Die Feuchte des Kathodengases	70
5.3.3.2	Die Feuchte des Anodengases	76
5.3.4	Die Temperatur der Brennstoffzelle	77
5.3.5	Variation des Gasdruckes	82

5.3.6	Zusammenfassende Diskussion	85
6	Fragestellungen im Hinblick auf die online-Diagnose	87
7	Bestimmung von Betriebsparametern mittels Impedanzspektroskopie	91
7.1	Gleichzeitige Bestimmung mehrerer Betriebsparameter	91
7.2	Bestimmung einzelner Betriebsparameter	97
7.2.1	Der Kathodengasfluss	98
7.2.2	Der Anodengasfluss	101
7.2.3	Die Feuchte des Kathodengases	101
7.2.4	Die Feuchte des Anodengases	104
7.2.5	Die Temperatur der Brennstoffzelle	104
7.2.6	Der anodenseitige Gasdruck	105
7.2.7	Der kathodenseitige Gasdruck	107
7.2.8	Fazit	110
8	Online-Diagnose-Konzept	111
8.1	Ermittlung des Diffusionswiderstandes	114
8.2	Ermittlung des Membranwiderstandes	119
8.3	Ermittlung des protonischen Widerstandes der Kathode	120
8.4	Ermittlung des effektiven Durchtrittswiderstandes	123
8.5	Diskussion	124
9	Ansatz zur impedanzbasierten Regelung von Brennstoffzellenstapeln	129
9.1	Diagnose und Behebung ungünstiger Zustände an einer Einzelzelle	130
9.2	Zustandsdiagnose für einen Brennstoffzellenstapel	134
9.3	Regelungskonzept für einen Brennstoffzellenstapel	136

10 Zusammenfassung und Ausblick	139
10.1 Zusammenfassung	139
10.2 Empfehlungen und Ausblick	142
Literaturverzeichnis	143

Kapitel 1

Einleitung

Der Bedarf an Primärenergie wird heute weltweit hauptsächlich aus fossilen Brennstoffen und Kernenergie aus Uran gedeckt. Die damit verbundenen ökologischen Probleme und Risiken sind hinlänglich bekannt. Hinzu kommt, dass die Vorräte an diesen Energieträgern begrenzt sind. Um die Umweltbelastung möglichst gering zu halten, ist zum einen eine möglichst effiziente und umweltverträgliche Nutzung der fossilen Energieträger nötig, zum anderen muss langfristig eine Umstellung auf regenerative Energien erfolgen.

Die Brennstoffzelle wandelt die in einem Brennstoff (in der Regel Wasserstoff) enthaltene chemische Energie direkt in elektrische Energie um. Beim Betrieb der Brennstoffzelle mit reinem Wasserstoff entsteht dabei als Abfallprodukt lediglich Wasser. Die Brennstoffzelle hat damit das Potential, im Rahmen einer Energieversorgung auf Basis erneuerbarer Energien als Energiewandler mit Wasserstoff als Energiespeicher zu dienen. Die Verfahren zur umweltgerechten Herstellung von Wasserstoff sind heute aber noch unwirtschaftlich (z.B. die Elektrolyse von Wasser mit Strom aus regenerativen Energien) oder befinden sich noch in einem frühen Forschungsstadium (z.B. die Produktion von Wasserstoff durch Algen). Der heute gängigste Ansatz zur Erzeugung von Wasserstoff ist dessen Gewinnung aus wasserstoffhaltigen Brennstoffen wie z.B. Erdgas oder Methanol, die sogenannte Reformierung. Bei diesem Prozess entstehen jedoch, ebenso wie bei der direkten Nutzung dieser Brennstoffe, umweltrelevante Stoffe wie Kohlenstoffdioxid und -monoxid.

Die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie ist im Gegensatz zur Energieumwandlung in Wärmekraftmaschinen nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt. Daher liegt der theoretische elektrische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle deutlich höher als der z.B. einer Gasturbine. Es besteht al-

so durchaus die Möglichkeit, mit Hilfe von Brennstoffzellen zu einer effizienteren Nutzung von Brennstoffen und somit zu einer ökologisch und ökonomisch sinnvolleren Energieumwandlung zu gelangen. Eine Grundvoraussetzung dafür ist, dass ein Brennstoffzellensystem einen sehr hohen Wirkungsgrad erzielt. Dazu ist es erforderlich, dass sich die Brennstoffzelle stets in einem für die Anwendung optimalen Betriebszustand befindet, was durch ein geeignetes Diagnose- und Regelungskonzept gewährleistet werden kann. Die heute übliche Überwachung der Einzelzellspannungen eines Brennstoffzellenstapels zeigt Abweichungen vom optimalen Betriebszustand an, liefert aber keinerlei Informationen über die Ursachen. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ist es hingegen möglich, die mikroskopischen Vorgänge in der Brennstoffzelle sichtbar zu machen und somit Aussagen über die Ursachen für Abweichungen vom optimalen Betriebsverhalten zu treffen.

Die vorliegende Arbeit zeigt Möglichkeiten und Grenzen der Impedanzspektroskopie für die online-Diagnose - d.h. die Diagnose im laufenden Betrieb - an Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen auf. Dazu wurde zunächst ein Impedanzmodell für die Brennstoffzelle auf Basis eines Ersatzschaltbildes erstellt (Abschnitt 5.2). Es wurden umfangreiche Parameterstudien an einer Einzelzelle durchgeführt und mit Hilfe des Modells ausgewertet. Dadurch konnten tiefgreifende Kenntnisse über die Vorgänge in der Brennstoffzelle sowie deren Abhängigkeiten von den äußeren Parametern Temperatur, Druck, Gasflüsse und Befeuchtung gewonnen werden. Es wurde gezeigt, dass der innere Zustand einer Brennstoffzelle sehr gut mit Hilfe der Impedanzspektroskopie charakterisiert werden kann. Die wichtigsten Ergebnisse werden in Abschnitt 5.3 diskutiert.

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen werden in den darauf folgenden Kapiteln Fragestellungen im Hinblick auf eine impedanzbasierte online-Diagnose bzw. Regelung diskutiert. Zunächst wird gezeigt, dass es für heutige PEM-Brennstoffzellen nicht möglich ist, die Betriebsparameter eines Brennstoffzellensystems aus den Impedanzspektren zu bestimmen. Eine Regelung auf der Grundlage eines Kennfeldes ist somit nicht realisierbar. Umgekehrt ist es auch nicht möglich, den Zustand der Brennstoffzelle bei bekannten Betriebsparametern vorherzusagen, was die Notwendigkeit einer online-Diagnose des Brennstoffzellenzustandes unterstreicht.

Die Aufnahme eines Impedanzspektrums und die Auswertung mit dem Modell dauert mehrere Minuten. Für eine online-Diagnose ist diese Zeitspanne deutlich zu lang. In Kapitel 8 wird eine Methode entwickelt, die für die Diagnose des Brennstoffzellenzustandes wichtigsten Informationen direkt aus einer geringen Anzahl von Impedanzmesspunkten zu gewinnen, ohne den Umweg über das Modell gehen zu müssen. Dies führt zu einer erheblichen Verkürzung der Mess- und Auswertezeit und macht die Methode für die online-Diagnose anwendbar.

In Kapitel 9 wird die Übertragbarkeit dieser Methode von einer Einzelzelle auf einen Brennstoffzellenstapel diskutiert und ein Ansatz für ein auf der entwickelten Diagnosemethode basierendes Regelungskonzept für einen Brennstoffzellenstapel vorgestellt.

Es folgt eine Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse der Arbeit und ein Ausblick auf mögliche weitere Aktivitäten in diesem Bereich.

Die Arbeit beginnt mit einer Zusammenfassung der zum Verständnis der Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen in den Bereichen Brennstoffzelle, Impedanzspektroskopie und Diagnostik (Kapitel 2), einer Übersicht über für die Arbeit relevante Veröffentlichungen anderer Autoren (Kapitel 3) und einer Beschreibung der untersuchten Brennstoffzellen sowie der Messplätze und der Messbedingungen (Kapitel 4).

Kapitel 2

Theorie

2.1 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, in dem die chemische Energie eines Brennstoffes direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Es gibt unterschiedliche Ausführungen von Brennstoffzellen, die sich in erster Linie durch die Wahl des Brennstoffes, die Arbeitstemperatur und die Art des Elektrolyten unterscheiden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Brennstoffzelle, einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle, die meist im Bereich zwischen Raumtemperatur und 80°C betrieben wird. Die Einführung in die Funktionsweise von Brennstoffzellen in diesem Kapitel erfolgt daher am Beispiel der PEM-Brennstoffzelle. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Arten von Brennstoffzellen und deren Funktionsweisen findet man z.B. in [1, 2].

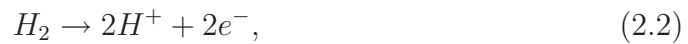
2.1.1 Elektrochemie einer PEM-Brennstoffzelle

2.1.1.1 Grundlagen

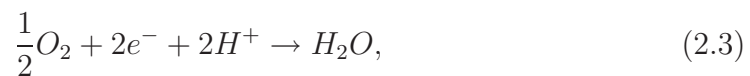
In der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle läuft die als Knallgasreaktion bekannte exotherme Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff



in zwei Halbzellen räumlich getrennt ab. Die bei der Reaktion frei werdende Energie wird dabei direkt in elektrische Energie umgewandelt. Die Abläufe in einer Brennstoffzelle sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. An der Anode läuft die Oxidation von Wasserstoff,



an der Kathode die Reduktion von Sauerstoff und Reaktion mit H^+ unter Bildung von Wasser,



ab. Als Elektrolyt dient eine Polymermembran, die der PEM-Brennstoffzelle ihren Namen gibt und die drei Aufgaben erfüllt: die Trennung der Gasräume für Wasserstoff und Sauerstoff, die Protonenleitung von der Anode zur Kathode und die elektronische Isolierung der beiden Elektroden. Während die an der Anode entstehenden Protonen durch die Membran zur Kathode wandern, fließen die Elektronen durch einen äußeren Leiterkreis und können dort elektrische Arbeit verrichten.

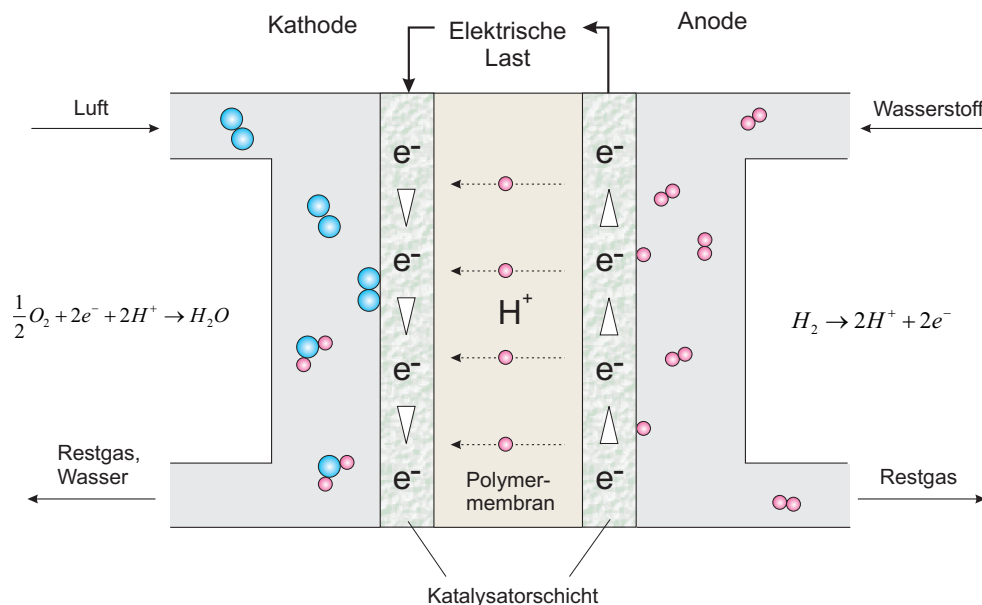


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Abläufe in einer PEM-Brennstoffzelle.

2.1.1.2 Leerlaufspannung und Wirkungsgrad

Die maximale Nutzarbeit der chemischen Reaktion in Gleichung 2.1 ist gegeben durch die Freie Reaktionsenthalpie ΔG . Diese entspricht der maximalen elektrischen Arbeit nFE_0 , die von der Brennstoffzelle im äußeren Leiterkreis verrichtet werden kann, wobei n die Anzahl der übertragenen Elektronen ist (also, bei Ablauf der Reaktion gemäß Gleichung 2.1, $n=2$), F die Faraday-Konstante und E_0 die elektromotorische Kraft (EMK), oft auch als reversible Zellspannung oder theoretische Leerlaufspannung bezeichnet. Die elektromotorische Kraft ist demnach gegeben durch

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (2.4)$$

Unter Normalbedingungen ($T=25^\circ\text{C}$, $p=1013.25$ mbar) ergibt sich für die Standard EMK

$$E_{00} = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (2.5)$$

einer H_2/O_2 -Zelle mit der Freien Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta G^0 = -237.13$ kJmol^{-1} ein Wert von $E_{00} = 1.23$ V. Die Temperaturabhängigkeit der EMK ist mit $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bei konstantem Druck p gegeben durch:

$$\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{nF} \Delta S, \quad (2.6)$$

wobei ΔS die Entropieänderung der Reaktion ist. Da im Laufe der Reaktion 2.1 die im gasförmigen Zustand befindliche Stoffmenge und somit auch die Entropie abnimmt, sinkt die Zellspannung mit steigender Temperatur. Es ergibt sich ein Wert von $\frac{\partial E_0}{\partial T} = -0.85$ mVK^{-1} ([3], S.80).

Die Abhängigkeit der EMK vom Gesamtdruck ist gegeben durch die Gleichung (zur Herleitung siehe z.B. [2, 4])

$$E_0(p) = E_0(p_0) - \Delta n \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p_0}, \quad (2.7)$$

wobei Δn die Änderung der Anzahl gasförmiger Moleküle während der Reaktion ist. Danach führt eine Erhöhung des Gesamtdrucks in einer H_2/O_2 -Zelle von 1 bar auf 10 bar zu einem Anstieg der EMK um 45 mV.

Die tatsächliche Leerlaufspannung von H_2/O_2 -Zellen liegt bei Normalbedingungen meist im Bereich um 1 V, also deutlich unter dem theoretischen Wert von 1.23 V. Hauptverantwortlich hierfür ist die träge Kinetik der Sauerstoffreduktion, die zur Ausbildung von Mischpotentialen führt [5, 6].

Der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} einer Brennstoffzelle ist gegeben durch

das Verhältnis von maximal erhältlicher elektrischer Energie zur Reaktionsenthalpie der Knallgasreaktion (Gleichung 2.1):

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H}. \quad (2.8)$$

Durch die Definition der Heizwertspannung $E_0^H = -\frac{\Delta H}{nF}$ (dies ist die fiktive Klemmenspannung, die sich aus der Reaktionsenthalpie ergibt) kann man den Wirkungsgrad mit Hilfe der EMK berechnen:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFE_0}{-nFE_0^H} = \frac{E_0}{E_0^H}. \quad (2.9)$$

Für die H_2/O_2 -Zelle ergibt sich bei Normalbedingungen

$$\eta_{th} = \frac{1.23V}{1.48V} = 0.83. \quad (2.10)$$

2.1.1.3 Die Verhältnisse bei Stromfluss

Fließt ein Strom durch den äußeren Leiterkreis, so weicht die Zellspannung von der Leerlaufspannung ab. Der Lastwirkungsgrad η_L der Brennstoffzelle ist gegeben durch das Verhältnis der von der Brennstoffzelle bei der Stromdichte j abgegebenen elektrischen Energie zur Reaktionsenthalpie der Knallgasreaktion bzw. analog zu Gleichung 2.9 durch das Verhältnis der Klemmenspannung der Brennstoffzelle bei der Stromdichte j , $E_{Kl}(j)$, zur Heizwertspannung E_0^H :

$$\eta_L = \frac{E_{Kl}(j)}{E_0^H}. \quad (2.11)$$

Der tatsächliche Wirkungsgrad der Brennstoffzelle ergibt sich aus dem Produkt des Lastwirkungsgrades und dem Quotienten aus für die Reaktion genutztem und in die Brennstoffzelle geleitetem Brenngas.

Ursachen für die Abweichung der Zellspannung von der Leerlaufspannung bei Stromfluss sind die Verschiebungen der beiden Elektrodenpotentiale von den Gleichgewichtspotentialen sowie der ohmsche Spannungsabfall über den Elektrolyten. Die Abweichung des Elektrodenpotentials vom jeweiligen Gleichgewichtspotential nennt man Überspannung η . Der an einer Elektrode ablaufende elektrochemische Prozess kann durch eine Vielzahl von Faktoren gehemmt sein. Die Summe aller dieser Hemmungen liefert die Gesamtüberspannung einer Elektrode. Eine Hemmung, die bei allen stromdurchflossenen Elektroden auftritt, wird durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze Elektrode/Ionenleiter verursacht. Die dadurch auftretende Potentialverschiebung

wird Durchtrittsüberspannung genannt. Der Zusammenhang zwischen der Durchtrittsströmdichte j_D und der Durchtrittsüberspannung η_D ist gegeben durch die Butler-Volmer-Gleichung (zur Herleitung siehe z.B. [3]):

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta_D \right] \right\}, \quad (2.12)$$

wobei j_D^+ und j_D^- die Teilströmdichten der Hin- und Rückreaktion sind, j_0 die Austauschströmdichte, α_a und α_c der anodische und der kathodische Durchtrittsfaktor, n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faradaykonstante, R die molare Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin.

Für $|\eta_D| \gg \frac{RT}{nF}$ ($= \frac{25.7}{n}$ mV bei 25°C) kann in der Butler-Volmer-Gleichung die jeweilige Gegenreaktion vernachlässigt werden. Für den kathodischen Strom erhält man dann beispielsweise

$$j_D = -j_0 \exp \left[-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta_D \right]. \quad (2.13)$$

Logarithmieren dieser Beziehung führt zur Tafelschen Gleichung:

$$\eta_D = \frac{2.3RT}{\alpha_c n F} \log j_0 - \frac{2.3RT}{\alpha_c n F} \log |j_D|. \quad (2.14)$$

Die Größe $-\frac{2.3RT}{\alpha_c n F}$ heißt Tafel-Neigung.

Die Herleitung von Gleichung 2.12 beruht auf der Annahme, dass der Ladungsaustausch von n Elektronen in einem Schritt erfolgt. Bei Redoxreaktionen mit $n > 1$ muss aber in der Regel von mehreren konsekutiven Ladungsdurchtrittsschritten ausgegangen werden. Handelt es sich dabei um identische Durchtrittsschritte (mit demselben Durchtrittsfaktor und derselben Austauschströmdichte), so ist die Anzahl der Elektronen, die in einem Teilschritt übertragen werden, gleich $\frac{n}{p}$, wobei p die Anzahl der Teilschritte ist. In diesem Fall bleibt die Form der Butler-Volmer-Gleichung unverändert. Es ist lediglich n zu ersetzen durch $\frac{n}{p}$, wobei in den meisten Fällen $\frac{n}{p} = 1$ ist.

Wesentlich komplexer werden die Verhältnisse für den Fall unterschiedlicher Durchtrittsreaktionen mit unterschiedlichen Durchtrittsfaktoren und Austauschströmdichten (siehe hierzu z.B. [3]).

Neben der stets vorhandenen Durchtrittshemmung treten an einer Elektrode in der Regel weitere Hemmungen auf, z.B. durch zu langsamen Stofftransport zur Elektrode hin oder von der Elektrode weg, was zu Diffusionsüberspannungen führt, oder durch langsame gekoppelte Reaktionsschritte, wie z.B. Adsorptionsvorgänge, was sogenannte Reaktionsüberspannungen verursacht.

2.1.2 Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle

In Abbildung 2.2 ist der Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle schematisch dargestellt. Kernstück der Brennstoffzelle ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEE). Diese besteht aus der Polymer-Membran, auf der die beiden Elektroden (d.h. die Katalysatorschichten) aufgebracht sind. Darauf folgt auf beiden Seiten eine Gasdiffusionsschicht, die in erster Linie die Aufgabe hat, das Gas möglichst gleichmäßig über die gesamte Elektrodenfläche zu verteilen. An die Gasdiffusionsschicht schließt sich die Stromkollektorplatte an, die neben der Stromableitung dazu dient, den An- und Abtransport von Gasen und Wasser zu gewährleisten. Die Dichtungen auf beiden Seiten verhindern ein Entweichen von Gasen aus der Brennstoffzelle. Im Folgenden wird kurz auf die Eigenschaften der wichtigsten Komponenten und auf die an sie gestellten Anforderungen eingegangen.

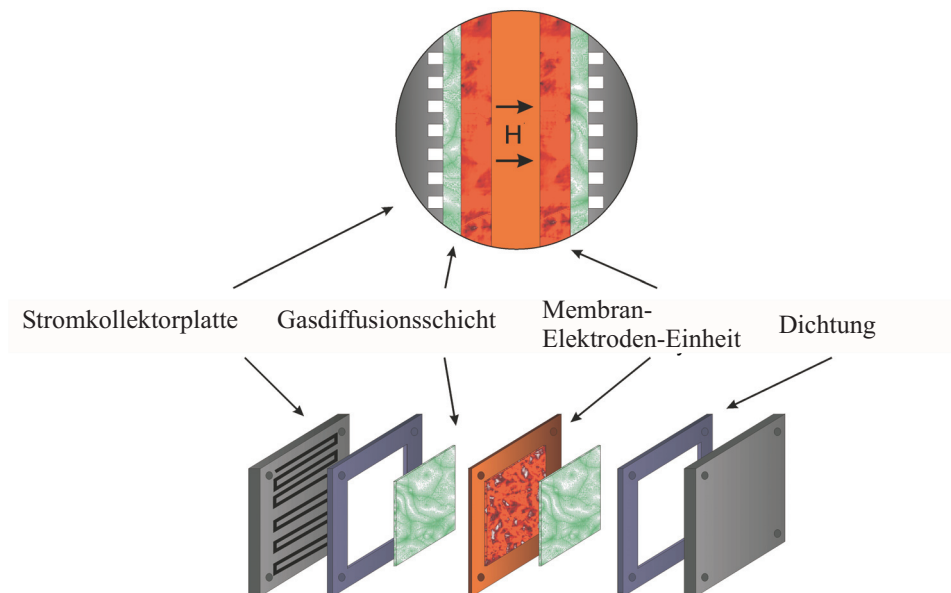


Abbildung 2.2: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle.

2.1.2.1 Die Membran

Die Polymer-Membran muss drei Anforderungen erfüllen: eine hohe protonische Leitfähigkeit, elektronische Isolierung sowie eine geringe Permeabilität für Wasserstoff und Sauerstoff zur Trennung der Gasräume. Die heute üblicherweise in PEM-Brennstoffzellen eingesetzten Membranen bestehen aus einem sulfonierten

Fluorcopolymer (perfluorocarbon sulfonic acid, PFSA) mit einer Dicke zwischen 25 μm und 175 μm . Das wohl bekannteste Material dieser Art ist Nafion der Firma DuPont, dessen chemische Struktur in Abbildung 2.3 zu sehen ist. Die Polymerketten bestehen aus einem Polytetrafluorethylen (PTFE)-Rückrat mit perfluorierten Seitenketten, die in SO_3^- -Gruppen enden.

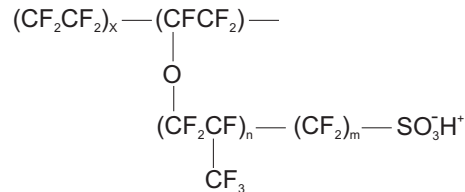


Abbildung 2.3: Chemische Struktur von Nafion.

Der Ladungstransport geschieht durch Wanderung von solvatisierten Protonen von einer SO_3^- -Gruppe zur nächsten. Dadurch findet neben dem Protonentransport auch ein Wassertransport von der Anode zur Kathode statt (sog. elektroosmotischer Sog). Durch das von der Anode antransportierte und das an der Kathode in der Reaktion gebildete Wasser entsteht über der Membran ein Wasserkonzentrationsgradient, der zu einer Rückdiffusion von Wasser von der Kathode zur Anode führt. In der Membran bildet sich ein Wasserprofil aus, das sich aus der Überlagerung der Transportprozesse ergibt. Eine gute protonische Leitfähigkeit ist nur bei einem hohen Feuchtegehalt in allen Teilen der Membran gegeben (für Einzelheiten zur Protonenleitung in Polymermembranen siehe z.B. [7–9]). Das an der Kathode durch die Reaktion entstehende Wasser reicht, vor allem bei höheren Zelltemperaturen, in der Regel nicht für eine gute Befeuchtung der Membran aus. Es muss zusätzlich Wasser in die Brennstoffzelle eingebracht werden, z.B. durch Befeuchten der Gase. Die für den Wasserhaushalt der Membran (und der gesamten Brennstoffzelle) wichtigen Größen und Prozesse sind in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

Durch die starke Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit der Membran von deren Feuchtegehalt kommt dem Wasserhaushalt in der PEM-Brennstoffzelle eine wesentliche Bedeutung zu. Eine Eigenschaft der Membran schlägt sich hierbei besonders auf den Betrieb von PEM-Brennstoffzellen nieder: In der Membran wird nur dann ein hoher Feuchtegehalt erzielt, wenn diese mit flüssigem Wasser in Verbindung steht¹. Dadurch wird der Temperaturbereich für den Betrieb von PEM-Brennstoffzellen auf Temperaturen von unter 100°C bei Umgebungsdruck

¹Siehe Abschnitt 5.3.3.1

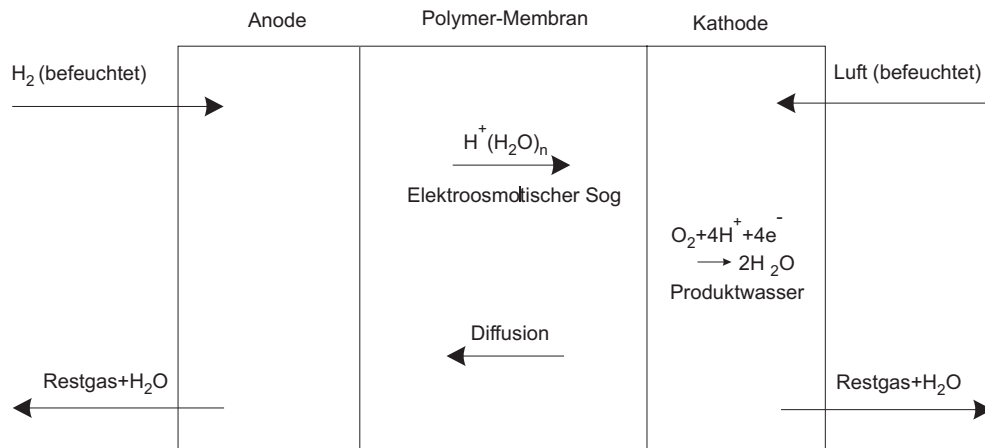


Abbildung 2.4: Wasserhaushalt einer PEM-Brennstoffzelle.

eingeschränkt, was speziell beim Betrieb der Brennstoffzelle mit Reformatgas zu erheblichen Beeinträchtigungen führt, wie im nächsten Abschnitt deutlich wird.

2.1.2.2 Die Katalysatorschicht

Hauptziel für die Herstellung einer kommerziellen Katalysatorschicht ist es, eine möglichst hohe Reaktionsrate bei möglichst geringer Katalysatorbeladung zu erzielen. Das erfordert zum einen eine möglichst hohe Katalysatoroberfläche pro Katalysatorgewicht, was durch kleine, fein verteilte Katalysatorpartikel erreicht wird. Zum anderen muss der zur Verfügung stehende Katalysator optimal genutzt werden. Die Reaktion kann nur an den Stellen stattfinden, die für Gas, Protonen und Elektronen zugänglich sind, das heißt an der Dreiphasengrenze Gas/Katalysator/Elektrolyt.

Als Katalysator dient für die Kathode üblicherweise Platin, während sich die Zusammensetzung des Anodenkatalysators nach der Art der Anwendung richtet. Bei Betrieb der Brennstoffzelle mit reinem Wasserstoff wird auch hier in der Regel reines Platin eingesetzt. Alternativ zu reinem Wasserstoff kann die PEM-Brennstoffzelle auch mit Reformatgas betrieben werden, einem Gasmisch, das bei der Gewinnung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen (z.B. Erdgas oder Methanol), der sogenannten Reformierung, entsteht. Das im Reformatgas enthaltene Kohlenmonoxid führt wegen der niedrigen Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzelle bereits bei sehr geringen Konzentrationen (im Bereich weniger ppm) zu einer Vergiftung des Platinkatalysators und somit zu einem drastischen Einbruch der Zelleistung. Die Verwendung von Platin-Rhutenium-Katalysatoren

führt zu einer deutlichen Erhöhung der CO-Toleranz und somit zu verringerten Anforderungen an die der Brennstoffzelle vorgeschalteten Reinigungsstufen für das Reformatgas.

In der PEM-Brennstoffzelle ist der Katalysator in der Regel kohlenstoffgeträgert, wodurch die Katalysatorbeladung im Vergleich zu ungeträgerten Elektroden erheblich verringert werden kann. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass bei geträgerten Katalysatoren sehr kleine, fein verteilte Katalysatorpartikel realisierbar sind (etwa 2 nm Durchmesser).

Wie bereits erwähnt, muss sichergestellt sein, dass die Katalysatorpartikel für Gas, Protonen und Elektronen erreichbar sind. Die Elektronenleitung wird durch eine gute Verbindung zwischen den Kohlenstoffpartikeln gewährleistet. Die Protonenleitung in der Katalysatorschicht wird durch Zugabe eines Ionomers erreicht, das dem der Membran sehr ähnlich ist. Dadurch sind nicht nur die Katalysatorpartikel in unmittelbarer Nähe der Membran für die Protonen zugänglich, sondern auch die tiefer in der porösen Struktur (vergleiche Abbildung 2.5). Allerdings ist die protonische Leitfähigkeit des Ionomers, ebenso wie die der Membran, nur bei ausreichendem Feuchtegehalt gewährleistet.

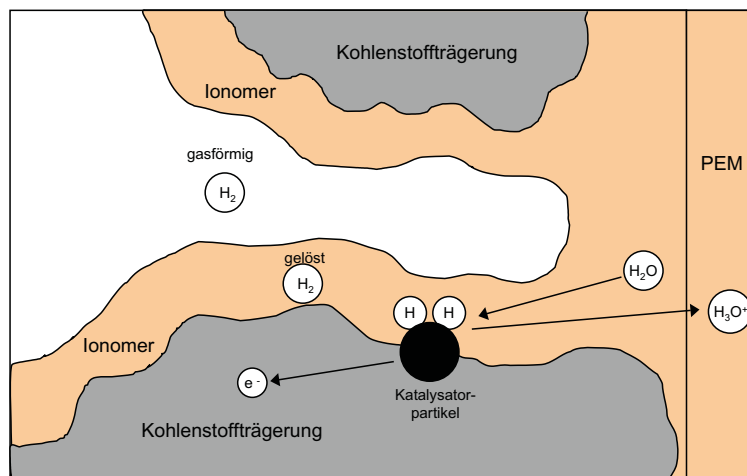


Abbildung 2.5: Dreiphasengrenze Gas/Elektrolyt/Katalysator am Beispiel der Anode. Das Ionomer sorgt für die Protonenleitung in der Katalysatorschicht.

Als Binder für den geträgerten Katalysator wird häufig Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet. Zusätzlich zur bindenden Wirkung sorgt PTFE für die Entstehung von hydrophoben Poren in der Katalysatorschicht, durch die das Gas zu den Katalysatorpartikeln gelangen kann. In einer alternativen, von Wilson [10] entwickelten Elektrodenstruktur wird statt des PTFE das Ionomer zum Binden des geträgerten Katalysatormaterials verwendet. Trotz der fehlenden hydropho-

ben Komponente ist die Gaspermeabilität ausreichend, um eine gute Katalysatornutzung bei hohen Stromdichten zu erreichen [10, 11].

2.1.2.3 Die Gasdiffusionsschicht

Die Gasdiffusionsschicht hat in erster Linie die Aufgabe, das Gas gleichmäßig über die Elektrodenfläche zu verteilen, um so eine möglichst gleichmäßige Nutzung der gesamten Elektrode zu gewährleisten. Zusätzlich muss sichergestellt sein, dass Wasser bzw. Wasserdampf zur Katalysatorschicht bzw. von der Katalysatorschicht weg transportiert werden kann, ohne den Gastransport signifikant zu behindern. Außerdem muss die Gasdiffusionsschicht als Bindeglied zwischen Elektrode und Stromkollektorplatte elektronisch leitend sein. Kommerzielle Gasdiffusionsschichten bestehen in der Regel aus einem porösen Kohlenstoffpapier oder Kohlenstoffgewebe, das teilweise durch PTFE hydrophobisiert ist.

2.1.2.4 Die Stromkollektorplatten

Über die Stromkollektorplatten wird der elektrische Strom abgeleitet. Zudem sind in die Platten die Gaskanäle (das Flowfield) eingearbeitet, die eine möglichst gleichmäßige und effektive Versorgung der Elektrode mit Gas sowie einen guten An- und Abtransport von Wasser gewährleisten sollen. Der Auslegung der Gaskanalstruktur kommt eine entscheidende Bedeutung für die Leistung einer Brennstoffzelle zu. Vor allem für Brennstoffzellenstapel, d.h. Brennstoffzellen mit mehreren Einzelzellen in Serie zum Erzielen höherer Spannungen, gibt es hierzu eine Vielzahl unterschiedlicher Ansätze.

In der in Abbildung 2.2 gezeigten Einzelzelle sind die Stromkollektorplatten als Endplatten ausgeführt. In einem Brennstoffzellenstapel fungieren die Kollektorplatten zwischen den einzelnen Zellen als Bipolarplatten. Das bedeutet, sie schließen auf einer Seite an der Anode einer Zelle an, auf der anderen Seite an der Kathode der nächsten Zelle. Die Elektronen fließen dann von der Anode durch die Bipolarplatte direkt zur Kathode der nächsten Zelle. Zur Gasversorgung der beiden angrenzenden Elektroden sind in die Bipolarplatte auf beiden Seiten Gaskanäle eingearbeitet.

2.1.3 Wasserhaushalt einer PEM-Brennstoffzelle

Wie in den letzten Abschnitten bereits beschrieben, ist eine gute Befeuchtung Voraussetzung für einen optimalen Betrieb der PEM-Brennstoffzelle. Entscheidend für eine hohe Protonenleitfähigkeit der Membran und des Ionomers in den Elektroden ist ein hoher Feuchtegehalt. Zudem ist eine ausreichende Befeuchtung des Ionomers in der Kathode auch für eine hohe Reaktionsrate der Sauerstoffreduktion nötig. Die Gründe hierfür werden im weiteren Verlauf der Arbeit diskutiert. Wie in Abschnitt 2.1.2.1 erwähnt, ist eine optimale Befeuchtung der Membran (und auch des Ionomers in den Elektroden) nur gewährleistet, wenn diese in Kontakt zu flüssigem Wasser steht. Der Wasserhaushalt muss also so geregelt werden, dass in der Brennstoffzelle eine ausreichende Menge an flüssigem Wasser zur Verfügung steht. Andererseits führt ein zu hoher Wassergehalt zu einem erschwerten Gastransport in der Gasdiffusionsschicht.

Für eine sinnvolle Interpretation der Messergebnisse ist es sehr wichtig, die Wasserbilanz der Brennstoffzelle bei den jeweiligen Betriebsbedingungen zu kennen. Im Folgenden wird der Quotient aus mit den Gasströmen in die Brennstoffzelle geführtem plus in der Reaktion produziertem zu maximal in Dampfform aus der Zelle getragenen Wasser berechnet. Der im Folgenden mit Q bezeichnete Quotient liefert somit keine Information über den tatsächlichen Wassergehalt der Brennstoffzelle, er gibt aber Auskunft darüber, ob und in welchem Maße bei den jeweiligen Betriebsparametern Wasser in der Zelle kondensiert und wie sich die Bilanz bei Variation der Betriebsparameter ändert. Bei der Berechnung werden der Druckabfall über der Brennstoffzelle sowie Temperaturgradienten in der Zelle vernachlässigt.

Im Experiment werden die Gase vor Eintritt in die Brennstoffzelle durch mit Wasser gefüllte Gaswaschflaschen geleitet (siehe Kapitel 4). Der Feuchtegehalt der Gase wird durch die Temperatur der Gaswaschflaschen geregelt. Nach Austritt des Gases aus der Flasche ist der Dampfdruck p_D gleich dem Sättigungsdruck bei der Temperatur der Flasche. Dieser ist bei Drücken bis 10 bar näherungsweise unabhängig vom Gesamtdruck und lässt sich durch eine Antoine-Gleichung bestimmen [12]. Danach gilt für den Dampfdruck des Kathodengases, $p_D(Kath.)$, in Abhängigkeit von der Temperatur der Befeuchtungseinheit, $T_B(Kath.)$:

$$p_D(Kath.) = 6.12 \cdot \exp \left(17.28 - \frac{4103}{(T_B(Kath.)/K) - 35.72} \right) \text{ mbar} \quad (2.15)$$

Analog erhält man mit der Temperatur der Anodenbefeuchtungseinheit, $T_B(An.)$, den Dampfdruck des Anodengases, $p_D(An.)$. Die Partialdrücke der Gase bei Ein-

tritt in die Brennstoffzelle sind nach dem Gesetz von Dalton gegeben durch

$$p_{Luft(in)} = p_{gesamt}(Kath.) - p_D(Kath.) \quad (2.16)$$

$$p_{H_2(in)} = p_{gesamt}(An.) - p_D(An.) \quad (2.17)$$

wobei p_{gesamt} der Gesamtdruck des entsprechenden Gasstromes ist. Der Massenstrom des mit dem Luftstrom in die Zelle transportierten Wassers lässt sich aus den idealen Gasgleichungen für die Luft

$$p_{Luft}V = m_{Luft}R_{Luft}T \quad (2.18)$$

und den Dampf

$$p_D(Kath.)V = m_W R_W T \quad (2.19)$$

berechnen, wobei m_{Luft} und m_W die Massen der Luft bzw. des Wasserdampfes sind und R_{Luft} und R_W deren spezifische Gaskonstanten. Durch Auflösen der Gleichungen nach V/T , Gleichsetzen und Ableiten nach der Zeit folgt für den Massenstrom des mit dem Luftstrom in die Zelle transportierten Wassers, $\dot{m}_{W(in)}(Kath.)$:

$$\dot{m}_{W(in)}(Kath.) = \dot{m}_{Luft(in)} * \frac{R_{Luft} p_D(Kath.)}{R_W p_{Luft(in)}}. \quad (2.20)$$

Der Massenstrom des mit dem Wasserstoffstrom in die Zelle transportierten Wassers, $\dot{m}_{W(in)}(An.)$, ergibt sich analog zu

$$\dot{m}_{W(in)}(An.) = \dot{m}_{H_2(in)} * \frac{R_{H_2} p_D(An.)}{R_W p_{H_2(in)}}, \quad (2.21)$$

wobei R_{H_2} die spezifische Gaskonstante von Wasserstoff ist. Durch eine einfache Rechnung erhält man die Masse des durch die Reaktion produzierten Wassers in Gramm/Minute:

$$\dot{m}_W(Reaktion) = I * 5.6 \cdot 10^{-3} gmin^{-1} A^{-1} \quad (2.22)$$

I ist die von der Zelle gelieferte Stromstärke.

Der Dampfdruck in den Gasströmen bei Austritt aus der Brennstoffzelle entspricht maximal dem Sättigungsdruck bei der Zelltemperatur, $p_S(T_{BZ})$. Die Partialdrücke der Gase am Zellausgang lassen sich wiederum nach dem Gesetz von Dalton berechnen:

$$p_{Luft(aus)} = p_{gesamt}(Kath.) - p_S(T_{BZ}) \quad (2.23)$$

$$p_{H_2(aus)} = p_{gesamt}(An.) - p_S(T_{BZ}) \quad (2.24)$$

Die maximalen Wasserdampf-Massenströme aus der Brennstoffzelle sind dann gegeben durch (die Berechnung erfolgt analog zu der für die Massenströme in die Zelle):

$$\dot{m}_{W(aus)}(Kath.) = \dot{m}_{Luft(aus)} \frac{R_{Luft} p_S(T_{BZ})}{R_W p_{Luft(aus)}} \quad (2.25)$$

$$\dot{m}_{W(aus)}(An.) = \dot{m}_{H_2(aus)} \frac{R_{H_2} p_S(T_{BZ})}{R_W p_{H_2(aus)}}, \quad (2.26)$$

wobei $\dot{m}_{Luft(aus)}$ und $\dot{m}_{H_2(aus)}$ die Massenströme der Gase am Zellausgang sind, die sich aus den Massenströmen am Zelleingang und den in der Reaktion umgesetzten Stoffmengen berechnen lassen.

Das Verhältnis Q von der Zelle mit den Gasströmen zugeführtem plus in der Reaktion produziertem Wasser zu maximal in Dampfform aus der Zelle transportiertem Wasser ist dann gegeben durch:

$$Q = \frac{\dot{m}_{W(in)}(Kath.) + \dot{m}_{W(in)}(An.) + \dot{m}_W(Reaktion)}{\dot{m}_{W(aus)}(Kath.) + \dot{m}_{W(aus)}(An.)}. \quad (2.27)$$

Bei den hier benutzten Standard-Betriebsparametern für die Brennstoffzelle (siehe Abschnitt 4.2) ergibt sich für Q ein Wert von 1.55. Das heißt, dass bei diesen Bedingungen Wasser in der Zelle auskondensiert und die Gasströme beim Austritt aus der Zelle nicht nur Wasserdampf, sondern auch flüssiges Wasser mit sich führen müssen, um ein Überfluten der Brennstoffzelle zu verhindern.

Obwohl die hier durchgeführte Berechnung die tatsächliche Situation stark vereinfacht darstellt, kann man anhand des Quotienten Q feststellen, ob ein hohes Maß an flüssigem Wasser in der Zelle vorhanden ist oder ob die Bilanz eher ausgeglichen ist. Zudem ist es sehr wichtig zu wissen, wie sich die Bilanz tendenziell bei Variation der Betriebsparameter ändert. In einigen Fällen ist der Quotient Q nicht sehr aussagekräftig, weil er keinerlei Aufschluss über die Menge des in der Brennstoffzelle umgesetzten Wassers gibt. Daher wird im weiteren Verlauf der Arbeit zum Teil Q angegeben, zum Teil die entsprechenden Wassermassen.

2.2 Impedanzspektroskopie

Unter Impedanzspektroskopie versteht man die Messung des Wechselstromwiderstandes eines Systems über einen bestimmten Frequenzbereich. Dabei wird das System elektrisch angeregt (durch eine Wechselspannung oder einen Wechselstrom) und die Antwort des Systems (der resultierende Wechselstrom oder die resultierende Wechselspannung) beobachtet.

Die Impedanzspektroskopie hat in den letzten Jahren sehr stark an Bedeutung gewonnen. Das liegt einerseits an der rasanten Entwicklung der Messtechnik, andererseits aber auch an den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Methode. Impedanzspektroskopie kann generell an allen Systemen angewendet werden, bei denen eine Änderung des Spannungsabfalls über dem System zu einer charakteristischen Änderung des Stromes führt. Die Hauptanwendung liegt in der Untersuchung elektrochemischer Systeme. Sehr bedeutend ist die Impedanzspektroskopie für die Beobachtung von Prozessen an Einzelelektroden, aber auch für die Charakterisierung kompletter elektrochemischer Zellen wie Batterien oder Brennstoffzellen. Hier gewinnt man mit der integralen Messung sehr viele Informationen über das System, die Zuordnung von Merkmalen im Impedanzspektrum zu Prozessen in der Zelle gestaltet sich jedoch häufig schwierig.

In den folgenden Abschnitten wird in die mathematischen Grundlagen der Impedanzspektroskopie eingeführt und anschließend ein einfaches Ersatzschaltbild für eine Elektrode entwickelt. Ziel dieses Kapitels ist es, ein grundlegendes Verständnis für die Messmethode zu vermitteln und ausreichend theoretische Grundlagen zu schaffen, um das für die Arbeit verwendete Modell zu verstehen. Eine detailliertere Einführung in die Impedanzspektroskopie findet man z.B. in [13] oder in den sehr empfehlenswerten Bedienungshandbüchern der Firma Zahner.

2.2.1 Mathematische Grundlagen

Prägt man einem System eine Wechselspannung

$$U = U_0 \exp(i\omega t) \quad (2.28)$$

auf, so resultiert daraus ein Wechselstrom

$$I = I_0 \exp(i(\omega t - \varphi)), \quad (2.29)$$

der gegenüber der Spannung eine Phasenverschiebung φ aufweist. Die Impedanz des Systems ist dann definiert als Quotient aus Wechselspannung und Wechsel-

strom,

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} \exp(i\varphi) = |Z| \exp(i\varphi) \quad (2.30)$$

oder

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + i\operatorname{Im}(Z) \quad (2.31)$$

Die Stromantwort des Systems und somit auch die Impedanz Z sind frequenzabhängig. Um möglichst viele Informationen über das untersuchte System zu erhalten, sollte der Frequenzbereich für die Impedanzmessungen sehr breit gewählt werden. Begrenzende Faktoren sind hier im niederfrequenten Bereich die zeitliche Stabilität des Systems, im hochfrequenten Bereich - vor allem für niederohmige Systeme wie die Brennstoffzelle - der Einfluss von Induktivitäten im Messaufbau (z.B. Kabelinduktivitäten).

Die Theorie der Impedanzspektroskopie basiert darauf, dass das untersuchte System kausal ist, sich im Laufe der Messung nicht ändert und linear ist. Die letzte Bedingung ist für elektrochemische Systeme in der Regel nicht erfüllt. Dennoch kann man die Impedanzspektroskopie anwenden, wenn man die Spannungsamplitude so klein wählt, dass die Stromantwort des Systems näherungsweise linear ist.

Wird ein System wie oben beschrieben bei einer festen Gleichspannung mit einer Wechselspannung angeregt und die Stromantwort gemessen, so spricht man von einer potentiostatischen Messung, bei Anregung durch einen Wechselstrom bei festem Gleichstrom von einer galvanostatischen Messung. Auch hier muss darauf geachtet werden, dass die Amplitude der Spannungsantwort ausreichend klein ist.

2.2.2 Impedanzmodell einer glatten Elektrode

Jeder in einem untersuchten System ablaufende Prozess, der einen Einfluss auf die Änderung des Stroms bei Änderung der Spannung hat, trägt zur Impedanz des Systems bei. Prozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten überlagern sich im Impedanzspektrum. Um auf der Grundlage von Impedanzmessungen quantitative Aussagen über ein System treffen zu können, braucht man ein physikalisches Modell des Systems, das alle Prozesse beinhaltet, die einen signifikanten Beitrag zur Impedanz des Systems leisten. Das kann entweder ein mathematisches Modell sein oder eine elektrische Schaltung, die das gleiche Impedanzverhalten zeigt wie das untersuchte System und vor allem auch dessen physikalische Eigenschaften widerspiegelt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Modell auf Basis eines Ersatzschaltbildes benutzt, um die in der Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse zu beschreiben. Die-

ses wird in Abschnitt 5.2 vorgestellt. Zum besseren Verständnis des Modells wird im Folgenden ein einfaches Ersatzschaltbild für eine Elektrode entwickelt und dessen Impedanzverhalten gezeigt.

Das einfachste Ersatzschaltbild für eine glatte Elektrode ist in Abbildung 2.6 (a) zu sehen. Es besteht aus einer Parallelschaltung aus einem Widerstand R_{CT} , der den Ladungsdurchtritt beschreibt, und einem Kondensator C_{DL} , der für die Doppelschichtkapazität steht.

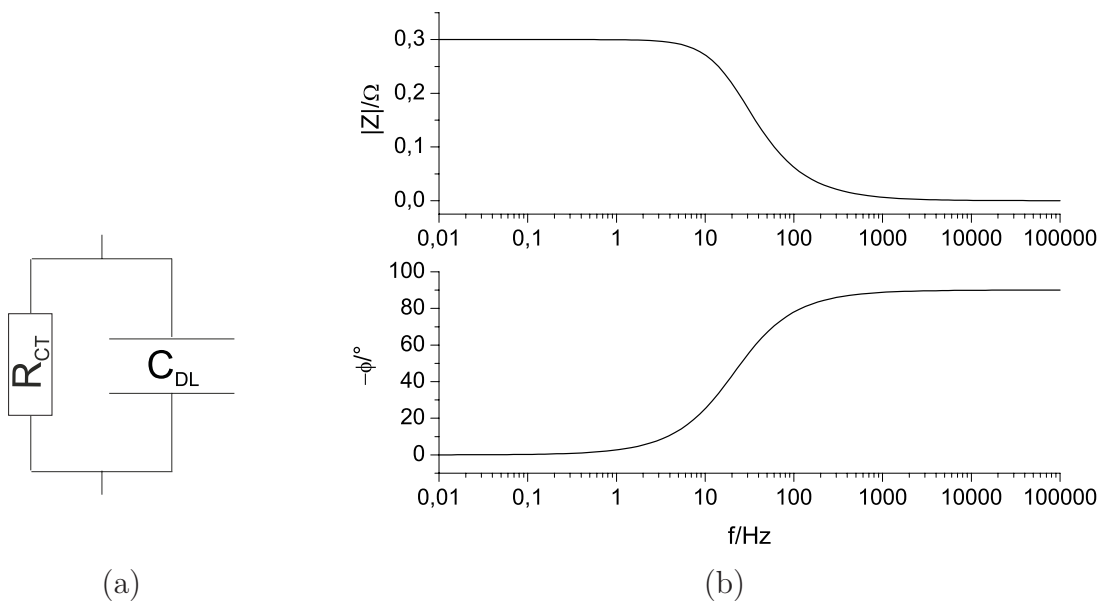


Abbildung 2.6: *RC-Glied zur Beschreibung einer glatten Elektrode (a). Impedanzverlauf des RC-Gliedes in der Bode-Darstellung (b) für $R_{CT}=0.3 \Omega$ und $C_{DL}=0.025 F$.*

Abbildung 2.6 (b) zeigt den Impedanzverlauf dieser Schaltung in der Bode-Darstellung² mit den dort angegebenen Werten für R_{CT} und C_{DL} .

Bei sehr hohen Frequenzen geht die Impedanz des Kondensators ($Z_K = 1/(i\omega C)$) gegen null. Der gesamte Strom fließt über den Kondensator, der Impedanzbetrag des Schaltkreises geht ebenfalls gegen null, die Phasenverschiebung ist -90° wie beim reinen Kondensator. Bei kleiner werdenden Frequenzen kann der Konden-

²Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, ein Impedanzspektrum grafisch darzustellen. Am weitesten verbreitet sind die Bode-Darstellung, in der der Impedanzbetrag $|Z|$, bzw. dessen Logarithmus, und die Phasenverschiebung φ über dem Logarithmus der Frequenz dargestellt werden, und die Auftragung des Imaginärteils der Impedanz über deren Realteil, der Coles-Coles- oder Nyquist-Plot. Letztere Darstellung hat den Nachteil, dass die Frequenz nur noch implizit enthalten ist, zeigt aber manche Effekte deutlicher. In der vorliegenden Arbeit werden beide Darstellungen benutzt. Daher werden hier beide kurz vorgestellt.

sator nicht mehr die gesamte Ladung aufnehmen, ein Teil des Stromes fließt über den Widerstand. Der Impedanzbetrag steigt an, die Phasenverschiebung wird kleiner. Bei sehr kleinen Frequenzen (näherungsweise Gleichstrom) „sperrt“ der Kondensator, fast der gesamte Strom fließt über den Widerstand. Die Phasenverschiebung ist null, der Impedanzbetrag entspricht der Größe des ohmschen Widerstandes.

Im Nyquist-Plot (Abbildung 2.7) entsteht durch dieselbe Schaltung ein Halbkreis, der die reale Achse bei null schneidet und dessen Durchmesser dem Wert des ohmschen Widerstandes entspricht. Die Frequenz nimmt hier von rechts nach links zu.

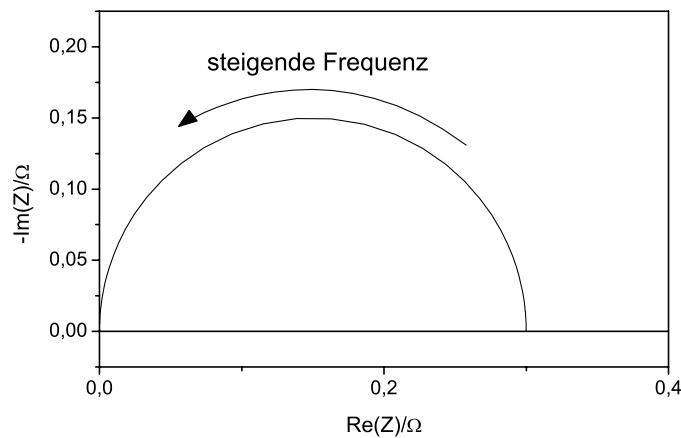


Abbildung 2.7: Nyquist-Plot des in Abbildung 2.6 dargestellten RC-Gliedes mit den dort angegebenen Werten für R_{CT} und C_{DL} .

Der Elektrolyt vor der Elektrode kann durch einen in Serie geschalteten ohmschen Widerstand R_M ³ beschrieben werden. Dieser bewirkt im Nyquist-Plot eine Verschiebung des Halbkreises auf der realen Achse um den Betrag des Elektrolytwiderstandes (siehe Abbildung 2.8).

Außer der Elektrodenkinetik spielen in den meisten elektrochemischen Systemen Diffusionsvorgänge eine große Rolle. Zu deren Beschreibung wurden eine Vielzahl von speziellen Impedanzelementen eingeführt. Der einfachste Fall ist die eindimensionale Diffusion senkrecht zur Elektrodenfläche. Je nach Wahl der Randbedingungen ergeben sich unterschiedliche Ausdrücke (allgemeine Warburg- oder Nernst-Impedanz, spezielle Warburg-Impedanz, geblockte Diffusion). Hier wird beispielhaft die Nernst-Impedanz betrachtet, die später auch im Brennstoffzellenmodell vorkommt. Diese geht von einer festen Konzentration der diffundierenden

³In der PEM-Brennstoffzelle besteht der Elektrolyt aus einer Membran, daher die Bezeichnung R_M

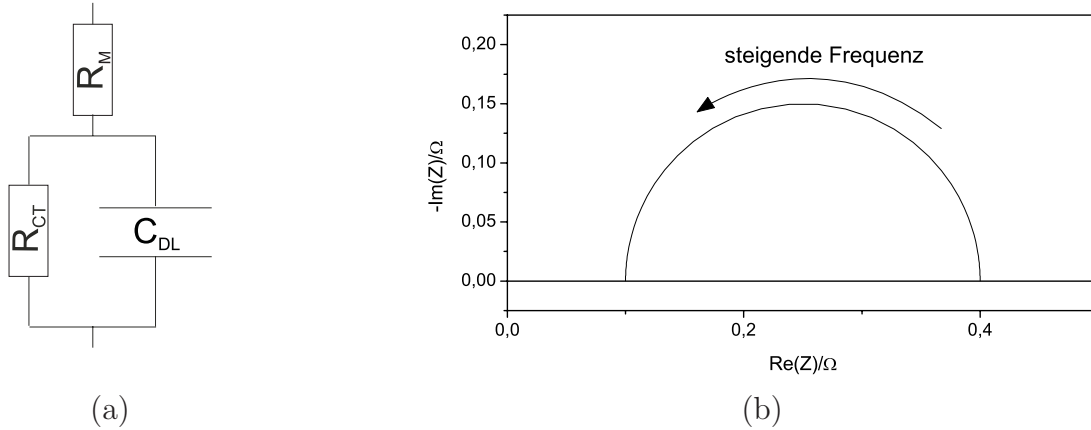


Abbildung 2.8: Ersatzschaltbild zur Beschreibung einer glatten Elektrode mit Elektrolyt (a). Impedanzverlauf der Schaltung in der Nyquist-Darstellung (b) für $R_{CT}=0.3 \Omega$, $C_{DL}=0.025 F$ und $R_M=0.1 \Omega$.

Spezies S_k im Abstand d von der Elektrode und von einer endlichen Diffusionslänge aus. Letzteres bedeutet, dass sich die Konzentrationswelle, die an der Elektrode durch Anlegen der Wechselspannung entsteht, bis zum Abstand d ausbreitet. Der Beitrag dieser Art der Diffusion zur Impedanz ist gegeben durch den Ausdruck (zur Herleitung siehe z.B. [14])

$$Z(i\omega) = \frac{|\nu_k| p_k R T a \tanh(d\sqrt{i\omega/D_k})}{n^2 F^2 c_k A \sqrt{i\omega D_k}}, \quad (2.32)$$

wobei ν_k die stöchiometrische Zahl und p_k die Reaktionsordnung bzgl. der diffundierenden Spezies sind. R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, n die Durchtrittsladungszahl, F die Faraday-Konstante, c_k die Konzentration der Spezies S_k im Abstand d von der Elektrode, A die Elektrodenfläche, d die Diffusionslänge und D_k die Diffusionskonstante. Der Faktor a ist gegeben durch

$$a = \frac{|j_k|}{\alpha_a j_+ + \alpha_c |j_-|}. \quad (2.33)$$

Hierbei ist j_k derjenige der beiden Teilströme j_+ und j_- , durch den S_k verbraucht wird. α_a und α_c sind der anodische und der kathodische Durchtrittsfaktor.

Die Impedanz dieser Art der Diffusion ist analog zu der der in Abbildung 2.9 dargestellten Übertragungskette aus Widerständen R_{Dif} und Kondensatoren C_{Dif} mit kurzgeschlossenem Ende, die gegeben ist durch

$$Z(i\omega) = \sqrt{\frac{R_{Dif}}{i\omega C_{Dif}}} \tanh(\sqrt{i\omega R_{Dif} C_{Dif}}). \quad (2.34)$$

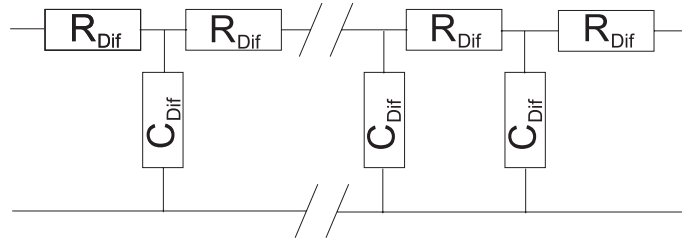


Abbildung 2.9: Unendliche Übertragungskette mit kurzgeschlossenem Ende. Die Impedanz dieser Kette ist analog zur Nernst-Impedanz.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten elektrischen Widerständen und Kondensatoren, die direkt elektrochemische Größen wie Elektrolytwiderstand oder Doppelschichtkapazität repräsentieren, haben die Größen R_{Dif} und C_{Dif} keine unmittelbare physikalische Bedeutung. Der Zusammenhang zwischen R_{Dif} und C_{Dif} und den physikalischen Größen Diffusionskonstante D_k der diffundierenden Spezies und Diffusionslänge d ergibt sich aus Gleichsetzen der Ausdrücke 2.32 und 2.34 zu

$$R_{Dif} = \frac{|\nu_k| p_k R T a}{n^2 F^2 c_k A} \frac{d}{D} \quad (2.35)$$

$$C_{Dif} = \frac{n^2 F^2 c_k A d}{|\nu_k| p_k R T a} \quad (2.36)$$

In der Nyquist-Darstellung erscheint die Nernst-Diffusion als Halbkreis, der für hohe Frequenzen in eine Gerade mit einer Steigung von 45° übergeht (Abbildung 2.10). Der reelle Achsenabschnitt entspricht R_{Dif} .

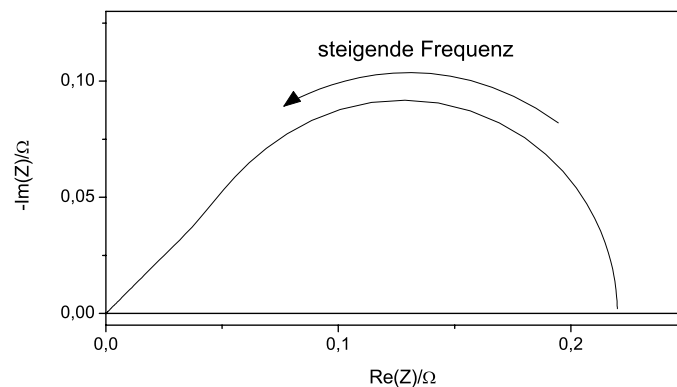


Abbildung 2.10: Impedanzverlauf der Nernst-Diffusion mit $R_{Dif}=0.22 \Omega$ und $C_{Dif}=2 F$.

Im Elektrodenmodell gehört die Diffusion zur Faraday-Impedanz⁴, da sich die Konzentration an der Elektrode direkt auf die Durchtrittsströmdichte auswirkt. Das zugehörige Impedanzelement erscheint in Serie mit dem Durchtrittswiderstand R_{CT} . Die Nernst-Diffusion führt im Nyquist-Plot einer Elektrode zu einem zweiten Halbkreis, der wegen der im Vergleich zur Elektrodenkinetik in der Regel größeren Zeitkonstanten der Diffusion im Bereich niedrigerer Frequenzen liegt (siehe Abbildung 2.11). Die 45°-Gerade ist meist durch Überlagerung verdeckt. Dieses Modell eignet sich, um eine einfache Reaktion mit Diffusionshemmung an einer glatten Elektrode zu beschreiben. Natürlich sind die realen Verhältnisse meist wesentlich komplizierter. In einer Brennstoffzelle z.B. bestehen die Elektroden zumeist aus porösen Strukturen, und Diffusionserscheinungen können in vielfältiger Form auftreten. Zudem wurde für die Brennstoffzelle bisher keine befriedigende Lösung zum Einbringen einer Referenzelektrode gefunden, d.h. es können keine Messungen an einer Elektrode durchgeführt werden, sondern es wird immer die Impedanz der gesamten Zelle gemessen⁵. Dennoch ist es möglich, mit Hilfe einfacher Modelle wichtige Informationen über die Brennstoffzelle zu gewinnen. Die meisten aus der Literatur bekannten Brennstoffzellen-Impedanzmodelle basieren auf der Modellierung der porösen Elektrodenstruktur [15–17], die auch dem in dieser Arbeit verwendeten Modell zu Grunde liegt. Daher wird im nächsten Abschnitt auf die Beschreibung des Impedanzverhaltens poröser Strukturen eingegangen.

2.2.3 Modellierung poröser Strukturen

Im Gegensatz zu glatten Elektroden sind in porösen Strukturen der Ladungsdurchtritt und die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht nicht auf die Oberfläche der Elektrode beschränkt, sondern über die gesamte Elektrode verteilt. Um zu den Reaktionsstätten zu gelangen bzw. von dort abtransportiert zu werden, müssen Ionen und Elektronen durch die poröse Struktur wandern. Diese

⁴Die Faraday-Impedanz ist den Durchtrittsreaktionen zugeordnet. Sie beinhaltet die Impedanzelemente, die Prozesse beschreiben, welche unmittelbar mit dem Ladungsdurchtritt in Verbindung stehen.

⁵Impedanzen von Einzelelektroden werden in der Regel in einer Drei-Elektroden-Anordnung gemessen. Dabei fließt der Strom zwischen Mess- und Gegenelektrode, die Spannung wird zwischen der Messelektrode und einer Referenzelektrode mit festem Potential gemessen. Dadurch wird gewährleistet, dass nur die Potentialverschiebung der Messelektrode erfasst wird. In der Brennstoffzelle hingegen erfolgt die Spannungsmessung zwischen den beiden stromdurchflossenen Elektroden, d.h. es wird stets die Summe der Potentialverschiebungen, und somit der Impedanzen, beider Elektroden sowie des Elektrolyten gemessen.

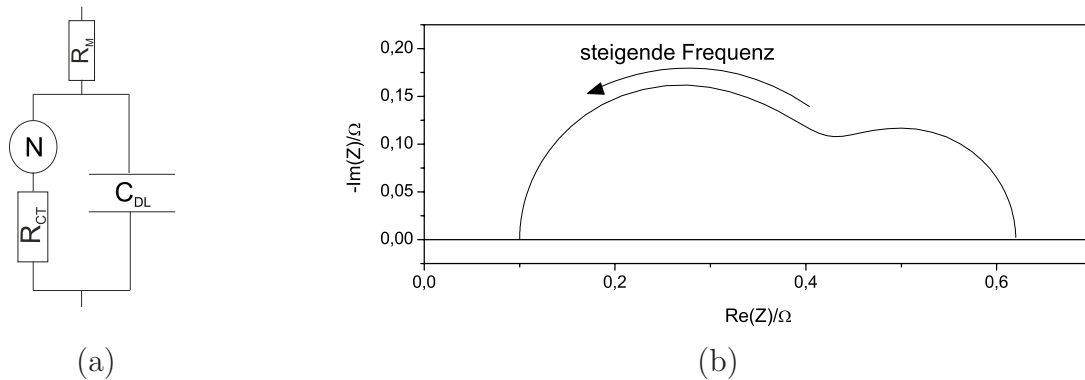


Abbildung 2.11: Ersatzschaltbild zur Beschreibung einer glatten Elektrode mit Elektrolyt und Nernst-Diffusion (a). Impedanzverlauf der Schaltung in der Nyquist-Darstellung (b) für $R_{CT}=0.3 \Omega$, $C_{DL}=0.025 F$, $R_M=0.1 \Omega$, $R_{Dif}=0.22 \Omega$ und $C_{Dif}=2 F$.

setzt der Migration der Ladungsträger einen Widerstand entgegen, was wiederum zu einem Potentialabfall über der Elektrode führt. Diese Tatsache kann erheblichen Einfluss auf das Impedanzverhalten der Elektrode haben. Bei Gasdiffusionselektroden können sich zusätzlich noch Gastransportvorgänge in der porösen Struktur bemerkbar machen.

Geht man von der stark vereinfachten Annahme aus, dass die poröse Elektrode aus gleichartigen, parallelen Poren besteht, so kann man das Verhalten der Elektrode einfach aus dem Verhalten einer einzelnen Pore ableiten. Die Modellierung einer Pore wird nun anhand des in Abbildung 2.12 gezeigten Beispiels erläutert. In diesem Modell sind die Katalysatorpartikel entlang der Porenwände auf einem Trägermaterial, z.B. Kohlenstoff, verteilt. Die Porenwände sind zudem mit einem dünnen Elektrolytfilm überzogen. Das Gas diffundiert nun zunächst entlang der Pore und dann durch den Elektrolytfilm zu den Reaktionsstätten. Die Ionen wandern durch den Elektrolytfilm zu den Katalysatorpartikeln (bzw. von den Katalysatorpartikeln weg) und müssen dabei einen ohmschen Widerstand überwinden. Gleiches gilt für die Elektronen, die auf ihrem Weg zu den Reaktionsstätten (bzw. von den Reaktionsstätten weg) ebenfalls einen ohmschen Widerstand überwinden müssen.

Das Impedanzverhalten der Pore kann durch die ebenfalls in Abbildung 2.12 gezeigte unendliche Übertragungskette beschrieben werden. Hier ist ΔR_P der differentielle ionische Widerstand des Elektrolytfilms, ΔR_e der elektronische Wider-

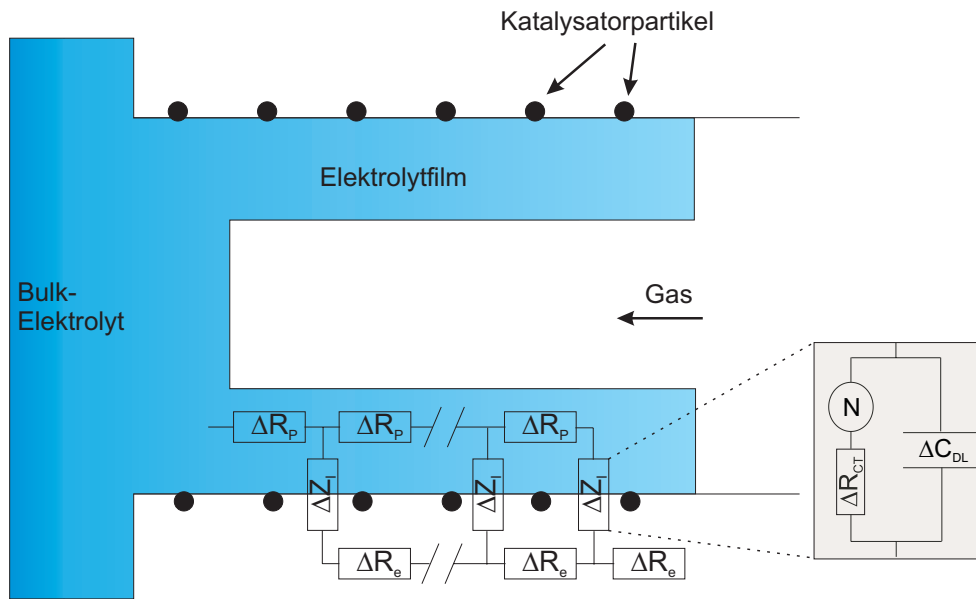


Abbildung 2.12: Einfaches Modell einer Pore mit dünnem Elektrolytfilm und Ersatzschaltbild zur Beschreibung des Impedanzverhaltens der Pore. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Zusammensetzung der differentiellen Impedanz der Grenzschicht, ΔZ_I .

stand des Trägermaterials⁶ und ΔZ_I die differentielle Impedanz der Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Katalysator bzw. Trägermaterial. ΔZ_I wird gebildet aus der differentiellen Doppelschichtkapazität ΔC_{DL} und der Faraday-Impedanz des Ladungsdurchtritts, im hier betrachteten Beispiel bestehend aus dem differentiellen Durchtrittswiderstand ΔR_{CT} und einem Impedanzelement zur Beschreibung der Gasdiffusion. Vernachlässigt man die Gasdiffusion entlang der Pore und betrachtet nur die Diffusion durch den Elektrolytfilm, so kann diese durch eine Nernst-Diffusion beschrieben werden, die, wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert, eine eindimensionale Diffusion endlicher Länge beschreibt. Für diesen einfachen Fall erhält man also für ΔZ_I die in Abschnitt 2.2.2 hergeleitete Impedanz für eine glatte Elektrode. Die poröse Struktur ergibt sich aus der Verteilung dieser Impedanz über die Porenwand und den ionischen Widerstand des Elektrolytfilms. Als Impedanzausdruck für die in Abbildung 2.12 gezeigte Übertragungskette erhält man bei Vernachlässigung von ΔR_e

$$Z_{Pore} = \sqrt{\frac{R_P}{i\omega Z_I}} \coth(\sqrt{i\omega R_P Z_I}). \quad (2.37)$$

⁶Für die weiteren Betrachtungen wird angenommen, dass der elektronische Widerstand des Trägermaterials vernachlässigbar ist.

Der Ausdruck liefert integrale Größen für den ionischen Widerstand des Elektrolytfilms, R_P , und die Impedanz der Grenzschicht, Z_I . Die Länge der Pore kann hieraus nicht bestimmt werden.

Der ionische Widerstand des Elektrolytfilms führt im Nyquist-Plot im Bereich hoher Frequenzen zu einer Geraden mit einer Steigung von 45° (siehe Abbildung 2.13).

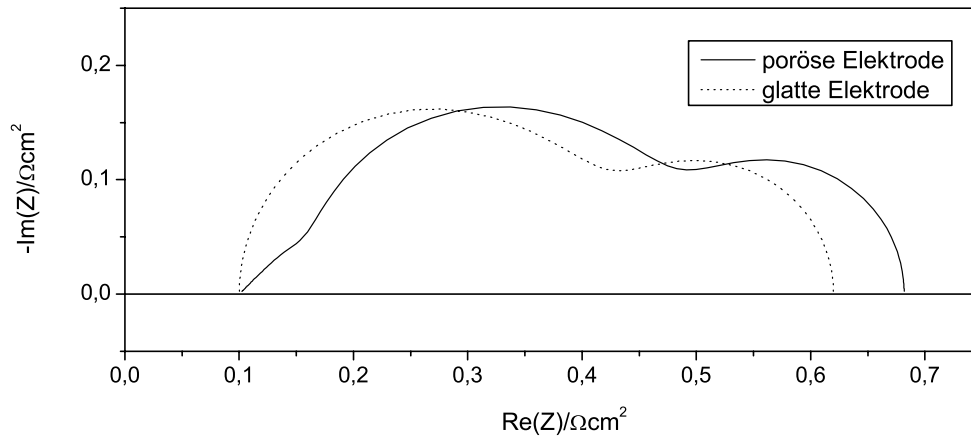


Abbildung 2.13: Einfluss der räumlichen Verteilung von Doppelschichtkapazität und Faraday-Impedanz auf das Impedanzspektrum mit $R_P=0.19 \Omega$. Die übrigen Impedanzelemente haben die in Abbildung 2.11 angegebenen Werte. Zur Verdeutlichung des Einflusses der porösen Struktur ist das Spektrum der glatten Elektrode mit eingezeichnet.

Hauptmerkmal von eindimensionalen Porenmodellen ist, dass sie die Verteilung der Elektrodeneigenschaften über eine gewisse endliche Länge beschreiben. Somit können solche Modelle auch zur Beschreibung homogener makroskopischer Strukturen, wie z.B. Brennstoffzellenelektroden, verwendet werden. Die Impedanzelemente liefern dann durchschnittliche Werte der makroskopischen Struktur.

2.3 Diagnostische Methoden zur Erfassung des Brennstoffzellenzustandes

Voraussetzung für einen ökonomisch und ökologisch sinnvollen Betrieb eines Brennstoffzellensystems ist ein hoher Systemwirkungsgrad. Dafür ist es unter anderem entscheidend, dass der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle selbst am gewählten Betriebspunkt möglichst hoch ist. Um das zu erreichen, ist es nötig, den momentanen Wirkungsgrad zu kennen und die Brennstoffzelle bei Abweichen vom optimalen Zustand wieder dorthin zurück zu führen. Dazu bedarf es eines Diagnosesystems, das nicht nur den Wirkungsgrad erfasst, sondern bei Abweichungen auch Informationen über die Ursachen liefert und so ein situationsgerechtes Eingreifen ermöglicht.

Welche Fragen soll bzw. kann ein Diagnosesystem für eine Brennstoffzelle beantworten? Dazu werden zunächst am Beispiel Arzt-Patient die Fragestellungen der Diagnose betrachtet. Hier können grob drei Ebenen der Diagnose unterschieden werden:

- Die erste Frage ist die nach dem groben Wohlbefinden des Patienten, d.h. geht es dem Patienten gut oder schlecht? Diese Frage lässt sich in der Regel recht schnell und einfach beantworten.
- Als nächstes stellt sich die Frage nach den „inneren Ursachen“ für den Zustand des Patienten, d.h. was genau fehlt dem Patienten, welches Krankheitsbild liegt vor. Hierfür ist eine eingehende Untersuchung des Patienten nötig.
- Als letztes kann die Frage gestellt werden, ob ein direkter Zusammenhang zu äußeren Einflüssen festgestellt werden kann, die zu diesem Krankheitsbild geführt haben.

Im Falle des „Patienten“ Brennstoffzelle sind die äußeren Einflüsse die Betriebsparameter als Eingangsgrößen der Brennstoffzelle (siehe Abbildung 2.14). Zudem gibt es vom Verbraucherkreis eine Leistungsanforderung. Die Ausgangsgrößen der Brennstoffzelle sind die Stromdichte j und die Zellspannung U . Dies sind also zunächst die einzigen Parameter, die als Grundlage für eine Diagnose dienen. Die auf diesen Größen basierenden diagnostischen Ansätze werden in den nächsten beiden Abschnitten diskutiert. In Abschnitt 2.3.3 wird aufgezeigt, welche zusätzlichen Möglichkeiten die Impedanzspektroskopie bietet.

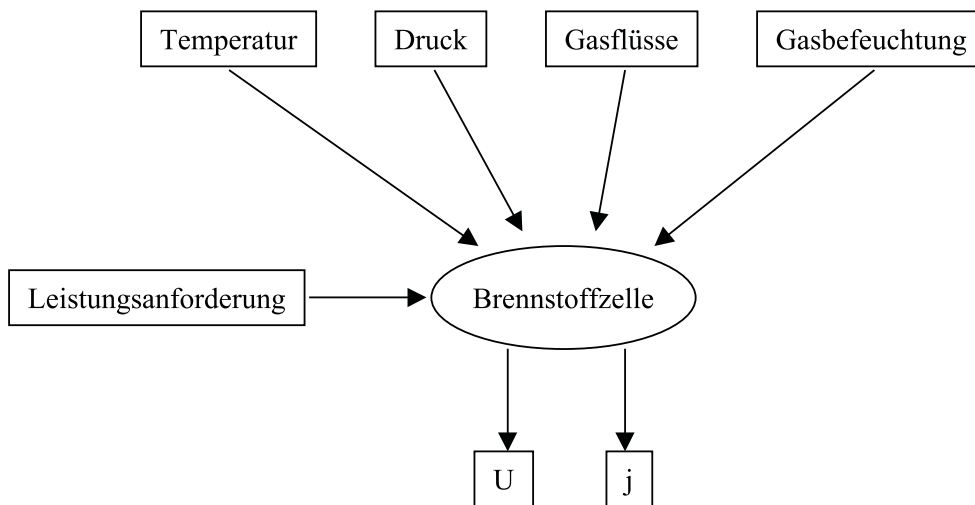


Abbildung 2.14: Ein- und Ausgangsgrößen einer Brennstoffzelle.

2.3.1 Überwachung von Stromdichte und Zellspannung

Wie oben gesehen, lässt sich der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle direkt aus der Klemmenspannung bestimmen. Aus der Höhe der Spannung U bei einer bestimmten Stromdichte j lässt sich somit die erste Fragestellung der Diagnose im laufenden Brennstoffzellen-Betrieb beantworten. Eine hohe Spannung ist gleichbedeutend mit einem hohen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle, d.h. die Brennstoffzelle befindet sich in einem guten „Gesundheitszustand“. Sinkt die Zellspannung - bei gleichbleibender Stromdichte - ab, so verschlechtert sich der Zustand der Brennstoffzelle. Allerdings liefert die bloße Betrachtung von Stromdichte und Spannung keinerlei Information über die Ursache für die Verschlechterung.

2.3.2 Auswertung von Strom-Spannungs-Kennlinien

Eine häufig angewandte Technik zur Diagnose des Zustands von Brennstoffzellen ist die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien. In Verbindung mit einem guten Modell der Brennstoffzelle liefert eine Strom-Spannungs-Kennlinie Informationen über die Vorgänge in der Zelle. So sind z.B. Aussagen über die Leitfähigkeit der Membran, über die Reaktionsrate der Sauerstoffreduktion oder über Hemmungen durch den Sauerstofftransport möglich [18–20]. Allerdings ist die Zuordnung von Merkmalen der Kennlinie zu Vorgängen in der Zelle meist sehr schwierig und oftmals nicht eindeutig. Die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien ist

aber geeignet, gute Betriebsparameter für den Brennstoffzellenbetrieb zu finden oder die (aktuelle) Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle zu bestimmen. Da die Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie im laufenden Betrieb nicht möglich ist, ist diese Methode jedoch für die online-Diagnose nicht anwendbar.

2.3.3 Anwendung der Impedanzspektroskopie

Wie die letzten beiden Abschnitte gezeigt haben, sind die Ausgangsgrößen Stromdichte und Zellspannung nicht ausreichend, um eine umfassende online-Diagnose des Zustands der Brennstoffzelle durchzuführen. Hierfür sind weitere Informationen nötig. Ein Ansatz, diese zu gewinnen, ist die Aufnahme von Impedanzspektren. Als weitere Ausgangsgröße der Brennstoffzelle betrachtet man also deren Impedanz am jeweiligen Betriebspunkt (siehe Abbildung 2.15), wobei der Betrieb der Brennstoffzelle aufgrund der kleinen Amplitude des Anregungssignals nicht gestört wird. Grundsätzlich ist diese Messmethode also für online-Messungen geeignet. Die vorliegende Arbeit soll die Frage beantworten, welche Möglichkeiten die Impedanzspektroskopie tatsächlich für die online-Diagnose an PEM-Brennstoffzellen bietet. Die dabei zu beantwortenden Fragestellungen sind in Abbildung 2.15 verdeutlicht.

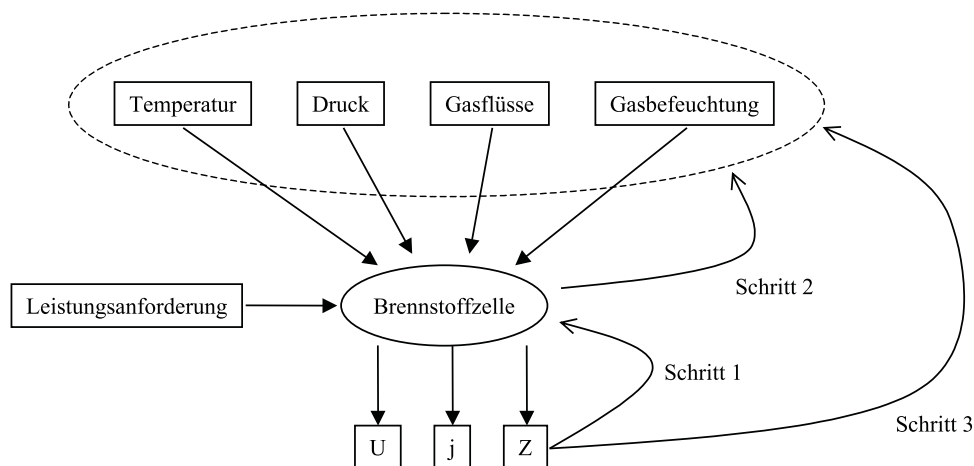


Abbildung 2.15: Die Impedanz Z als dritte Ausgangsgröße der Brennstoffzelle und Schritte zur Beantwortung der diagnostischen Fragestellungen: Schritt 1: Charakterisierung des inneren Zustands der Brennstoffzelle. Schritt 2: Abhängigkeit des inneren Zustands von den Betriebsparametern. Schritt 3: Bestimmung der Betriebsparameter durch die Impedanz der Zelle.

Wie bereits gesehen, liefert die Betrachtung der Stromdichte und der Zellspan-

nung die Information über einen guten oder schlechten Zustand der Brennstoffzelle. Zunächst ist zu klären, inwieweit es mit Hilfe der Impedanzspektroskopie möglich ist, den inneren Zustand der Zelle zu erfassen und somit die Frage nach den inneren Ursachen für einen schlechten Zustand der Zelle zu beantworten (Schritt 1 in Abbildung 2.15). Gelingt dieser Schritt, so ist es mit den dadurch gewonnenen zusätzlichen Erkenntnissen möglich, bei Abweichen der Brennstoffzelle vom optimalen Zustand die Betriebsparameter den Anforderungen entsprechend zu ändern und die Brennstoffzelle schnell wieder in den optimalen Zustand zurückzuführen.

Als nächstes stellt sich dann die Frage, ob es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Betriebsparametern und dem Zustand der Brennstoffzelle (Schritt 2 in Abbildung 2.15), und somit auch den Impedanzspektren (Schritt 3), gibt. Falls hier ein einfacher Zusammenhang gefunden werden kann, wäre es möglich, die aktuellen Betriebsparameter aus der Impedanz der Zelle zu bestimmen. Man wäre damit in der Lage, die Betriebsparameter auf Basis der Zellimpedanz zu regeln, eine sensorische Erfassung der Betriebsparameter wäre nicht mehr nötig. Die Einsparung von Sensoren zur Erfassung der Betriebsparameter könnte zu einer signifikanten Reduzierung der Kosten für ein Brennstoffzellensystem führen.

Kapitel 3

Literaturübersicht

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über bekannte Arbeiten in den Bereichen Impedanzuntersuchungen an sowie Impedanzmodelle für PEM-Brennstoffzellen gegeben. Da es sich bei den meisten Impedanzmodellen um Weiterentwicklungen von Gleichstrommodellen handelt, werden in Abschnitt 3.2 die wichtigsten Ansätze für die Modellierung des Gleichstromverhaltens vorgestellt.

Eine Schwierigkeit bei elektrochemischen Untersuchungen von Brennstoffzellen ist die hohe Komplexität des Systems. Bei integralen Messungen an einer Brennstoffzelle wirken sich alle in der Zelle ablaufenden Prozesse auf die Messung aus. Die Interpretation der Ergebnisse, insbesondere die Zuordnung von Merkmalen in Polarisationskurven bzw. Impedanzspektren zu Prozessen in der Brennstoffzelle, ist daher oftmals schwierig. Zudem lassen sich viele physikalische Parameter nicht aus integralen Messungen bestimmen. Hier muss auf Ergebnisse aus Messungen an Modell- bzw. Teilsystemen zurückgegriffen werden. Vor der Diskussion der Arbeiten über komplette Zellen wird daher ein Überblick über Untersuchungen an Modell- bzw. Teilsystemen gegeben.

3.1 Untersuchungen von Teil- und Modellsystemen von Brennstoffzellen

Die drei Teilsysteme Anode, Kathode und Membran haben sehr unterschiedlichen Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle und somit auf deren Polarisationskurven und Impedanz. In einer mit reinem Wasserstoff betriebenen PEM-Brennstoffzelle stellt die (ausreichend befeuchtete) Anode wegen der hohen Reaktionsrate kaum einen limitierenden Faktor für die Leistungsabgabe der Brenn-

stoffzelle dar und hat daher auch nur einen sehr geringen Einfluss auf Strom-Spannungs-Kennlinien bzw. Impedanzspektren von PEM-Brennstoffzellen. In der Literatur findet man nur vereinzelt Untersuchungen zur Wasserstoffoxidation an Platin/PFSA-Systemen [6, 21]. Interessant für die Leistungsabgabe der Brennstoffzelle wird die Anode bei Betrieb mit Reformatgas. Die Reaktionszentren der Anode werden durch das im Reformatgas enthaltene Kohlenmonoxid zum Teil blockiert (sog. CO-Vergiftung der Anode). Dies führt zu einem Rückgang der Reaktionsrate durch Verringerung der effektiven aktiven Fläche und damit zu einer Limitierung der Leistungsabgabe. Die hierfür verantwortlichen Vorgänge sowie Maßnahmen zur Erhöhung der CO-Toleranz wurden in der Literatur ausführlich diskutiert [22–26]. Die CO-Vergiftung schlägt sich auch im Impedanzspektrum der PEM-Brennstoffzelle deutlich nieder, weshalb diese Messmethode wesentlich zur Aufklärung der Vorgänge beigetragen hat [27–31].

Die Polymermembran taucht in elektrochemischen Messungen an Brennstoffzellen in der Regel als rein ohmscher Widerstand auf, der die protonische Leitfähigkeit widerspiegelt. In der Literatur findet man eine Vielzahl von Arbeiten zur Leitfähigkeit von PFSA-Membranen, wobei unter anderem deren Abhängigkeit vom Membrantyp [32], der thermischen Vorbehandlung [33], der Temperatur [32–36] und dem Wassergehalt [32–34, 36] untersucht werden. Der Wassergehalt der Membran spielt hierbei die entscheidende Rolle für die Leitfähigkeit. Die Wasseraufnahme der Membran hängt sehr stark vom Aggregatzustand des die Membran umgebenden Wassers ab [32, 34, 37]. Man findet z.B. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Wasseraufnahme aus flüssigem Wasser von der Temperatur [37], von der thermischen Vorbehandlung der Membran [32, 34, 37] und vom Membrantyp [32, 37], bei Kontakt der Membran mit Wasserdampf von der relativen Feuchte [32, 34, 37–39], von der Temperatur [33], von der thermischen Vorbehandlung und vom Membrantyp [32, 37].

Die Limitierung der Leistungsabgabe einer mit reinem Wasserstoff betriebenen PEM-Brennstoffzelle ist hauptsächlich durch die Kathodenprozesse bedingt, und somit werden auch die Polarisation und die Impedanz der Brennstoffzelle von der Kathode dominiert. Daher lassen sich die Vorgänge an der Kathode gut durch Messungen an der gesamten Brennstoffzelle untersuchen. Dennoch ist z.B. die Ermittlung kinetischer Parameter aus integralen Messungen an der Brennstoffzelle nicht einfach möglich, da das Verhalten der Kathode von einer Vielzahl von Prozessen in der porösen Struktur der Kathoden-Katalysatorschicht und der Gasdiffusionsschicht bestimmt wird. Daher wurden z.B. die Kinetik der Sauerstoffreduktion und die Transporteigenschaften von Sauerstoff in Ionomeren von verschiedenen Autoren an einfachen Platin/Nafion-Modellsystemen untersucht [21, 40–46].

3.2 Gleichstrommodelle für PEM-Brennstoffzellen

In der Literatur findet man einige Modelle zur Beschreibung des Gleichstromverhaltens von PEM-Brennstoffzellen, die die Vorgänge in der gesamten Brennstoffzelle berücksichtigen [18, 47–51]. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen liegt auf dem Wasserhaushalt der Brennstoffzelle. Daneben wird z.B. die Temperaturverteilung innerhalb der Brennstoffzelle berechnet [48, 49].

Wegen des starken Einflusses der Kathode auf das Polarisierungsverhalten der PEM-Brennstoffzelle beschäftigen sich viele Arbeiten mit der Modellierung der Polarisierung der Kathode [19, 52–58]. Schwerpunkt der Arbeiten ist die Modellierung der Kinetik der Sauerstoffreduktion sowie des Einflusses von Sauerstoff- und Ionentransport in der porösen Struktur der Katalysatorschicht. Hierzu kann man grob drei Ansätze unterscheiden:

- Homogene Modelle [19, 54–57]: Die Katalysatorschicht wird als homogene Struktur mit einheitlichen, effektiven Werten für die ionische Leitfähigkeit und den Sauerstofftransport beschrieben.
- Filmmodelle [53]: Die Katalysatorpartikel sind mit einem dünnen Ionomerfilm überzogen, der sie von den Gaskanälen in der Katalysatorschicht trennt. Der Sauerstoff diffundiert durch den Elektrolytfilm zu den Katalysatorpartikeln.
- Agglomeratmodelle [52, 54, 55, 58]: Die Katalysatorschicht besteht aus Agglomeratregionen, die sich aus Elektrolyt und elektronischer Phase (also Kohlenstoff und Platinkatalysator) zusammensetzen und von Gaskanälen umgeben sind. Der Sauerstoff diffundiert durch die Agglomeratregionen zu den Reaktionsstätten. Die Agglomeratregionen können zusätzlich durch einen Ionomerfilm von den Gaskanälen getrennt sein.

Während in einigen Modellen die Vorgänge in der Gasdiffusionsschicht mit berücksichtigt werden [19, 53, 58], beschränken sich andere Modelle auf die Beschreibung der Katalysatorschicht [55–57]. Wegen der zum Teil starken Sauerstofftransporthemmung in der Gasdiffusionsschicht bei Luftbetrieb sind diese Modelle zur Beschreibung von mit Luft betriebenen Brennstoffzellen nicht ausreichend.

3.3 Impedanzbasierte Modelle und Untersuchungen von Brennstoffzellen

Im Gegensatz zu den regen Aktivitäten auf dem Gebiet der Modellierung des Polarisierungsverhaltens von PEM-Brennstoffzellen gibt es vergleichsweise wenige Arbeiten zur Modellierung des dynamischen Verhaltens von PEM-Brennstoffzellen unter Wechselstromeinfluss. Genau wie das Polarisierungsverhalten wird auch die Impedanz der Brennstoffzelle maßgeblich von der Kathode bestimmt. Die Anode wird in den meisten Impedanzmodellen für PEM-Brennstoffzellen bei Betrieb mit reinem Wasserstoff nicht berücksichtigt.

Die Modellierung der Kathoden-Katalysatorschicht stellt auch hier den Schwerpunkt der Arbeiten dar, wobei die Modelle meist Erweiterungen von Gleichstrommodellen derselben Autoren auf den Wechselstromfall sind. Auch hier findet man homogene Modelle [15, 16], Agglomeratmodelle [17] sowie kombinierte Film/Agglomerat-Modelle [59, 60].

Eine gemeinsame Aussage aller neueren Modelle [15–17] ist, dass sämtliche in der Kathoden-Katalysatorschicht ablaufenden Prozesse sich im Nyquist-Plot zu einem Bogen überlagern, der im hochfrequenten Ende durch den Einfluss der Protonenmigration in eine Gerade übergeht.

Ein Vergleich der mathematischen Modelle mit experimentellen Daten findet zum Teil gar nicht, zum Teil nur sehr eingeschränkt, statt. Durch die Vernachlässigung der Vorgänge in der Gasdiffusionsschicht und zum Teil auch der Sauerstoffdiffusion in der Gasphase in der Katalysatorschicht ist ein Vergleich mit Messdaten von Brennstoffzellen bei Luftbetrieb meist nicht möglich. Eine Ausnahme bildet hier die Arbeit von Springer et al. [15], in der neben der Katalysatorschicht auch die Vorgänge in der Gasdiffusionsschicht detailliert beschrieben werden. Es werden mit Hilfe des Modells Impedanzspektren für H_2 /Luft-Zellen bei Variation der Stromdichte berechnet und mit Messdaten verglichen. Weitere Messungen mit Variation der Kathodenfeuchte werden jedoch auch hier nur qualitativ betrachtet. Eine Berechnung der Spektren mit dem Modell wird nicht durchgeführt.

In experimentellen Arbeiten, in denen das Verhalten von PEM-Brennstoffzellen mittels Impedanzspektroskopie untersucht wird, findet ein Vergleich der Messdaten mit berechneten Spektren oft nicht statt [61–63] oder es werden sehr einfache Modelle verwendet [64, 65], die wesentliche Aspekte nicht berücksichtigen. Jaouen et al. erzielen in [66] eine gute Übereinstimmung von gemessenen Impedanzspektren und mit dem in [17] entwickelten detaillierten Modell berechneten Spektren, jedoch ist die Anwendbarkeit des Modells wegen der Vernachlässigung der Sauerstoff-Diffusion in der Gasphase sehr eingeschränkt.

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wurden unterschiedlichste Einflussfaktoren auf das Betriebsverhalten der Brennstoffzelle untersucht, z.B. die Zelltemperatur [62, 63], die Gasflüsse [61, 64], die Befeuchtung der Gase [15, 63–67], die Membrandicke [62, 63, 65], die ionische Dichte der Membran [65] oder die Elektrodenzusammensetzung [62].

Ziel der meisten Arbeiten ist, durch Aufklärung der Verlustmechanismen in der Brennstoffzelle Verbesserungen bei deren Herstellung oder bei der Wahl geeigneter Betriebsbedingungen zu ermöglichen. Die Möglichkeiten einer impedanzbasierten online-Diagnose werden in der Literatur nicht diskutiert.

Kapitel 4

Experimentelles

In diesem Kapitel werden zunächst die untersuchten Brennstoffzellen und der Messplatz vorgestellt. In Abschnitt 4.2 wird die Durchführung der Messungen beschrieben.

4.1 Die untersuchten Brennstoffzellen und der Messstand

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Messungen wurden an beheizbaren Einzelzellen der Firma Electrochem mit einer aktiven Fläche von 5 cm^2 durchgeführt. Die Gasverteilungsstruktur ist als Dreifach-Mäander mit einer Kanaltiefe und -breite von jeweils 0.8 mm ausgelegt (siehe Abbildung 4.1).

Es wurden Membran-Elektroden-Einheiten der Serie 5621 von W.L. Gore verwendet. Die Membran besteht aus einem PFSA-Polymer mit einer Dicke von $35 \mu\text{m}$. Sie enthält gerecktes PTFE zur Erhöhung der mechanischen Stabilität. Die genaue Zusammensetzung der Elektroden sowie deren Dicke sind dem Autor nicht bekannt. Die Katalysatorbeladungen der für Reformatbetrieb ausgelegten MEE sind 0.6 mg/cm^2 Platin auf der Kathodenseite und 0.45 mg/cm^2 Platin-Ruthenium auf der Anodenseite.

Die Gasdiffusionsschichten stammen von der Firma Carbel und bestehen aus einem Kohlenstoffgewebe. Die Schichtdicke der hier benutzten Gasdiffusionsschichten variierte im nicht komprimierten Zustand zwischen $320 \mu\text{m}$ und $380 \mu\text{m}$. In der Brennstoffzelle wurden die Gasdiffusionsschichten auf eine Dicke von etwa $220 \mu\text{m}$ komprimiert.

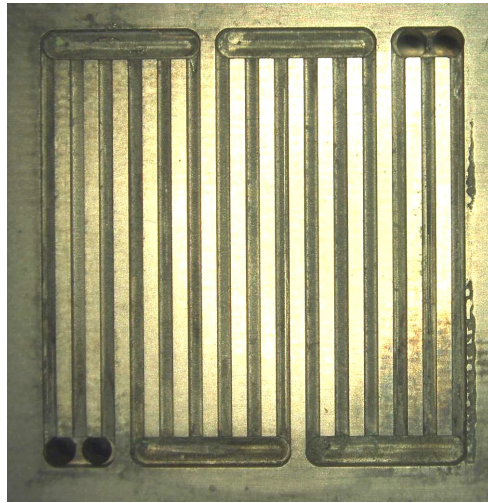


Abbildung 4.1: Gasverteilungsstruktur der verwendeten Brennstoffzellen.

Der Brennstoffzellen-Messstand ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Die Gasflüsse der gewünschten Gase werden mit Hilfe von Massenflussreglern eingestellt (FIC1-8). Die Gase durchströmen dann Gaswaschflaschen, deren Temperatur regelbar ist (TIC1 und TIC2). Die Gase sollten bei Verlassen der Flaschen bei diesen Temperaturen mit Wasserdampf gesättigt sein, d.h. die gewählten Temperaturen entsprechen theoretisch den Taupunkten der Gase. Hinter den Gaswaschflaschen wird die tatsächliche relative Feuchte der Gase bei der Brennstoffzellentemperatur gemessen (HI1 und HI2). Die Messungen ergaben, dass der tatsächliche Taupunkt in der Regel ein bis zwei Grad niedriger war als die Temperatur der Gaswaschflaschen. Da es im Laufe der Messungen häufiger zu Problemen mit den Feuchtesensoren kam, werden im weiteren Verlauf der Arbeit für die Taupunkte der Gase die jeweils eingestellten Temperaturen der Gaswaschflaschen angegeben. D.h. die wahren Taupunkte liegen etwas niedriger als die angegebenen Werte. Die Gasleitungen zwischen den Gaswaschflaschen und der Brennstoffzelle werden auf eine höhere Temperatur als die der Flaschen geheizt (TIC3 und TIC4), um ein Auskondensieren von Wasser zu verhindern. Die Brennstoffzelle wird mit Heizkissen auf die gewünschte Temperatur gebracht (TIC5). Hinter der Brennstoffzelle befinden sich zwei Druckregler (PIC1 und PIC2), mit denen der Gasdruck auf beiden Seiten eingestellt werden kann. Da die Druckregler nur mit trockenen Gasen arbeiten können, muss das Wasser vor Eintreten der Gase in die Druckregler auskondensiert werden. Dies geschieht in auf 5°C gekühlten Kondensationskammern, durch die die Gase strömen. Die Steuerung und Überwachung des Messstandes sowie die Messwerterfassung erfolgt mit einem Computer.

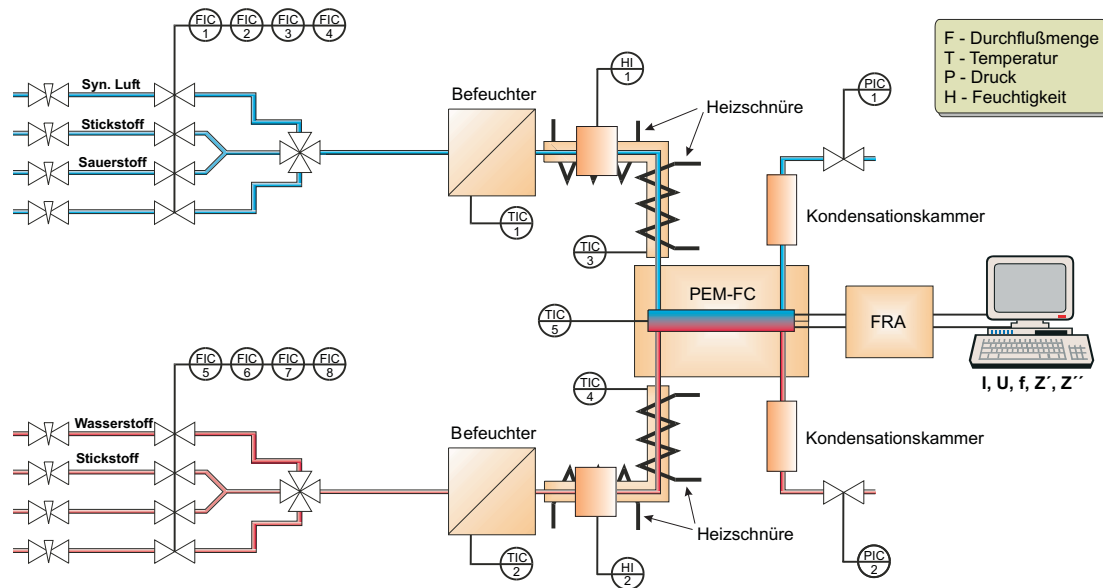


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Messstandes. In der Abbildung bedeutet I Messung, IC Messung und Regelung. FRA (Frequency Response Analyser) bezeichnet das Impedanzmessgerät. Die übrigen Abkürzungen haben die in der Darstellung angegebene Bedeutung.

Für die Impedanzmessungen wurde ein Impedanzmessgerät der Firma Autolab mit einem PGSTAT30 Potentiostaten/Galvanostaten von Eco Chemie in Verbindung mit einem BSTR10A Booster für Stromstärken bis 10 A, ebenfalls von Ecochem, verwendet. Die Modellierung der Impedanzspektren und die Berechnung der Modellparameter aus dem Vergleich mit den gemessenen Spektren erfolgte mit dem von den Kumho Chemical Laboratories vertriebenen Programm MEISP. Zur Anpassung der Modellparameter wird in dem Programm die von Macdonald entwickelte Fit-Software LEVM 7.0 verwendet.

Die statistischen Messreihen wurden mit dem Programm Design Expert 6 von Stat-Ease, Inc. geplant und ausgewertet.

4.2 Die Messbedingungen

Zunächst wurden die Standardparameter für den Betrieb der Brennstoffzellen festgelegt. Wichtig war hierbei, dass die Zellen bei den gewählten Betriebsbedingungen stabil liefen, und dass diese in einem für ein reales System relevanten Bereich liegen. Als Grundlage für die Untersuchungen sollte ein möglichst

einfaches System dienen. Es wurde daher ein bei Umgebungsdruck arbeitendes Wasserstoffsystem gewählt.

Für die Betriebsparameter wurden folgende Standardwerte festgelegt:

- Temperatur der Brennstoffzelle: 60°C.
- Kathodengasfluss: Luft mit dreifacher stöchiometrischer Flussrate¹.
- Anodengasfluss: Wasserstoff mit eineinhalbfacher stöchiometrischer Flussrate².
- Gasdrücke: Kathoden- und Anodengas bei Umgebungsdruck (im Versuchslabor: 965 mbar).
- Taupunkte der Gase: 57°C für Anoden- und Kathodengas.

Die Impedanzmessungen wurden galvanostatisch, d.h. bei einer festen Stromdichte durchgeführt. Dadurch ist gewährleistet, dass an der Kathode stets eine definierte Menge an Wasser durch die Reaktion entsteht, was zu einer besseren Vergleichbarkeit der Messungen führt als im potentiostatischen Betrieb. Die Messungen wurden standardmäßig bei 180 mAcm^{-2} durchgeführt, was bei den gewählten Standardbetriebsbedingungen für die 5 cm^2 -Zellen zu Zellspannungen im Bereich um 700 mV führte. Es wurden 50 logarithmisch verteilte Messpunkte im Bereich von 0.05 Hz bis 20000 Hz aufgenommen. Bei Messungen mit Stromstärken von über ein Ampère musste der Booster verwendet werden, mit dem lediglich Frequenzen bis 2500 Hz gemessen werden können.

Es wurde sofort nach Erreichen der gewünschten Betriebsparameter mit der Aufnahme von Impedanzspektren begonnen. Die Messungen wurden dann so lange fortgesetzt, bis sich die Impedanzspektren nicht mehr oder nur noch geringfügig änderten. Soweit nicht anders erwähnt, sind die in der Arbeit gezeigten Spektren in den dann erreichten Zuständen aufgenommen, repräsentieren also - ebenso wie die daraus gewonnenen Modellparameter - zumindest annähernd stationäre Zustände.

¹Die stöchiometrische Flussrate gibt den Gasfluss an, bei dem der gesamte Sauerstoff bzw. Wasserstoff in der Reaktion verbraucht wird. Der Gasfluss wird im weiteren Verlauf der Arbeit in Vielfachen der stöchiometrischen Flussrate angegeben und der Faktor mit λ bezeichnet. So bedeutet z.B. $\lambda(\text{Luft})=3$, dass der Luftfluss so eingestellt ist, dass dreimal soviel Sauerstoff durch die Brennstoffzelle fließt, wie in der Reaktion verbraucht wird.

²Den Wasserstofffluss wird man in realen Systemen deutlich niedriger wählen als $\lambda=1.5$. Wie die Messungen gezeigt haben, hat der Wasserstofffluss bei den hier gewählten Betriebsbedingungen jedoch in einem sehr großen Bereich keinen Einfluss auf die Leistung bzw. die Impedanz der Brennstoffzelle. Der hier gewählte relativ hohe Wasserstofffluss wirkt sich somit nicht auf die Ergebnisse aus.

Kapitel 5

Diagnose des Brennstoffzellenzustands

In diesem Kapitel werden zunächst die typischen Merkmale der im Rahmen der Arbeit aufgenommenen Brennstoffzellen-Impedanzspektren erläutert. Aufbauend auf diesen Merkmalen und auf aus der Literatur bekannten Modellen wird im zweiten Abschnitt ein Impedanzmodell für die Brennstoffzelle abgeleitet. Im dritten Abschnitt werden Messreihen mit Variation der einzelnen Betriebsparameter mit Hilfe des Modells diskutiert.

5.1 Typische Merkmale der Brennstoffzellen - Impedanzspektren

In diesem Abschnitt werden anhand von zwei Messreihen die typischen Merkmale der Impedanzspektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Brennstoffzellen qualitativ diskutiert. Es werden die wesentlichen Prozesse, die bei der Modellierung berücksichtigt werden müssen, identifiziert. Durch den Vergleich der Messungen mit den Beobachtungen anderer Autoren soll überprüft werden, inwieweit aus der Literatur bekannte Modellansätze in die Modellierung einfließen können.

Abbildung 5.1 zeigt Spektren einer Messreihe, bei der die von der Brennstoffzelle abgegebene Stromdichte zwischen 20 mAcm^{-2} und 200 mAcm^{-2} variiert wurde. Für die übrigen Betriebsparameter wurden die in Abschnitt 4.2 angegebenen Standardwerte eingestellt. Die Gasflüsse wurden dabei der jeweiligen Stromdichte angepasst. Die in Abbildung 5.1 und in den weiteren Graphen angegebenen

Spannungen sind die Zellspannungen bei den entsprechenden Messungen. Die Spektren weisen drei deutlich erkennbare Merkmale auf: einen sehr kleinen Impedanzbogen am hochfrequenten Ende des Spektrums, der nicht von der Stromdichte abhängt, einen Bogen im mittleren Frequenzbereich, der eine sehr starke Abhängigkeit von der Stromdichte zeigt, und einen Bogen im Bereich niedriger Frequenzen, dessen Abhängigkeit von der Stromdichte sehr viel schwächer ist als die des mittelfrequenten Bogens.

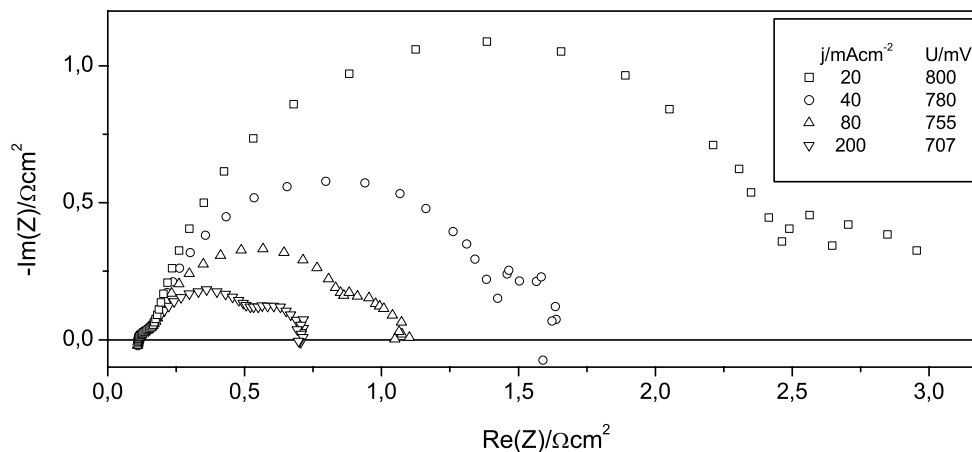


Abbildung 5.1: Impedanzspektren bei unterschiedlichen Stromdichten.

Die starke Potentialabhängigkeit des mittelfrequenten Bogens weist eindeutig darauf hin, dass dieser die Kinetik der Sauerstoffreduktion widerspiegelt. Die träge Reaktionskinetik bei geringen Überspannungen macht sich durch einen hohen Widerstand für den Ladungsdurchtritt bemerkbar, was im Nyquist-Plot zu einem großen Durchmesser des zugehörigen Bogens führt (vergleiche Abschnitt 2.2.2). Eine Erhöhung der Überspannung wirkt als treibende Kraft für die Sauerstoffreduktion, die Reaktionsrate nimmt zu, und der Durchtrittswiderstand entsprechend ab. Die Kinetik der Sauerstoffreduktion bestimmt in einem großen Bereich die Leistung der (mit reinem Wasserstoff betriebenen) PEM-Brennstoffzelle und somit auch deren Impedanzspektren. Der Einfluss der Sauerstoffreduktion taucht daher in allen Veröffentlichungen als dominierendes Merkmal auf (siehe hierzu z.B. [15, 63, 64]). Über den Bogen im Bereich niedriger Frequenzen liefert diese Messreihe wenig Information.

Abbildung 5.2 zeigt eine Messreihe mit Variation des Luftflusses zwischen $\lambda = 1.8$ und $\lambda = 6$. Der Haupteinfluss liegt im niederfrequenten Teil des Spektrums. Die Größe des Bogens nimmt mit zunehmendem Luftfluss ab, was ein deutlicher Hinweis darauf ist, dass dieser Bogen durch einen Sauerstofftransportvorgang ver-

ursacht wird. Auch in der Literatur taucht bei Messungen an H_2 /Luft-Zellen in der Regel ein Merkmal mit ähnlichem Verhalten am niederfrequenten Ende des Spektrums auf und wird meist mit der Diffusion von Sauerstoff in der Gasdiffusionsschicht in Verbindung gebracht [15, 62, 64].

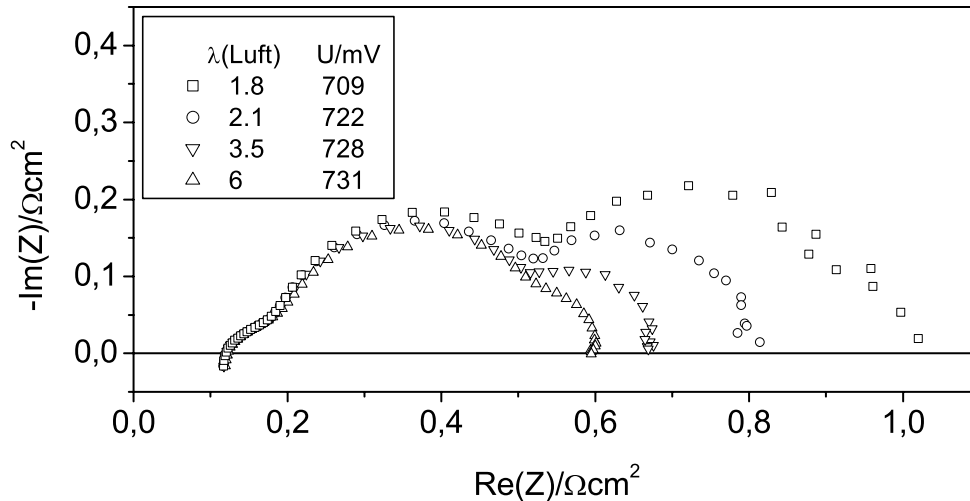


Abbildung 5.2: Impedanzspektren bei unterschiedlichen Luftflüssen.

Der Bogen im mittleren Frequenzbereich nimmt mit steigendem Luftfluss leicht ab. Ursache hierfür ist vermutlich eine höhere mittlere Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht und eine dadurch bedingte höhere Reaktionsrate der Sauerstoffreduktion. Die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht kann einerseits durch die insgesamt höhere mittlere Sauerstoffkonzentration in der Brennstoffzelle bei höheren Luftflüssen bedingt sein, andererseits durch eine geringere Sauerstofftransporthemmung in der Gasdiffusionsschicht und in der Katalysatorschicht. Wie die Diskussion in Kapitel 3 gezeigt hat, überlagern sich offenbar alle in der Kathoden-Katalysatorschicht ablaufenden Prozesse, also insbesondere auch Sauerstofftransportvorgänge, zu einem Bogen im Nyquist-Plot.

Das hochfrequente Ende des Spektrums ist auch vom Luftfluss weitestgehend unabhängig. Wie in Kapitel 3 erwähnt, geht der durch die Prozesse in der Kathoden-Katalysatorschicht hervorgerufene Bogen durch den Einfluss der Protonenmigration im hochfrequenten Ende in eine Gerade über. Der hier beobachtete Bogen im hochfrequenten Bereich kann somit eine Überlagerung des protonischen Widerstandes der Kathode mit einem anderen Effekt, z.B. Induktivitäten im Versuchsaufbau, darstellen. Ein ähnliches Merkmal im hochfrequenten Bereich des Impedanzspektrums wurde auch von Paganin et al. beobachtet [62] und auf den

protonischen Widerstand der Kathode zurückgeführt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die hier aufgenommenen Impedanzspektren starke Übereinstimmungen mit den Beobachtungen anderer Autoren aufweisen. Das bedeutet zum einen, dass das Brennstoffzellenmodell auf entsprechenden Modellen aus der Literatur aufgebaut werden kann, und zum anderen, dass sich die Aussagen, die im weiteren Verlauf der Arbeit getroffen werden, zumindest prinzipiell auf die meisten PEM-Brennstoffzellen übertragen lassen.

5.2 Ableitung des Brennstoffzellen-Modells

In diesem Abschnitt wird das für die Berechnung der Impedanzspektren verwendete Brennstoffzellenmodell vorgestellt und erläutert. Eine Einführung in die Grundlagen der Modellierung poröser Strukturen erfolgte bereits in Abschnitt 2.2.3. In Kapitel 3 wurden einige aus der Literatur bekannte Ansätze zur Modellierung von Brennstoffzellen beschrieben. Die Diskussion dort hat gezeigt, dass Modelle, die Abläufe in einer Brennstoffzelle detailliert wiedergeben, meist nur Teilaspekte behandeln und nicht geeignet sind, das Verhalten einer Brennstoffzelle in einem breiten Spektrum von Betriebsparametern zu beschreiben. Zudem erfordern diese Modelle zumeist die Kenntnis von struktur- und kompositionsspezifischen Parametern. Dies schränkt zum einen die Übertragbarkeit der Modelle ein, zum anderen sind diese Parameter für die hier untersuchten Zellen nicht bekannt. Im Gegensatz dazu sind andere Modelle aus der Literatur (z.B. das in [64] benutzte) so einfach gehalten, dass wichtige Parameter wie der protonische Widerstand der Kathode nicht erfasst werden.

Die Anforderungen, die das in dieser Arbeit verwendete Modell erfüllen muss, können folgendermaßen zusammengefasst werden: Das Modell muss so detailliert sein, dass es die wesentlichen physikalischen Parameter beinhaltet, aber doch so einfach und allgemein, dass das Verhalten der Brennstoffzelle ohne Kenntnis der genauen Komposition und Struktur der Elektroden in einem großen Bereich von Betriebsbedingungen beschrieben werden kann. Zudem soll mit Hinblick auf die Diagnose der Zustand der Brennstoffzelle durch eine möglichst geringe Anzahl von Parametern charakterisiert werden. Grundlage für das Modell bilden aus der Literatur bekannte Ansätze und die im letzten Abschnitt beschriebenen typischen Merkmale der Brennstoffzellen-Spektren.

5.2.1 Der klassische Modellansatz: Das Kathodenmodell

Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, trägt eine gut funktionierende, mit Wasserstoff betriebene Anode kaum zur Gesamtimpedanz einer PEM-Brennstoffzelle bei und wird daher bei der Modellierung meist vernachlässigt. Auch hier wurde der Einfluss der Anode bei der Modellierung zunächst nicht berücksichtigt.

Abbildung 5.3 zeigt einen schematischen Querschnitt durch die für die Modellierung wichtigen Bereiche der Brennstoffzelle sowie die direkt in die Modellierung einfließenden Transportvorgänge bei Vernachlässigung der Anode. In der ka-

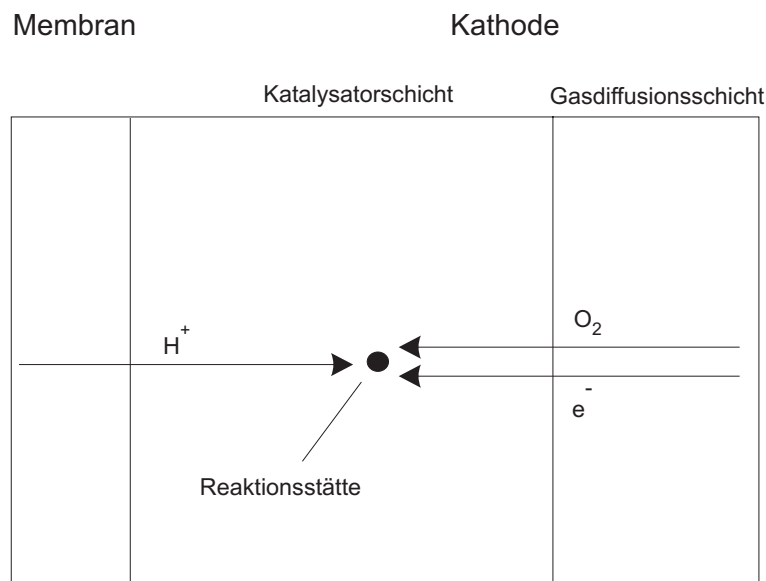


Abbildung 5.3: Für die Modellierung wichtige Bereiche der Brennstoffzelle bei Vernachlässigung der Anode.

thodenseitigen Gasdiffusionsschicht findet Sauerstoffdiffusion im ternären Gasgemisch Sauerstoff/Stickstoff/Wasserdampf statt. Zudem spielt hier auch der Anteil an flüssigem Wasser eine entscheidende Rolle. Die in der Gasdiffusionsschicht ablaufenden Vorgänge sind somit sehr komplex. Stark vereinfacht betrachtet kann man die Sauerstoffdiffusion durch die Gasdiffusionsschicht als eindimensionale Diffusion mit endlicher Diffusionslänge (entsprechend der Dicke der Diffusionsschicht) und fester Sauerstoffkonzentration (in den Gaskanälen der Stromkollektorplatte) beschreiben, was einer Nernst-Diffusion entspricht (vergleiche Abschnitt 2.2.2). Daher wird dieses Impedanzelement im hier benutzten Modell zur Beschreibung der Sauerstoffdiffusion in der Gasdiffusionsschicht verwendet. In [15] findet man eine sehr detaillierte Beschreibung der Vorgänge in der Gasdiffusionsschicht. Auch der aus der dortigen Betrachtung resultierende Ausdruck für

die Diffusion ist nahezu identisch mit einer Nernst-Diffusion.

In der Kathoden-Katalysatorschicht findet Sauerstoffdiffusion sowie Protonen- und Elektronentransport zu den Reaktionszentren statt. Die Katalysatorschicht wird in Übereinstimmung mit [15, 16, 68] als homogene Struktur mit einheitlichen effektiven Werten für protonische und elektronische Leitfähigkeit, Sauerstoffdiffusionskoeffizient, Doppelschichtkapazität und Durchtrittswiderstand betrachtet. Wie in Abschnitt 2.2.3 diskutiert, kann eine solche Struktur durch eine unendliche Übertragungskette modelliert werden. Der aus dem Ersatzschaltbild abgeleitete Impedanzausdruck liefert dann integrale Größen für die Impedanzelemente, die die effektiven Werte für die Katalysatorschicht widerspiegeln. Das zur Beschreibung der Kathode (einschließlich Gasdiffusionsschicht) verwendete Ersatzschaltbild ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Es entspricht der in Abschnitt 2.2.3 disku-

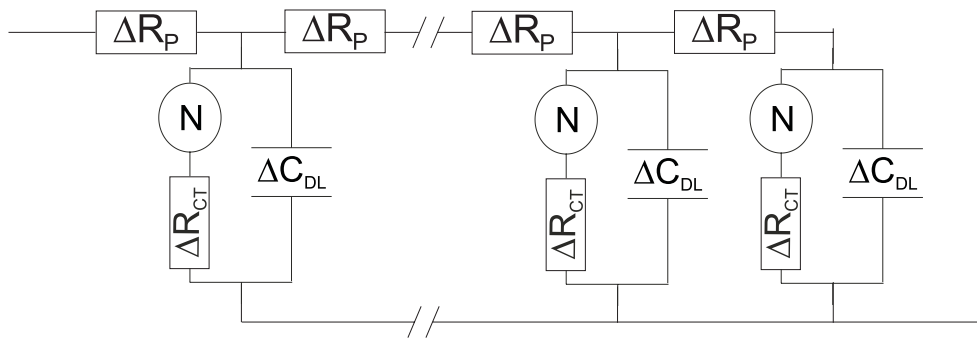


Abbildung 5.4: Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Vorgänge in der Kathode.

tierten Schaltung, jedoch ist hier die Zuordnung einiger Elemente, insbesondere der Sauerstoffdiffusion, anders. Die Bedeutung der einzelnen Impedanzelemente sowie die dem Modell zu Grunde liegenden Annahmen und Vereinfachungen werden im Folgenden kurz erläutert:

- Die Protonen gelangen durch das leitfähige Ionomer zu den Reaktionsstätten. Der Widerstand R_p steht für den effektiven protonischen Widerstand der Katalysatorschicht, also den Widerstand, den die Protonen auf ihrem Weg überwinden müssen.
- Der elektronische Widerstand der Elektrode wird vernachlässigt.
- Sauerstoffdiffusion findet, wie oben beschrieben, in der Gasdiffusionsschicht und in der Katalysatorschicht statt. Wie die Messreihen in Abschnitt 5.1 gezeigt haben, taucht in den gemessenen Spektren nur ein Diffusionsmerkmal im niederfrequenten Bereich auf. Aus den theoretischen Betrachtungen

in der Literatur (vergleiche Kapitel 3) geht hervor, dass sich die Sauerstoffdiffusionsvorgänge in der Katalysatorschicht mit dem Ladungsdurchtritt und der Doppelschichtkapazität zu einem Merkmal im Impedanzspektrum überlagern, was unter anderem in [15] auch experimentell bestätigt wurde. Der niederfrequente Bogen wird demnach durch die Diffusion in der Gasdiffusionsschicht verursacht, worauf auch die hier beobachtete starke Abhängigkeit des niederfrequenten Bogens vom Luftfluss (siehe Abschnitt 5.1) hindeutet.

- Gemäß dem in Abbildung 5.4 dargestellten Ersatzschaltbild liegt dem mittelfrequenten Impedanzbogen nur der Durchtrittswiderstand R_{CT} gemeinsam mit der Doppelschichtkapazität C_{DL} zu Grunde. Nach den obigen Ausführungen fließen demnach die Sauerstoffdiffusionsvorgänge in der Katalysatorschicht in R_{CT} mit ein. R_{CT} wird daher im Folgenden als effektiver Ladungsdurchtrittswiderstand bezeichnet.
- Die poröse Struktur spiegelt sich in R_P und in der räumlichen Verteilung der Doppelschichtkapazität und des effektiven Durchtrittswiderstandes wider, wobei die differentielle Doppelschichtkapazität ΔC_{DL} und der differentielle effektive Durchtrittswiderstand ΔR_{CT} ortsunabhängig sind. Vor allem für den Durchtrittswiderstand ist diese Annahme physikalisch nicht richtig, da die Sauerstoffreduktion sehr stark potentialabhängig ist, und das Potential über die Elektrode aufgrund des protonischen Widerstandes R_P variiert. Hier wurde jedoch auf eine detailliertere Modellierung zu Gunsten der Einfachheit des Modells verzichtet.

Zusätzlich zur Kathodenimpedanz beinhaltet das Modell noch einen seriellen ohmschen Widerstand R_M , der den ohmschen Widerstand der Membran widerspiegelt¹, sowie eine ebenfalls in Serie geschaltete Induktivität L zur Beschreibung der Induktivität des Messaufbaus (z.B. Kabelinduktivitäten).

Aus diesem Ersatzschaltbild ergibt sich folgender Ausdruck für die Gesamtimpedanz Z_{gesamt} der Brennstoffzelle (inklusive Induktivitäten im Aufbau):

$$Z_{gesamt} = i\omega L + R_M + Z_{Kathode} \quad (5.1)$$

¹In R_M fließen außer dem Membranwiderstand weitere rein ohmsche Widerstände in der Brennstoffzelle (z.B. die Kontaktwiderstände zwischen Membran und Elektrode) und in der Messanordnung (der Widerstand der elektrischen Kontaktierung der Brennstoffzelle) ein. Geht man davon aus, dass all diese Widerstände als konstant angesehen werden können, dann werden Änderungen in R_M allein durch Änderungen des Membranwiderstandes verursacht.

mit der Kathodenimpedanz

$$Z_{Kathode} = \sqrt{\frac{R_P}{i\omega Z_I}} \coth(\sqrt{i\omega R_P Z_I}). \quad (5.2)$$

Z_I ist gegeben durch

$$Z_I = \frac{Z_F Z_{DL}}{Z_F + Z_{DL}}, \quad (5.3)$$

wobei $Z_{DL} = 1/(i\omega C_{DL})$ die Impedanz der Doppelschichtkapazität ist und $Z_F = R_{CT} + Z_{Nernst}$ die Faraday-Impedanz. Die Nernst-Impedanz ist durch Gleichung 2.34 gegeben.

Mit diesem reinen Kathodenmodell wurden für eine Vielzahl gemessener Spektren die entsprechenden Modellparameter durch Anpassung des errechneten Spektrums an das gemessene ermittelt und die resultierenden errechneten Spektren mit den gemessenen verglichen. Ein repräsentatives gemessenes Spektrum und das zugehörige errechnete Spektrum sind in Abbildung 5.5 in der Bode-Darstellung zu sehen. Der Verlauf des Impedanzbetrages wird durch das Modell sehr gut beschrieben, wohingegen für die Phase die Übereinstimmung von Messung und errechneter Kurve für Frequenzen über 30 Hz nicht optimal ist. Dieses Problem trat bei allen Messungen gleichermaßen auf. Das bedeutet, es tritt im Spektrum ein Merkmal auf, das durch das obige Modell nicht beschrieben werden kann.

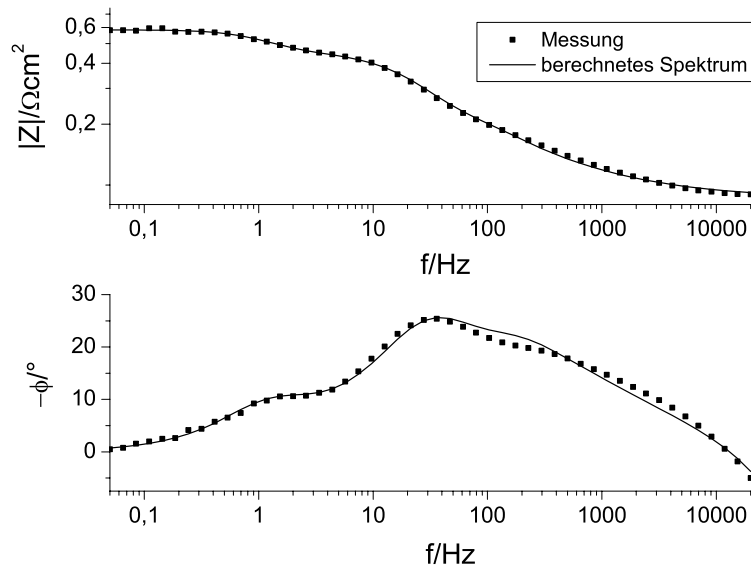


Abbildung 5.5: Gemessenes Impedanzspektrum und daraus mit dem Kathodenmodell errechnetes Spektrum.

Eine mögliche Erklärung ist, dass in diesem Frequenzbereich der Einfluss der

Anode sichtbar wird. Um dies zu überprüfen, wurden zunächst Messungen an H_2/H_2 -Zellen durchgeführt, um die Impedanz der Anode zu ermitteln. Diese Messungen werden im nächsten Abschnitt diskutiert. Anschließend wird überprüft, ob das Einbeziehen der Anodenimpedanz in das Brennstoffzellenmodell zu einer besseren Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Spektren führt.

5.2.2 Messungen an H_2/H_2 -Zellen

Für diese Messungen werden beide Elektroden der Brennstoffzelle mit Wasserstoff betrieben. Durch eine äußere Spannung wird ein Stromfluss durch die Zelle erzwungen. In einer Halbzelle läuft dann analog zur Brennstoffzellen-Anode die Oxidation von Wasserstoff ab. Die Protonen wandern durch die Membran und werden an der zweiten Elektrode unter Bildung von Wasserstoff reduziert. Zunächst wurde die Zelle bei Leerlaufspannung (also null Volt) betrieben. Für eine Zelle mit identischen Elektroden erwartet man hierbei, dass die beiden Elektroden identische Beiträge zur Impedanz liefern. Wegen der unterschiedlichen Katalysatorzusammensetzung und -beladung kann man davon bei den hier untersuchten Zellen jedoch nicht ausgehen. Es wurden daher weitere Messungen bei einer Stromdichte von 0.18 A/cm^2 durchgeführt, wobei die Zelle in beide Richtungen gepolt wurde. Die Spektren bei Leerlaufspannung sowie bei unterschiedlicher Polung der Zelle sind nahezu identisch. Auch eine Erhöhung der Stromdichte auf bis zu 0.7 A/cm^2 führte zu keiner signifikanten Änderung im Impedanzspektrum. Das bedeutet, dass der Beitrag der Anode zur Impedanz der Brennstoffzelle von der Stromdichte weitestgehend unabhängig ist und dass die Impedanz der H_2/H_2 -Zelle trotz unterschiedlicher Elektroden sowohl bei Leerlaufspannung als auch mit Vorspannung die Summe der Impedanzen zweier identischer Halbzellen ist.

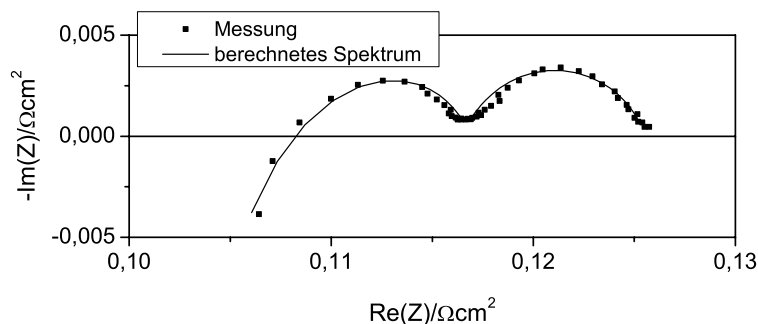


Abbildung 5.6: Impedanzspektrum einer H_2/H_2 -Zelle bei $U=0 \text{ V}$, $T_{BZ}=60^\circ \text{ C}$, $p=965 \text{ mbar}$, Gasfluss: 9 sccm/min H_2 beidseitig, Taupunkt: 57° C beidseitig.

Abbildung 5.6 zeigt eine beispielhafte Messung unter den dort angegebenen Bedingungen. Das Spektrum besteht aus zwei gestauchten Halbkreisen, die in der Literatur gewöhnlich dem Ladungsdurchtritt und der Doppelschichtkapazität (hochfrequenter Teil) und der Adsorption von Wasserstoff (niederfrequenter Teil) zugeschrieben werden. Um auszuschließen, dass der niederfrequente Bogen eine Diffusionshemmung darstellt, wurde der Wasserstofffluss zwischen 1.1 und 1.5 mal der stöchiometrischen Rate variiert, was keinen Einfluss auf den niederfrequenten Teil des Spektrums hatte.

Das Impedanzverhalten einer elektrochemischen Reaktion mit adsorbierten Zwischenprodukten ohne Diffusionshemmung kann durch den in Abbildung 5.7 dargestellten Ersatzschaltkreis aus zwei R-CPE-Gliedern², d.h. Parallelschaltungen eines Widerstandes mit einem Constant Phase Element, beschrieben werden (siehe z.B. [13]). Der zum Berechnen der Impedanz der H₂/H₂-Zelle verwendete Ersatzschaltkreis besteht demnach aus zwei in Serie geschalteten Schaltbildern der in Abbildung 5.7 gezeigten Form zur Beschreibung der beiden Elektroden der H₂/H₂-Zelle sowie einem seriellen Widerstand zur Beschreibung des Membranwiderstandes und einer seriellen Induktivität. Die Messungen haben gezeigt, dass die Impedanz der Zelle die Summe der Impedanzen zweier identischer Halbzellen ist. Daher müssen die Parameter der beiden Elektroden bei der Berechnung der Spektren identische Werte liefern. In Tabelle 5.1 sind Mittelwerte für die Anodenparameter aus der Anpassung der berechneten Spektren an die gemessenen angegeben.

Tabelle 5.1: Mittelwerte der Anodenparameter aus der Anpassung der mit dem im Text beschriebenen Ersatzschaltkreis berechneten Spektren an die an der H₂/H₂-Zelle gemessenen Spektren.

$R_{CT}/\Omega\text{cm}^2$	T_{DL}	Φ_{DL}	$R_{Ads}/\Omega\text{cm}^2$	T_{Ads}	Φ_{Ads}
$7.5 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	0.86	$4,5 \cdot 10^{-3}$	34	0.81

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Messungen an H₂/H₂-Zellen in das Brennstoffzellenmodell übertragen.

²Das Constant Phase Element (CPE) ist ein mathematisches Konstrukt, mit dessen Hilfe Impedanzspektren poröser Strukturen berechnet werden können, das aber keine direkten physikalischen Informationen über das System liefert. Die Impedanz des CPE ist gegeben durch $Z_{CPE} = 1/(T(i\omega)^\Phi)$, wobei $\Phi \leq 1$ eine Konstante ist.

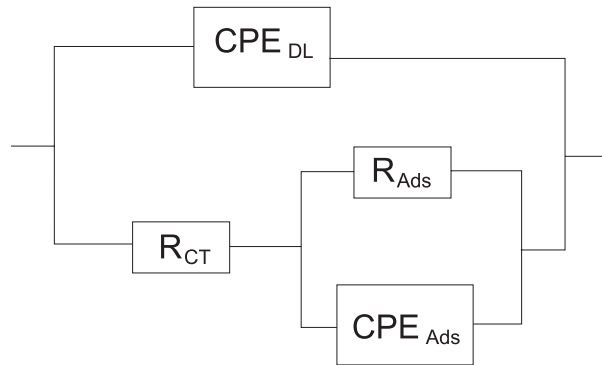


Abbildung 5.7: Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Anodenimpedanz, bestehend aus zwei R-CPE-Gliedern, von denen eines den Ladungsdurchtritt (R_{CT}) und die Doppelschichtkapazität (CPE_{DL} mit den Parametern T_{DL} und Φ_{DL}) beschreibt, das andere die Adsorption von Wasserstoff (R_{Ads} und CPE_{Ads} mit den Parametern T_{Ads} und Φ_{Ads}).

5.2.3 Das Zweielektrodenmodell

Das in Abbildung 5.7 dargestellte Modell zur Beschreibung der Wasserstoffelektrode wurde nun in das Brennstoffzellenmodell integriert. Letzteres besteht somit aus dem in Abbildung 5.4 gezeigten Kathodenmodell in Serie mit dem Modell für die Anode, einem ohmschen Widerstand zur Beschreibung der Membran und einer Induktivität.

Die Betrachtungen im letzten Abschnitt haben gezeigt, dass die Impedanz der Wasserstoffelektrode keine starke Abhängigkeit von den Betriebsparametern zeigt. Um die Anzahl freier Parameter im Brennstoffzellenmodell nicht weiter zu erhöhen, wurden daher die Anodenparameter bei der Berechnung der Spektren auf den in Tabelle 5.1 angegebenen Werten festgehalten. In Abbildung 5.8 ist die bereits in Abbildung 5.5 gezeigte Messung zu sehen, diesmal zusammen mit dem mit dem Zweielektrodenmodell berechneten Spektrum. Die Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Spektrum ist deutlich besser als mit dem Einelektrodenmodell. Diese deutliche Verbesserung zeigte sich für alle gemessenen Spektren. Die Integration der Anodenimpedanz führt also zu einer wesentlich besseren Beschreibung der Messdaten ohne Erhöhung der Anzahl der freien Parameter.

Für die Brennstoffzelle, an der Messungen im H_2/H_2 -Betrieb durchgeführt wurden, wurden die ermittelten Anodenparameter direkt in das Brennstoffzellenmodell überführt. Für die anderen Zellen führten diese Werte nicht zu einer optimalen Beschreibung der Messergebnisse im hochfrequenten Bereich, was vermutlich auf leichte Unterschiede im Anodenverhalten zurückzuführen ist. Hier wurde das

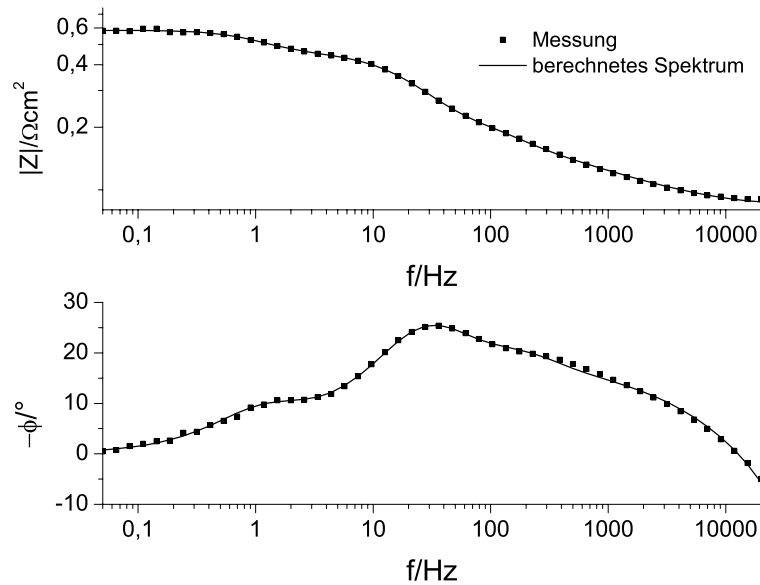


Abbildung 5.8: Gemessenes und mit dem Zweielektrodenmodell berechnetes Spektrum. Das gemessene Spektrum entspricht dem in Abbildung 5.5 gezeigten. Die Berücksichtigung der Anodenimpedanz im Modell führt zu einer deutlich besseren Übereinstimmung von berechnetem und gemessenem Spektrum.

Modell zunächst mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Anodenwerten an ein repräsentatives Spektrum der Zelle angenähert, um Parameterabschätzungen für die Kathode zu erhalten. Im nächsten Anpassungsschritt wurden die Kathodenparameter festgehalten und der Durchtrittswiderstand und die Doppelschichtkapazität der Anode freigegeben, um diese beiden Größen für die entsprechende Zelle zu ermitteln. Die Parameter zur Beschreibung der Adsorption wurden nicht verändert, da diese nur den niederfrequenten Teil des Spektrums beeinflussen und wegen der hohen Impedanz der Kathode in diesem Bereich keine wesentliche Rolle für die Gesamtimpedanz der Brennstoffzelle spielen. Die Anpassungen führen zu sehr kleinen Änderungen der beiden freigegebenen Anodenparameter, die jedoch die Übereinstimmung der berechneten Spektren mit den Messergebnissen für die Brennstoffzelle erheblich verbessern. Die so gefundenen Anodenparameter für eine Zelle wurden dann für alle weiteren Annäherungen des Modells an Messungen an dieser Zelle festgehalten.

Dieses Vorgehen stellt keine genaue Beschreibung der Anode dar. Die limitierenden Vorgänge in einer Wasserstoff/Luft-Brennstoffzelle laufen jedoch unter den gewählten Versuchsbedingungen an der Kathode ab, weswegen eine detaillierte Betrachtung der Anode hier nicht nötig ist. Dennoch führt das Einbeziehen der Anode mit festen Parametern in das Brennstoffzellenmodell zu einer wesentlich

besseren Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Spektren und somit zu genaueren Aussagen über die Kathode ohne Erhöhung der Anzahl freier Modellparameter.

5.2.4 Simulierte Brennstoffzellen-Impedanzspektren

Zur Erklärung der wesentlichen Merkmale der Brennstoffzellen-Impedanzspektren und zur Verdeutlichung des Einflusses der einzelnen Impedanzelemente des Brennstoffzellenmodells werden in diesem Abschnitt simulierte Impedanzspektren mit Variation einzelner Modellparameter vorgestellt. Als Basis für die Modellierung dienen die Parameterwerte aus der Anpassung des mit dem Modell berechneten Impedanzspektrums an ein typisches, bei den in Abschnitt 4.2 angegebenen Standardbedingungen gemessenes Spektrum. Diese sind in Tabelle 5.2 angegeben. Für die Anode wurden die in Tabelle 5.1 angegebenen Werte benutzt.

Tabelle 5.2: *Modellparameter aus der Anpassung an eine typische unter den in Abschnitt 4.2 angegebenen Standardbetriebsbedingungen aufgenommene Impedanzmessung.*

$R_M/\Omega\text{cm}^2$	$R_P/\Omega\text{cm}^2$	$R_{CT}/\Omega\text{cm}^2$	C_{DL}/Fcm^{-2}	$R_{Dif}/\Omega\text{cm}^2$	C_{Dif}/Fcm^{-2}	L/H
0.1	0.19	0.3	$2.5 \cdot 10^{-2}$	0.22	2	$2.1 \cdot 10^{-7}$

In Abbildung 5.9 sind simulierte Spektren mit Variation des Membranwiderstandes sowie der fünf Kathodenparameter dargestellt. Die Spektren zeigen die auch in den Messungen beobachteten drei deutlich unterscheidbaren Merkmale (vergleiche Abbildungen 5.1 und 5.2). Der Bogen im mittleren Frequenzbereich spiegelt den effektiven Durchtrittswiderstand R_{CT} und die Doppelschichtkapazität C_{DL} wider. Durch den Einfluss des protonischen Widerstandes R_P geht der Bogen im hochfrequenten Bereich in eine Gerade mit einer Steigung von 45° über, die sich am hochfrequenten Ende des Spektrums mit der Anodenimpedanz und der Induktivität überlagert. Der Durchmesser des mittelfrequenten Bogens hängt hauptsächlich von der Größe des effektiven Durchtrittswiderstandes R_{CT} ab (vergleiche Abbildung 5.9 (c)). Auch die Größe des protonischen Widerstandes R_P spielt eine entscheidende Rolle für die Form und Größe des Bogens (Abbildung 5.9 (b)). Lediglich für $R_P=0$ entspricht der Durchmesser des Bogens der Größe des effektiven Durchtrittswiderstandes R_{CT} . Der Bogen am niederfrequenten Ende des Spektrums wird von der Nernst-Impedanz erzeugt. Sein Durchmesser wird von der Größe des Diffusionswiderstandes R_{Dif} bestimmt (Abbildung 5.9 (e)). Wie schon bei dem einfachen Elektrodenmodell in Abschnitt 2.2.2 gesehen, entspricht

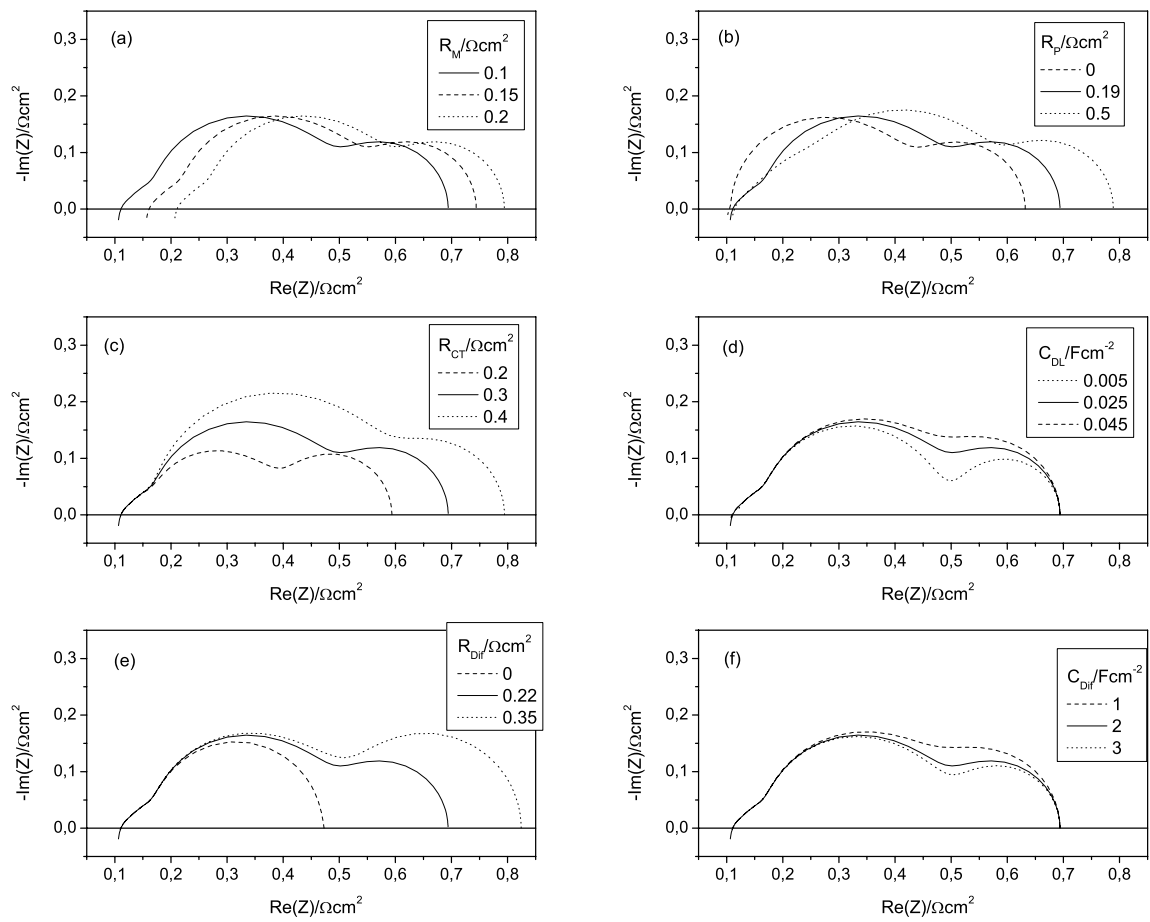


Abbildung 5.9: Simulierte Impedanzspektren mit Variation der einzelnen Impedanzelemente

der Schnittpunkt der Impedanzkurve mit der reellen Achse im hochfrequenten Teil dem Membranwiderstand³. Eine Änderung des Membranwiderstandes R_M führt daher zu einer Verschiebung des Spektrums entlang der reellen Achse um den Betrag der Änderung. Die Form der Kurve bleibt gleich (Abbildung 5.9 (a)). Die Spektren (d) und (f) in Abbildung 5.9 zeigen den Einfluss der Doppelschichtkapazität C_{DL} und der Diffusionskapazität C_{Dif} . Eine Erhöhung der Doppelschichtkapazität führt zu einer Erhöhung der Zeitkonstanten des RC-Gliedes aus R_{CT} und C_{DL} und somit zu einer stärkeren Überlagerung mit dem langsameren Diffusionsprozess. Entsprechend resultiert auch eine Verringerung der Diffusionskapazität in einer stärkeren Überlagerung der Merkmale der beiden Prozesse im Impedanzspektrum.

5.3 Einfluss der Betriebsparameter auf den Zustand der Brennstoffzelle

In diesem Abschnitt werden anhand des in Abschnitt 5.2 entwickelten Modells für die PEM-Brennstoffzelle Messreihen diskutiert, bei denen jeweils ein Betriebsparameter variiert wurde, während alle anderen Betriebsparameter konstant auf die in Abschnitt 4.2 angegebenen Werte eingestellt wurden. Ziel dieses Abschnittes ist, ein Verständnis der Prozesse in der Brennstoffzelle sowie derer Abhängigkeiten von den Betriebsparametern zu gewinnen. Zudem soll die erste Fragestellung der Arbeit nach der Charakterisierung des inneren Zustands der Brennstoffzelle beantwortet werden.

Die gezeigten Impedanzspektren sind auf eine Zellfläche von 1 cm^2 normiert. In den Graphen sind neben den gemessenen Spektren, die als Symbole dargestellt sind, auch die mit dem in Abschnitt 5.2 abgeleiteten Modell berechneten Spektren als durchgezogene Linien zu sehen. Neben den Impedanzspektren werden die Verläufe einzelner Modellparameter bei Variation der Betriebsparameter gezeigt. Die in den Graphen eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen für die Modellparameter, die sich aus der Anpassung des Modells an die gemessenen Daten ergeben.

³Das ist nur näherungsweise richtig, da auch der protonische Widerstand der Kathode, R_P , und die Induktivität L eine Auswirkung auf den Achsenabschnitt haben.

5.3.1 Variation der Stromdichte

Das Betrachten unterschiedlicher Lastpunkte ist zum Verständnis der Vorgänge in der Brennstoffzelle von entscheidender Bedeutung. Daher wurde im Rahmen der Arbeit eine Vielzahl von Messreihen mit Variation der Stromdichte durchgeführt. Die wichtigsten Erkenntnisse werden hier diskutiert. Bei den gezeigten Messreihen haben die Betriebsparameter die in Abschnitt 4.2 angegebenen Werte. Das bedeutet insbesondere, dass die Gasflüsse entsprechend der Stromstärke geändert wurden.

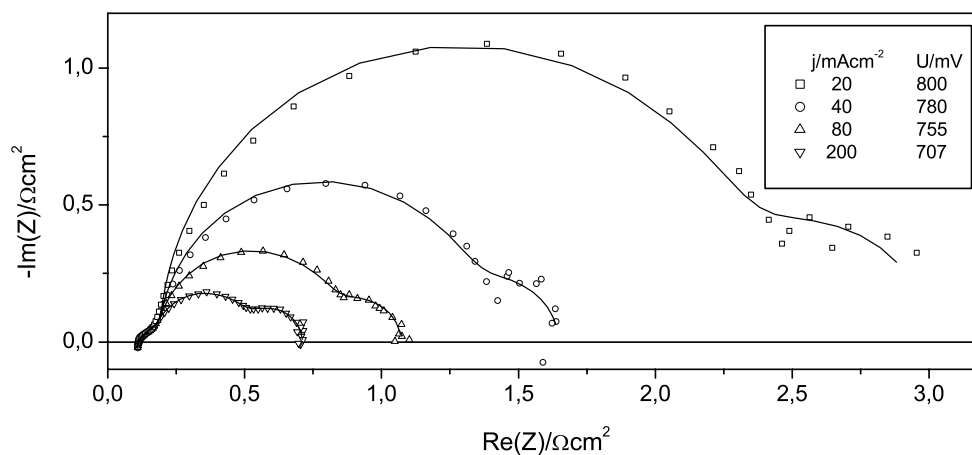


Abbildung 5.10: Impedanzspektren bei unterschiedlichen Stromdichten.

In Abbildung 5.10 sind nochmals die schon in Abschnitt 5.1 gezeigten Spektren zu sehen. Die Stromdichte wurde hier zwischen 20 mAcm^{-2} und 200 mAcm^{-2} variiert. Das auffallendste Merkmal ist die Abnahme des Durchmessers des mittleren Bogens, die gemäß dem verwendeten Modell durch die Verringerung des effektiven Durchtrittswiderstandes für die Sauerstoffreduktion mit steigender Stromdichte bzw. steigender Überspannung verursacht wird. Der Zusammenhang von Durchtrittsüberspannung η_D und Durchtrittsstromdichte j_D ist durch die Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 2.12) gegeben. Die Leerlaufspannung der hier untersuchten Zelle lag im Bereich von 950 mV. Bei einer Stromdichte von 20 mAcm^{-2} beträgt die Gesamtüberspannung also bereits etwa 150 mV, wozu die Durchtrittsüberspannung für die Sauerstoffreduktion gemäß der Widerstände im Impedanzspektrum den mit Abstand größten Anteil liefert. Daher kann der anodische Teilstrom in der Butler-Volmer-Gleichung für die Kathode vernachlässigt werden. Somit ist der Zusammenhang zwischen η_D und j_D durch Gleichung 2.14, S.9 gegeben. Der Durchtrittswiderstand R_D ist gleich der Ableitung der Durch-

trittsüberspannung nach der Durchtrittsströmstärke:

$$R_D = \frac{d\eta_D}{dj_D} = \frac{RT}{\alpha_c n F} \cdot \frac{1}{|j_D|} \quad (5.4)$$

Somit erhält man bei Auftragung des Durchtrittswiderstandes gegen den Kehrwert der Durchtrittsströmstärke eine Gerade mit der Steigung $\frac{RT}{\alpha_c n F}$, was $-\frac{1}{2.3}$ mal der Tafel-Neigung (vergleiche Abschnitt 2.1.1.3) entspricht. In Abbildung 5.11 (a) sind die aus der in Abbildung 5.10 gezeigten Messreihe mit Stromdichten bis 200 mAcm⁻² ermittelten effektiven Durchtrittswiderstände gegen den Kehrwert der Stromdichte j aufgetragen. Aus den Ergebnissen der linearen Regression ergibt sich eine Tafelneigung von 90 mV. Abbildung 5.11 (b) zeigt die Abhängigkeit des effektiven Durchtrittswiderstandes vom Kehrwert der Stromdichte für eine Messreihe mit Variation der Stromdichte von 200 mAcm⁻² bis 800 mAcm⁻². Bis zu einer Stromdichte von 400 mAcm⁻² setzt sich der lineare Zusammenhang zwischen R_{CT} und j^{-1} fort. Aus dieser Messreihe ergibt sich eine Tafelsteigung von 85 mV, also im Bereich der aus Abbildung (a) ermittelten. Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte nimmt der Durchtrittswiderstand weniger stark ab, durchläuft ein Minimum bei 700 mAcm⁻² und steigt schließlich mit steigender Stromdichte wieder an. Der Durchmesser des entsprechenden Bogens im Nyquist-Plot (hier nicht abgebildet) wird analog dazu zunächst mit steigender Stromdichte kleiner, durchläuft ein Minimum und nimmt dann wieder zu.

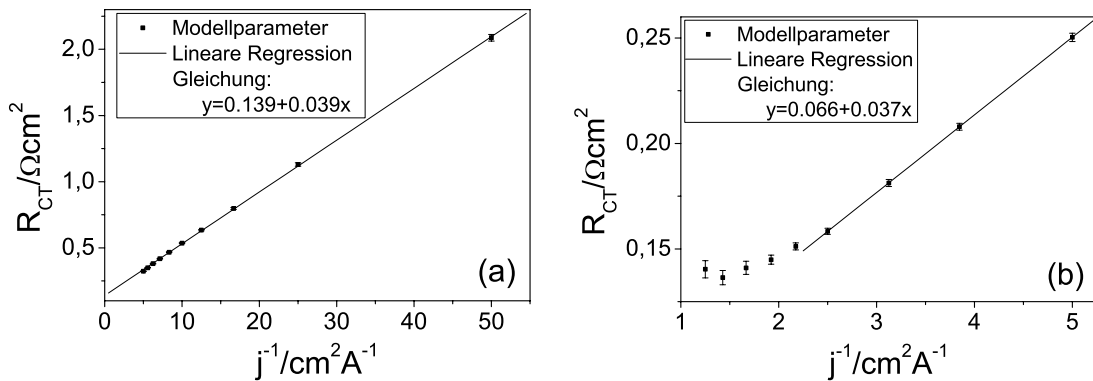


Abbildung 5.11: Abhängigkeit des effektiven Durchtrittswiderstandes vom Kehrwert der Stromdichte für niedrige (a) und für höhere Stromdichten (b).

Ein ähnliches Verhalten wurde von Springer et al. [15] beobachtet. Gemäß dem dort verwendeten homogenen Modell zur Beschreibung der Katalysatorschicht steigt der effektive Durchtrittswiderstand bei hohen Stromdichten an, wenn die Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht infolge von Transporthemmungen abfällt.

Zudem gibt es in der Literatur mehrere Modelle, die eine Verdoppelung der Tafelsteigung bei höheren Stromdichten durch die Sauerstoffdiffusion in den Agglomeraten der Katalysatorschicht vorhersagen [56, 58, 59]. Dieses Verhalten wurde auch experimentell von einigen Autoren beobachtet [20, 62, 64]. Das scheint dem hier beobachteten Verhalten, nämlich der Verringerung der „Tafelsteigung“ bei hohen Stromdichten (siehe Abbildung 5.11 (b), Ende des linearen Bereiches) zunächst zu widersprechen. Dieser Widerspruch ergibt sich aber aus der unterschiedlichen Auftragung: Die Tafelsteigung ist definiert über die Tafelgleichung (Gleichung 2.14), d.h. über den Zusammenhang zwischen Durchtrittsüberspannung und Durchtrittsstromdichte. Über diesen Zusammenhang wird sie in den genannten Veröffentlichungen auch ermittelt, d.h. ein Anstieg der Tafelsteigung ist hier gleichbedeutend mit einem (durch die Sauerstofftransporthemmung verursachten) stärkeren Anstieg der Überspannung mit steigender Durchtrittsstromdichte. Im Gegensatz zur Durchtrittsüberspannung nimmt der Durchtrittswiderstand mit steigender Stromdichte aufgrund des vereinfachten Ladungsdurchtrittes ab. Eine Verringerung der Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht führt hingegen zu einer verringerten Reaktionsrate und dadurch zu einem Anstieg des Durchtrittswiderstandes. Durch die Überlagerung dieser beiden Einflüsse nimmt der effektive Durchtrittswiderstand bei höheren Stromdichten weniger stark ab und steigt bei entsprechend starker Abnahme der Sauerstoffkonzentration bei sehr hohen Stromdichten schließlich wieder an.

In dem von Springer und Raistrick entwickelten Modell einer Gasdiffusionselektrode [59] sind die Agglomerate in der Katalysatorschicht durch einen dünnen Elektrolytfilm von den Gaskanälen getrennt. Für den Fall, dass die Sauerstoffdiffusion in diesem Film bei hohen Stromdichten eine signifikante Rolle spielt, geht die Tafelsteigung gegen unendlich, der effektive Durchtrittswiderstand steigt, wie auch hier beobachtet, an. Ein Anstieg des effektiven Durchtrittswiderstandes bei hohen Stromdichten wurde auch von anderen Autoren beobachtet und mit Hilfe des Modells aus [59] erklärt [62, 64]. In [62] taucht der Effekt ausschließlich bei Elektroden mit sehr hohem Nafiongehalt auf, was tatsächlich auf eine Diffusionshemmung im dünnen Nafionfilm hindeutet. In der Regel sollte die Diffusion durch den dünnen Elektrolytfilm bei Brennstoffzellenelektroden jedoch keine Rolle spielen (siehe hierzu [68]). Mit dem zu Beginn der Diskussion bereits erwähnten homogenen Modell von Springer et al. [15] kann der Wiederanstieg des effektiven Durchtrittswiderstandes ohne zusätzliche Diffusionsbarriere um die Katalysatorpartikel erklärt werden.

Da die Zusammensetzung und Struktur der Elektroden der hier untersuchten Brennstoffzellen nicht bekannt ist, ist es nicht möglich, genaue Aussagen über die Art der Diffusionsvorgänge in der Katalysatorschicht zu treffen. Aus den

diskutierten Messreihen können aber folgende Schlussfolgerungen gezogen werden: Im Bereich niedriger Stromdichten spielen Sauerstoffdiffusionsvorgänge in der Katalysatorschicht keine Rolle. Man erhält eine gewöhnliche Tafel-Abhängigkeit der Durchtrittsüberspannung von der Durchtrittsstromstärke. Bei höheren Stromdichten macht sich die Sauerstofftransporthemmung in der Katalysatorschicht bemerkbar. Der Durchtrittswiderstand nimmt zwar weiterhin aufgrund des durch die Erhöhung der Überspannung vereinfachten Ladungsdurchtritts ab, in den effektiven Durchtrittswiderstand R_{CT} fließt nun aber der zunehmende Transportwiderstand mit ein, was zu einer langsameren Abnahme des effektiven Durchtrittswiderstandes R_{CT} mit steigender Stromdichte führt. Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte nimmt die Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht schließlich soweit ab, dass R_{CT} durch den Einfluss der Diffusionshemmung wieder ansteigt.

Für die Tafelsteigung im kinetischen Bereich wurden hier Werte von 85 mV bzw. 90 mV ermittelt. In [15] wurde aus Impedanzdaten einer gut befeuchteten PEM-Brennstoffzelle bei einer Temperatur von 80°C eine Tafelsteigung von 90 mV errechnet, was einem Wert von 85 mV bei 60°C entspricht. In [62] wurden, ebenfalls aus Impedanzmessungen, für PEM-Brennstoffzellen mit unterschiedlichem Nafiongehalt der Kathode bei 25°C Tafelsteigungen zwischen 67 mV und 96 mV ermittelt, was Werten zwischen 75 mV und 107 mV bei 60°C entspricht. Ihonen et al. [20] ermittelten an PEM-Brennstoffzellen anhand von Polarisierungskurven bei ausreichender Befeuchtung und einer Zelltemperatur von 50°C Tafelsteigungen im Bereich zwischen 80 mV und 90 mV. Die hier gefundenen Tafelsteigungen stimmen also sehr gut mit den Werten anderer Autoren überein.

Der Membranwiderstand und der protonische Widerstand der Kathode sind bei den hier gewählten Betriebsbedingungen von der Stromdichte weitestgehend unabhängig. Auch andere Autoren beobachteten bei Variation der Stromdichte bei gut befeuchteten Zellen keine wesentliche Änderung des Membranwiderstandes [15, 66]. Bei geringem Feuchtegehalt der Brennstoffzelle, z.B. nach Spülen mit trockenem Gas, wurde bei Erhöhung der Stromdichte eine Verringerung von R_M und R_P beobachtet, bedingt durch die höhere Wasserproduktion an der Kathode und die damit verbundene höhere Wasseraufnahme des Ionomers.

Die Doppelschichtkapazität ändert sich bei Stromdichten bis etwa 0.3 mAcm^{-2} , was einer Zellspannung von etwa 670 mV entspricht, nicht. Zu höheren Stromdichten hin nimmt C_{DL} bei allen durchgeführten Messreihen zu. Abbildung 5.12 (a) zeigt einen beispielhaften Verlauf. Ursache hierfür ist vermutlich eine teilweise Bedeckung der Platinoberfläche mit Oxiden bei hohen Zellspannungen bzw. geringen Überspannungen, wodurch die Sauerstoffreduktion gehemmt wird [40, 45, 69].

Eine Erhöhung der Überspannung führt zur Beseitigung der Oxide und somit zu einer Erhöhung der effektiven aktiven Fläche.

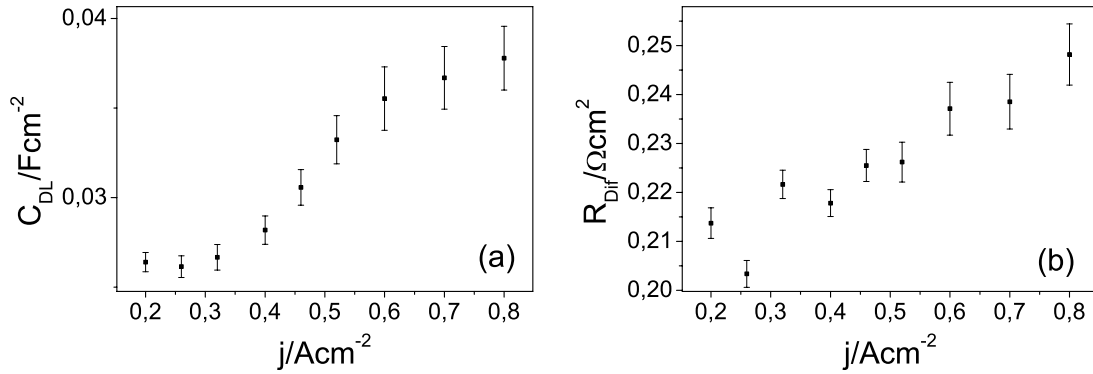


Abbildung 5.12: Abhängigkeit der Modellparameter C_{DL} (a) und R_{Dif} (b) von der Stromdichte.

Eine weitere mögliche Ursache für die Verringerung der effektiven aktiven Fläche bei geringen Stromdichten ist ein zu geringer Feuchtegehalt des Ionomers in der Kathoden-Katalysatorschicht (eine ausführliche Diskussion dieser Zusammenhänge erfolgt in Abschnitt 5.3.3.1). Die erhöhte Wasserproduktion bei höheren Stromdichten führt dann zu einer besseren Befeuchtung der Kathode und somit zu einer Erhöhung der effektiven aktiven Fläche. In diesem Fall würde aber mit steigender Stromdichte auch der ionische Widerstand der Elektrode, R_P , abnehmen (siehe auch hierzu Abschnitt 5.3.3.1), was nicht beobachtet wurde. Zudem wurde bei den Untersuchungen zum Einfluss der Feuchte des Kathodengases in Abschnitt 5.3.3.1 bei einer Stromdichte von $180 \text{ mAc}m^{-2}$ bei Erhöhung des Kathodentaupunktes ab einem Taupunkt von 45°C keine Erhöhung der Doppelschichtkapazität mehr beobachtet. Bei dem hier eingestellten Taupunkt von 57°C sollte die Kathode also auch bei niedrigen Stromdichten ausreichend befeuchtet sein.

Der Einfluss der Sauerstofftransporthemmung in der Gasdiffusionsschicht steigt in Einklang mit der Literatur[15, 62, 64] zu hohen Stromdichten hin an. Abbildung 5.12 (b) zeigt einen typischen Verlauf des Diffusionswiderstandes R_{Dif} . Eine Ursache für die steigende Diffusionshemmung bei höheren Stromdichten ist vermutlich der durch die höhere Wasserproduktion bedingte größere Anteil an flüssigem Wasser in der Gasdiffusionsschicht. Eine nähere Untersuchung der Diffusionsvorgänge erfolgt im nächsten Abschnitt.

5.3.2 Einfluss der Gasflüsse

Eine kommerzielle Brennstoffzelle wird in der Regel mit Luft auf der Kathodenseite und mit Wasserstoff bzw. Reformatgas auf der Anodenseite betrieben werden. Die Anode wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit Wasserstoff betrieben. Die Untersuchung des Einflusses des Anodengases beschränkt sich daher auf die Variation des Gasflusses. Auf der Kathodenseite wurde darüber hinaus auch die Gaszusammensetzung verändert, da hierdurch wertvolle Informationen über die Sauerstoffdiffusion gewonnen werden können.

5.3.2.1 Das Kathodengas

Variation der Gaszusammensetzung Die einfachste Möglichkeit, Diffusionserscheinungen an der Kathode zu untersuchen, ist die Variation des Sauerstoffanteils in einem festen Gasfluss bei konstanter Stromdichte. Dabei bleiben alle anderen Parameter, vor allem auch die Feuchte, gleich. Alle beobachteten Effekte sind dann auf den Sauerstofftransport bzw. die Sauerstoffkonzentration zurückzuführen. Abbildung 5.13 zeigt Spektren aus einer Messreihe, bei der der Sauerstoffanteil in Stickstoff bei einem festen Gesamt-Gasfluss von $45 \text{ cm}^3/\text{min}$ zwischen 14 % und 100 % Volumenanteil variiert wurde.

Die Zellspannung nimmt bei gleichbleibender Stromdichte mit steigendem Sauerstoffgehalt stark zu, d.h. die von der Zelle abgegebene Leistung steigt. Der hochfrequente Teil des Spektrums ändert sich nicht. Sowohl der mittlere als auch der niederfrequente Bogen werden mit zunehmender Sauerstoffkonzentration kleiner, wobei der niederfrequente Bogen, der gemäß dem Modell durch die Sauerstoffdiffusion in der Gasdiffusionsschicht verursacht wird, eine sehr starke Abhängigkeit zeigt. Bei einem Sauerstoffanteil von 100 % verschwindet dieses Merkmal ganz aus dem Spektrum, was auch von anderen Autoren beobachtet wurde [15, 62]. Eine entscheidende Rolle für die Sauerstofftransporthemmung in der Gasdiffusionsschicht spielt somit offensichtlich die Gas-Gas-Diffusion von Sauerstoff in Stickstoff.

In Abbildung 5.14 (a) ist die Abhängigkeit der Diffusionskapazität von der Sauerstoffkonzentration im Gaskanal der Kathode dargestellt⁴. Für die Sauerstoffkonzentration wurde der Mittelwert aus den Konzentrationen am Zellein- und ausgang errechnet. Trotz der sehr stark vereinfachten Beschreibung der Diffu-

⁴Da der niederfrequente Bogen bei Betrieb der Brennstoffzelle mit reinem Sauerstoff aus dem Spektrum verschwindet, wurde diese Messung bei der Darstellung der Parameter und bei den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt.

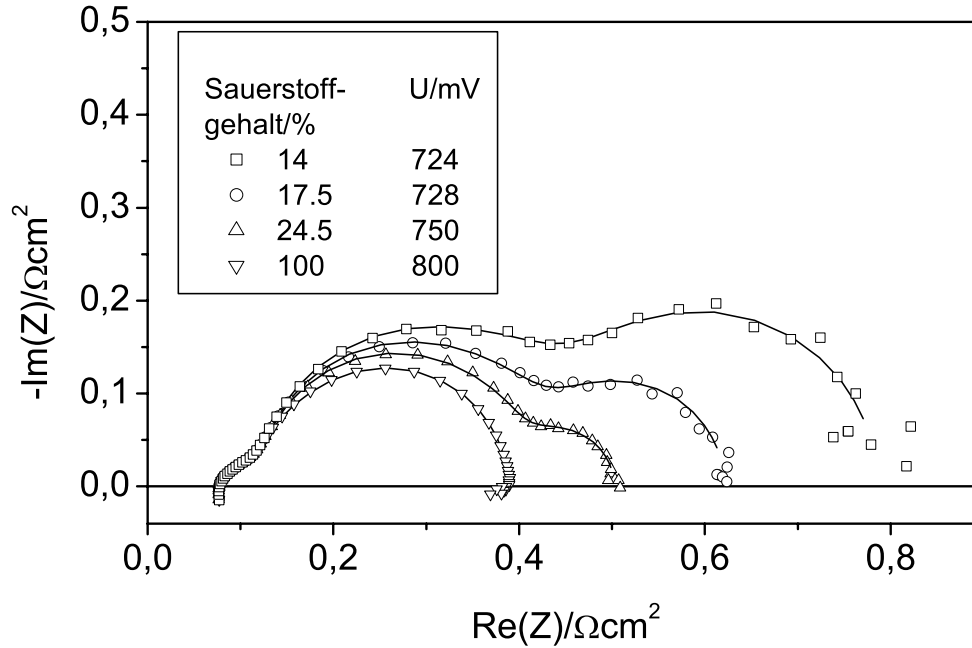


Abbildung 5.13: Variation des Sauerstoffanteils in Stickstoff bei einem konstanten Gasfluss von $45 \text{ cm}^3/\text{min}$.

sionsvorgänge durch die Nernst-Diffusion erhält man annähernd einen linearen Zusammenhang, wie es Gleichung 2.36 (S.23) für eine einfache Nernst-Diffusion erwarten lässt. Aus dem Verlauf der Diffusionskapazität lässt sich gemäß Gleichung 2.36 die Diffusionslänge bestimmen. Für die hier betrachteten hohen kathodischen Ströme geht der Faktor a (Gleichung 2.33, S.22) über in $1/\alpha_c$. Somit lässt sich Gleichung 2.36 schreiben als

$$C_{Dif} = \frac{n^2 F^2 c_k A \alpha_c d}{|\nu_k| p_k R T} \quad (5.5)$$

Für die weitere Betrachtung wird der Term $\frac{RT}{\alpha_c n F}$ gemäß Gleichung 5.4, S.59, durch den Ausdruck $R_{CT} \cdot |j_D|$ ersetzt (diese Substitution wird bei der Herleitung der Nernst-Impedanz (Gleichung 2.32, S.22) in umgekehrter Richtung durchgeführt (siehe hierzu [14]), es handelt sich also lediglich um eine Rücksubstitution). Damit erhält man für die Diffusionskapazität

$$C_{Dif} = \frac{n F c_k A d}{|\nu_k| p_k R_{CT} |j_D|}. \quad (5.6)$$

Trägt man nun C_{Dif} über dem Quotienten aus der mittleren Sauerstoffkonzentration im Gaskanal und dem Durchtrittswiderstand R_{CT} auf (Abbildung 5.14 (b)),

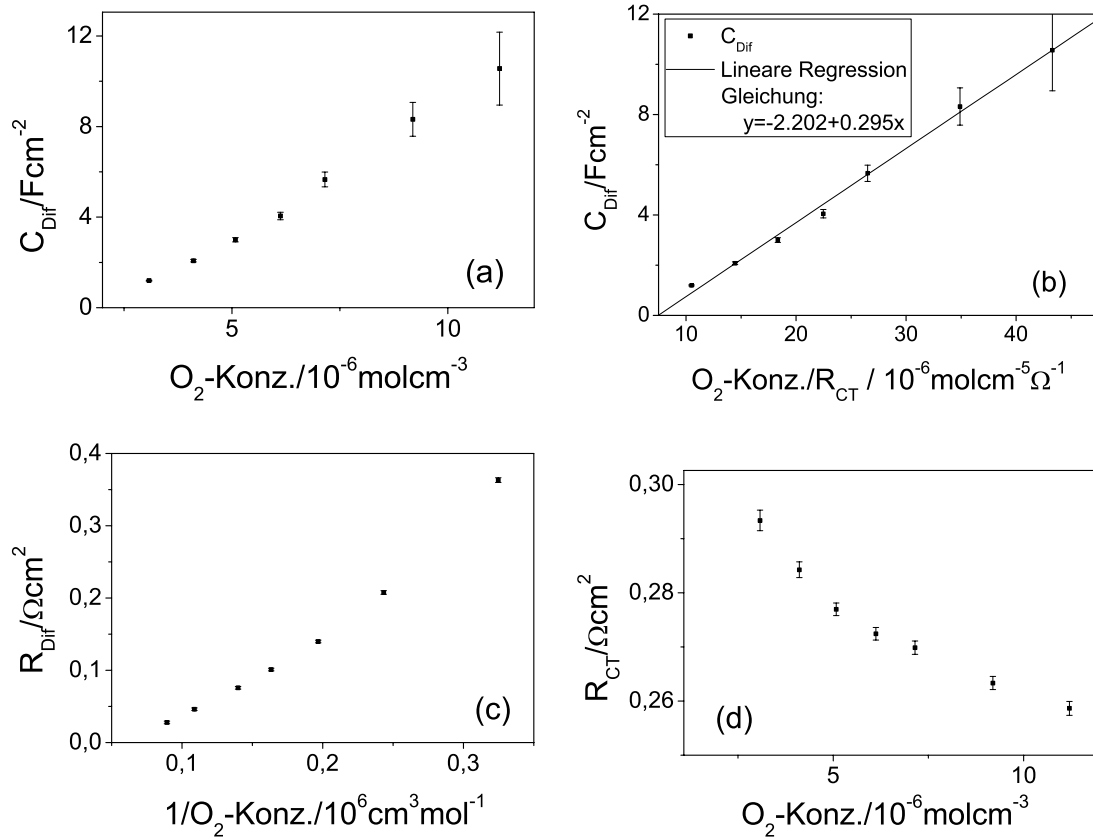


Abbildung 5.14: Abhängigkeit der Diffusionskapazität C_{Dif} von der mittleren Sauerstoffkonzentration im Kathodengaskanal (a) sowie vom Quotienten aus der Sauerstoffkonzentration und R_{CT} (b) (zur Erklärung siehe Text), von R_{Dif} vom Kehrwert der Sauerstoffkonzentration (c) und von R_{CT} von der Sauerstoffkonzentration im Kathodengaskanal (d). Die Messung mit reinem Sauerstoff wurde hier nicht berücksichtigt.

so erhält man eine Gerade mit der Steigung $(nFA d)/(|\nu_k| p_k |j_D|)$. Bei Kenntnis der übrigen Parameter kann man hieraus die Diffusionslänge d bestimmen. Bei Ablauf der Sauerstoffreduktion gemäß $\text{O}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ist die Anzahl der ausgetauschten Elektronen $n = 4$ und die stöchiometrische Zahl für O_2 $\nu = -1$. Für die Elektrodenfläche A wird hier 1 cm^2 eingesetzt, da die Spektren auf diese Zellfläche normiert sind. Die Temperatur T betrug bei den Messungen 333.15 K , die Stromdichte 180 mAcm^{-2} . Mit einer Reaktionsordnung der Sauerstoffreduktion bzgl. O_2 von 1 (siehe hierzu z.B. [44]) erhält man mit der in Abbildung 5.14 (b) ermittelten Steigung der Regressionsgeraden von $0,295 \cdot 10^6$ (beachte Skalierung der x-Achse) eine effektive Diffusionslänge von $d = 0.138\text{ cm}$ oder $1380\text{ }\mu\text{m}$. Dieser Wert entspricht ungefähr der sechsfachen Dicke der Gasdiffusionsschicht

von etwa 220 μm im komprimierten Zustand.

Das Produkt von R_{Dif} und C_{Dif} liefert die Zeitkonstante τ_N für die Diffusion:

$$\tau_N = \frac{d^2}{D} \quad (5.7)$$

Für die hier diskutierte Messreihe nimmt die Zeitkonstante mit steigender Sauerstoffkonzentration von 0.43 s auf 0.29 s ab. Mit der ermittelten Diffusionslänge von $d = 0.138$ cm entspricht das einem Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten D von $0,044 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ auf $0.065 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Diese Werte liegen etwa eine Größenordnung unter den Diffusionskoeffizienten für die binäre Gasdiffusion von Sauerstoff in Stickstoff bzw. in Wasserdampf.

Die Sauerstoffdiffusion durch die im komprimierten Zustand etwa 220 μm dicke Gasdiffusionsschicht entspricht somit einer einfachen eindimensionalen Diffusion mit einer effektiven Diffusionslänge von 0.138 cm und einem effektiven Diffusionskoeffizienten im Bereich um $0,05 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Diese Werte zeigen, dass die Gasdiffusionsschicht eine hohe Barriere für die Sauerstoffdiffusion darstellt, und dass die komplexen Diffusionsvorgänge in der Gasdiffusionsschicht sehr stark von einer einfachen eindimensionalen Diffusion abweichen. Dennoch entspricht die Impedanzantwort der Gasdiffusionsschicht der einer Nernst-Diffusion. Dadurch lässt sich der Verlauf der Impedanzspektren im niederfrequenten Bereich sehr gut durch die Nernst-Impedanz beschreiben. Durch den Vergleich der berechneten und gemessenen Spektren erhält man unmittelbar den Diffusionswiderstand und die Zeitkonstante für die Diffusion. Zudem gibt die Nernst-Diffusion, zumindest für diese Messreihe, die Verhältnisse - gleichbleibende Diffusionslänge und auf Grund der Gaszusammensetzung sich ändernder Diffusionskoeffizient - qualitativ richtig wieder. Im Hinblick auf die Diagnose ist eine detaillierte Betrachtung der Sauerstoffdiffusion in der Gasdiffusionsschicht, wie man sie z.B. in [15] findet, nicht erforderlich. Hier ist es ausreichend, einen Anstieg der Diffusionshemmung zu diagnostizieren und die möglichen Ursachen zu kennen.

Auf Grund der Änderungen im Diffusionskoeffizienten erhält man für den Diffusionswiderstand (Gleichung 2.35, S.23) keine lineare Abhängigkeit vom Kehrwert der Sauerstoffkonzentration (Abbildung 5.14 (c)). Der Durchtrittswiderstand nimmt mit steigender Sauerstoffkonzentration von $0.36 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ auf $0 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ bei reinem Sauerstoff ab.

Die Abnahme des mittelfrequenten Bogens mit steigender Sauerstoffkonzentration wird gemäß dem Modell durch eine Abnahme des effektiven Durchtrittswiderstandes R_{CT} verursacht (siehe Abbildung 5.14 (d)). Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt des Kathodengases steigt auch die Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht. Dadurch erhöht sich die Reaktionsrate der Sauerstoffreduktion, was im Modell zu einer Verringerung von R_{CT} führt.

Variation des Luftflusses Abbildung 5.15 zeigt eine Messreihe mit Variation des Luftflusses zwischen $\lambda(\text{Luft})=1.8$ und $\lambda(\text{Luft})=6$. Der Haupteinfluss liegt im niederfrequenten Teil des Spektrums. Der Diffusionsbogen wird mit zunehmendem Luftfluss deutlich kleiner, d.h. der Diffusionswiderstand sinkt (Abbildung 5.16 (a)). Dieses Verhalten wurde auch von anderen Autoren beobachtet[64].

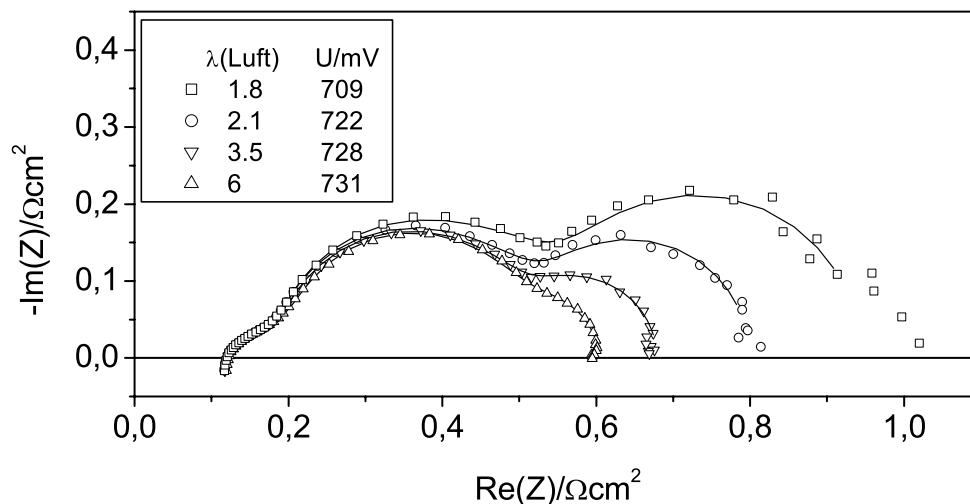


Abbildung 5.15: Variation des Luftflusses zwischen 1.8 und 6 mal der stöchiometrischen Flussrate.

Für die Abnahme der Diffusionshemmung sind vermutlich mehrere Effekte verantwortlich. Bei sehr hohem Luftüberschuss ist die Änderung der Sauerstoffkonzentration entlang des Gaskanals vergleichsweise gering. Bei $\lambda(\text{Luft}) = 6$ beispielsweise wird nur ein sechstel des Sauerstoffs verbraucht, d.h. die Sauerstoffkonzentration am Ausgang der Zelle ist noch $5/6$ der Konzentration am Zelleingang. Bei $\lambda(\text{Luft}) = 2$ hingegen wird die Hälfte des antransportierten Sauerstoffs verbraucht. Die mittlere Konzentration ist also wesentlich geringer, was gemäß Gleichung 2.35 zu einer Erhöhung des Diffusionswiderstandes führt. Zusätzlich hat der Wassergehalt in der Diffusionsschicht vermutlich einen starken Einfluss. Bei den eingestellten Betriebsbedingungen ist die Luft bei Eintritt in die Zelle nicht mit Wasserdampf gesättigt. Somit kann bei höheren Luftströmen mehr Wasserdampf aus der Zelle herausgetragen werden. Abbildung 5.17 zeigt den Verlauf des Verhältnisses Q von mit den Gasen in die Zelle eingetragenen und in der Reaktion produziertem zu maximal mit den Gasen aus der Zelle ausgetragenen Wasserdampf (zur Berechnung von Q siehe Abschnitt 2.1.3) bei Variation des Luftflusses. Der Quotient Q nimmt bei der betrachteten Erhöhung des Luftflusses von etwa 2 auf 1.2 ab. Bei höheren Luftflüssen kondensiert also wesentlich

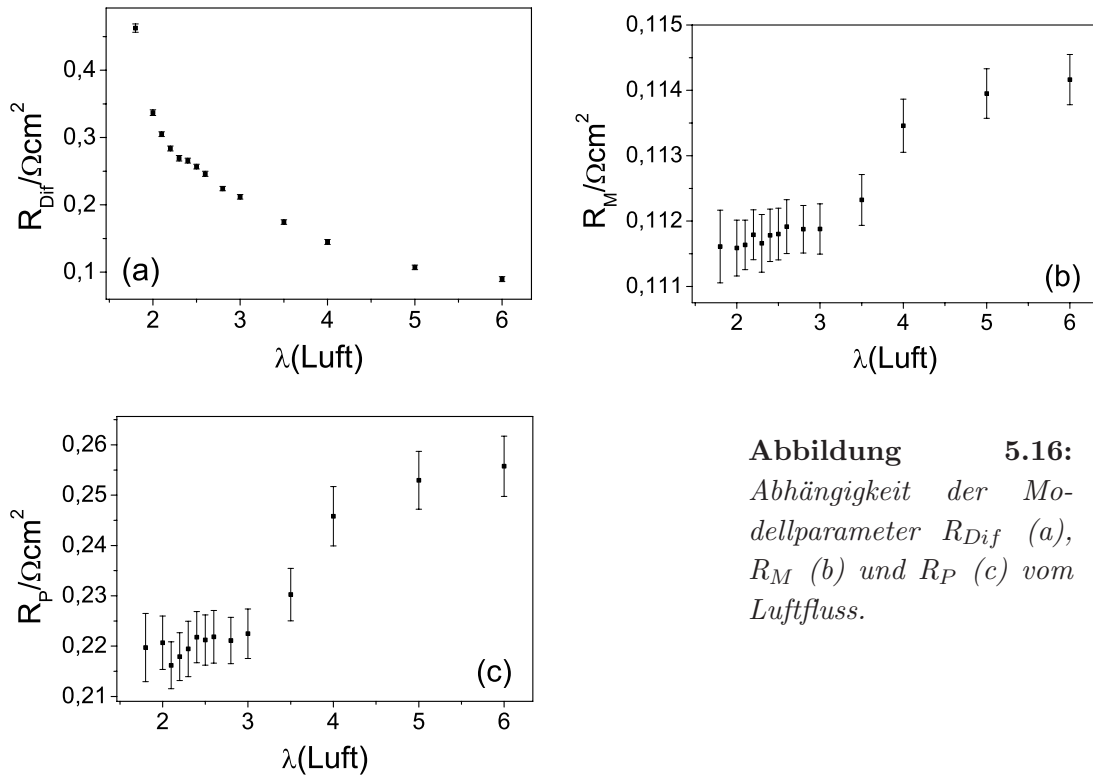


Abbildung 5.16:
 Abhängigkeit der Modellparameter R_{Dif} (a), R_M (b) und R_P (c) vom Luftfluss.

weniger Wasser in der Zelle aus. Zudem wird bei höheren Luftflüssen auch kondensiertes Wasser leichter aus der Zelle entfernt. Somit sammelt sich weniger flüssiges Wasser in der Gasdiffusionsschicht an und die Diffusionshemmung ist geringer. Darüberhinaus wirken sich vermutlich auch die veränderten Strömungsverhältnisse auf die Sauerstofftransporthemmung aus.

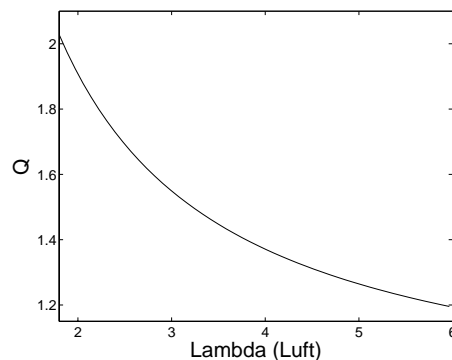


Abbildung 5.17: Abhängigkeit des Verhältnisses Q von mit den Gasen in die Zelle getragenen und produziertem zu maximal mit den Gasen aus der Zelle getragenen Wasserdampf vom Luftfluss.

Der effektive Durchtrittswiderstand fällt mit steigendem Luftüberschuss leicht ab, was wiederum auf eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht und den damit verbundenen Anstieg der Reaktionsrate zurückzuführen ist.

Bei hohen Luftströmen (ab $\lambda(\text{Luft}) = 4$) beobachtet man einen Anstieg des Membranwiderstandes R_M und des ionischen Widerstandes R_P in der Elektrode (Abbildung 5.16 (b) und (c)). Der qualitative Verlauf der beiden Größen ist ähnlich, jedoch ist der Einfluss auf R_P sehr viel stärker als der auf R_M . Analog zu den oben diskutierten Vorgängen in der Gasdiffusionsschicht führt die Erhöhung des Luftflusses auch zu einem geringeren Wassergehalt in der Katalysatorschicht. Dadurch verringert sich der Wassergehalt des in der Katalysatorschicht für die Protonenleitung zuständigen Ionomers, wodurch dessen Leitfähigkeit kleiner wird. Dies macht sich in einem Anstieg des protonischen Widerstandes der Katalysatorschicht, R_P , bemerkbar. Als Folge des Austrocknens der Kathode verringert sich die Rückdiffusion von Wasser zur Anode, wodurch der Wassergehalt in der Membran sinkt und somit der Membranwiderstand R_M ansteigt. Die wesentlich stärkere Zunahme von R_P im Vergleich zu R_M lässt sich dadurch erklären, dass der Luftfluss sich direkt auf die Feuchte der Kathode auswirkt, während der Wassergehalt der Membran als Folge der geringeren Kathodenfeuchte sinkt.

Trotz der Zunahme von R_M und R_P steigt die Leistungsabgabe der Brennstoffzelle mit zunehmendem Luftfluss (vergleiche Spannungen in Abbildung 5.15). Das bedeutet, dass sich die Verringerung der Sauerstofftransporthemmung im betrachteten Bereich - zumindest kurzfristig - stärker auswirkt als die durch das Austrocknen der Zelle bedingten Effekte. Die Leistungszunahme zwischen $\lambda = 3.5$ und $\lambda = 6$ ist jedoch sehr gering.

5.3.2.2 Das Anodengas

Der Wasserstofffluss wurde zwischen dem 1.08-fachen und dem dreifachen der stöchiometrischen Flussrate variiert. Zwischen $\lambda(\text{H}_2)=1.15$ und $\lambda(\text{H}_2)=3$ wurde keine Änderung der Zellspannung oder der Impedanzspektren beobachtet. Dies ist in Übereinstimmung mit den Messungen an der H_2/H_2 -Zelle, die in einem weiten Bereich keine Abhängigkeit der Anoden-Impedanz vom Wasserstofffluss zeigten. Bei $\lambda(\text{H}_2)<1.15$ kommt es zu großen Schwankungen in der Zellspannung. Die Zelle läuft nicht mehr stabil, die Aufnahme von Impedanzspektren ist daher nicht möglich. Die Schwankungen in der Zellspannung sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Wasser, das sich in der Anode durch die Befeuchtung des Anodengases und Rückdiffusion von der Kathode ansammelt, von den sehr

kleinen Gasströmen nicht aus der Zelle entfernt werden kann⁵. Dadurch wird der Gastransport in der Anode erschwert, die Zellspannung sinkt. Das gelegentliche Ausspülen von Wassertropfen aus der Anode und der damit verbundene verbesserte Gastransport führt zu einem kurzzeitigen Anstieg der Zellspannung.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Wasserstoffdiffusion bei Betrieb der Anode mit reinem Wasserstoff in weiten Bereichen keinen limitierenden Faktor für den Zellbetrieb darstellt. Die Vorgänge, die bei sehr geringen Wasserstoffflüssen zu Problemen bei der Wasserstoffversorgung führen, lassen sich nicht mit Hilfe der Impedanzspektroskopie aufklären.

5.3.3 Die Gasbefeuchtung

Wie im Laufe der Arbeit bereits deutlich wurde, ist die Feuchte in der Brennstoffzelle ein sehr wichtiges Kriterium für einen guten Zellbetrieb. Die Polymer-Membran und das Ionomer in den Elektroden müssen einen hohen Wassergehalt aufweisen, um eine ausreichende Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten. Da das in der Reaktion produzierte Wasser in der Regel nicht für eine gute Befeuchtung ausreicht, muss der Brennstoffzelle von außen Wasser zugeführt werden, z.B. durch Befeuchten der Gase. Der Einfluss der Gasbefeuchtung auf den Zustand der Brennstoffzelle wird in den folgenden Abschnitten ausführlich diskutiert.

5.3.3.1 Die Feuchte des Kathodengases

Abbildung 5.18 zeigt Spektren einer Messreihe mit Variation des Kathodentempunktes zwischen 30°C und 59°C, was einer Variation der relativen Feuchte des Kathodengases, bezogen auf die Zelltemperatur von 60°C, zwischen 21 % und 95 % entspricht. Die Kathodenfeuchte hat wie erwartet starke Auswirkungen auf die Zellspannung und auf die Impedanz.

Mit steigender Feuchte verringert sich der Hochfrequenzwiderstand, d.h. der Membranwiderstand sinkt (siehe auch Abbildung 5.19(a)). Wie bereits in Abschnitt 2.1.2.1 erläutert und in der Literatur ausführlich diskutiert [32–34, 36], ist die Leitfähigkeit der Membran sehr stark von deren Wassergehalt bzw. vom Wasserprofil abhängig. Entscheidend für die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigendem Kathodentempunkt ist in erster Linie die Wasseraufnahme der Membran, die neben der Wasseraktivität auch von der thermischen Vorbehandlung der Mem-

⁵Das Fluten der Anode ist aus dem sogenannten „Dead End“-Betrieb bekannt, wobei der Anodenausgang der Brennstoffzelle verschlossen ist. Hier muss von Zeit zu Zeit das Wasser aus der Anode abgelassen werden.

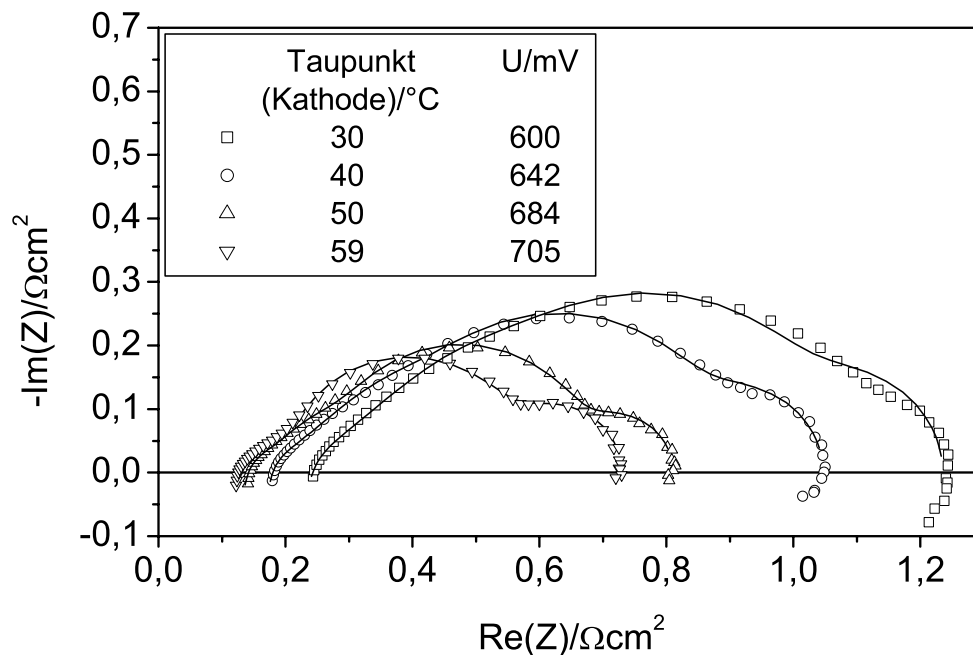


Abbildung 5.18: Variation des Taupunktes (i.e. der Befeuchtungstemperatur) des Kathodengases.

bran abhängt [32, 34, 37]. Der Wassergehalt von mit Wasserdampf in Berührung stehenden PFSA-Membranen nimmt mit steigendem Dampfdruck zu [32, 34, 37–39]. Bei Erhöhung des Kathodentaupunktes erwartet man daher eine Erhöhung der Wasseraufnahme durch den steigenden Dampfdruck in der Brennstoffzelle. Die Membran ist in der Brennstoffzelle aber nicht nur Wasserdampf ausgesetzt, sondern auch kondensiertem Wasser. Es ist bekannt, dass der Wassergehalt einer PFSA-Membran, die in Kontakt mit flüssigem Wasser steht, wesentlich höher ist als der derselben Membran in Kontakt mit gesättigtem Wasserdampf [32, 34, 37, 45]. Die Menge an kondensiertem Wasser in der Zelle steigt mit Erhöhung des Kathodentaupunktes erheblich an (siehe hierzu Abbildung 5.20). Das hat zur Folge, dass ein größerer Anteil der Membran mit flüssigem Wasser in Kontakt steht, was zu einem höheren Wassergehalt der Membran führt. Das Wasserprofil und somit die Leitfähigkeit der Membran hängt zusätzlich zur Wasseraufnahme auch vom Diffusionskoeffizienten von Wasser in der Membran sowie vom elektroosmotischen Sog-Koeffizienten, d.h. der Anzahl Wassermoleküle, die pro solvatisiertem Proton von der Anode zur Kathode wandern, ab. Diese Parameter sind ihrerseits wieder Funktionen der Wasseraufnahme. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist der höhere Konzentrationsgradient von Wasser über die Membran bei höherer Kathodenfeuchte, der zu einer verstärkten Rückdiffusion

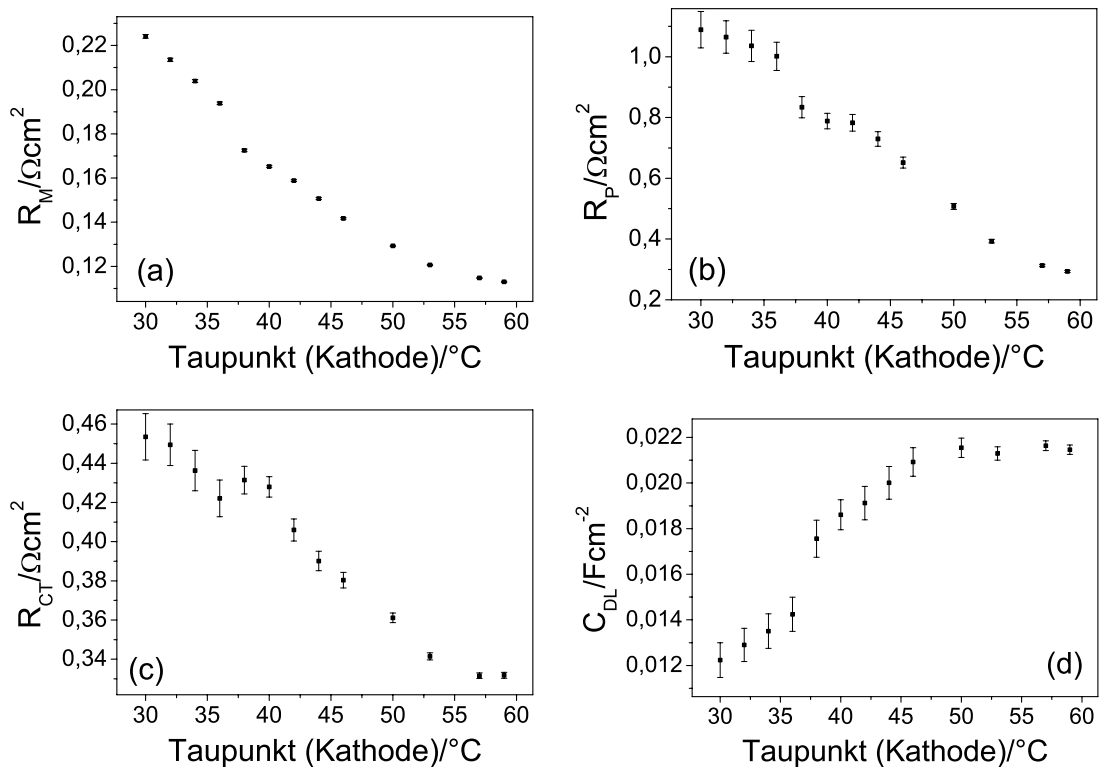


Abbildung 5.19: *Abhängigkeit des Membranwiderstandes (a), des ionischen Widerstandes der Kathoden-Katalysatorschicht (b), des effektiven Durchtrittswiderstandes (c) und der Doppelschichtkapazität (d) von der Befeuchtungstemperatur des Kathodengases.*

von Wasser zur Anode führt.

Die komplexen Zusammenhänge machen es sehr schwierig, eine quantitative Vorhersage für das Verhalten des Membranwiderstandes in der Brennstoffzelle zu treffen. In der Literatur findet man einige Modelle zur Berechnung des Wasserprofils bzw. der Leitfähigkeit der Membran [18, 47, 50]. Diese erfordern jedoch die Kenntnis von membran- und elektrodenspezifischen Parametern, die für die hier benutzten Membran-Elektroden-Einheiten nicht bekannt sind.

Eine sehr starke Abhängigkeit des Membranwiderstandes vom Kathodentaupunkt wurde auch von anderen Autoren beobachtet [15, 66]. Quantitativ lassen sich die dort aufgeführten Werte nicht mit den hier ermittelten vergleichen, da nicht nur andere Membran-Elektroden-Einheiten benutzt wurden, sondern die Messungen auch unter anderen Bedingungen durchgeführt wurden. Die hier beobachtete starke Abhängigkeit des Membranwiderstandes von der Feuchte des Kathodengases entspricht aber zumindest qualitativ den Erwartungen.

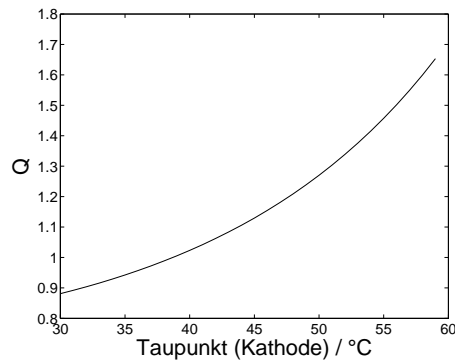


Abbildung 5.20: *Abhängigkeit des Verhältnisses Q von mit den Gasen in die Zelle getragendem und in der Reaktion produziertem zu maximal mit den Gasen aus der Zelle getragendem Wasserdampf vom Taupunkt des Kathodengases.*

Die spezifische Leitfähigkeit von voll hydratisierten PFSA-Membranen liegt bei Raumtemperatur bei etwa 0.1 Scm^{-1} , bei 80°C bei 0.15 Scm^{-1} ([6], S.260). Aus den hier durchgeführten Messungen ergibt sich bei einem Kathodentaupunkt von 59°C ein Wert für R_M von $113 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$, was einer Leitfähigkeit von lediglich 0.03 Scm^{-1} entspricht. Der sehr hohe Wert von R_M dürfte hauptsächlich darauf zurückzuführen sein, dass außer dem Membranwiderstand auch andere rein ohmsche Widerstände in der Zelle (z.B. Kontaktwiderstand zwischen Elektrode und Membran und Gasdiffusionsschicht und Elektrode) sowie die Kontaktwiderstände der elektrischen Kontaktierung der Zelle in R_M einfließen. Somit lassen sich wohl die beobachteten Änderungen in R_M auf Änderungen des Membranwiderstandes zurückführen, der Absolutwert von R_M entspricht aber nicht dem Membranwiderstand.

Der protonische Widerstand der Katalysatorschicht, R_P , zeigt eine sehr starke Abhängigkeit von der Feuchte des Kathodengases (Abbildung 5.19(b)). R_P sinkt bei der betrachteten Erhöhung des Kathodentaupunktes von $1090 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ auf $290 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$. Die protonische Leitfähigkeit der Katalysatorschicht wird von einem Ionomer gewährleistet, das dem der Membran sehr ähnlich ist. Auch hier führt also ein erhöhter Wassergehalt des Ionomers zu einer besseren Leitfähigkeit. Die Änderung des Wassergehaltes wird durch den erhöhten Dampfdruck und die größere Menge an flüssigem Wasser in der Kathode verursacht.

Im Nyquist-Plot führt der Anstieg von R_P , wie in Abschnitt 5.2.4 gesehen, zum Übergang des hochfrequenten Endes des mittleren Bogens im Spektrum in einen geraden Verlauf, was auch in den Spektren in Abbildung 5.18 deutlich zu sehen ist.

Jaouen et al. [66] ermittelten durch Impedanzmessungen an Brennstoffzellen bei

H₂/O₂- Betrieb bei einer Stromdichte von 100 mAcm⁻², einer Zelltemperatur von 50°C und Umgebungsdruck bei gleichzeitiger Verringerung der Kathodenfeuchte von 100 % auf 47 % und der Anodenfeuchte von 100 % auf 54 % eine Verringerung der effektiven protonischen Leitfähigkeit der Kathoden-Katalysatorschicht von 24 Sm⁻¹ auf 5.9 Sm⁻¹. Bei einer Elektrodendicke von 10 μm entspricht dies einer Zunahme des protonischen Widerstandes der Katalysatorschicht von 417 mΩcm² auf 1690 mΩcm². Der Nafiongehalt der Kathode betrug bei den dort untersuchten Zellen 30 Gewichts-%. Da die Zusammensetzung der Kathode für die hier untersuchten Zellen nicht bekannt ist, und die Betriebsparameter in [66] sich deutlich von den hier gewählten unterscheiden, ist ein direkter Vergleich der Werte für die protonische Leitfähigkeit nicht möglich. Die Werte liegen aber im selben Bereich und die Abhängigkeit von der Befeuchtung ist ähnlich stark. Der stärkere Anstieg des Widerstandes mit abnehmender Kathodenfeuchte in [66] ist vermutlich in erster Linie auf die gleichzeitige Verringerung der Anodenfeuchte zurückzuführen.

Der mittelfrequente Bogen im Impedanzspektrum wird mit zunehmender Feuchte kleiner, was außer auf die Abnahme des ionischen Widerstandes auf einen verringerten effektiven Durchtrittswiderstand zurückzuführen ist (siehe Abbildung 5.19 (c)). Für die Abnahme des effektiven Durchtrittswiderstandes mit höherer Feuchte des Kathodengases sind vermutlich mehrere Effekte verantwortlich, die im folgenden diskutiert werden.

Uribe et al.[45] beobachteten an mit Nafion überzogenen Platin-Minielektroden eine Verbesserung der Kinetik der Sauerstoffreduktion mit steigendem Wassergehalt des Nafion-Films. Zur Erklärung wird hier eine Analogie zur Sauerstoffreduktion an Platinelektroden in Trifluormethansulfonsäure (TFMSA) gezogen. Für letztere wurde beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnter wässriger Lösung von TFMSA höher ist als in konzentrierteren Lösungen, wahrscheinlich weil die Sauerstoffreduktion an Platinoberflächen in sauren wässrigen Lösungen am schnellsten ist, wenn sie möglichst wenig durch adsorbierte Anionen behindert wird. Die hohe Reaktionsrate der Sauerstoffreduktion an der Platin-Nafion-Grenzschicht bei hohem Feuchtegehalt des Ionomers wird dadurch erklärt, dass die Platin-Nafion-Grenzschicht in diesem Falle der Grenzschicht Platin/verdünnte wässrige TFMSA-Lösung ähnelt, d.h. die anionische Bedeckung der Elektrode gering und die lokale protonische Leitfähigkeit hoch ist. Bei geringerer Feuchte des Nafion-Films hingegen ähnelt die Platin/Nafion-Grenzschicht einer Grenzschicht Platin/konzentriertes TFMSA mit hoher anionischer Adsorption.

Als weitere Begründung der verlangsamten Sauerstoffreduktion bei geringem Feuchtegehalt des Nafions nennen Uribe et al. eine mögliche wasserabhängige

Umstrukturierung der Ionomeroberfläche. Die Oberfläche des trockenen Ionomers besteht demnach hauptsächlich aus dessen hydrophober Komponente. Die Platinpartikel in der Elektrode, die in direktem Kontakt mit der hydrophoben Komponente des Ionomers stehen, können von den Protonen nicht erreicht werden und gehen somit für die effektive aktive Fläche verloren. Mit steigendem Wassergehalt wird die Ionomeroberfläche mehr und mehr hydrophil, die effektive aktive Fläche steigt. Dies macht sich in den Impedanzspektren durch eine Verringerung des Durchtrittswiderstandes bemerkbar. Diese These wird durch den Anstieg der Doppelschichtkapazität mit zunehmender Feuchte bestätigt (Abbildung 5.19 (d)), denn auch zur Doppelschichtkapazität können nur die Bereiche der Elektrode beitragen, die von den Protonen erreichbar sind. Wie in Abbildung 5.19 (d) zu sehen, erhöht sich die Doppelschichtkapazität ab einer Taupunkttemperatur von 45°C nicht mehr, während der Durchtrittswiderstand weiter sinkt. Das bestätigt die Vermutung, dass die Änderung der effektiven aktiven Fläche nicht der einzige Effekt ist, der zu der Verringerung von R_{CT} mit zunehmender Feuchte führt.

Eine starke Abhängigkeit des effektiven Durchtrittswiderstandes bzw. der Größe des entsprechenden Impedanzbogens von der Feuchte des Kathodengases wurde auch von anderen Autoren beobachtet [15, 64, 66]. Über den Verlauf der Doppelschichtkapazität gibt es in [15] keine Aussagen, während in [64, 66] keine signifikante Änderung der Doppelschichtkapazität mit der Befeuchtung beobachtet wurde.

Die in [66] ermittelten, volumenbezogenen Doppelschichtkapazitäten zwischen $1 \cdot 10^7 \text{ Fm}^{-3}$ und $2.5 \cdot 10^7 \text{ Fm}^{-3}$ entsprechen bei einer Elektrodendicke von $10 \mu\text{m}$ Werten zwischen 0.010 Fcm^{-2} und 0.025 Fcm^{-2} und liegen somit im Bereich der hier für die Doppelschichtkapazität ermittelten.

Der Einfluss der Feuchte auf den niederfrequenten Bogen ist im betrachteten Bereich nicht sehr stark. Wie in Abbildung 5.18 zu sehen, ist die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Spektren im niederfrequenten Bereich für niedrige Befeuchtungstemperaturen nicht sehr gut. Es ist daher schwierig, anhand der Modellparameter Aussagen über die Abhängigkeit der Diffusionshemmung von der Feuchte zu treffen. Ursache für die vergleichsweise schlechte Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Spektren ist der induktive Anteil, der bei geringer Befeuchtung am niederfrequenten Ende des Spektrums auftritt (d.h. positive Werte für den Imaginärteil der Impedanz). Dieser induktive Anteil trat nur bei Messungen mit geringer Befeuchtung auf. Um das Modell einfach und die Anzahl der Modellparameter gering zu halten, wurde der Effekt bei der Modellbildung nicht berücksichtigt.

Solche induktiven Merkmale in Impedanzspektren werden bei Oberflächen-Re-

laxationsvorgängen beobachtet, z.B. bei der Änderung der effektiven aktiven Fläche der Anode bei CO-Vergiftung [27, 30]. Bei den hier gezeigten Messungen kann das induktive Verhalten ebenfalls durch eine Oberflächenrelaxation erklärt werden. Wie oben diskutiert, verkleinert sich bei niedriger Befeuchtung des Kathodengases die effektive aktive Fläche vermutlich durch hydrophobe Bereiche an der Oberfläche des Ionomers. Verringert man nun z.B. durch die aufgeprägte Wechselfspannung das Kathodenpotential, so führt dies zu einer Erhöhung der Stromdichte und somit zu einer erhöhten Wasserproduktion. Durch den damit verbundenen erhöhten Wassergehalt des Ionomers werden zuvor hydrophobe Bereiche nun hydrophil. Die effektive aktive Fläche wird größer, was zu einem weiteren Anstieg der Stromdichte führt. Erhöht sich das Kathodenpotential durch die Wechselfspannung, so läuft der Vorgang entsprechend umgekehrt ab. Die Änderung des Stromes erfolgt somit langsamer als die Änderung der Spannung, was dem induktiven Verhalten einer Spule entspricht und somit den induktiven Anteil im Spektrum verursachen kann.

5.3.3.2 Die Feuchte des Anodengases

Der Anodentaupunkt wurde im Bereich von 30°C (was einer relativen Feuchte von 21 % bei der Zelltemperatur von 60°C entspricht) bis 80°C variiert. Der Einfluss auf die Zelleistung und die Impedanzspektren ist nicht sehr stark. Der Membranwiderstand nimmt mit abnehmender Feuchte des Anodengases leicht zu (5 mΩcm² im gesamten betrachteten Bereich). Die Zunahme des Membranwiderstandes wird dadurch verursacht, dass die Membran durch den elektroosmotischen Sog von der Anode zur Kathode bei niedriger Befeuchtung des Anodengases von der Anodenseite her austrocknet. Bei Befeuchtungstemperaturen unterhalb von 35° C kann zudem ein leichter Anstieg des Durchtrittswiderstandes R_{CT} beobachtet werden. Dieser Anstieg lässt sich dadurch erklären, dass durch den erhöhten Konzentrationsgradienten von Wasser von der Kathode zur Anode die Rückdiffusion verstärkt wird. Dadurch wird der Wassergehalt in der Kathode niedriger, was zu einem Anstieg von R_{CT} durch die im letzten Abschnitt beschriebenen Vorgänge führt. Hauptgrund für den vergleichsweise geringen Einfluss der Befeuchtung des Anodengases bei den hier gewählten Betriebsbedingungen ist die hohe Feuchte der Luft, die eine gute Befeuchtung der Kathode garantiert. Zusätzlich führt die geringe Membrandicke bei niedriger Befeuchtung der Anode zu einem sehr starken Konzentrationsgradienten von Wasser über die Membran. Der Rückdiffusionsstrom von Wasser von der Kathode zur Anode ist wesentlich höher als bei dickeren Membranen, wodurch ein stärkeres Austrocknen der Membran und der

Anode verhindert wird.

Bei andauerndem Betrieb der Brennstoffzelle mit trockenem Anodengas wurde jedoch ein langsamer, aber deutlicher Anstieg des Membranwiderstandes beobachtet. Daher ist die Befeuchtung des Anodengases auch bei den hier gewählten Betriebsbedingungen zur Gewährleistung eines optimalen Betriebes notwendig.

5.3.4 Die Temperatur der Brennstoffzelle

Die Temperatur hat einen vielfältigen Einfluss auf den Zustand der Brennstoffzelle. Die Reaktionskinetik und die Leitfähigkeiten hängen direkt von der Temperatur ab. Zusätzlich ändert sich auch der Wasserhaushalt sehr stark mit der Temperatur. Bei den beobachteten Effekten ist somit neben der direkten Abhängigkeit von der Temperatur auch der Einfluss der Feuchte zu berücksichtigen.

Abbildung 5.21 zeigt Spektren einer Messreihe, bei der die Zelltemperatur zwischen 30°C und 65°C variiert wurde. Die Taupunkte der Gase waren dabei für

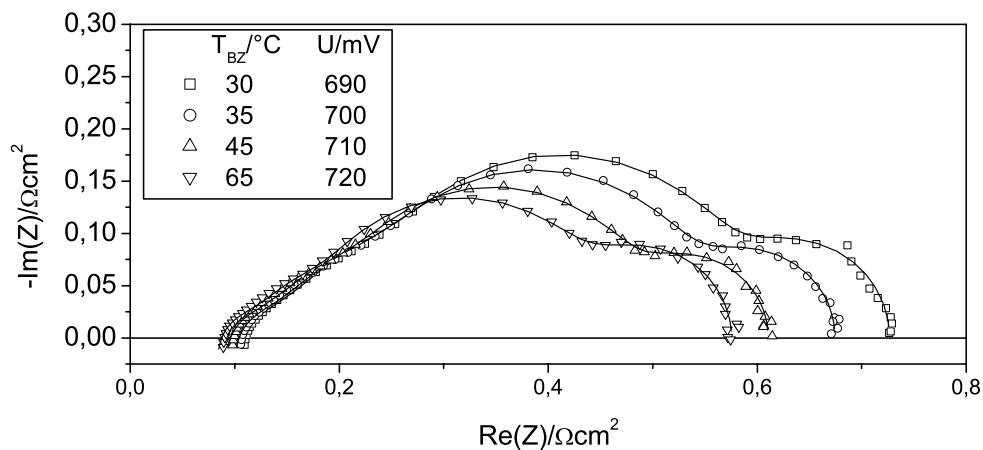


Abbildung 5.21: Einfluss der Temperatur der Brennstoffzelle bei gleichbleibender relativer Feuchte der Gase.

alle Messungen 3°C niedriger als die Zelltemperatur, was einer nahezu konstanten relativen Feuchte entspricht. Der Wasserdampf-Partialdruck hingegen nimmt mit steigendem Taupunkt sehr stark zu, d.h. eine Erhöhung der Temperatur von Brennstoffzelle und Befeuchtungseinheit führt zu einer deutlichen Zunahme der mit den Gasen in die Brennstoffzelle geleiteten Wassermasse (siehe hierzu Abbildung 5.22 (a)). Die Differenz von mit den Gasen in die Zelle geführtem Wasserdampf plus in der Reaktion produziertem Wasser und der maximal aus der Zelle geführten Masse an Wasserdampf ändert sich mit der Temperatur zwar

nur geringfügig (Abbildung 5.22 (b)), dennoch führen der höhere Wasserumsatz und der höhere Wasserdampf-Partialdruck in der Zelle zu einer deutlich besseren Befeuchtung der Zelle bei höheren Temperaturen von Zelle und Befeuchtungseinheiten.

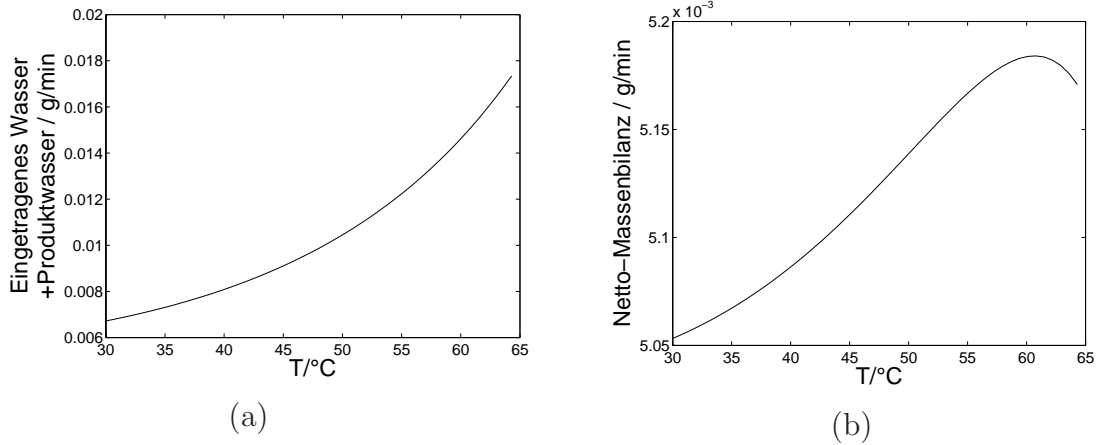


Abbildung 5.22: Wasserhaushalt der Brennstoffzelle bei Variation der Zelltemperatur (Taupunkte der Gase: $T_{BZ} - 3^\circ\text{C}$): Gesamtmasse aus in der Reaktion produziertem plus mit den Gasen in die Zelle getragendem Wasser (a) und Masse aus produziertem plus in die Zelle getragendem minus maximal in Dampfform aus der Zelle getragendem Wasser (b).

Der Membranwiderstand nimmt im betrachteten Temperaturbereich mit steigender Temperatur von $100\text{ m}\Omega\text{cm}^2$ auf $80\text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ab. Beschreibt man die Leitfähigkeit der Membran durch eine Arrhenius-Gleichung

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (5.8)$$

mit der Aktivierungsenergie E_a , so folgt daraus für den Membranwiderstand

$$R_M = R_{M_0} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (5.9)$$

Der Arrhenius-Plot für die aus der Messreihe ermittelten Werte von R_M ist in Abbildung 5.23 (a) dargestellt. Für den Temperaturbereich von 30°C bis 55°C ergibt sich eine Gerade, bei höheren Temperaturen weicht die Kurve vom linearen Verlauf ab. Für den linearen Teil folgt aus der Steigung der Geraden eine Aktivierungsenergie für die Protonenleitung in der Membran von $E_a=6.4\text{ kJ/mol}$.

In der Literatur findet man eine Vielzahl von Untersuchungen zur Abhängigkeit der Leitfähigkeit und des Wassergehaltes von PFSA-Membranen von der Temperatur [33, 34, 36, 43]. All diese Untersuchungen wurden unter sehr definierten

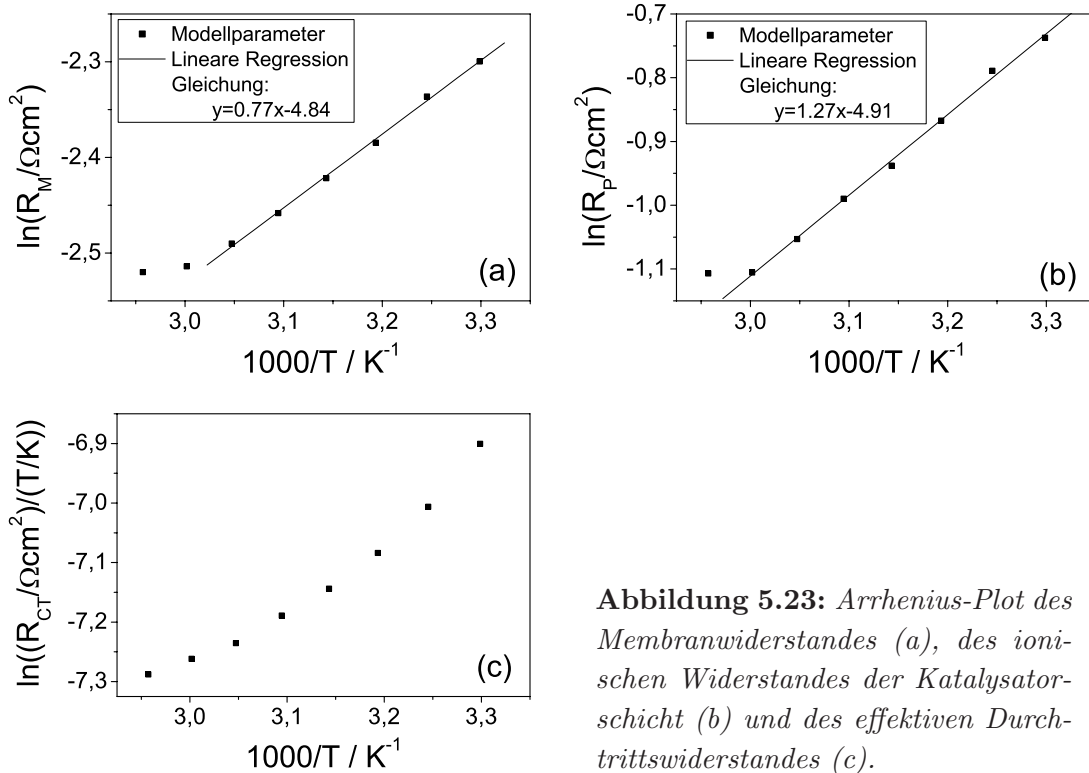


Abbildung 5.23: Arrhenius-Plot des Membranwiderstandes (a), des ioni- schen Widerstandes der Katalysator- schicht (b) und des effektiven Durchtrittswiderstandes (c).

Bedingungen durchgeführt, z.B. bei konstantem Wassergehalt in der Membran, Eintauchen der Membran in flüssiges Wasser oder Einhalten eines definierten Dampfdruckes. So wurde z.B. in [36] die Leitfähigkeit von Nafion 117-Membranen mit unterschiedlichem Wassergehalt im Bereich von 140 K bis 300 K bestimmt, wobei der Wassergehalt einer einzelnen Membran jeweils für den gesamten Temperaturbereich konstant war. Für den Temperaturbereich um 300 K wurden Aktivierungsenergien zwischen 0.10 eV und 0.23 eV bestimmt, was Werten von 9.7 kJ/mol und 22.2 kJ/mol entspricht. Parthasarathy et al. [43] beobachteten einen Anstieg der Leitfähigkeit einer mit flüssigem Wasser in Kontakt stehenden Nafion-Membran im Temperaturbereich von 30°C bis 70°C bei gleichzeitigem Anstieg des Wassergehaltes der Membran. Bei Temperaturen über 70°C wurde keine weitere Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet, und auch der Wassergehalt blieb konstant. Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Membran mit steigender Temperatur wird hier allein auf den höheren Wassergehalt zurückgeführt. Im Bereich bis 70°C wurde eine Aktivierungsenergie von 22 kJ/mol ermittelt.

In der Brennstoffzelle dürften sowohl die thermische Aktivierung der Protonenleitung als auch ein sich ändernder Feuchtegehalt mit steigender Temperatur einen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Membran haben. Die Abweichung vom linearen

Verlauf in der Arrhenius-Darstellung bei Temperaturen oberhalb von 55°C deutet darauf hin, dass die Wasseraufnahme der Membran eine entscheidende Rolle spielt und dass sich deren Feuchtegehalt in der hier diskutierten Messreihe ab einer Temperatur von 55°C nicht mehr signifikant ändert. Im Gegensatz zu den sehr definierten Bedingungen, unter denen die oben angegebenen Werte für die Aktivierungsenergie ermittelt wurden, sind die Verhältnisse in der Brennstoffzelle wesentlich komplexer. Hier steht die Membran mit flüssigem Wasser und mit Wasserdampf in Kontakt. Hinzu kommt, dass die Temperaturabhängigkeit des Wassergehaltes der Membran sehr stark von deren thermischer Vorbehandlung abhängt [6], welche für die untersuchten Membran-Elektroden-Einheiten nicht bekannt ist. Die hier ermittelte Aktivierungsenergie lässt sich daher nicht unmittelbar mit den Literaturwerten vergleichen.

Sie liegt aber deutlich unter den von anderen Autoren bestimmten Werten. Eine Ursache dafür liegt in der Tatsache, dass R_M - wie bereits an früherer Stelle erwähnt - nicht nur den Membranwiderstand widerspiegelt, sondern dass hier auch der Widerstand der elektrischen Kontaktierung der Zelle sowie weitere Kontaktwiderstände in der Zelle mit einfließen. R_M lässt sich somit schreiben als:

$$R_M = R_{Membran} + R_{Rest} \quad (5.10)$$

wobei $R_{Membran}$ der tatsächliche Membranwiderstand ist und R_{Rest} die Summe aller sonstigen in R_M einfließenden ohmschen Widerstände. Geht man davon aus, dass R_{Rest} von der Temperatur unabhängig ist, so ist die aus der graphischen Auftragung von R_M ermittelte Aktivierungsenergie kleiner als der Wert, der sich aus der Auftragung des tatsächlichen Membranwiderstandes ergeben würde.

Der protonische Widerstand der Elektrode, R_P , nimmt, wie der Membranwiderstand, mit steigender Temperatur ab, von 478 mΩcm² bei 30°C auf 330 mΩcm² bei 65°C. Auch für R_P ist das oben diskutierte Abflachen der Kurve im Arrhenius-Plot bei hohen Temperaturen erkennbar (Abbildung 5.23 (b)). Die Abnahme von R_P ist auf dieselben Ursachen zurückzuführen wie die von R_M . Für den Protonentransport im Ionomer in der Katalysatorschicht ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 12.1 kJ/mol.

Der Durchmesser des mittelfrequenten Bogens im Spektrum nimmt mit steigender Temperatur ab. Neben der Abnahme des ionischen Widerstandes in der Elektrode macht sich hier die Abnahme des effektiven Durchtrittswiderstandes von 305 mΩcm² auf 231 mΩcm² bemerkbar. Die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffreduktion lässt sich mit Hilfe der Theorie des aktivierten Komplexes herleiten:

Die Durchtrittsströmdichte ist gegeben durch den Ausdruck

$$j_D^- = -nF c_{O_2} k_0^- \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger(\eta_D)}{RT}\right), \quad (5.11)$$

wobei c_{O_2} die Sauerstoffkonzentration, k_0^- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und $\Delta G^\ddagger(\eta_D)$ die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion bei der Überspannung η_D ist. Ersetzt man in Gleichung 5.11 $\Delta G^\ddagger(\eta_D)$ als Summe der Freien Aktivierungsenthalpie beim Ruhepotential ϕ_0 , $\Delta G^\ddagger(\phi_0)$ und der Änderung der Freien Aktivierungsenthalpie durch die Überspannung η_D , so erhält man

$$j_D^- = -nF c_{O_2} k_0^- \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger(\phi_0) + \alpha_c n F \eta_D}{RT}\right). \quad (5.12)$$

Der Durchtrittswiderstand ist gegeben durch $R_{CT} = \frac{1}{\partial j_D / \partial \eta_D}$. Damit ergibt sich

$$R_{CT} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_{O_2} k_0^- \alpha_c} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger(\eta_D)}{RT}\right). \quad (5.13)$$

Durch Logarithmieren folgt

$$\ln\left(\frac{R_{CT}}{T}\right) = konst. + \frac{\Delta G^\ddagger(\eta_D)}{RT}. \quad (5.14)$$

Durch Benutzen der Beziehung $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$ und Einbeziehen von $\Delta S^\ddagger/R$ in die Konstante erhält man schließlich

$$\ln\left(\frac{R_{CT}}{T}\right) = konst'. + \frac{\Delta H^\ddagger(\eta_D)}{RT}. \quad (5.15)$$

Bei Auftragung von $\ln(R_{CT}/T)$ gegen $1/T$ würde man somit (bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von k_0^- , $\Delta S^\ddagger(\eta_D)$ und $\Delta H^\ddagger(\eta_D)$) bei einer festen Durchtrittsüberspannung η_D eine Gerade mit der Steigung $\Delta H^\ddagger(\eta_D)/R$ erwarten. Die Durchtrittsströmstärke steigt bei konstanter Durchtrittsüberspannung gemäß Gleichung 5.11 mit zunehmender Temperatur. Die hier diskutierte Messreihe wurde bei einer konstanten Stromdichte durchgeführt. Bei höheren Temperaturen befindet man sich damit, wenn die Stromdichte aus der Messung bei der niedrigsten Temperatur zu Grunde gelegt wird, an einem niedrigeren Lastpunkt als bei gleichbleibender Durchtrittsüberspannung. Ein niedrigerer Lastpunkt bedeutet im bei diesen Messungen betrachteten Bereich einen höheren Durchtrittswiderstand (siehe Abschnitt 5.3.1). Bei konstanter Stromstärke ist somit die Abnahme des Durchtrittswiderstandes mit steigender Temperatur schwächer als bei konstanter Durchtrittsüberspannung, eine lineare Abhängigkeit

ist nicht zu erwarten. Der Verlauf von $\ln\left(\frac{R_{CT}}{T}\right)$ über dem Kehrwert der Temperatur ist für die hier diskutierte Messreihe in Abbildung 5.23(c) dargestellt.

In die Abnahme des effektiven Durchtrittswiderstandes könnte außer des direkten Temperatureinflusses auch die schon in Abschnitt 5.3.3.1 diskutierte Änderung der effektiven aktiven Fläche mit dem Feuchtegehalt der Elektrode einfließen. In diesem Fall würde man aber auch eine Änderung der Doppelschichtkapazität erwarten, was in den hier durchgeführten Messungen nicht beobachtet wurde.

Der Diffusionswiderstand ist nur schwach von der Temperatur abhängig und zeigt keinen eindeutigen Trend. Die Diffusionskapazität nimmt mit steigender Temperatur ab. Der Temperaturanstieg wirkt sich in vielfältiger Weise auf die Diffusionsvorgänge aus. Neben der direkten Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten ändert sich durch die Zunahme des Wasserdampfpartialdruckes mit steigender Temperatur (und damit steigenden Taupunkten der Gase) die Zusammensetzung des ternären Gasgemisches Sauerstoff/Stickstoff/Wasserdampf, was ebenfalls Auswirkungen auf den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten hat. Zudem ändert sich mit der Temperatur vermutlich auch die Menge an kondensiertem Wasser in der Gasdiffusionsschicht, was einen starken Einfluss auf die Sauerstoffdiffusion hat. Die Überlagerung dieser Effekte macht eine Vorhersage des Einflusses der Sauerstofftransporthemmung bei Änderung der Temperatur sehr schwierig.

5.3.5 Variation des Gasdruckes

Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, wird hier von einem bei Umgebungsdruck arbeitenden System ausgegangen. Dennoch wurde für ein besseres Verständnis der Vorgänge in der Zelle auch der Gasdruck variiert. Im folgenden wird eine Messreihe diskutiert, bei der der Gasdruck symmetrisch erhöht wurde, d.h. der Druck des Anoden- und des Kathodengases waren bei den Messungen jeweils gleich. In späteren Abschnitten wird auch eine einseitige Erhöhung des Gasdruckes diskutiert.

Abbildung 5.24 zeigt Spektren aus einer Messreihe, bei der der Gasdruck beidseitig zwischen Umgebungsdruck und 1720 mbar Überdruck variiert wurde. Bei hohen Drücken traten Schwankungen in der Zellspannung auf. Die Spektren sind im Bereich niedriger Frequenzen stark verrauscht. Ursache hierfür ist vermutlich ein sehr hoher Wassergehalt in der Zelle, der sich, außer durch den starken Anstieg des Quotienten Q der Wasserbilanz mit zunehmendem Druck (Abbildung 5.25), folgendermaßen erklären läßt: gemäß dem Boyle-Mariotteschen Gesetz, $p \cdot V = const.$, nimmt bei festen λ -Werten für die Gase der Volumenstrom mit

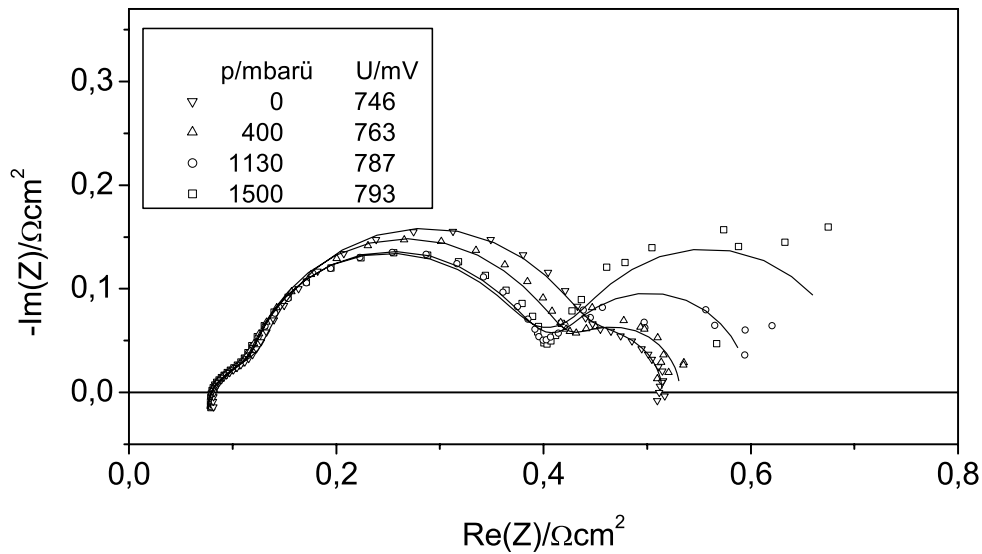


Abbildung 5.24: Symmetrische Variation der Gasdrücke.

zunehmendem Druck ab. So führt eine Erhöhung des Drucks von Umgebungsdruck (im Labor 965 mbar) auf 1720 mbar Überdruck zu einer Verringerung des Luft-Volumenstromes von $47 \text{ cm}^3/\text{min}$ auf $17 \text{ cm}^3/\text{min}$. Durch den geringen Gas-Volumenstrom wird das Ausspülen von kondensiertem Wasser aus der Kathode erschwert, die Menge an flüssigem Wasser steigt stark an. Von Zeit zu Zeit wird eine größere Menge Wasser aus der Zelle gespült, was zu den beobachteten Spannungsschwankungen führen kann.

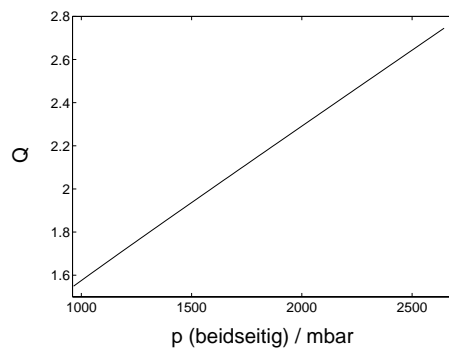


Abbildung 5.25: Quotient aus in die Zelle transportiertem plus in der Reaktion produziertem Wasser und maximal in Dampfform aus der Zelle transportiertem Wasser in Abhängigkeit vom (auf beiden Seiten gleichen) Gasdruck.

Die Zellspannung nimmt mit steigendem Druck zu. So führt eine Erhöhung des Druckes von Umgebungsdruck auf 1500 mbar Überdruck zu einem Anstieg der

Zellspannung um 47 mV (siehe Abbildung 5.24). Neben dem Anstieg der Leerlaufspannung, die sich in diesem Bereich gemäß Gleichung 2.7 um 20 mV erhöht, ist hauptsächlich die Abnahme der Durchtrittsüberspannung durch die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der Kathodenkatalysatorschicht für den Anstieg der Zellspannung verantwortlich.

Die Verläufe der Modellparameter sind in Abbildung 5.26 zu sehen. Der Membranwiderstand und der ionische Widerstand in der Kathode nehmen mit zunehmendem Druck ab, was vermutlich hauptsächlich durch den erhöhten Wassergehalt in der Zelle verursacht wird.

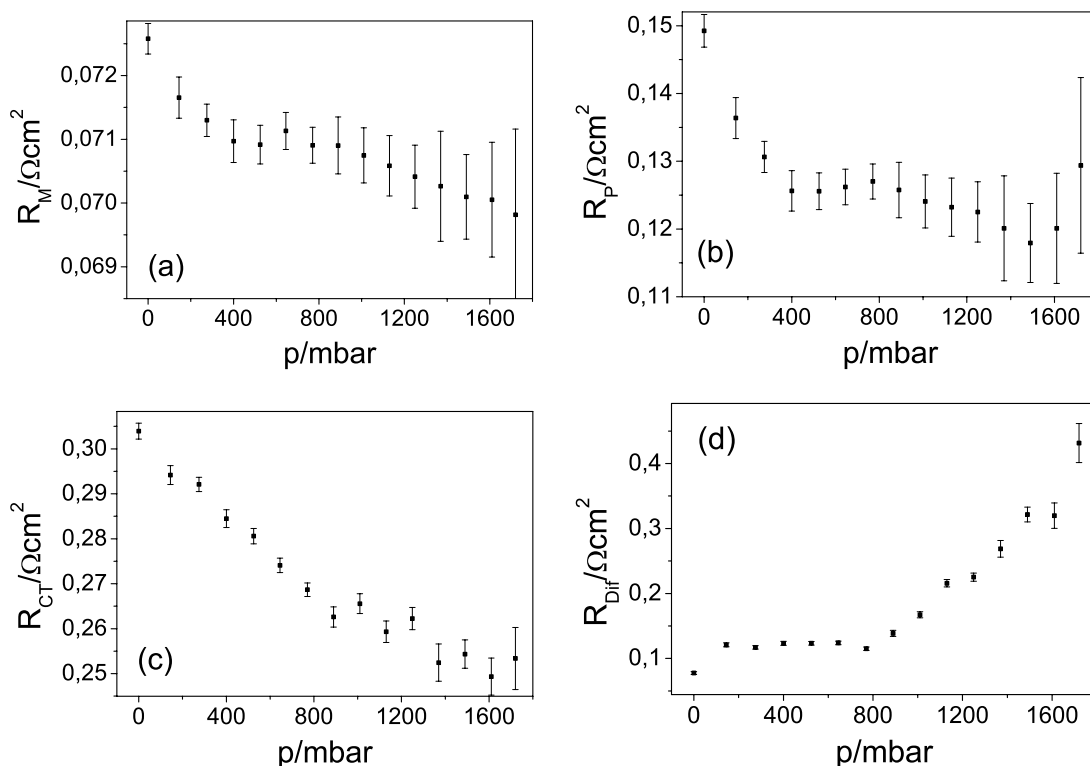


Abbildung 5.26: Verlauf der Modellparameter bei Variation des Zelldruckes zwischen Umgebungsdruck und 1720 mbar Überdruck.

Der effektive Durchtrittswiderstand nimmt bis zu einem Überdruck von 800 mbar nahezu linear mit steigendem Druck ab (Abbildung 5.26 (c)). Ursache für die Verringerung von R_{CT} ist die Zunahme der Reaktionsrate der Sauerstoffreduktion mit steigender Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht (detaillierte Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Sauerstoffreduktion an Pt/Nafion-Systemen findet man in [44]). Ab einem Überdruck von 800 mbar verlangsamt sich die Abnahme von R_{CT} deutlich. Hauptgrund hierfür ist die in diesem Be-

reich stark ansteigende Diffusionshemmung in der Gasdiffusionsschicht (Abbildung 5.26 (d)), wodurch die Sauerstoffkonzentration in der Katalysatorschicht nur noch schwach oder gar nicht mehr zunimmt. Die Zunahme von R_{Dif} lässt sich auf eine starke Zunahme kondensierten Wassers in der Gasdiffusionsschicht zurückführen.

Die Änderungen, die sich in der Brennstoffzelle durch Erhöhung des Druckes ergeben, sind im betrachteten Bereich neben der Änderung des Sauerstoff-Partialdruckes vor allem auf den veränderten Wassergehalt in der Zelle zurückzuführen. Auch hier spielt der Faktor Feuchte also eine sehr entscheidende Rolle.

5.3.6 Zusammenfassende Diskussion

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Erkenntnisse aus den bisher diskutierten Ergebnissen zusammengefasst und in Bezug auf die Fragestellung der Diagnose betrachtet.

Die letzten Abschnitte haben gezeigt, dass sich der innere Zustand der Brennstoffzelle mit dem verwendeten Modell gut beschreiben lässt. Die Parameterverläufe bei Änderung der Betriebsbedingungen entsprechen zumindest qualitativ den Erwartungen. Zum Teil konnte das Modell auch quantitativ validiert werden. So wurde z.B. in Abschnitt 5.3.1 gezeigt, dass der effektive Durchtrittswiderstand R_{CT} in einem weiten Lastbereich den Ladungsdurchtritt der Sauerstoffreduktion beschreibt.

In vielen Fällen ist eine quantitative Vorhersage von Parameterverläufen jedoch kaum möglich. Das wurde z.B. an der Diskussion über die Abhängigkeit des Membranwiderstandes von der Kathodenfeuchte (Abschnitt 5.3.3.1) deutlich. Grund hierfür ist die hohe Komplexität des untersuchten Systems. Während man an einfachen Modellsystemen für sehr definierte Bedingungen sorgen und das Systemverhalten vorhersagen kann, bestehen im Falle der Brennstoffzelle zum Teil sehr komplizierte Zusammenhänge zwischen den Modellparametern und den Betriebsbedingungen. Zwar findet man in der Literatur detaillierte Modelle für die Brennstoffzelle bzw. Teilsysteme der Brennstoffzelle, jedoch stoßen solche Modelle bei der hier betrachteten Breite von Parametervariationen sehr schnell an ihre Grenzen. Wie die folgenden Kapitel zeigen, besteht zudem kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Betriebsparametern und dem Zustand der Brennstoffzelle. Ein mathematisches Modell zur detaillierten Beschreibung der Prozesse müsste hier neben den aktuellen Betriebsparametern auch die Historie mit berücksichtigen. Es ist fraglich, ob sich die Brennstoffzelle in ihrer Komplexität überhaupt durch ein physikalisch exaktes Modell beschreiben lässt. Falls dies

möglich wäre, so wäre es mit großem Aufwand verbunden, ein solches Modell von einer Brennstoffzelle auf andere zu übertragen. Für eine online-Diagnose ist eine solch tiefe Kenntnis der Prozesse zudem nicht nötig. Hier ist es vielmehr entscheidend, mit einem robusten Verfahren die Schlüsselgrößen der Brennstoffzelle zu erfassen und eine ausreichende Kenntnis der Abhängigkeit dieser Größen von den Betriebsparametern zu besitzen, um die Brennstoffzelle stets in einem guten Betriebszustand zu halten. Diese Anforderungen werden mit dem hier benutzten Modell gut erfüllt.

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass sich zwei Größen entscheidend auf den inneren Zustand und somit auch auf die Leistungsabgabe der Brennstoffzelle auswirken: der Feuchtegehalt der Brennstoffzelle und die Gasversorgung auf der Kathodenseite. Diese beiden Schlüsselgrößen lassen sich durch die Impedanzspektroskopie sehr gut erfassen.

Wie in Abschnitt 5.3.2.1 gesehen, wirkt sich eine schlechte Versorgung der Kathode mit Sauerstoff im niederfrequenten Teil des Spektrums aus. Im Modell macht sich dies in erster Linie in einem Anstieg des Diffusionswiderstandes bemerkbar, d.h. die Betrachtung dieses Parameters ermöglicht die Diagnose einer erhöhten Sauerstofftransporthemmung.

Die Feuchte der Brennstoffzelle schlägt sich in mehreren Parametern nieder. Ein Abnehmen des Feuchtegehalts in der Brennstoffzelle macht sich durch Zunahme des Membranwiderstandes, des ionischen Widerstandes der Kathode und des Durchtrittswiderstandes für die Sauerstoffreduktion bemerkbar. Bei starker Abnahme der Feuchte sinkt zudem die Doppelschichtkapazität. Bei guter Befeuchtung sind die oben genannten Widerstände gering, die Doppelschichtkapazität ist hoch. Eine zu hohe Feuchte wiederum führt durch kondensiertes Wasser in der Gasdiffusionsschicht zu einem Anstieg des Diffusionswiderstandes (siehe Abschnitt 5.3.5 sowie Kapitel 9). Die sehr wichtige Größe Feuchtegehalt kann also gut erfasst, und ungünstige Zustände können diagnostiziert werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die erste Fragestellung der Diagnose nach dem inneren Zustand der Brennstoffzelle mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und dem verwendeten Brennstoffzellenmodell sehr gut beantwortet werden kann.

Kapitel 6

Fragestellungen im Hinblick auf die online-Diagnose

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass der innere Zustand der Brennstoffzelle mit Hilfe der Impedanzspektroskopie sehr gut erfasst werden kann. Dadurch können Abweichungen von einem als „gut“ definierten Zustand nicht nur erkannt, sondern auch die zu Grunde liegenden inneren Prozesse identifiziert werden. Die vorliegende Arbeit soll die Frage beantworten, welche Möglichkeiten eine online-Brennstoffzellen-Diagnose mittels Impedanzspektroskopie bietet. Ziel einer online-Diagnose sollte nicht nur sein, Abweichungen von einem guten Zustand zu erkennen, sondern auch, die Grundlage für eine Regelungsstrategie zu liefern, die die Zelle möglichst schnell wieder in den optimalen Betriebszustand zurückführt. In den folgenden Kapiteln wird diskutiert, welche Möglichkeiten die Impedanzspektroskopie als Grundlage für eine Regelstrategie für Brennstoffzellensysteme bietet. Dafür gibt es grundsätzlich zwei unterschiedliche Ansätze:

- Falls es möglich ist, einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen dem inneren Zustand der Brennstoffzelle und den Betriebsparametern herzustellen, kann man letztere mit Hilfe der Impedanzspektren bestimmen. Eine Messung der Betriebsparameter wäre dann nicht mehr erforderlich, und die Regelstrategie würde so aussehen, dass man ein Kennfeld von Impedanzspektren und Betriebsparametern hinterlegt und darin stets den optimalen Zustand ansteuert.
- Falls kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Zustand der Brennstoffzelle und den Betriebsparametern existiert, müssen die Betriebsparameter sensorisch bestimmt werden, während der innere Zustand der Brenn-

stoffzelle mittels Impedanzspektroskopie diagnostiziert wird. Bei Abweichungen vom optimalen Zustand kann die Zelle durch Änderungen der Betriebsparameter wieder in den optimalen Zustand zurückgeführt werden.

Denkbar wäre auch eine Kombination beider Ansätze, d.h. die sensorische Erfassung eines Teils der äußeren Parameter, mit deren Kenntnis die Ermittlung der restlichen Parameter mittels Impedanzspektroskopie und darauf aufbauend eine Regelstrategie. In Kapitel 7 wird die Möglichkeit der Bestimmung von Betriebsparametern mittels Impedanzspektroskopie überprüft.

Die Anwendbarkeit der impedanzbasierten Diagnose des Brennstoffzellenzustands als Grundlage für ein Regelungskonzept hängt neben der prinzipiellen Fähigkeit, den Zustand der Brennstoffzelle zu erkennen, noch von einigen anderen Faktoren ab. Insbesondere bei der Bestimmung von Betriebsparametern aus Impedanzmessungen stellt sich die Frage nach Hysterese-Effekten und nach den Ansprechzeiten der Brennstoffzelle bei Änderungen der Betriebsbedingungen. Diese Punkte werden in Abschnitt 7.2 diskutiert.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Dauer der Impedanzmessung im Vergleich zur Geschwindigkeit der Änderung des Zustands der Brennstoffzelle. Bei den bisher gezeigten Messungen wurde nach Änderung eines Betriebsparameters gewartet, bis die Zelle einen stationären Zustand erreicht hatte. Für eine online-Diagnose ist es jedoch entscheidend, nicht nur stationäre Zustände charakterisieren zu können, sondern insbesondere Veränderungen zu erkennen. Dafür ist es notwendig, Aussagen über nicht stationäre Zustände zu treffen. Voraussetzung für sinnvolle Aussagen anhand eines Impedanzmodells ist jedoch, dass das untersuchte System stationär ist, sich also während einer Messung nicht ändert. Die Aufnahme eines Impedanzspektrums, wie sie bisher gezeigt wurden, dauert etwa 10 Minuten. Bei plötzlichen Änderungen des Zustands der Brennstoffzelle ist diese Zeit unter Umständen zu lang, um noch angemessen reagieren zu können, zudem ist die Voraussetzung, dass das System sich über die Dauer der Messung nicht ändert, nicht erfüllt. Es gibt zwar Möglichkeiten, aus Messungen an instationären Systemen stationäre Zustände zu berechnen[30], jedoch ist dies auch nur für vergleichsweise langsame Änderungen des Systemzustands möglich. Zudem sind hierzu aufwändige Berechnungen auf der Grundlage einer Reihe von Messungen nötig, wodurch der zeitliche Aufwand für die Erkennung des Zustands weiter erhöht würde. Hauptziel muss also eine deutliche Reduzierung der Messzeit sein. Falls es gelingt, die Messdauer soweit zu reduzieren, dass sie klein ist im Vergleich zur Dauer von Änderungen, die detektiert werden sollen, dann ist zum einen der Zustand der Brennstoffzelle für die Dauer einer Messung zumindest annähernd konstant, zum anderen können Veränderungen rechtzeitig erkannt

werden. In Kapitel 8 wird ein Konzept vorgestellt, wie die Mess- und Auswertzeit ausreichend verkürzt werden kann, um die Impedanzspektroskopie für die online-Brennstoffzellendiagnose anwendbar zu machen.

In Kapitel 9 wird ein auf diesem Konzept aufbauender Ansatz zur Regelung eines Brennstoffzellenstapels entwickelt.

Kapitel 7

Bestimmung von Betriebsparametern mittels Impedanzspektroskopie

In diesem Kapitel wird die Frage diskutiert, ob es möglich ist, den aktuellen Wert eines oder mehrerer Betriebsparameter mit Hilfe von Impedanzmessungen zu bestimmen. Im ersten Abschnitt wird anhand von statistischen Messreihen untersucht, ob ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem inneren Zustand der Brennstoffzelle (und damit dem Impedanzspektrum) und den Betriebsparametern existiert. Im zweiten Abschnitt wird überprüft, ob einzelne Betriebsparameter in den Impedanzspektren eindeutige „Fingerabdrücke“ hinterlassen, die eine impedanzbasierte Bestimmung bzw. Regelung des Betriebsparameters ermöglichen.

7.1 Gleichzeitige Bestimmung mehrerer Betriebsparameter

Falls es eine eineindeutige Abbildung des Raumes der Betriebsparameter auf den Zustandsraum der Brennstoffzelle gibt, kann man ein Kennfeld aus Impedanzspektren und den zugehörigen Sätzen von Betriebsparametern erstellen und dieses als Grundlage für ein Regelungskonzept benutzen. Es wäre dann möglich, aus einem Impedanzspektrum die Betriebsparameter zu bestimmen, d.h. deren sensorische Messung wäre in einem Brennstoffzellensystem nicht mehr notwendig. Umgekehrt könnte man für einen beliebigen Satz von Betriebsparametern den Zustand der Brennstoffzelle vorhersagen. In diesem Abschnitt wird die Frage

beantwortet, inwieweit der direkte Zusammenhang zwischen Betriebsparametern und Zustand der Brennstoffzelle gegeben ist. Dazu wurden auf der Basis von statistischen Messreihen Vorhersagemodelle für die Brennstoffzelle entwickelt und deren Güte überprüft.

Es wurden mehrere statistische Messreihen unter Einbezug unterschiedlicher Betriebsparameter durchgeführt. Die Grenzen für die Variation der Betriebsparameter innerhalb einer Messreihe wurden auf der Grundlage entsprechender Vorversuche festgelegt. Die Anforderungen hierbei waren, dass die Parametervariation breit genug ist, um eine signifikante Änderung der Systemantwort zu verursachen, aber nicht so groß, dass sie für ein Brennstoffzellensystem nicht mehr relevant ist. Die im Rahmen der statistischen Messreihen aufgenommenen Spektren wurden wiederum mit dem in Abschnitt 5.2 entwickelten Modell ausgewertet¹. Als Ergebnis einer statistischen Messreihe wird jeder Modellparameter als Funktion der Betriebsparameter dargestellt. Mit diesen Funktionen können dann Vorhersagen für die Modellparameter und somit für den Zustand der Brennstoffzelle bei beliebigen, innerhalb der untersuchten Grenzen liegenden Sätzen von Betriebsparametern getroffen werden. Die Verifizierung der Vorhersagemodelle erfolgt durch den Vergleich gemessener und vorhergesagter Spektren.

Für die statistischen Versuchsreihen wurden zwei unterschiedliche Versuchsdesigns gewählt: Das Two Level Factorial Design und das Central Composite Design.

Beim Two Level Factorial Design wird jeder Faktor (hier die im Rahmen der Messreihe variierten Betriebsparameter) nur auf zwei Werte (-1 und $+1$ Level) gesetzt. Es werden dann Messungen bei allen möglichen Kombinationen der -1 und $+1$ Level der einzelnen Faktoren durchgeführt. In Abbildung 7.1 ist das Two Level Factorial Design für zwei Faktoren veranschaulicht (Rauten). Wegen der vergleichsweise geringen Anzahl von Versuchen wird dieses Versuchsdesign verwendet, um eine Vielzahl von Faktoren zu untersuchen.

Beim Central Composite Design werden zusätzlich zum -1 und $+1$ Level der Faktoren der Zentralpunkt und die axialen oder Sternpunkte berücksichtigt. Am Zentralpunkt sind alle Faktoren auf den Mittelpunkt des jeweils betrachteten Bereichs (den 0 Level) gesetzt. An den axialen Punkten sind alle Faktoren auf den 0 Level gesetzt, außer ein Faktor, dessen Wert $\pm Alpha$ ist. In Abbildung 7.1 sind die zusätzlichen Punkte des Central Composite Designs durch Kreise gekennzeichnet. Bei den hier durchgeführten statistischen Messreihen nach dem Central Composite Design war $Alpha=1.41$, d.h. bei den axialen Punkten entsprach der Wert des Betriebsparameters dem ± 1.41 -fachen des entsprechenden

¹Die statistischen Messreihen wurden mit dem reinen Kathodenmodell ausgewertet, d.h. die Impedanz der Anode wurde nicht berücksichtigt. Für die wesentlichen Aussagen dieses Abschnittes hat dies jedoch keine Relevanz.

1 Levels (vom 0 Level aus betrachtet).

Für weitere Informationen über die statistische Versuchsplanung wird auf die Fachliteratur verwiesen (z.B. [70]). Im Folgenden wird exemplarisch eine statistische Versuchsreihe diskutiert.

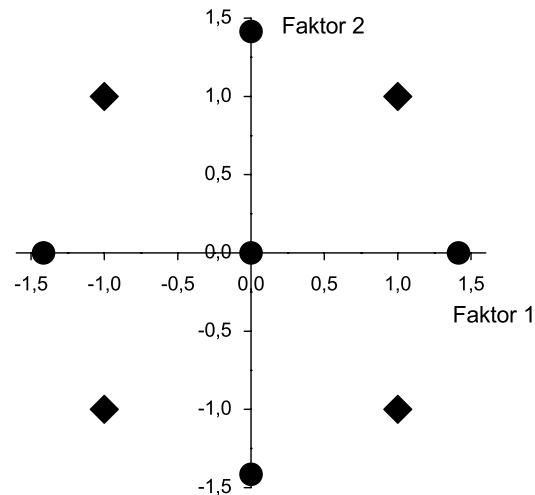


Abbildung 7.1: Level der variierten Faktoren bei den statistischen Messreihen am Beispiel von zwei Faktoren. Beim Two Level Faktorial Design werden die Faktoren nur auf jeweils zwei Werte (-1 und +1 Level, hier als Rauten dargestellt) gesetzt, beim Central Composite Design zusätzlich auf die durch Kreise markierten Punkte.

Variation der Brennstoffzellentemperatur, des Kathodentaupunktes sowie der Gasflüsse Diese Messreihe wurde nach dem Central Composite Design geplant. Dabei wurden die Parameter innerhalb der in Tabelle 7.1 angegebenen Werte variiert. In Tabelle 7.2 sind die von der Auswertesoftware ermittelten funktionalen Abhängigkeiten der Modellparameter von den Betriebsparametern aufgezeigt. Aus den Messdaten können nur wenige Abhängigkeiten ermittelt werden, was bereits darauf hinweist, dass das resultierende Vorhersagemodell nicht sehr aussagekräftig ist. So wurde z.B. keinerlei funktionale Abhängigkeit des effektiven Durchtrittswiderstandes R_{CT} von irgendeinem der Betriebsparameter gefunden, obwohl im Laufe der Messreihe starke Veränderungen von R_{CT} auftraten. Das bedeutet aber, dass in einem auf dieser Messreihe basierenden Vorhersagemodell R_{CT} immer konstant ist und somit Veränderungen des Durchtrittswiderstandes überhaupt nicht berücksichtigt werden.

Abbildung 7.2 zeigt exemplarisch einige gemessene und die durch das Vorhersagemodell errechneten Spektren. Das Modell liefert größtenteils sehr schlechte

Tabelle 7.1: *Im Rahmen der Messreihe variierte Parameter und Bereiche der Variationen.*

Faktor	+1 Level	-1 Level
Temperatur Brennstoffzelle	68°C	56°C
Taupunkt Kathode	61°C	53°C
$\lambda(\text{H}_2)$	1.6	1.2
$\lambda(\text{Luft})$	2.9	2.1

Tabelle 7.2: *Abhängigkeiten der Modellparameter von den variierten Betriebsparametern. Bei den mit „x“ markierten Paarungen konnte eine funktionale Abhängigkeit ermittelt werden, bei den mit „-“ markierten nicht.*

	R_M	R_P	R_{CT}	C_{DL}	R_{Dif}	C_{Dif}
Temperatur Brennstoffzelle	x	x	-	x	-	-
Taupunkt Kathode	-	-	-	x	-	-
$\lambda(\text{H}_2)$	-	-	-	x	-	-
$\lambda(\text{Luft})$	-	-	-	-	x	-

Vorhersagen. Deutlich zu sehen ist hier z.B., dass Änderungen des Durchtrittswiderstandes R_{CT} , d.h. Änderungen des Durchmessers des mittelfrequenten Impedanzbogens, in dem Modell keine Berücksichtigung finden (Abbildung 7.2 (c)). Alle weiteren statistischen Messreihen mit Variationen anderer Kombinationen von Betriebsparametern in unterschiedlichen Grenzen lieferten ähnlich schlechte Vorhersagemodelle. Voraussetzung für die Entwicklung eines verlässlichen Vorhersagemodells ist, dass die Unterschiede zwischen den bei gleichen Betriebsparametern gemessenen Spektren gering sind im Vergleich zu den Änderungen im Spektrum, die aufgrund der Änderungen der Betriebsparameter auftreten. Dass diese Voraussetzung für die hier untersuchten PEM-Brennstoffzellen nicht erfüllt ist, lässt sich anhand von Abbildung 7.3 verdeutlichen. In Abbildung 7.3 (a) sind drei Spektren dargestellt, die an einer Zelle bei den in Abschnitt 4.2 aufgeführten Standardbedingungen aufgenommen wurden. Die Spektren wurden im Rahmen unterschiedlicher Messreihen aufgenommen, d.h. die Betriebsbedingungen, die vor Aufnahme dieser Spektren vorlagen, waren unterschiedlich². Ursache für die

²Auf die genaue Vorgeschichte bei den einzelnen Messreihen soll hier nicht näher eingegangen werden. Es geht lediglich um die Streuung der Spektren.

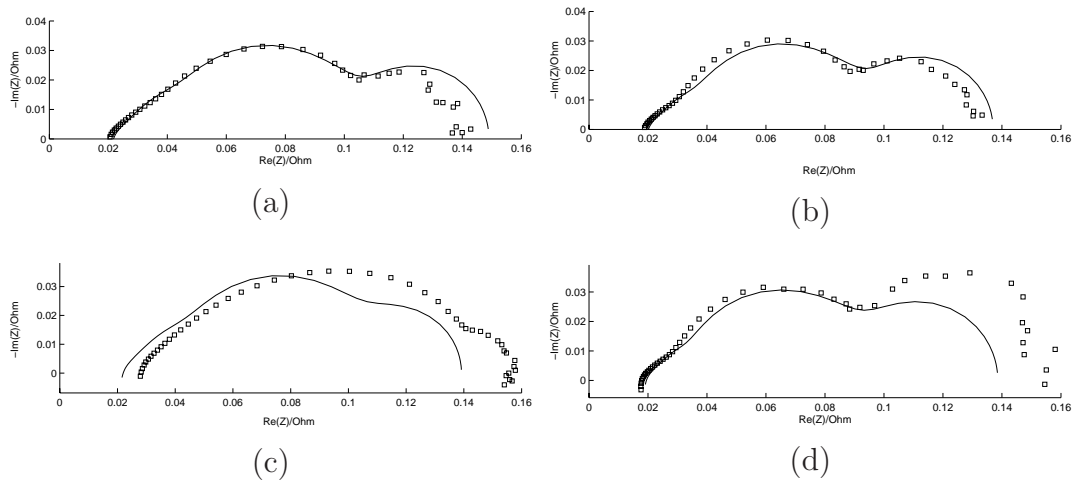


Abbildung 7.2: Gemessene Impedanzspektren (Symbole) und durch das Vorhersagemodell errechnete Spektren (Linien) für vier unterschiedliche Betriebsbedingungen. Die Spektren sind nicht normiert.

Streuung der Spektren ist das „Gedächtnis“ der Brennstoffzelle. Offensichtlich hängt der innere Zustand der Brennstoffzelle nicht nur von den momentanen Betriebsparametern ab, sondern auch von der „Geschichte“ des Zellbetriebs. Hierbei sind oftmals Auswirkungen von Vorgängen mehrere Stunden vor Aufnahme des Impedanzspektrums zu sehen. Es scheint hier auch keine rein zeitliche Frage zu sein, bis ein bestimmter, durch die Betriebsparameter festgelegter, stationärer Zustand erreicht wird. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen deuten vielmehr darauf hin, dass es für einen Satz von Betriebsparametern nicht nur einen, sondern eine ganze Reihe stabiler Zustände gibt, die stark von der Geschichte des Zellbetriebs abhängen. Bei Einstellung der Betriebsparameter wird in der Regel nach einigen Minuten einer dieser Zustände eingenommen, der sich dann, auch im Laufe mehrerer Stunden, nicht mehr signifikant ändert³.

Für einen beispielhaften Größenvergleich zeigt Abbildung 7.3(b) drei Spektren, bei denen der Taupunkt auf der Kathodenseite von 50°C auf 59°C erhöht wurde, was eine deutliche Änderung der Betriebsbedingungen bedeutet. Die Abbildungen zeigen, dass die Streuungen bei den Messungen mit gleichen Bedingungen größer sind als die Änderungen im Spektrum bei einem massiven Eingriff in den Zellbetrieb.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine Vorhersage des Zustandes der Brennstoffzelle bei bekannten Betriebsparametern nicht möglich ist. Umgekehrt kann man auch nicht aus dem Zustand der Brennstoffzelle, bzw. aus einem Impe-

³Siehe dazu auch Abschnitt 7.2.1.

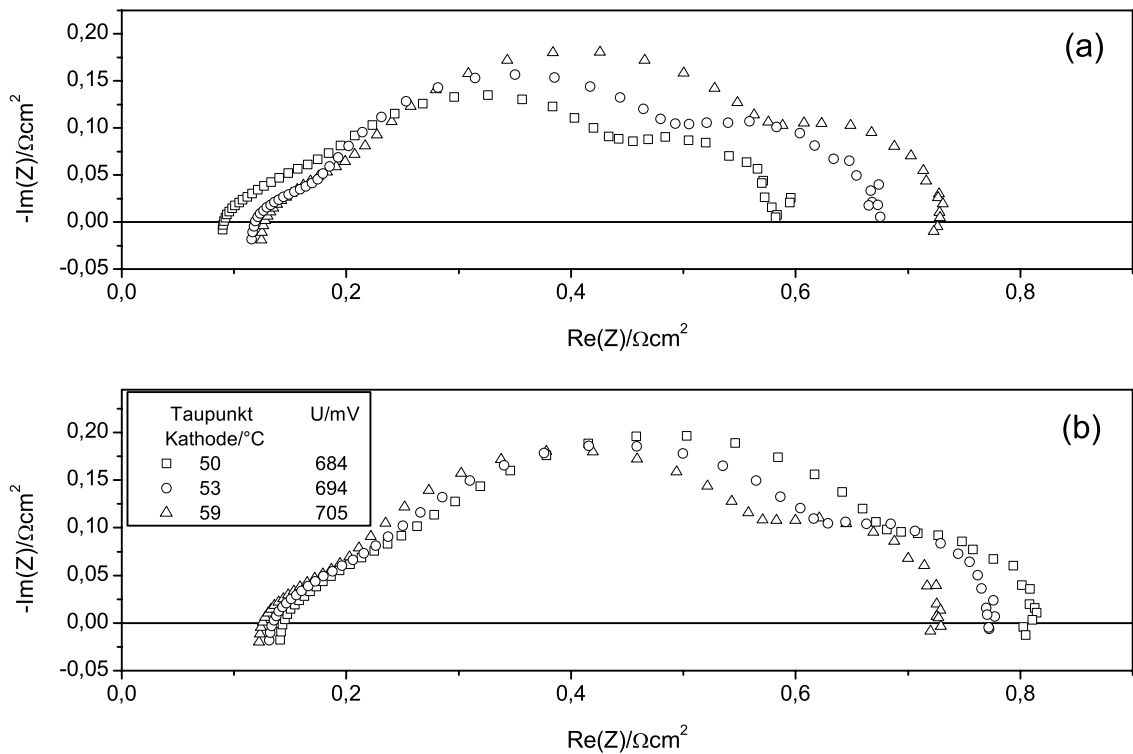


Abbildung 7.3: Drei bei Standardbedingungen aufgenommene Spektren aus unterschiedliche Messreihen (a) und drei Spektren mit Variation der Kathodenfeuchte (b).

danzspektrum, die Betriebsparameter bestimmen. Es ist vorstellbar, dass unter Einbezug der Geschichte des Zellbetriebs eine Vorhersage des Brennstoffzellenzustands bzw. eine Erkennung der Betriebsparameter möglich wäre. Um dies zu beurteilen, müssten weitere Untersuchungen erfolgen. Für ein online-Diagnose-Konzept scheint dies aber, gerade im Hinblick auf den Einsatz eines Diagnosesystems in einem Brennstoffzellenstapel, nicht praktikabel. Zum einen wäre der Rechenaufwand enorm hoch, zum anderen beobachtet man bei Stapeln, dass es in den einzelnen Zellen in der Regel auch bei konstanten Betriebsparametern zu beachtlichen Spannungsschwankungen kommt, d.h. dass gerade hier auch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Betriebsparametern und dem Zustand der Zellen besteht.

7.2 Bestimmung einzelner Betriebsparameter

Die statistischen Messreihen haben gezeigt, dass die Ermittlung mehrerer Betriebsparameter aus den Impedanzspektren nicht möglich ist. Es bleibt die Frage, ob einzelne Betriebsparameter einen eindeutigen „Fingerabdruck“ im Impedanzspektrum hinterlassen und sich dadurch bestimmen bzw. darauf basierend regeln lassen. In diesem Falle wäre es z.B. möglich, ein Brennstoffzellensystem bei Ausfall eines Sensors weiter zu betreiben und den entsprechenden Betriebsparameter auf Basis der Impedanzmessungen zu regeln. Größen, die in einem System nicht geregelt und nicht sensorisch bestimmt werden (z.B. der Gasdruck in einem unter Umgebungsdruck arbeitenden System), könnten durch Impedanzmessungen überwacht werden. Es wäre theoretisch auch denkbar, einen einzelnen Sensor in einem Brennstoffzellensystem einzusparen und den entsprechenden Betriebsparameter auf Basis der Impedanzmessungen zu regeln.

Es stellt sich die Frage, ob die Vorzüge, die die Erkennung bzw. Regelung eines einzelnen Betriebsparameters bringt, den Mehraufwand für ein Impedanzsystem rechtfertigen. Dennoch soll diese Möglichkeit hier für die einzelnen Betriebsparameter kurz diskutiert werden. Es geht dabei nicht darum, die regelungstechnische Machbarkeit endgültig zu beurteilen, sondern lediglich, Möglichkeiten und auftretende Schwierigkeiten zu diskutieren. Dabei wird insbesondere auf folgende Fragen eingegangen:

- Ist der Betriebsparameter überhaupt durch Impedanzspektroskopie detektierbar, d.h. führen Änderungen des Parameters zu signifikanten Änderungen in den Spektren?
- Gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Wert des Betriebsparameters und den Impedanzspektren bzw. Teilen der Spektren? Hier spielen z.B. Hysterese-Effekte eine wesentliche Rolle.
- Sind die Impedanzmessungen schnell genug, um Parameteränderungen zu detektieren? Oder führt eine Änderung des Parameters zu signifikanten Änderungen des Zustands der Zelle oder sogar zu Beschädigungen, bevor die Änderung bemerkt wird?
- Wie groß ist die Ansprechzeit der Zelle bei Änderung des Betriebsparameters? Ist die zeitliche Verzögerung ausreichend gering, um eine vernünftige Regelung zu gewährleisten?

7.2.1 Der Kathodengasfluss

Abschnitt 5.3.2.1 hat gezeigt, dass der Luftfluss einen deutlichen Einfluss auf die Impedanzspektren hat, vor allem im niederfrequenten Bereich, der durch die Sauerstoffdiffusion in der Gasdiffusionsschicht verursacht wird.

Abbildung 7.4 zeigt die Verläufe der Modellparameter für vier Messreihen mit Variation des Luftflusses. Die übrigen Betriebsparameter hatten dabei bei allen Messreihen die in Abschnitt 4.2 angegebenen Standardwerte, d.h. die Messbedingungen waren bei allen Messreihen identisch. Zunächst fällt deutlich auf, dass die meisten Parameter trotz identischer Betriebsbedingungen bei den vier Messreihen sehr unterschiedliche Werte annehmen, und dass sich, obwohl die Messreihen über mehrere Stunden liefen, die Werte einander nicht annähern. Die Brennstoffzelle bewegt sich also offensichtlich nicht auf einen bestimmten Zustand zu. Das bestätigt die Aussage des letzten Abschnittes, dass es für bestimmte Betriebsparameter nicht nur einen stabilen Zustand gibt, bzw. dass, falls es nur einen stabilen Zustand gibt, die Annäherung an diesen Zustand extrem langsam erfolgt.

Eine Besonderheit tritt beim Diffusionswiderstand R_{Dif} auf (Abbildung 7.4 (e)). Hier ist nicht nur der Verlauf bei den einzelnen Messreihen ähnlich. Obwohl der Gesamtzustand der Zelle sehr unterschiedlich ist, unterscheiden sich die Werte von R_{Dif} bei den verschiedenen Messreihen nur geringfügig. Es scheint also eine sehr gute Korrelation zwischen dem Diffusionswiderstand und dem Luftfluss zu geben. Das deutet darauf hin, dass man, wenn die übrigen Parameter festgelegt sind, den Luftstrom näherungsweise aus den Impedanzspektren bestimmen kann. Die in Abbildung 7.4 gezeigten Werte für R_{Dif} wurden aus Impedanzspektren bestimmt, die aufgenommen wurden, wenn nach Änderung des Luftflusses ein stabiler Zustand der Zelle erreicht war. Es stellt sich die Frage nach der Reaktionszeit der Zelle auf Änderung des Luftflusses und nach dem Auftreten von Hysterese-Effekten.

In Abbildung 7.5 sind für eine Messreihe, in deren Verlauf der Luftfluss mehrmals sprunghaft geändert wurde, der Diffusionswiderstand und der λ -Wert für den Luftfluss über der Zeit aufgetragen. Zur Ermittlung des Diffusionswiderstandes wurden komplette Impedanzspektren aufgenommen. Die Dauer einer Messung betrug etwa 12 Minuten. Nach der ersten Änderung von λ (Luft) von drei auf zwei vergingen 10 Minuten, bis das erste Spektrum aufgenommen wurde. Bei den übrigen Änderungen des Luftflusses wurde das erste Spektrum unmittelbar nach Umstellen des Flusses aufgenommen, die anderen Spektren direkt im Anschluss. Zwischen den einzelnen Messpunkten liegen also etwa 12 Minuten. Der Diffusionswiderstand macht direkt nach der Änderung des Flusses einen recht

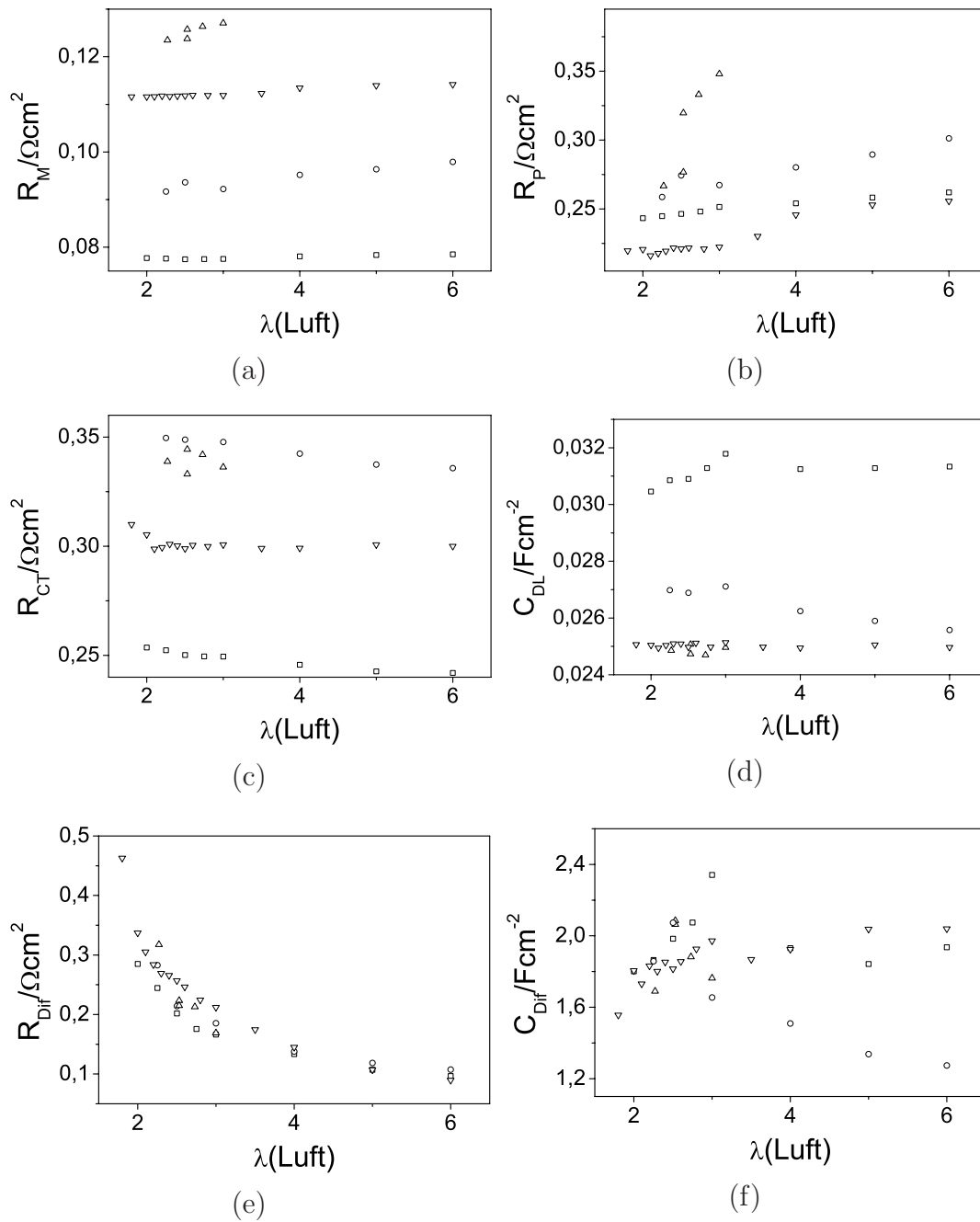


Abbildung 7.4: Abhängigkeit der Modellparameter vom Luftfluss für vier verschiedene Messreihen. Die Parameter aus einer Messreihe sind jeweils mit identischen Symbolen dargestellt. Die Betriebsbedingungen waren bei allen Messreihen identisch. Die Betriebsparameter entsprachen den in Abschnitt 4.2 angegebenen Standardwerten, d.h. $T_{BZ}=60^\circ \text{C}$, $\lambda(\text{H}_2)=1,5$, Gasdruck: 965 mbar beidseitig, Taupunkte der Gase: 5°C .

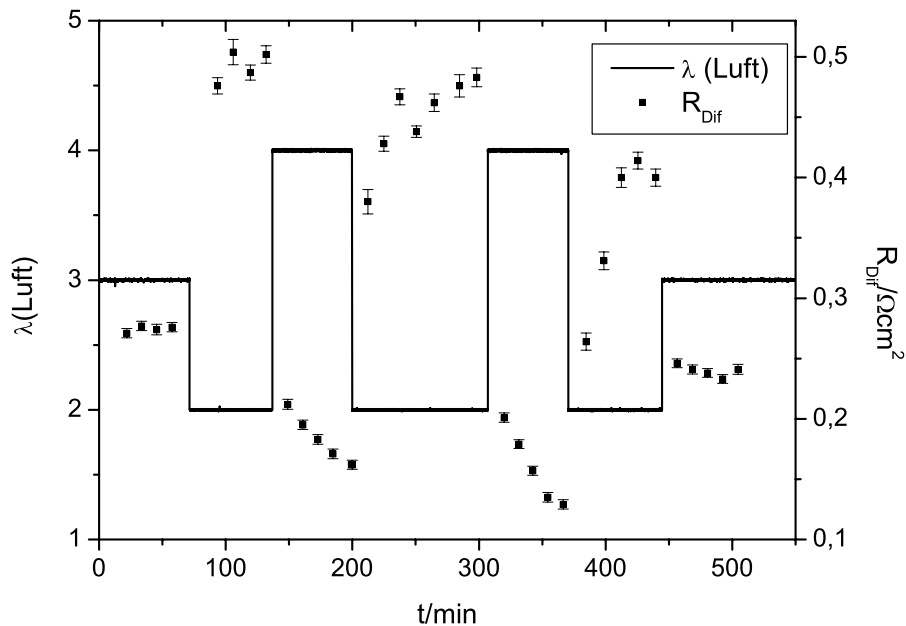


Abbildung 7.5: Änderung des Diffusionswiderstandes nach Sprüngen im Kathodengasfluss, aufgetragen über der Zeit.

großen Sprung. Hier ist natürlich die zeitliche Verzögerung durch die Messdauer zu berücksichtigen. Die Betrachtung der Zellspannung zeigt jedoch, dass unmittelbar nach der Änderung des Luftflusses ein Sprung in der Spannung auftritt. Danach ändert sich die Spannung nur noch um wenige Millivolt. Wie Abschnitt 5.3.2.1 gezeigt hat, ändern sich die übrigen Modellparameter bei Variation des Luftflusses zwischen $\lambda = 2$ und $\lambda = 4$ nur sehr schwach. Die Spannungsänderung ist daher hauptsächlich auf die Änderung des Diffusionswiderstandes zurückzuführen, und somit deutet die rasche Spannungsänderung darauf hin, dass sich auch der Diffusionswiderstand bei Änderung des Luftflusses zunächst sehr schnell ändert. Nach dieser sprunghaften Änderung dauert es offensichtlich relativ lange, bis der Diffusionswiderstand einen konstanten Wert annimmt. Zudem treten Hysterese-Effekte auf, wie vor allem der Vergleich der beiden Wechsel von $\lambda = 4$ nach $\lambda = 2$ zeigt.

Die Bestimmung des aktuellen Wertes des Luftflusses ist also mit dieser einfachen Methode nicht möglich. Es stellt sich allerdings die Frage, ob die Kenntnis des Luftflusses erforderlich ist, oder ob es möglich wäre, den Luftfluss allein auf Basis des Diffusionswiderstandes zu regeln. Hierfür ist unter anderem entscheidend, inwieweit die Messzeit zur Bestimmung von R_{Dif} reduziert werden kann. Auf diese Frage wird in Kapitel 8 näher eingegangen.

7.2.2 Der Anodengasfluss

Wie in Abschnitt 5.3.2.2 diskutiert, hat der Wasserstofffluss zumindest unter den hier betrachteten Betriebsbedingungen in einem großen Bereich keinen Einfluss auf die Leistung der Zelle und auf die Impedanzspektren. Bei sehr niedrigen Wasserstoffflüssen kommt es (bei galvanostatischer Messung) zu starken Schwankungen in der Zellspannung, ohne dass zuvor eine Änderung in den Impedanzspektren beobachtet werden kann (siehe Abschnitt 5.3.2.2). Die Vorgänge, die zu den Spannungsschwankungen führen, lassen sich somit nicht mit Hilfe von Impedanzmessungen aufklären. Möglich ist, dass man hier durch schnelle Messungen weniger Frequenzen Aussagen über das Verhalten treffen und somit einen Wasserstoffmangel erkennen könnte. Diese Möglichkeit wurde im Rahmen der Arbeit aber nicht weiter untersucht.

7.2.3 Die Feuchte des Kathodengases

In Abbildung 7.6 sind die Parameterverläufe für drei Messreihen mit Variation der Kathodenfeuchte dargestellt. Abgesehen vom Diffusionswiderstand zeigen alle Parameter eine starke und für alle Messreihen sehr ähnliche Abhängigkeit von der Kathodenfeuchte. Bei all diesen Messreihen wurde der Kathodentaupunkt ausgehend von 30°C erhöht. D.h. die Brennstoffzelle wurde zunächst in einen sehr definierten, nämlich sehr trockenen, Zustand gebracht und dann die Messreihe durchgeführt. Für realistische Betriebsbedingungen aufschlussreicher sind die in Abbildung 7.7 dargestellten Parameterverläufe aus Messreihen, bei denen der Kathodentaupunkt, jeweils ausgehend vom niedrigsten Taupunkt, im Bereich von 50°C bis 70°C variiert wurde. Bei diesen Bedingungen gibt es offenbar keinen Modellparameter, der bei gleichem Kathodentaupunkt immer annähernd den gleichen Wert annimmt und somit Aufschluss über den Kathodentaupunkt gibt. Die Bestimmung des Kathodentaupunktes aus den Impedanzspektren ist daher auf diesem Wege nicht möglich.

Es ist zu überlegen, ob es möglich wäre, wie beim Luftfluss vorgeschlagen, die Feuchte des Kathodengases zu regeln, ohne deren Wert zu kennen. Dagegen sprechen aber mehrere Punkte, die hier nur kurz erwähnt werden sollen:

- Die Relaxationszeiten der Zelle bei Änderung des Kathodentaupunktes sind sehr lang.
- Es treten starke Hysterese-Effekte auf.

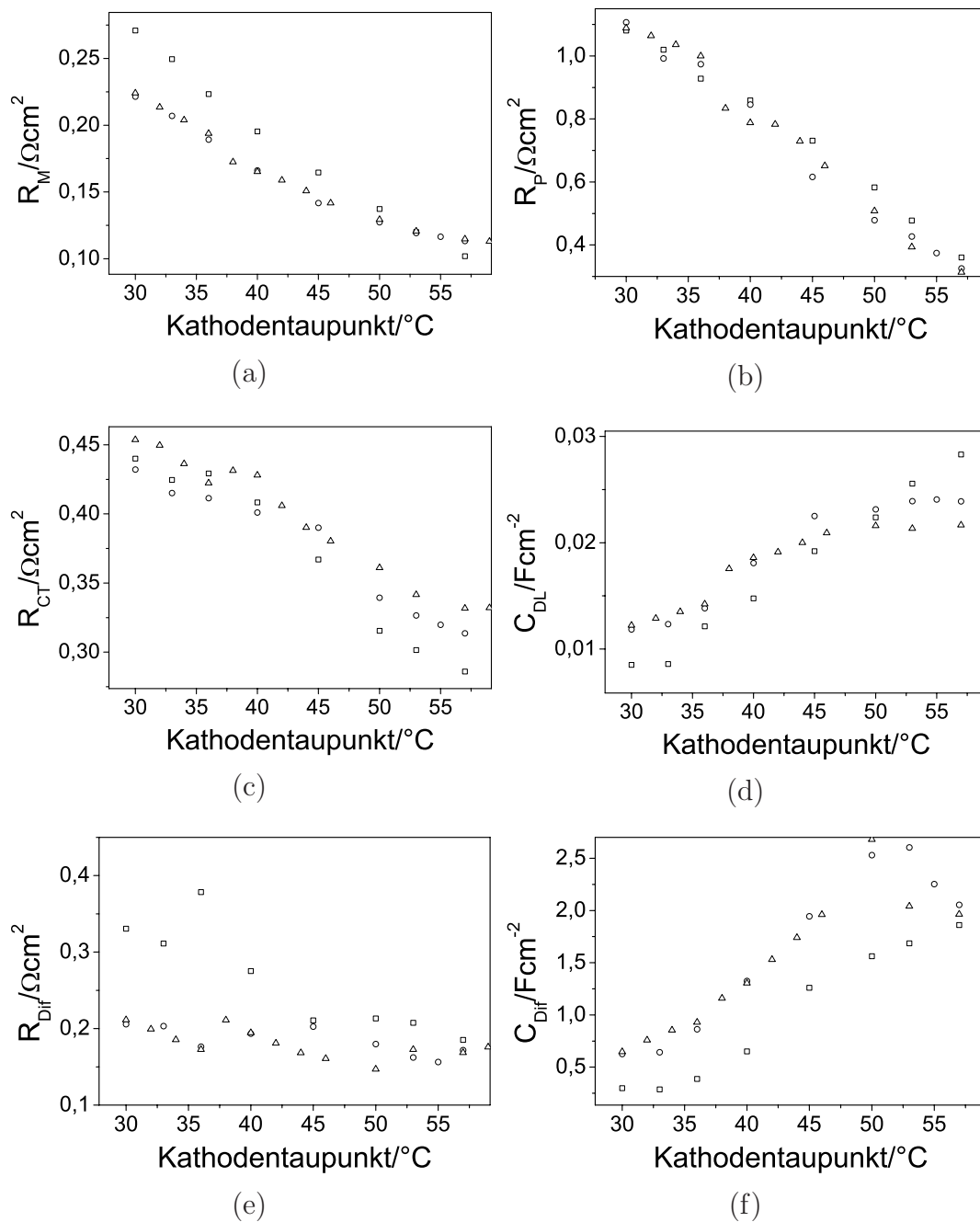


Abbildung 7.6: Abhängigkeit der Modellparameter vom Kathodentaupunkt für drei verschiedene Messreihen. Der Kathodentaupunkt wurde bei allen Messreihen von 30°C kommend erhöht. Die Parameter aus einer Messreihe sind jeweils mit identischen Symbolen dargestellt. Die übrigen Betriebsparameter hatten bei allen Messreihen die in Abschnitt 4.2 angegebenen Standardwerte.

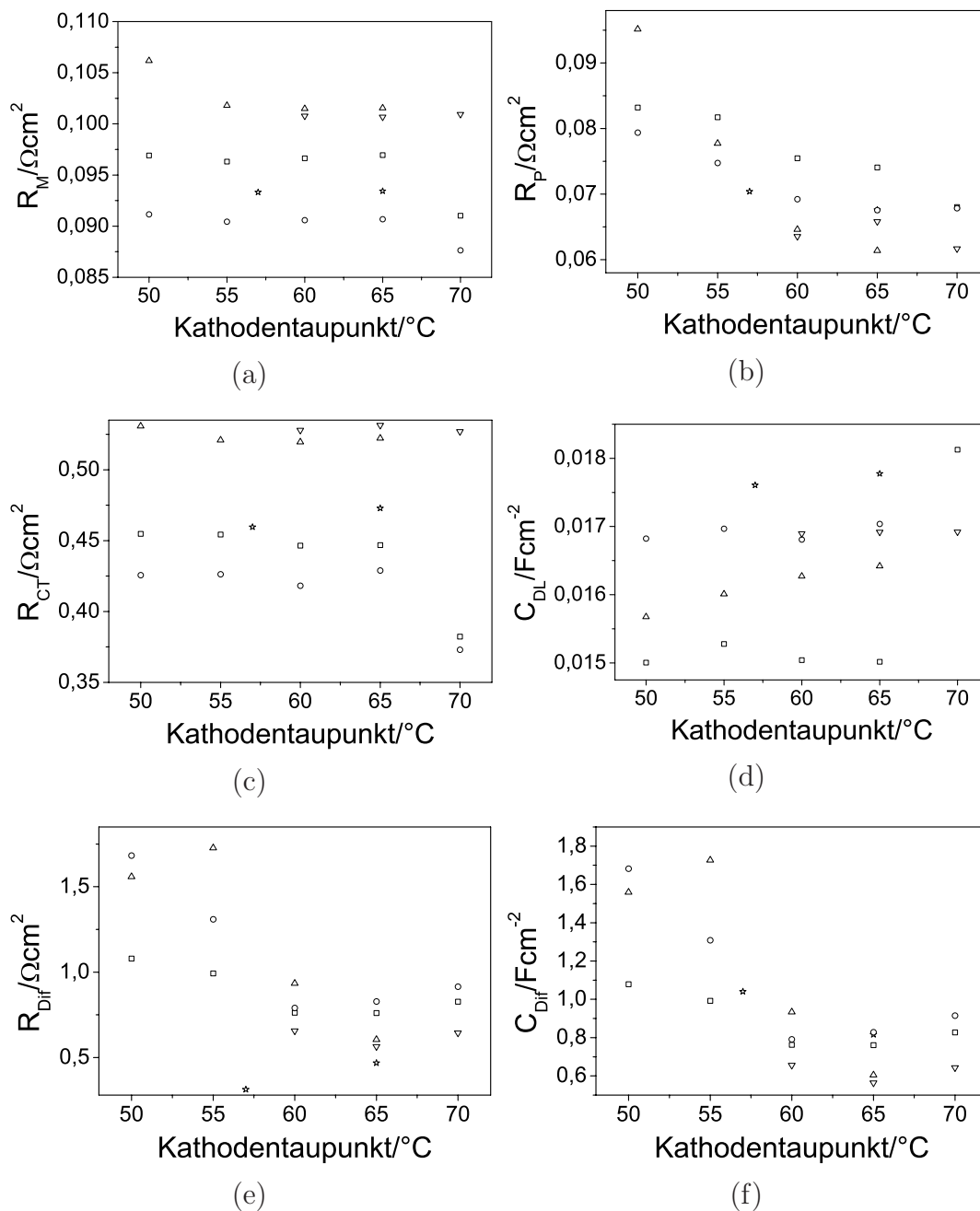


Abbildung 7.7: Abhängigkeit der Modellparameter vom Kathodentaupunkt für fünf verschiedene Messreihen. Der Kathodentaupunkt wurde während einer Messreihe jeweils vom niedrigsten dargestellten Taupunkt kommend erhöht. Die Parameter aus einer Messreihe sind jeweils mit identischen Symbolen dargestellt. Die übrigen Betriebsparameter hatten bei allen Messreihen die in Abschnitt 4.2 angegebenen Standardwerte.

- Wie in Abbildung 7.7 zu sehen, sind die Änderungen in den Modellparametern bei Variation des Taupunktes zwischen 50°C und 70°C für die einzelnen Messreihen nicht sehr groß. Bei höheren Taupunkten läuft die Zelle wegen des hohen Wassergehaltes nicht mehr sehr stabil. Unterhalb von 50°C trocknet die Zelle stark aus. Wegen der langen Relaxationszeiten wird ein Taupunkt über 70°C bzw. unter 50°C unter Umständen erst erkannt, wenn der Taupunkt diese Werte schon lange über- bzw. unterschritten hat. Bei einer langen Ansprechzeit der Befeuchtungseinheit (z.B. bei nötiger Abkühlung zum Absenken des Taupunktes) liefe die Zelle unter Umständen sehr lange in einem ungünstigen Zustand.

Eine rein impedanzbasierte Regelung der Kathodenfeuchte ist daher nicht einfach realisierbar.

7.2.4 Die Feuchte des Anodengases

Wie in Abschnitt 5.3.3.2 beschrieben, ist der Einfluss der Feuchte des Anodengases auf die Leistung der Brennstoffzelle und die Impedanzspektren bei den hier gewählten Betriebsbedingungen sehr gering. Lediglich bei längerem Betrieb mit trockenem Anodengas wurde eine Erhöhung des Membranwiderstandes beobachtet. Wegen der großen zeitlichen Verzögerung und der Abhängigkeit des Membranwiderstandes von einer Vielzahl weiterer Faktoren erscheint eine Erkennung bzw. Regelung der Anodenfeuchte auf Basis von Impedanzmessungen bei den hier gewählten Betriebsbedingungen nicht sinnvoll. Bei einem Ausfall des anodenseitigen Feuchtesensors (bzw. Temperatursensors für die Befeuchtungseinheit) könnte aber z.B. die Befeuchtung des Anodengases abgeschaltet werden. Mit den von den Impedanzmessungen gelieferten Informationen über den Feuchtegehalt der Brennstoffzelle könnte die Zelle z.B. durch eine entsprechend stärkere Befeuchtung des Kathodengases weiterhin in einem gut befeuchteten Zustand gehalten werden.

7.2.5 Die Temperatur der Brennstoffzelle

Im Gegensatz zu der in Abschnitt 5.3.4 diskutierten Messreihe müssen hier Änderungen der Zelltemperatur bei konstanten Taupunkten der Gase betrachtet werden. Die Änderung der Zelltemperatur macht sich dann in erster Linie durch die Änderung des Wassergehaltes in der Zelle bemerkbar. Bei Erhöhung der Zelltemperatur trocknet die Zelle aus, bei Absinken der Temperatur kommt es zu

erhöhter Kondensation. Die Probleme beim Versuch einer impedanzbasierten Ermittlung bzw. Regelung der Zelltemperatur sind ähnlich wie beim Taupunkt des Kathodengases. Die Zelle braucht zum Teil sehr lange, um bei Änderung der Temperatur einen stabilen Zustand zu erreichen. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 7.8 der Verlauf der Zellspannung und einiger Modellparameter aus einer Messreihe dargestellt, bei der die Temperatur der Brennstoffzelle - bei konstanten Taupunkten der Gase von 57°C - von 60°C auf 70°C erhöht wurde. Wie man sieht, ist selbst 80 Minuten nach der Temperaturänderung noch kein stabiler Zustand erreicht.

Zusätzlich zu den langen Relaxationszeiten treten bei Änderungen der Zelltemperatur teilweise starke Hysterese-Effekte auf. Hinzu kommt, dass sich neben der Zelltemperatur eine Vielzahl anderer Parameter ebenfalls auf die Feuchte der Zelle auswirken. Ein Erkennen der Zelltemperatur wird dadurch zusätzlich erschwert. Da eine zu hohe Zelltemperatur zur Schädigung der Membran führen kann, ist es wichtig, die Zelltemperatur verlässlich zu detektieren, was aus den genannten Gründen durch Impedanzspektroskopie nicht auf einfachem Wege möglich ist.

7.2.6 Der anodenseitige Gasdruck

Für die hier gewählten Betriebsbedingungen, also Zellbetrieb bei Umgebungsdruck, spielt der Anodendruck, wie auch der Kathodendruck, als Regelgröße keine Rolle. Ungewollte einseitige Druckerhöhungen, z.B. durch Verstopfung einer Gasleitung, können jedoch zu einer Verschlechterung des Zellbetriebs oder zu einer Schädigung der Membran führen. Es wäre daher hilfreich, wenn Druckerhöhungen erkannt werden könnten.

Zur Untersuchung des Einflusses des Anodendrucks auf die Impedanzspektren wurde dieser zwischen Umgebungsdruck und 1000 mbar Überdruck variiert. Die Auswirkungen auf die Leistung der Zelle und auf die Impedanzspektren sind sehr gering. Der Membranwiderstand nimmt mit steigendem Anodendruck leicht zu ($4\text{ m}\Omega$ im gesamten betrachteten Bereich). Die übrigen Modellparameter zeigen keinen Trend. Ursachen für die Erhöhung des Membranwiderstandes sind vermutlich die durch den erhöhten Anodendruck erschwerte Rückdiffusion von Wasser von der Kathode zur Anode sowie die veränderte Wasserbilanz der Zelle (siehe Abbildung 7.9). Ein Grund für den insgesamt schwachen Einfluss des Anodendrucks auf die Leistung der Zelle dürfte darin liegen, dass die Vorgänge an der Anode schon bei Umgebungsdruck kaum einen limitierenden Faktor darstellen. Dadurch machen sich eine eventuell höhere Reaktionsrate der Wasserstoffoxidation durch die Konzentrationserhöhung und eine geringere Wasserstoffdiffusionshemmung in

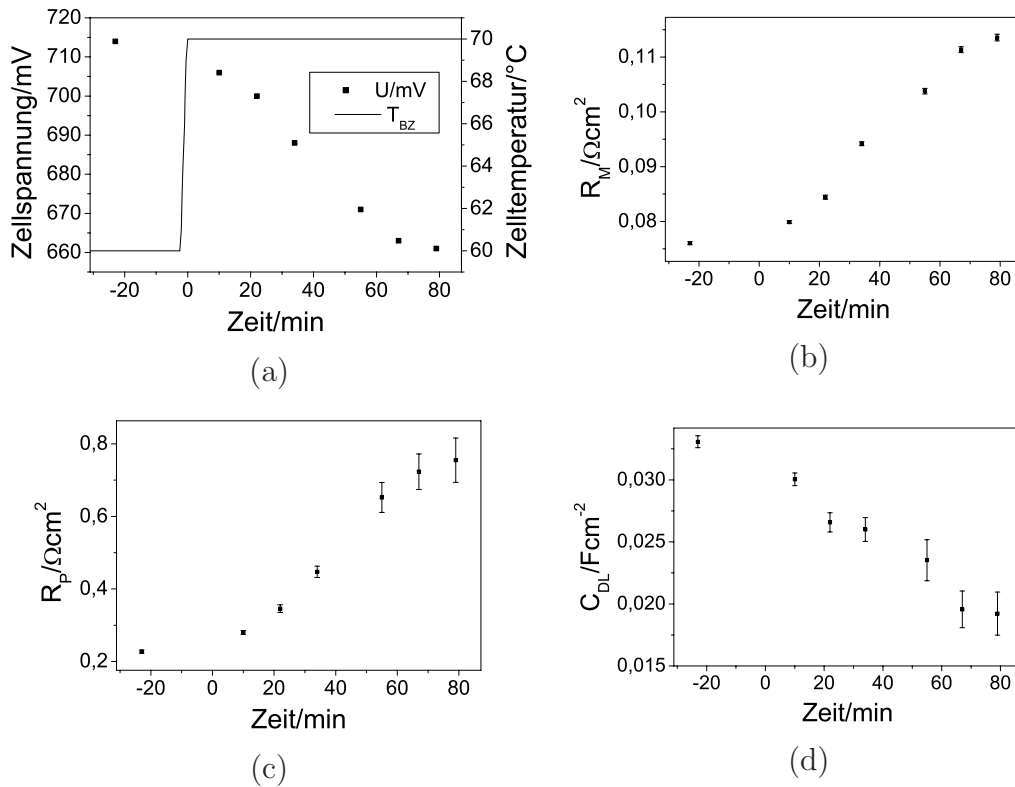


Abbildung 7.8: Verlauf der Zellspannung (a), des Membranwiderstandes (b), des protonischen Widerstandes der Kathode (c) sowie der Doppelschichtkapazität (d) bei Erhöhung der Zelltemperatur von 60°C auf 70°C bei konstanten Taupunkten der Gase von 57°C. Die Temperaturerhöhung erfolgte auf der Zeitskala zwischen minus zwei und null Minuten (siehe Abbildung (a)), d.h. die erste Messung fand bei einer Zelltemperatur von 60°C statt, alle weiteren nach Erreichen der Temperatur von 70°C. Die übrigen Betriebsparameter hatten die in Abschnitt 4.2 angegebenen Standardwerte.

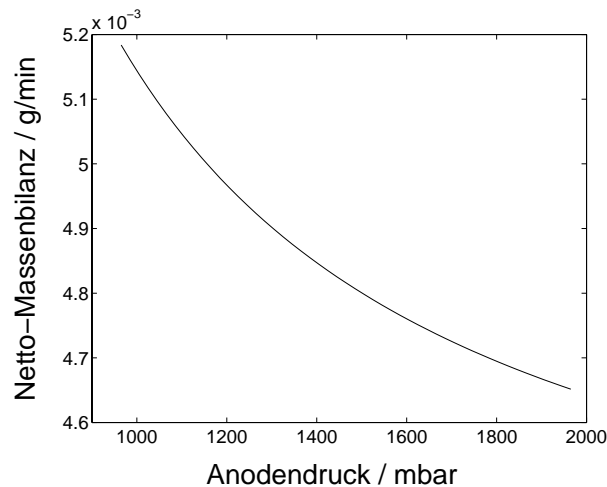


Abbildung 7.9: Netto-Wassermassenbilanz der Brennstoffzelle (Differenz aus mit den Gasströmen in die Zelle getragenen plus in der Reaktion produziertem Wasser und maximal in Dampfform aus der Zelle getragenen Wasser; zur Berechnung siehe Abschnitt 2.1.3) in Abhängigkeit vom Anodendruck. Durch die Erhöhung des Anodendrucks wird der Feuchtegehalt der Zelle gemäß der Berechnungen in Abschnitt 2.1.3 geringer.

der Zelleistung und in den Impedanzspektren nicht bemerkbar. Da der Membranwiderstand - zumindest im hier betrachteten Bereich - der einzige Indikator für die Erhöhung des Anodendruckes ist und dieser von einer Vielzahl von Faktoren abhängt, ist eine impedanzbasierte Überwachung des Anodendruckes nicht möglich.

7.2.7 Der kathodenseitige Gasdruck

Während der Anodendruck im betrachteten Bereich kaum einen Einfluss auf den Zustand der Brennstoffzelle hat, führen Änderungen im Kathodendruck zu ähnlichen Effekten wie beidseitige Änderungen des Druckes (siehe hierzu Abschnitt 5.3.5). Um die Möglichkeit der Erkennung einer plötzlichen kathodenseitigen Druckerhöhung zu überprüfen, wurde dieser Fall durch Vorgabe eines Soll-drucks von 500 mbar auf der Kathodenseite simuliert. Das Druckregelventil am Kathodenausgang ist dann vom Zeitpunkt der Vorgabe des Soll-drucks bis zum Erreichen des Soll-druckes geschlossen, was einer verstopften Gasleitung entspricht. Die Messungen wurden im Gegensatz zu den meisten Messungen potentiostatisch bei einer Zellspannung von 750 mV durchgeführt. Die Gründe hierfür werden später

diskutiert. In Abbildung 7.10 ist jeweils ein Spektrum bei Umgebungsdruck, eines beim Zieldruck von 500 mbar Überdruck und eines während der Zeit des Druckaufbaus abgebildet. Die beiden Spektren bei Umgebungsdruck und 500 mbar

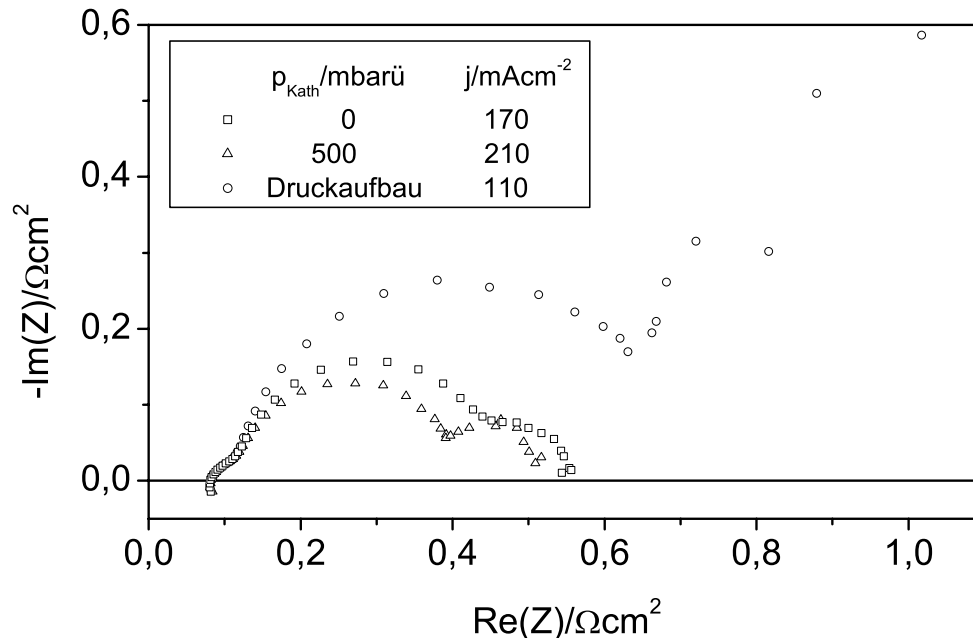


Abbildung 7.10: Erhöhung des Kathodendruckes von Umgebungsdruck auf 500 mbar Überdruck.

Überdruck zeigen das erwartete Verhalten ähnlich wie bei beidseitiger Erhöhung des Druckes (vergleiche Abbildung 5.24). Während des Druckaufbaus zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede. Der effektive Durchtrittswiderstand ist stark angewachsen, der Diffusionswiderstand ist extrem hoch. Gleichzeitig haben der Membranwiderstand und der ionische Widerstand in der Kathode abgenommen, wobei diese Änderungen verhältnismäßig gering und daher in Abbildung 7.10 nicht zu erkennen sind. Diese Effekte sind folgendermaßen zu erklären: Während des Druckaufbaus ist das Druckregelventil am Kathodenausgang geschlossen, es findet nahezu kein Gasfluss durch die Kathode statt. Dadurch nimmt die Sauerstoffkonzentration in der Kathode ab, was zu der Erhöhung des Durchtrittswiderstandes und des Diffusionswiderstandes führt. Wegen des fehlenden Gasflusses kann das in der Kathode produzierte Wasser nicht mehr abtransportiert werden. Der Wassergehalt in der Kathode steigt an, was zu einer Verringerung des ionischen Widerstandes in der Katalysatorschicht und des Membranwiderstandes führt. Durch die Ansammlung von flüssigem Wasser in der Gasdiffusionsschicht steigt der Diffusionswiderstand zusätzlich an.

Weitere Informationen über das Verhalten der Zelle bei Erhöhung des Kathodendruckes gewinnt man durch Betrachten des Stromverlaufs bei der Druckerhöhung. Dieser ist in Abbildung 7.11 zu sehen. Zunächst liefert die Zelle bei 750 mV und Umgebungsdruck eine Stromdichte von etwa 170 mAcm^{-2} . Bei $t=150 \text{ s}$ wird der Sollwert für den Kathodendruck auf 500 mbar Überdruck gesetzt, das Druckregelventil schließt. Die abgegebene Stromdichte fällt sehr schnell auf unter 40 mAcm^{-2} . Die Ursache für diesen Leistungseinbruch ist nicht bekannt. Dieser ist jedoch so enorm, dass die Zelle bei dem Versuch, die Messung galvanostatisch durchzuführen, umgepolt wurde. Daher wurden diese Messungen potentiostatisch durchgeführt. Die Stromstärke steigt sofort wieder auf einen Wert von etwa 100 mAcm^{-2} an und bleibt für die Dauer des Druckaufbaus in diesem Bereich. Hier wurde auch das in Abbildung 7.10 gezeigte Spektrum während des Druckaufbaus aufgenommen. Nach einer gewissen Zeit treten recht starke Schwankungen in der Stromdichte auf, die vermutlich durch den hohen Wassergehalt in der Kathode verursacht werden. Nach etwa 1000 s ist der Solldruck erreicht, es findet wieder Luftfluss durch die Kathode statt. Das überschüssige Wasser wird herausgespült, die Sauerstoffversorgung ist gewährleistet, und die Stromdichte steigt auf 210 mAcm^{-2} an.

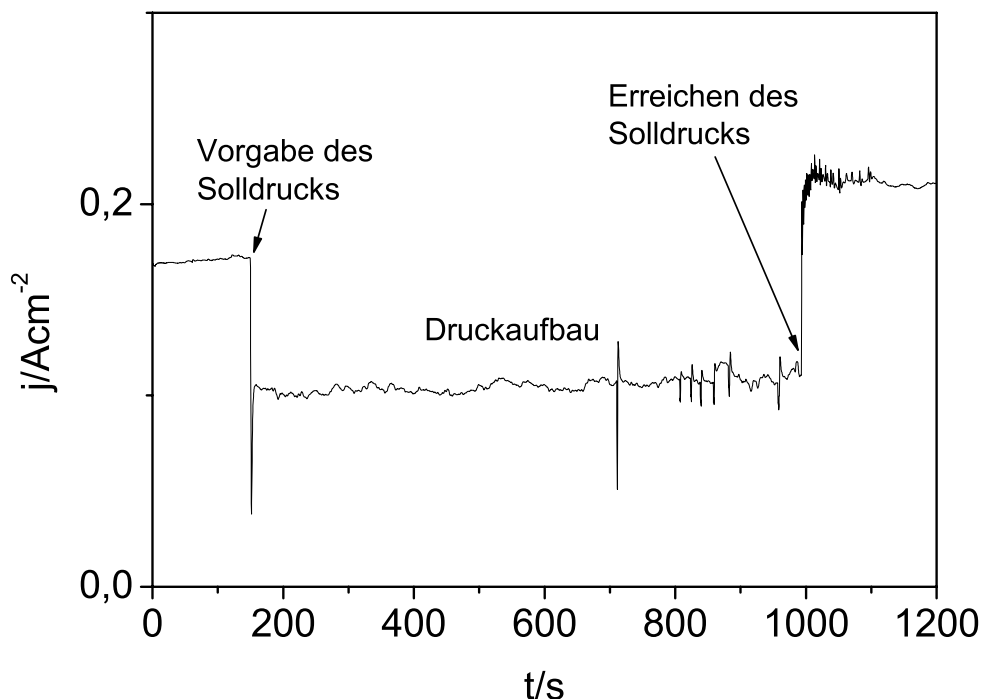


Abbildung 7.11: Zeitlicher Verlauf der Stromdichte bei Erhöhung des Kathodendruckes.

Das Absinken der Stromdichte von 170 mAcm^{-2} auf 40 mAcm^{-2} bei Schließen des Druckregelventils dauerte 1.5 Sekunden. Eine Impedanzmessung, die die beiden zur Diagnose wichtigen Modellparameter Durchtrittswiderstand und Diffusionswiderstand erfasst, würde etwa 2 Sekunden dauern (siehe hierzu Kapitel 8). Dieser Leistungseinbruch, der in einem realen System zur Umpolung einzelner Zellen eines Stapels führen könnte, wäre demnach durch ein solches Diagnosesystem nicht zu verhindern. Hier hilft nur das Abschalten des Stapels bei Unterschreiten einer bestimmten Einzelzellspannung, um die Zelle vor Schäden durch Umpolen zu schützen. Es bleibt die Frage, ob ein langsamer Anstieg des Kathodendruckes, etwa durch eine nur teilweise verstopfte Gasleitung, mittels Impedanzmessungen diagnostizierbar wäre. Schwierig wird die Diagnose durch die Überlagerung der Auswirkungen des höheren Druckes mit den eben diskutierten Effekten beim Druckerhöhung. Dieser Fall müsste noch näher untersucht werden.

7.2.8 Fazit

Die Diskussionen in diesem Kapitel zeigen, dass auch die quantitative Erkennung eines einzelnen Betriebsparameters aus den Impedanzspektren für die meisten Parameter nicht möglich ist. Lediglich für den Luftfluss wurde eine gute Korrelation mit dem Diffusionswiderstand gefunden. Eine Schwierigkeit bei der Bestimmung des Luftflusses stellen die auftretenden zeitlichen Verzögerungen und Hysterese-Effekte dar. Zudem ist eine schnelle, akkurate Bestimmung des Diffusionswiderstandes aus den Impedanzspektren nicht möglich, wie die Diskussionen in Kapitel 8 zeigen werden.

Es bleibt die Frage, ob sich einzelne Betriebsparameter auch ohne deren genaue Kenntnis auf der Basis von Impedanzmessungen regeln lassen. Die Ausführungen in diesem Kapitel haben gezeigt, dass dies zumindest auf einfachem Wege nicht möglich ist. Zudem ist es, wie schon zu Beginn der Diskussionen erwähnt, fragwürdig, ob sich der Aufwand für ein Impedanzsystem zur Regelung eines einzigen Betriebsparameters lohnt. Der Frage nach der regelungstechnischen Realisierbarkeit eines solchen Ansatzes wird daher nicht weiter nachgegangen.

Kapitel 8

Online-Diagnose-Konzept

Abschnitt 7.1 hat gezeigt, dass es nicht möglich ist, bei Kenntnis der Betriebsparameter den Zustand der Brennstoffzelle vorherzusagen. Diese Tatsache unterstreicht die Notwendigkeit eines Diagnosesystems zur Erfassung des inneren Zustands der Brennstoffzelle. Wie im bisherigen Verlauf der Arbeit deutlich wurde, lässt sich der Zustand der Brennstoffzelle mittels Impedanzspektroskopie sehr gut charakterisieren. Insbesondere der Feuchtegehalt der Zelle und die Gasversorgung der Kathode, die für den Betrieb der Brennstoffzelle entscheidend sind, lassen sich gut erfassen. Ein Ansatz für ein Diagnosesystem wäre die online-Überwachung dieser beiden Größen.

Die bisherige Vorgehensweise zur Gewinnung der Informationen über den Zustand der Brennstoffzelle ist aber für eine online-Diagnose wegen des hohen Zeitaufwandes nicht sinnvoll. Zunächst wird ein Impedanzspektrum aufgenommen, daraus werden die entsprechenden Modellparameter für das Brennstoffzellenmodell berechnet und anhand dieser Modellparameter werden Aussagen über die Brennstoffzelle getroffen. Für ein Spektrum werden in der Regel 50 Messpunkte von 50 mHz bis 20 kHz aufgenommen, wozu etwa 10 Minuten benötigt werden. Hinzu kommt die Zeit für die Berechnung der Modellparameter. Für ein Diagnosesystem ist diese Zeitspanne viel zu lang. Zum einen muss die Messzeit deutlich verkürzt werden, was durch eine Verringerung der Anzahl der Messpunkte erreicht werden kann. Dabei sollte vor allem auf die zeitaufwändigen Messungen bei niedrigen Frequenzen nach Möglichkeit verzichtet werden. Zum anderen wäre es sinnvoll, die benötigten Informationen direkt aus den Spektren zu gewinnen, ohne den Umweg über das Modell zu gehen.

Ziel dieses Kapitels ist, die zur Erkennung des Feuchtegehalts und der Gasversorgung wichtigsten Modellparameter mit möglichst wenig Informationsverlust

aus einer möglichst geringen Anzahl von Messpunkten direkt zu ermitteln und dadurch die Mess- und Auswertzeit soweit zu verkürzen, dass die Methode für eine online-Diagnose anwendbar ist.

Im bisherigen Verlauf der Arbeit wurden die Impedanzspektren anhand der Nyquist-Darstellung diskutiert, da hier viele Effekte offensichtlicher zu erkennen sind. Für das Auffinden von Frequenzen, die Informationen über die Modellparameter liefern, bietet sich jedoch die Bode-Darstellung an, da hier die Frequenz explizit auftritt. Abbildung 8.1 zeigt anhand von simulierten Spektren, wie sich die einzelnen Modellparameter im Bode-Plot auswirken. Es soll hier nicht näher erklärt werden, warum diese Änderungen im Spektrum auftreten, es geht lediglich darum, den Einfluss der einzelnen Modellparameter, insbesondere den jeweils relevanten Frequenzbereich, zu verdeutlichen. Die simulierten Spektren entsprechen den in Abschnitt 5.2.4 in der Nyquist-Darstellung diskutierten. Das heißt als Ausgangspunkt dienten hier wiederum die dort aufgeführten typischen Modellparameter bei den in Abschnitt 4.2 angegebenen Standardbedingungen für den Brennstoffzellenbetrieb. Die Variationen der Modellparameter entsprechen größenordnungsmäßig denen, die bei der Variation der verschiedenen Betriebsparameter in Abschnitt 5.3 auftraten. Die gezeigten Änderungen in den simulierten Spektren spiegeln also die tatsächlich auftretenden Änderungen recht gut wider. Die ohmschen Widerstände schlagen sich direkt in der Größe des Impedanzbetrages nieder. Zudem lässt sich der Einfluss in der Auftragung des Impedanzbetrages über der Frequenz sehr gut lokalisieren. Die vier im Modell vorkommenden Widerstände beeinflussen die Spektren in unterschiedlichen Frequenzbereichen. Hier bietet sich der Ansatz an, Korrelationen zwischen den Widerständen aus dem Modell und dem Verlauf des Impedanzbetrages in den entsprechenden Frequenzbereichen herzustellen. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass bei den gezeigten Simulationen immer nur ein Parameter geändert wurde. Bei der Auswertung gemessener Spektren ändern sich in der Regel mehrere Modellparameter zugleich. Das führt zu Wechselwirkungen und zu Verschiebungen des Bereichs, in dem die Widerstände sichtbar werden. So ist z.B. in Abbildung (d1) deutlich zu sehen, wie eine Änderung der Doppelschichtkapazität den durch R_{CT} verursachten Anstieg in $|Z|$ verschiebt. Diese Einflüsse müssen bei der Auswahl der Frequenzen, die zur Bestimmung der Modellparameter gewählt werden, berücksichtigt werden.

Eine ähnlich einfache Korrelation mit Merkmalen in den Impedanzspektren wie zwischen den Widerständen und dem Impedanzbetrag besteht für die Kapazitäten nicht. Diese führen im Impedanzbetrag zu Verschiebungen der ansteigenden Flanken auf der Frequenzachse, die schwierig durch die Betrachtung weniger Frequenzen zu erkennen sind. Auch die Auswirkungen der Kapazitäten auf

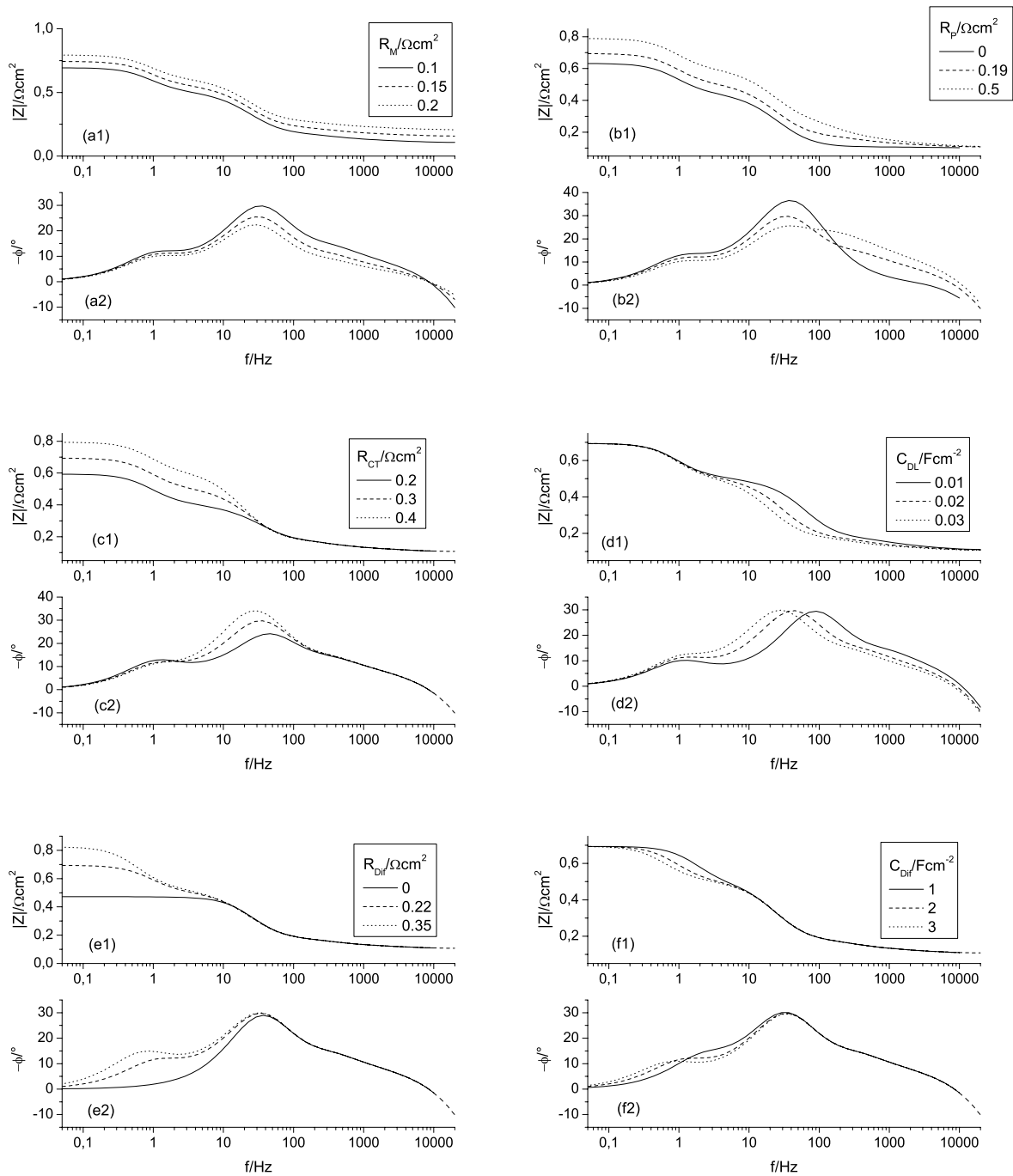


Abbildung 8.1: Simulierte Impedanzspektren mit Variation der einzelnen Impedanzelemente: Membranwiderstand R_M (a), Protonischer Widerstand R_P (b), Effektiver Durchtrittswiderstand R_{CT} (c), Doppelschichtkapazität C_{DL} (d), Diffusionswiderstand R_{Dif} (e) und Diffusionskapazität C_{Dif} (f). Als Ausgangspunkt für die Simulationen dienten die in Tabelle 5.2 angegebenen Modellparameter.

die Phasenverschiebung lassen sich nicht einfach aus wenigen Punkten ermitteln, da sich hier auch die Widerstände teilweise fast über die komplette Bandbreite der Frequenzen auswirken. Für die Kapazitäten gestaltet es sich daher deutlich schwieriger, eine einfache Korrelation zwischend der Größe der Kapazität und einzelnen Punkten im Impedanzspektrum herzustellen als für die Widerstände. Es ist jedoch unmittelbar einsehbar, dass sich primär die Widerstände auf die Leistung der Zelle auswirken. Somit liegt der Hauptinformationsgehalt über den Zustand der Zelle ebenfalls in den Widerständen, was auch die bisherigen Diskussionen gezeigt haben. So schlägt sich eine schlechte Gasversorgung der Kathode hauptsächlich im Diffusionswiderstand R_{Dif} nieder. Die Doppelschichtkapazität C_{DL} ist zwar ein Indikator für den Feuchtegehalt der Kathode, jedoch ist ein trockenheitsbedingter Rückgang von C_{DL} stets mit einem Anstieg des effektiven Durchtrittswiderstandes R_{CT} verbunden. Zudem hängen der Membranwiderstand R_M und der protonische Widerstand der Katalysatorschicht, R_P , unmittelbar vom Feuchtegehalt der Zelle ab. Die Kenntnis von R_{CT} , R_M und R_P liefert somit ausreichende Informationen über den Feuchtegehalt der Brennstoffzelle. Die Ermittlung der Kapazitäten ist daher für eine Diagnose des Brennstoffzellenzustandes nicht notwendig.

In den folgenden Abschnitten werden Korrelationen zwischen Merkmalen in den Impedanzspektren und den ohmschen Widerständen aus dem Brennstoffzellenmodell aufgezeigt, die die direkte Bestimmung von R_M , R_P , R_{CT} und R_{Dif} aus den Spektren ermöglichen.

8.1 Ermittlung des Diffusionswiderstandes

Der Diffusionswiderstand macht sich bei typischen Modellparametern in der Phase unterhalb von etwa 50 Hz bemerkbar (Abbildung 8.1 (e2)), im Impedanzbetrag beginnt der Einfluss bei Frequenzen unterhalb von 10 Hz (Abbildung 8.1 (e1)). Die Größe des Diffusionswiderstandes entspricht dabei der Differenz zwischen dem Impedanzbetrag mit und ohne Einfluss der Diffusion für $f \rightarrow 0$ Hz. Den Diffusionswiderstand kann man demnach aus zwei Punkten im Spektrum bestimmen: einer, der den Impedanzbetrag für $f \rightarrow 0$ Hz ohne den Einfluss der Diffusion liefert, und ein zweiter im Bereich sehr niedriger Frequenzen, der den Impedanzbetrag mit Diffusion angibt. Die Differenz aus beiden entspricht dann der Größe des Diffusionswiderstandes.

Zunächst stellt sich die Frage, ob ein Punkt im Spektrum existiert, der Auskunft über den Impedanzbetrag für $f \rightarrow 0$ Hz ohne Einfluss des Diffusionswiderstandes gibt. In Abbildung 8.2 ist eine Messung aus einer Messreihe mit Variation des

Luftflusses zu sehen, dazu eine Simulation mit den aus dem Spektrum berechneten Modellparametern, jedoch ohne Diffusion. Der Schnittpunkt der Messkurve mit der Geraden $y = |Z_{max}|$, wobei $|Z_{max}|$ dem maximalen Impedanzbetrag der simulierten Kurve entspricht, liefert den Punkt des gemessenen Spektrums, in dem der Impedanzbetrag dem Impedanzbetrag für $f \rightarrow 0$ Hz ohne Diffusionswiderstand entspricht. Wiederholt man dieses Vorgehen für mehrere Spektren aus den Messreihen mit Variation des Luftflusses, so findet man, dass sich die Lage des Schnittpunktes auf der Frequenzachse nur geringfügig verschiebt. Dieser liegt stets im Bereich um 6 Hz.

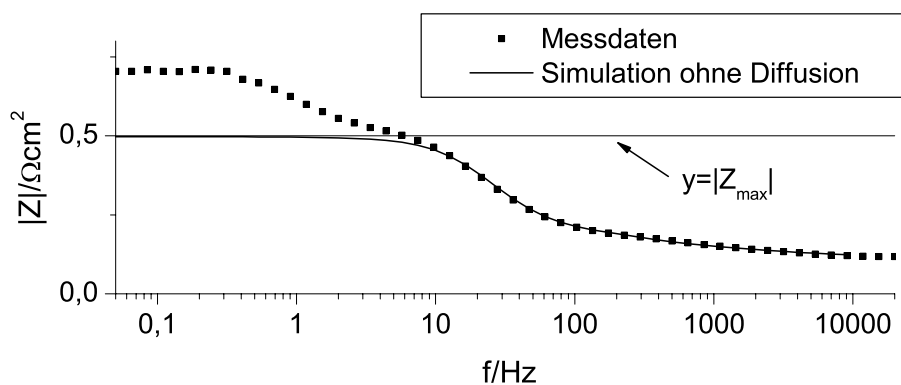


Abbildung 8.2: Ermittlung der Frequenz eines gemessenen Spektrums, die den Impedanzbetrag für $f \rightarrow 0$ Hz ohne Einfluss der Diffusion liefert. Die durchgezogene Linie ist die Simulation des gemessenen Spektrums ohne Diffusion. Der Schnittpunkt der Geraden $y = |Z_{max}|$ mit dem gemessenen Spektrum liefert die gesuchte Frequenz.

Rein mathematisch ist der zweite Punkt für die Berechnung einfach zu finden. Hier müsste lediglich überprüft werden, bei welcher Frequenz die Kurven mit maximalem Diffusionswiderstand ihren maximalen Impedanzbetrag erreichen. Messtechnisch ergibt sich hier aber das Problem, dass die Messzeiten für niedrige Frequenzen sehr groß sind. Wählt man beispielsweise eine Frequenz von 50 mHz, so dauert alleine die Messung dieses Punktes 20 Sekunden, wodurch ein Diagnosesystem extrem langsam würde. Betrachtet man die Simulation in Abbildung 8.1 (e1), so erkennt man, dass auch Punkte bei höheren Frequenzen - wegen der unterschiedlichen Steigung von $|Z|$ im niederfrequenten Bereich für verschiedene Werte von R_{Dif} - Informationen über die Größe des Diffusionswiderstandes liefern. Hier scheint der Bereich um 0.5 Hz geeignet, da die Impedanzbeträge sich in diesem Bereich schon deutlich unterscheiden. Als Ansatz für eine Größe, die Aufschluss über den Diffusionswiderstand und damit die Sauerstoffversorgung der

Kathode liefern könnte, wird der Ausdruck $|Z|(0.57Hz) - |Z|(5.16Hz)$ gewählt. Es wird nun überprüft, ob es einen einfachen Zusammenhang zwischen dieser Größe und dem mit dem Brennstoffzellenmodell ermittelten Diffusionswiderstand gibt. In Abbildung 8.3 ist der Diffusionswiderstand über der berechneten Größe für die in Abschnitt 7.2.1 diskutierten vier Messreihen mit Variation des Luftflusses aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist eine Annäherung an die Daten durch eine quadratische Gleichung. Die untere Grafik in Abbildung 8.3 zeigt die Abweichungen des aus dem Brennstoffzellenmodell bestimmten Diffusionswiderstandes von dem durch die ermittelte Funktion vorhergesagten Wert. Die Abweichungen liegen für die hier betrachteten Messungen bis auf wenige Ausnahmen unter 30 $m\Omega\text{cm}^2$. Eine starke Sauerstofftransporthemmung führt zu Anstiegen in R_{Dif} von einigen hundert $m\Omega\text{cm}^2$. Solche Änderungen lassen sich trotz der zum Teil recht großen Ungenauigkeit in der Vorhersage von R_{Dif} aus der berechneten Größe erkennen.

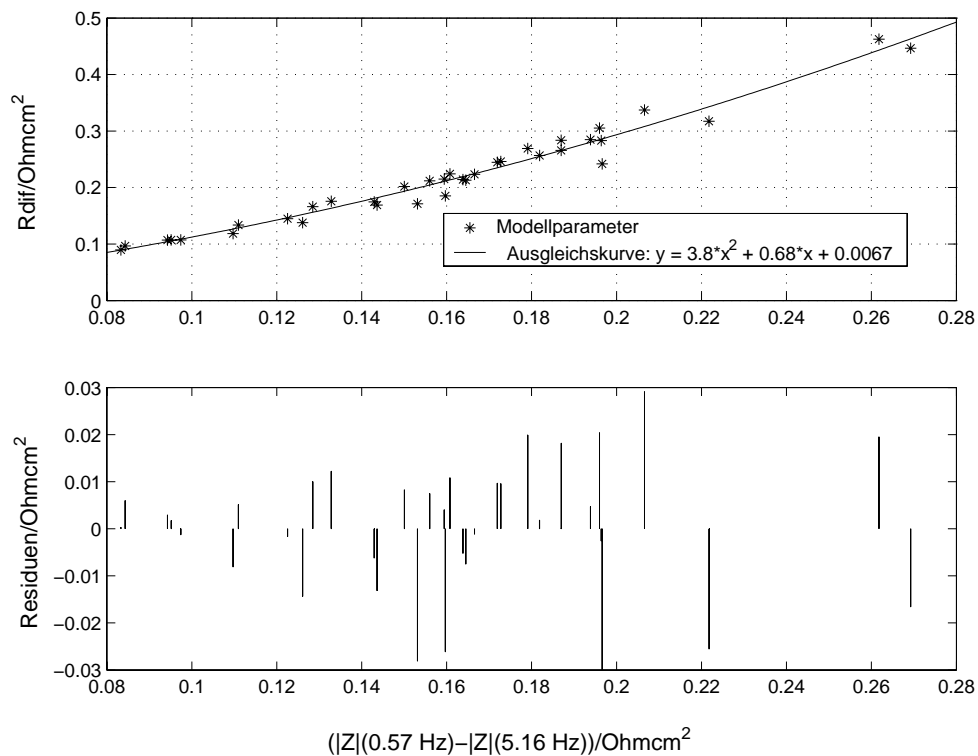


Abbildung 8.3: Zusammenhang des aus dem Brennstoffzellenmodell bestimmten Diffusionswiderstandes und der aus den Spektren bestimmten Größe $|Z|(0.57Hz) - |Z|(5.16Hz)$ für mehrere Messreihen mit Variation des Luftflusses (oben). Abweichungen der mit dem Brennstoffzellenmodell bestimmten Werte für R_{Dif} von der Ausgleichskurve (unten).

Um die gefundene Korrelation weiter zu überprüfen, wurde eine Vielzahl von an einer Brennstoffzelle gemessenen Impedanzspektren ausgewertet. Da es zwischen den im Rahmen der Arbeit untersuchten Brennstoffzellen leichte Unterschiede im Impedanzverhalten gab, wurden nur Impedanzspektren einer einzigen Zelle berücksichtigt. Die an dieser Zelle betrachteten Variationen der Betriebsparameter sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Die einzelnen Betriebsparameter wurden - analog zu den in Abschnitt 5.3 diskutierten Messreihen - jeweils von den in Abschnitt 4.2 aufgeführten Standardbetriebsbedingungen ausgehend variiert. Das bedeutet insbesondere, dass alle Parametervariationen (außer der Variation der Stromdichte) bei einer Stromdichte von 180 mAcm^{-2} durchgeführt wurden. Variationen des Anodengasflusses sowie des Taupunktes des Anodengases wurden für die folgenden Auswertungen nicht berücksichtigt, da diese, wie in den Abschnitten 5.3.2.2 bzw. 5.3.3.2 diskutiert, nahezu keinen Einfluss auf die Impedanzspektren haben.

Tabelle 8.1: *Parametervariationen der für die Auswertungen in diesem Kapitel betrachteten Messungen.*

Betriebsparameter	Minimum	Maximum
Stromdichte	20 mAcm^{-2}	1200 mAcm^{-2}
$\lambda(\text{Luft})$	1,8	6
Taupunkt (Luft)	30°C	59°C
Zelltemperatur bei konstanten Taupunkten der Gase von 57°C	54°C	72°C
Zelltemperatur bei Taupunkten der Gase von $T_{BZ} - 3^\circ\text{C}$	30°C	65°C
Gasdruck (beidseitig)	0 mbar Überdruck	1016 mbar Überdruck

In Abbildung 8.4 ist R_{Dif} gegen die direkt aus den Spektren berechnete Größe aufgetragen. In die Auswertung flossen alle in Tabelle 8.1 aufgelisteten Parametervariationen ein. Lediglich bei der Variation der Stromdichte wurden Messungen bei Stromdichten unter 180 mAcm^{-2} nicht berücksichtigt. Der bei geringen Stromdichten (und damit geringen Überspannungen) sehr hohe Durchtrittswiderstand führt zu einer starken Erhöhung der Zeitkonstante des RC-Gliedes aus R_{CT} und C_{DL} . Die durch R_{CT} hervorgerufene ansteigende Flanke im Impedanzbetrag dehnt sich zu niedrigeren Frequenzen hin aus, was zu einer starken Überlagerung mit der Diffusion führt. Die für die Berechnung von R_{Dif} gewählte Frequenz von 5.16 Hz repräsentiert nicht mehr den Impedanzbetrag ohne Diffusionseinfluss für $f \rightarrow 0 \text{ Hz}$, was zu einer falschen Berechnung von R_{Dif} führt.

Auch für die in Abbildung 8.4 gezeigten Werte wurde wieder eine quadratische

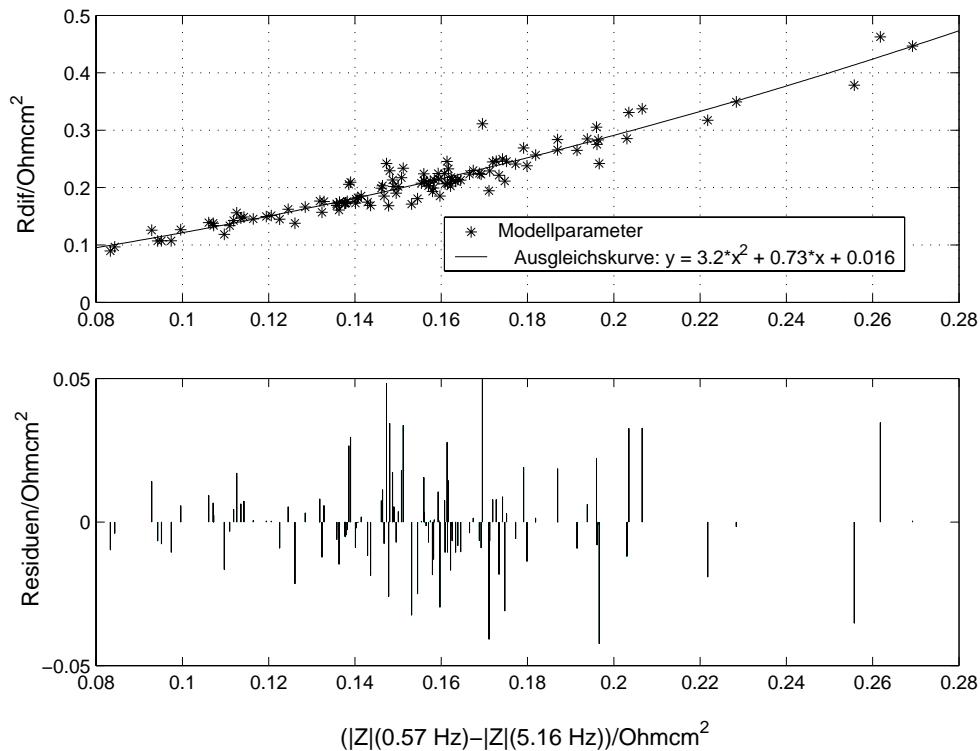


Abbildung 8.4: Zusammenhang des aus dem Brennstoffzellenmodell bestimmten Diffusionswiderstandes und der aus den Spektren bestimmten Größe $|Z|(0.57\text{ Hz}) - |Z|(5.16\text{ Hz})$ (oben). Abweichungen der aus dem Modell bestimmten Werte für R_{Dif} von der Ausgleichskurve (unten). Betrachteter Bereich von Betriebsparametern gemäß Tabelle 8.1, wobei Messungen bei $j < 180\text{ mAcm}^{-2}$ nicht berücksichtigt wurden (zur Begründung siehe Text).

Ausgleichskurve ermittelt. Selbst für die zum Teil extremen Betriebsbedingungen, die beim regulären Brennstoffzellenbetrieb nicht auftreten würden, liegen die Abweichungen des aus dem Brennstoffzellenmodell bestimmten Diffusionswiderstandes von dem durch die ermittelte Funktion vorhergesagten Wert zum größten Teil deutlich unter $50\text{ m}\Omega\text{cm}^2$. Ein Hauptgrund für die teilweise recht großen Abweichungen ist die Tatsache, dass die Messungen im Bereich von 0.57 Hz zum Teil großen Schwankungen unterliegen. Hier könnte die Mittelwertbildung aus zwei bis drei Messungen zu deutlichen Verbesserungen führen. Dennoch ist trotz der auftretenden Abweichungen zumindest der Trend deutlich erkennbar, so dass eine akute Sauerstofftransporthemmung diagnostiziert werden könnte.

Aus den oben genannten Gründen kann R_{Dif} für geringe Stromdichten nicht durch die hier beschriebene Berechnung ermittelt werden. Dieses Problem wäre z.B. durch eine spannungsabhängige Wahl der Frequenzen für die Differenzbil-

dung zur Berechnung von R_{Dif} lösbar.

8.2 Ermittlung des Membranwiderstandes

Wie Abbildung 8.1 (a1) zeigt, entspricht der Membranwiderstand näherungsweise dem Impedanzbetrag bei den höchsten hier gemessenen Frequenzen, also im Bereich 10 kHz - 20 kHz¹. Diese Größe müsste somit recht einfach aus den Impedanzspektren zu bestimmen sein. In Abbildung 8.5 ist der aus dem Modell ermittelte Membranwiderstand gegen den Impedanzbetrag bei einer Frequenz von 9080 Hz aufgetragen. In diese Auswertung flossen alle in Tabelle 8.1 aufgelisteten Parametervariationen ein. Lediglich die Messungen bei Stromdichten von über 200 mAcm⁻² konnten hier nicht berücksichtigt werden, da bei diesen Messungen der Booster für hohe Ströme verwendet wurde und Messungen nur bis 2500 Hz möglich waren.

Es ergibt sich ein sehr guter linearer Zusammenhang zwischen dem Modellparameter und der direkt aus den Spektren ermittelten Größe. Die Abweichungen des aus dem Brennstoffzellenmodell bestimmten Membranwiderstandes von der Ausgleichsgerade liegen alle unter 6 mΩcm². Der Membranwiderstand lässt sich somit sehr genau durch den Impedanzbetrag bei dieser Frequenz bestimmen. Die Korrelation des Impedanzbetrages mit dem Membranwiderstand wurde auch für andere hohe Frequenzen überprüft. Frequenzen zwischen 5 kHz und 15 kHz lieferten durchweg gute Ergebnisse, wobei die Werte bei 9080 Hz am besten waren. Bei Frequenzen kleiner als 5 kHz wird die Korrelation aufgrund des wachsenden Einflusses des ionischen Widerstandes der Kathode schlechter, für Frequenzen größer als 15 kHz macht sich der Einfluss der Induktivität bemerkbar.

Die Frequenz, die letztlich zur Bestimmung des Membranwiderstandes herangezogen wird, hängt natürlich sehr stark davon ab, bis zu welchen Frequenzen man an einem System sinnvolle Impedanzmessungen durchführen kann. Limitierend wirken sich hier in erster Linie induktive Einflüsse aus.

¹Wie schon an früherer Stelle diskutiert, fließen hier außer dem Membranwiderstand noch weitere nicht überbrückte ohmsche Widerstände wie z.B. Kontaktwiderstände ein. Die bisherigen Messungen haben aber gezeigt, dass zumindest die Änderungen im Impedanzbetrag bei hohen Frequenzen, bzw. in R_M , auf den Membranwiderstand zurückzuführen sind.

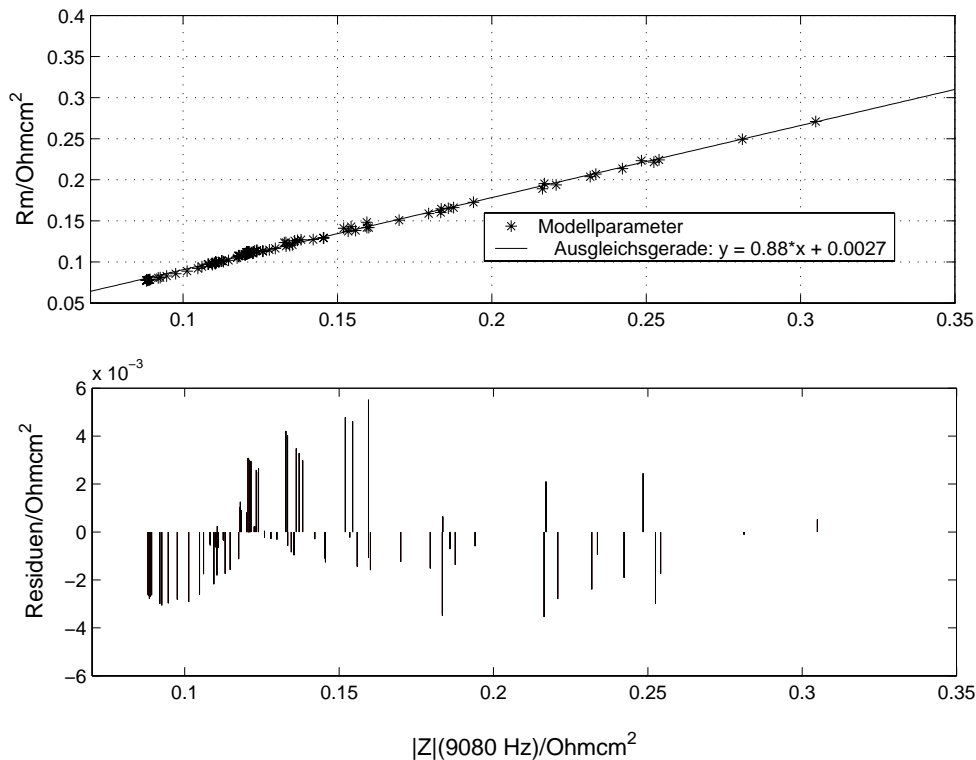


Abbildung 8.5: Zusammenhang des aus dem Brennstoffzellenmodell ermittelten Membranwiderstandes und der aus den Spektren bestimmten Größe $|Z|(9080 \text{ Hz})$ (oben). Abweichungen der aus dem Modell bestimmten Werte für R_M von der Ausgleichsgeraden (unten). Betrachteter Bereich von Betriebsparametern gemäß Tabelle 8.1, wobei Messungen bei $j > 200 \text{ mAcm}^{-2}$ nicht berücksichtigt wurden (zur Begründung siehe Text).

8.3 Ermittlung des protonischen Widerstandes der Kathode

Die Bestimmung des protonischen Widerstandes der Kathode, R_P , aus den Impedanzspektren gestaltet sich etwas schwieriger als dies für den Membranwiderstand oder den Diffusionswiderstand der Fall ist. Der Grund dafür ist, dass sich R_P auf einen Großteil des Spektrums auswirkt und sich somit auch mit anderen Modellparametern wie dem Durchtrittswiderstand oder der Doppelschichtkapazität überlagert. R_P macht sich im Impedanzbetrag im Frequenzbereich von 50 Hz bis 5000 Hz bemerkbar (Abbildung 8.1 (b1)). Ein Ansatz zur Bestimmung von R_P aus den Spektren wäre die Differenzbildung des Impedanzbetrages bei zwei unterschiedlichen Frequenzen im Bereich von 5000 Hz bis 50 Hz, um die Steigung

der Kurve und somit den Einfluss von R_P zu ermitteln. Dieser Ansatz wurde für mehrere Frequenzpaare in diesem Bereich überprüft. Die besten Ergebnisse wurden hierbei für die Frequenzen 533 Hz und 220 Hz erzielt.

In Abbildung 8.6 ist der aus dem Modell ermittelte protonische Widerstand der Kathoden-Katalysatorschicht, R_P , gegen die Differenz des Impedanzbetrages bei diesen beiden Frequenzen aufgetragen. Als Grundlage für die Auswertung dienten wiederum die in Tabelle 8.1 aufgelisteten Parametervariationen, wobei die Messungen bei Stromdichten unter $0,18 \text{ Acm}^{-2}$ hier nicht berücksichtigt wurden. Bei niedrigen Stromdichten wird das Verhalten der Brennstoffzelle im hochfrequenten Bereich durch das verwendete Modell nicht so gut beschrieben wie bei allen anderen betrachteten Betriebsbedingungen. Das zeigt sich in der nicht optimalen Übereinstimmung von gemessenen und mit dem Brennstoffzellenmodell berechneten Spektren im hochfrequenten Bereich (siehe hierzu Abbildung 5.10, S.58). Dadurch ist für diese Messungen auch die Korrelation zwischen den Modellparametern, die sich im hochfrequenten Bereich auswirken (insbesondere R_P) und direkt aus den Spektren ermittelten Größen nicht so gut wie für die übrigen Messungen. Die Einbeziehung dieser Messungen in die Auswertung führte daher zu einer insgesamt schlechteren Ausgleichskurve, weshalb sie hier nicht mit bewertet wurden.

Ebenso nicht bei der Auswertung berücksichtigt wurden Messungen mit Werten für den protonische Widerstand R_P von über $0,9 \Omega\text{cm}^2$. Diese hohen Werte für R_P treten bei extrem trockenen Bedingungen auf. Das starke Austrocknen der Zelle führt außer dem starken Anstieg des protonischen Widerstandes zu einer signifikanten Abnahme der Doppelschichtkapazität (vergleiche Abschnitt 5.3.3.1). Dadurch verringert sich die Zeitkonstante des RC-Gliedes aus R_{CT} und C_{DL} , wodurch sich die durch R_{CT} verursachte ansteigende Flanke im Impedanzbetrag zu höheren Frequenzen verschiebt. Die Flanke reicht bei sehr niedrigen Werten für C_{DL} in den Frequenzbereich, der zur Berechnung von R_P gewählt wurde und führt somit zu einer falschen Berechnung von R_P .

Als Ausgleichskurve für die Daten wurde eine Funktion dritten Grades gewählt, wobei eine lineare Funktion hier zu nur geringfügig schlechteren Ergebnissen führte. Die Abweichungen des aus dem Modell ermittelten protonischen Widerstandes von der Vorhersage durch die Funktionsgleichung liegen bis auf wenige Ausnahmen unter $25 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$. Vergleicht man dies mit der enormen Änderung des protonischen Widerstandes bei Austrocknen der Zelle, so ist die berechnete Größe sehr gut geeignet, um ein Absinken des Feuchtegehaltes der Brennstoffzelle zu diagnostizieren.

Die Phasenverschiebung wird in einem sehr großen Bereich von R_P beeinflusst. Im Bereich von 20000 Hz bis etwa 100 Hz nimmt die Phasenverschiebung mit

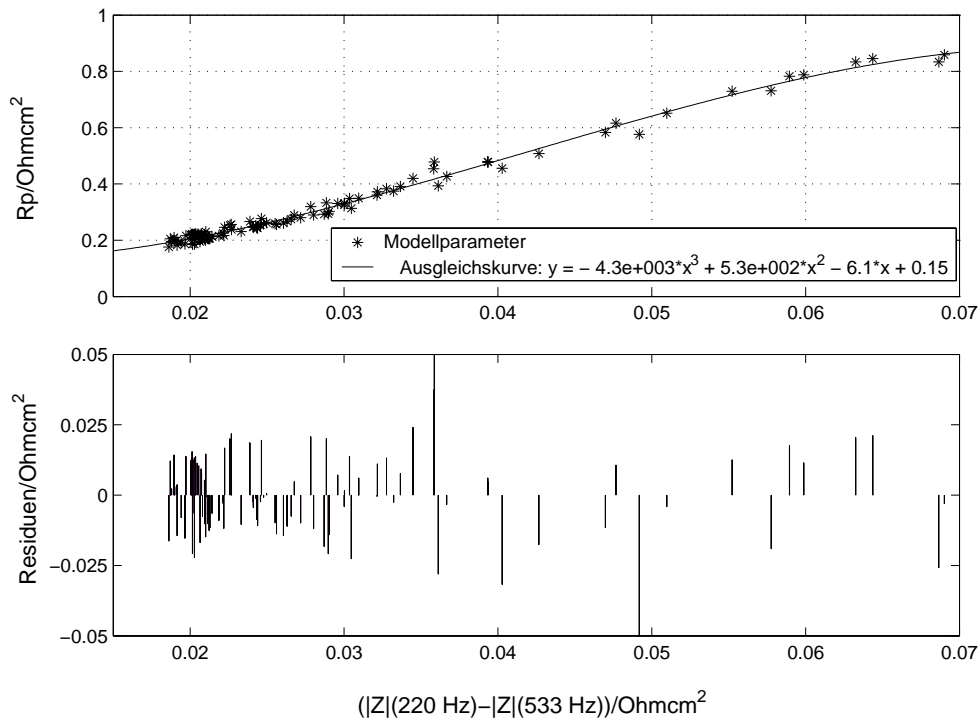


Abbildung 8.6: Zusammenhang des aus dem Brennstoffzellenmodell bestimmten protonischen Widerstandes der Kathode und der aus den Spektren bestimmten Größe $|Z|(220 \text{ Hz}) - |Z|(533 \text{ Hz})$ (oben). Abweichungen der aus dem Modell bestimmten Werte für R_P von der Ausgleichskurve (unten). Betrachteter Bereich von Betriebsparametern gemäß Tabelle 8.1, wobei Messungen bei $j < 180 \text{ mAcm}^{-2}$ sowie Messungen mit $R_P > 0.9 \Omega \text{cm}^2$ nicht berücksichtigt wurden (zur Begründung siehe Text).

steigendem Widerstand R_P zu (vergleiche Abbildung 8.1 (b2)). Bei kleineren Frequenzen ändert sich dieser Trend durch den Einfluss von Doppelschichtkapazität und Durchtrittswiderstand. Es wurden mehrere Ansätze verfolgt, um durch Einbeziehung der Phasenverschiebung in den mathematischen Ausdruck eine weitere Verbesserung der Vorhersage zu erreichen. Hier wurden aber keine signifikant besseren Ergebnisse erzielt.

Die Tatsache, dass sich R_P nur bis maximal $0,9 \Omega \text{cm}^2$ direkt aus den Spektren bestimmen lässt, stellt keine größere Einschränkung dar, da die Zelle bei diesen Werten von R_P schon extrem trocken ist. Im realen Betrieb sollte ein Diagnose- und Regelungssystem bei Austrocknen der Zelle bereits wesentlich früher eingreifen, so dass diese Werte für R_P nicht auftreten dürften.

Für die Bestimmung von R_P bei niedrigen Stromdichten ist die vorhandene Da-

tenlage nicht ausreichend. Es ist durchaus möglich, dass man hier mit der direkt aus den Spektren berechneten Größe, bzw. mit einer Differenzbildung bei anderen Frequenzen, zu einer genaueren Abschätzung für den protonischen Widerstand der Katalysatorschicht kommt als mit dem verwendeten Modell, das im niedrigen Lastbereich den hochfrequenten Bereich der Spektren nicht optimal beschreibt. Das müsste aber noch näher untersucht werden.

8.4 Ermittlung des effektiven Durchtrittswiderstandes

Der Einfluss des Durchtrittswiderstandes auf den Impedanzbetrag liegt im Frequenzbereich zwischen dem des Diffusionswiderstandes und dem des ionischen Widerstandes der Kathode (Abbildung 8.1 (c1)). Zur Bestimmung von R_{CT} wird der gleiche Ansatz wie bei R_{Dif} und R_P gewählt, also die Berechnung der Differenz der Impedanzbeträge bei zwei Frequenzen in diesem Bereich. Die beste Vorhersage ergibt sich für die Frequenzen 13 Hz und 61 Hz (Abbildung 8.7). Als Grundlage für die Auswertung dienten auch hier die in Tabelle 8.1 aufgelisteten Parametervariationen. Nicht berücksichtigt für die Berechnung der Ausgleichskurve wurden wiederum die Messungen bei Stromdichten unter $0,18 \text{ Acm}^{-2}$. Durch die starke Erhöhung des Durchtrittswiderstandes bei geringen Stromdichten und die dadurch bedingte Erhöhung der Zeitkonstante des RC-Gliedes aus R_{CT} und C_{DL} verschiebt sich die durch R_{CT} hervorgerufene ansteigende Flanke im Impedanzbetrag so weit zu niedrigen Frequenzen hin, dass die Steigung durch die hier gewählten Frequenzen nicht mehr ausreichend genau bestimmt wird. Ebenso wurden, genau wie bei der Bestimmung von R_P , auch hier Messungen mit Werten für den protonischen Widerstand R_P von über $0,9 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ nicht in die Auswertung mit einbezogen. Ist der protonische Widerstand sehr hoch, so macht sich dessen Einfluss im Frequenzbereich, der für die Bestimmung von R_{CT} gewählt wurde, deutlich bemerkbar, was zu einer fehlerhaften Bestimmung von R_{CT} führt.

Wie in Abbildung 8.7 zu sehen, besteht zwischen dem Modellparameter und der berechneten Größe ein linearer Zusammenhang. Die Abweichungen von R_{CT} vom Vorhersagewert liegen zum größten Teil unter $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$, d.h. man erhält aus den beiden Messwerten eine sehr gute Abschätzung für R_{CT} . Für kleinere Stromdichten wäre auch hier, wie schon bei R_{Dif} diskutiert, eine spannungsabhängige Berechnung unter Verwendung unterschiedlicher Frequenzen denkbar. Die Beschränkung auf Spektren mit $R_P \leq 0,9 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ bringt auch hier, mit derselben

Begründung wie bei der Bestimmung von R_P , für den Betrieb eines Brennstoffzellensystems keine Nachteile.

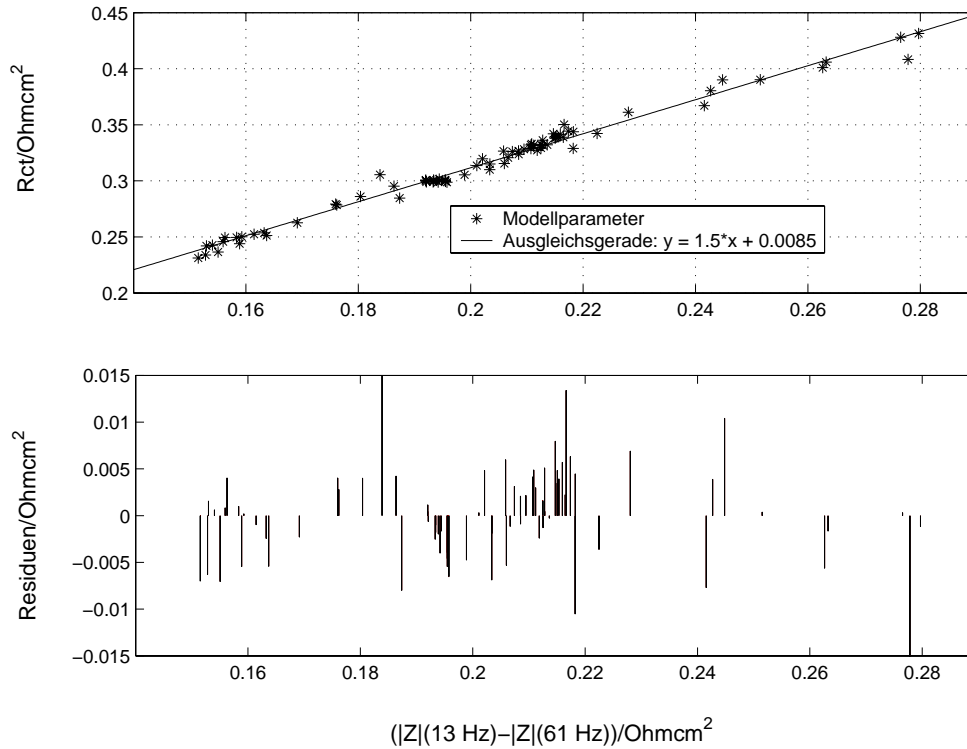


Abbildung 8.7: Zusammenhang des aus dem Brennstoffzellenmodell bestimmten effektiven Durchtrittswiderstandes und der aus den Spektren bestimmten Größe $|Z|(13\text{ Hz}) - |Z|(61\text{ Hz})$ (oben). Abweichungen der aus dem Modell bestimmten Werte für R_{CT} von der Ausgleichsgeraden (unten). Betrachteter Bereich von Betriebsparametern gemäß Tabelle 8.1, wobei Messungen bei $j < 180 \text{ mAcm}^{-2}$ sowie Messungen mit $R_P > 0.9 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ nicht berücksichtigt wurden (zur Begründung siehe Text).

8.5 Diskussion

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels zusammengefasst und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten für ein online-Diagnosesystem diskutiert.

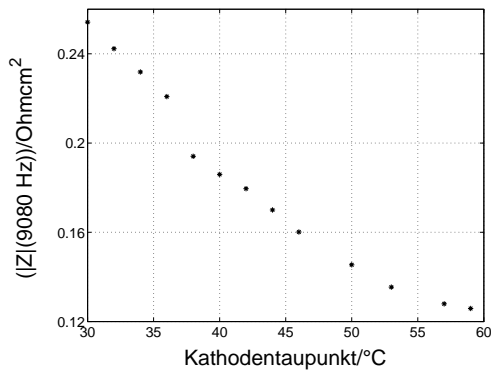
- Die Widerstände aus dem Brennstoffzellenmodell lassen sich direkt aus ein bis zwei Messpunkten eines Impedanzspektrums berechnen. Das führt zu

einer Verkürzung der Messdauer von mehreren Minuten für ein gesamtes Spektrum auf etwa zwei Sekunden für die sieben zur Ermittlung der Widerstände benötigten Messpunkte.

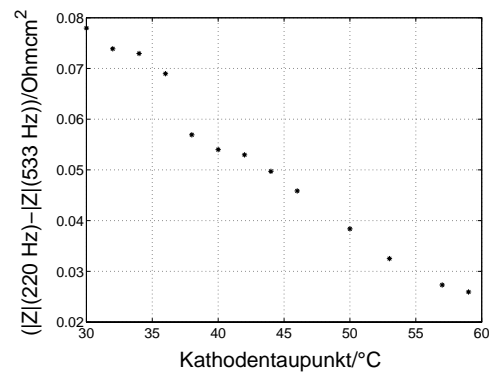
- Mit den hier gewählten Ansätzen zur Berechnung der Widerstände ergeben sich bei Betrieb der Brennstoffzelle bei niedrigen Stromdichten größere Fehler. Diese sind hauptsächlich bedingt durch die Änderung der Zeitkonstante des RC-Gliedes aus R_{CT} und C_{DL} aufgrund des starken Anstieges von R_{CT} und die damit verbundene Verschiebung des entsprechenden Merkmals auf der Frequenzachse der Impedanzspektren. Eine mögliche Lösung des Problems wäre eine lastpunktabhängige Wahl der Frequenzen zur Berechnung der Widerstände.
- Bei höheren Stromdichten bis 1200 mAcm^{-2} lassen sich die Widerstände, im Gegensatz zu kleinen Stromdichten, mit Hilfe der hier gewählten Frequenzen gut berechnen. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass im Rahmen der betrachteten Parametervariationen bei der Erhöhung der Stromdichte alle anderen Betriebsparameter konstant waren. Um eine verlässliche Aussage über die Anwendbarkeit der hier entwickelten Methode über einen größeren Lastbereich hin zu größeren Stromdichten treffen zu können, wären weitere Messreihen erforderlich.
- Für einen Lastpunkt bzw. einen eingeschränkten Lastbereich lassen sich die Widerstände für ein breites Spektrum von Betriebsparametern, d.h. auch für starke Änderungen des Zustands der Brennstoffzelle, bestimmen. Bei extremen Änderungen in den Impedanzspektren, wie sie z.B. bei starkem Austrocknen der Brennstoffzelle auftreten, kommt es jedoch zu größeren Fehlern in der Berechnung, bedingt durch starke Verschiebungen der einzelnen Merkmale im Frequenzspektrum. Die Ergebnisse zeigen aber, dass sich bei geschickter Wahl der Frequenzen zur Berechnung der Widerstände ein sehr großer Bereich von Zellzuständen abdecken lässt.
- Der Membranwiderstand und der effektive Durchtrittswiderstand lassen sich mit der gezeigten Methode für die hier untersuchte Zelle sehr genau bestimmen, die Ungenauigkeiten bei der Vorhersage des protonischen Widerstandes der Kathode und des Diffusionswiderstandes sind etwas größer.
- Die großen Abweichungen in der Ermittlung des Diffusionswiderstandes sind vor allem darauf zurückzuführen, dass die Impedanzspektren im Bereich niedriger Frequenzen oft verrauscht sind. Dadurch kann der Messwert

für eine Frequenz großen Schwankungen unterliegen, was zu Ungenauigkeiten in der Bestimmung von R_{Diff} führt. Dennoch ist es mit der hier ermittelten Größe möglich, zumindest einen starken Anstieg der Diffusionshemmung zu erkennen.

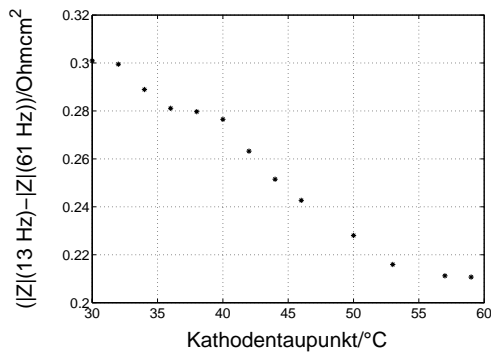
- Eine verlässlichere Bestimmung des Diffusionswiderstandes könnte durch Mehrfachmessungen und Betrachten des Mittelwertes erreicht werden. Das wiederum würde jedoch zu einer Erhöhung der Messzeit und damit zu einer längeren Reaktionszeit des Diagnosesystems führen.
- Ursache für einen Spannungseinbruch einzelner Zellen eines Brennstoffzellenstapels ist oftmals ein zu hoher Wassergehalt der entsprechenden Zellen und eine damit verbundene erhöhte Sauerstofftransporthemmung in der Gasdiffusionsschicht. Die Diagnose könnte sich somit auf die impedanzbasierte Erfassung von R_M , R_P und R_{CT} zur Ermittlung des Feuchtegehaltes einer Zelle sowie die Erfassung der Einzelzellspannungen beschränken. Sinkt die Spannung einer Zelle bei hohem Feuchtegehalt, so kann von einer Sauerstofftransporthemmung ausgegangen werden.
- Wird der Diffusionswiderstand in der Impedanzmessung nicht berücksichtigt, so führt dies zu einer weiteren Verkürzung der Messdauer auf 0.1 Sekunden. Damit wäre das Diagnosesystem, was die Messdauer betrifft, auch für dynamische Systeme anwendbar.
- Die Charakterisierung des Feuchtegehaltes der Brennstoffzelle gelingt mit den direkt aus den Messpunkten berechneten, zu R_M , R_P und R_{CT} analogen Größen sehr gut. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 8.8 deren Verläufe gegen den Kathodentaupunkt für die in Abschnitt 5.3.3.1 diskutierte Messreihe dargestellt.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 8.8: Verlauf der direkt aus den Spektren berechneten Größen für die in Abschnitt 5.3.3.1 diskutierte Messreihe mit Variation des Kathodentempunktes. Rechengröße analog zu R_M (a), R_P (b) und R_{CT} (c). Die Verläufe der entsprechenden aus dem Brennstoffzellenmodell ermittelten Parameter sind in Abbildung 5.19, S. 72, zu sehen.

Kapitel 9

Ansatz zur impedanzbasierten Regelung von Brennstoffzellenstapeln

In diesem Kapitel wird, aufbauend auf der im letzten Kapitel entwickelten Bestimmung der Modellparameter R_M , R_P , R_{CT} und R_{Dif} , ein Regelungskonzept für einen Brennstoffzellenstapel entwickelt. Für ein in einem engen Lastbereich arbeitendes System könnte dabei die im letzten Kapitel gezeigte Methode zur Bestimmung der Modellparameter direkt angewendet werden. Für eine breitere Lastspreizung, v.a. im niederen Lastbereich, wäre eine Modifizierung des Verfahrens gemäß der Diskussion im letzten Kapitel nötig.

In Abschnitt 9.1 werden zunächst die Zustände, die von einem Diagnosesystem erkannt werden sollen, deren Diagnose und mögliche Handlungsstrategien anhand einer Einzelzelle erläutert. Mögliche Ansätze zur Umsetzung der Zustandsdiagnose an einem Brennstoffzellenstapel werden in Abschnitt 9.2 diskutiert. In Abschnitt 9.3 wird anhand eines Flussdiagramms ein einfaches Regelungskonzept vorgestellt, das auf der Kombination von Einzelzell-Spannungsüberwachung und impedanzbasierter Bestimmung von R_M , R_P und R_{CT} basiert¹.

¹Im Folgenden wird der Einfachheit halber von den Modellparametern R_M , R_P , R_{CT} und R_{Dif} gesprochen. Gemeint sind die dazu analogen, gemäß Kapitel 8 direkt aus den Spektren berechneten Größen.

9.1 Diagnose und Behebung ungünstiger Zustände an einer Einzelzelle

Feuchtegehalt der Brennstoffzelle und Oxidbedeckung der Kathode

Der Feuchtegehalt der Brennstoffzelle wird durch die Modellparameter R_M , R_P und R_{CT} überwacht, wobei R_M und R_P bei nicht zu großen Temperaturschwankungen nahezu ausschließlich vom Wassergehalt des Ionomers abhängen, wohingegen R_{CT} neben der Feuchte noch von weiteren Faktoren beeinflusst wird. Ein zu trockener Zustand wird durch hohe Werte der Widerstände diagnostiziert. Bei geringem Feuchtegehalt der Zelle gibt es mehrere Möglichkeiten, regeltechnisch einzugreifen. Die naheliegendste ist nach den bisherigen Ergebnissen eine Erhöhung des Taupunktes auf der Kathodenseite. Dadurch wird mehr Wasser in die Brennstoffzelle getragen, der Feuchtegehalt wird erhöht.

Ein weiterer Weg zur Befeuchtung der Zelle ist ein vorübergehendes Absenken der Zelltemperatur bei gleichbleibenden Taupunkten der Gase. In Abbildung 9.1 ist der Verlauf von R_M und R_P bei Absenken der Zelltemperatur von 60°C auf 50°C und weiter auf 40°C und anschließendem Wiederanstieg auf 60°C zu sehen. Bei

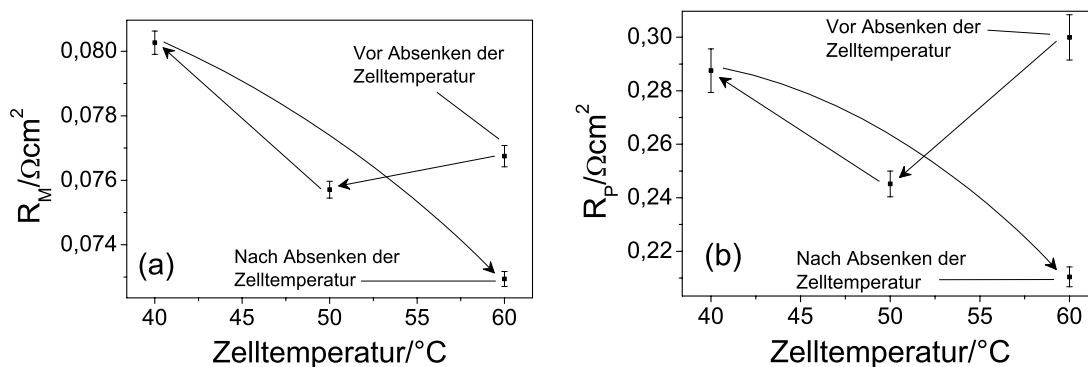


Abbildung 9.1: Verlauf von Membranwiderstand R_M (a) und ionischem Widerstand der Kathode, R_P (b), bei Absenken der Zelltemperatur von 60°C auf 50°C und weiter auf 40°C und anschließendem Wiederanstieg auf 60°C .

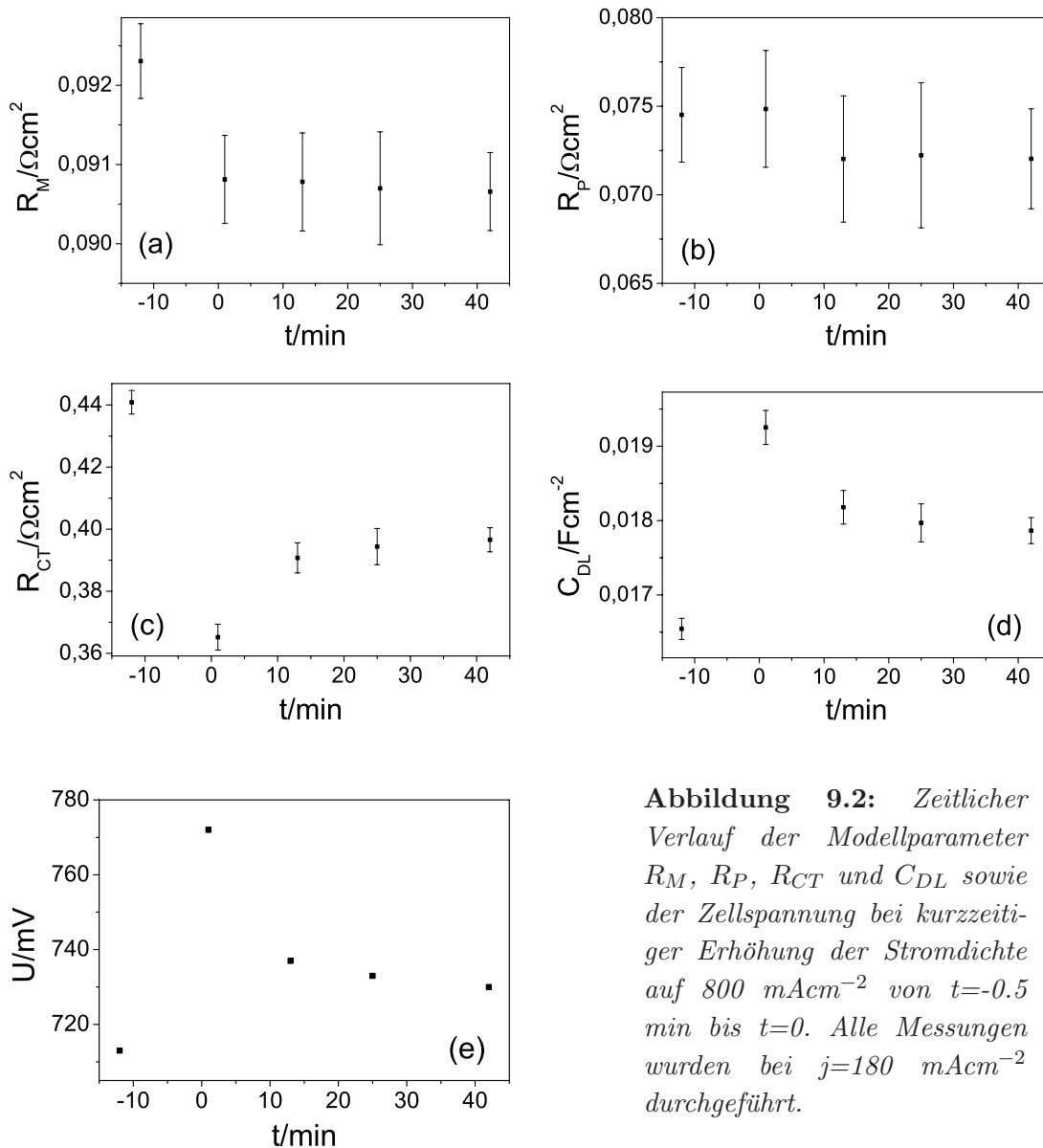
Rückgang der Temperatur von 60°C auf 50°C nehmen sowohl der Membranwiderstand als auch der protonische Widerstand der Kathode ab, was auf die größere Menge an auskondensiertem Wasser in der Brennstoffzelle und der damit verbundenen höheren Wasseraufnahme von Membran und Ionomer zurückzuführen ist (siehe hierzu die Diskussion in Abschnitt 5.3.3.1). Bei weiterem Absinken der Zelltemperatur nehmen beide Widerstände zu. Wahrscheinlich nimmt in diesem Bereich der Wassergehalt von Membran bzw. Ionomer nicht mehr weiter zu, oder

zumindest spielt die temperaturbedingte Abnahme der Leitfähigkeit eine größere Rolle als eine eventuelle weitere Zunahme des Wassergehalts. Bei Wiederanstieg der Zelltemperatur auf 60°C nehmen beide Widerstände stark ab, wofür zwei Effekte verantwortlich sein können. Zum einen nimmt bei gleichbleibendem Wassergehalt die Leitfähigkeit der Membran bzw. des Ionomers mit steigender Temperatur zu. Zum anderen kann bei Wiederanstieg der Temperatur der Wassergehalt von Membran und Ionomer durch den Kontakt mit flüssigem Wasser und durch den steigenden Dampfdruck weiter zunehmen (siehe auch hierzu Abschnitt 5.3.3.1).

Zu Beginn der hier diskutierten Messreihe betrug die Zellspannung bei 180 mAcm⁻² und einer Zelltemperatur von 60°C 702 mV. Nach Absinken der Zelltemperatur auf 40°C und Wiederansteigen auf 60°C betrug die Zellspannung 730 mV, sank dann langsam auf 720 mV und blieb dort konstant. Die vorübergehende Absenkung der Zelltemperatur kann also bei einer nicht optimal befeuchteten Zelle zu einer dauerhaften Verbesserung des inneren Zustands und der Leistungsabgabe führen. Allerdings darf die Zelltemperatur nicht zu weit gesenkt werden, um einen Leistungsabfall der Zelle durch die temperaturbedingte Erhöhung der Widerstände zu verhindern.

Eine weitere Möglichkeit, den Feuchtegehalt der Zelle zu erhöhen, ist die vorübergehende Erhöhung der Stromdichte, wodurch an der Kathode mehr Wasser produziert wird. In Abbildung 9.2 sind Modellparameter und Zellspannung aus fünf Messungen über der Zeit aufgetragen. Alle Messungen wurden bei einer Stromdichte von 180 mAcm⁻² aufgenommen. Zum Zeitpunkt $t=0$ (also zwischen der ersten und der zweiten Messung) wurde die Stromdichte für 30 Sekunden auf 800 mAcm⁻² erhöht. Die Zellspannung (Abbildung 9.2 (e)) steigt von 713 mV vor Erhöhung der Stromdichte auf über 770 mV kurz nach der vorübergehenden Erhöhung der Stromdichte, nimmt dann rasch ab auf etwa 740 mV und sinkt dann recht langsam weiter. Über 40 Minuten nach Erhöhung der Stromdichte beträgt die Zellspannung noch immer 730 mV, d.h. die vorübergehende Erhöhung der Stromdichte führt zu einer anhaltenden Verbesserung der Leistungsabgabe. Neben einer leichten Abnahme des Membranwiderstandes (Abbildung 9.2 (a)) durch die erhöhte Wasserproduktion liegt die Hauptursache im deutlichen Rückgang des Durchtrittswiderstandes (Abbildung 9.2 (c)). Die Verringerung von R_{CT} ist hauptsächlich auf eine Vergrößerung der effektiven aktiven Fläche zurückzuführen, wie der Verlauf der Doppelschichtkapazität (Abbildung 9.2 (d)) verdeutlicht (für alle Messpunkte entspricht die relative Verringerung des Durchtrittswiderstandes nahezu der relativen Zunahme der Doppelschichtkapazität). Die geringe Abnahme von R_P zeigt, dass hierfür nicht in erster Linie ein erhöhter Feuchtegehalt des Ionomers verantwortlich sein kann. Hauptursache

für die Vergrößerung der effektiven aktiven Fläche (und somit den Anstieg der Zellspannung) ist vermutlich die Beseitigung von Oxiden von der Katalysatoroberfläche bei hohen Überspannungen (siehe hierzu Abschnitt 5.3.1).



Neben einem verringerten Feuchtegehalt der Zelle und Sauerstofftransporthemmungen kann demnach auch eine Oxidbedeckung des Kathodenkatalysators bei hohen Zellspannungen durch die impedanzbasierte Bestimmung der Zellwiderstände diagnostiziert werden. Anzeichen hierfür ist eine Erhöhung des effektiven Durchtrittswiderstandes trotz ausreichendem Feuchtegehalt der Zelle, d.h. bei

vergleichsweise niedrigen Werten für R_M und R_P . Die Oxidbedeckung kann durch eine vorübergehende Erhöhung der Stromdichte (und somit der Überspannung) beseitigt werden. Da es natürlich auch bei geringem Feuchtegehalt der Zelle zu einer Bedeckung des Katalysators mit Oxiden kommen kann, sollte bei einem Anstieg des Durchtrittswiderstandes R_{CT} immer zunächst die Stromdichte erhöht werden, also auch bei gleichzeitiger Indikation einer geringen Feuchte durch hohe Werte für R_M und R_P .

Sauerstoffversorgung der Kathode Außer dem Feuchtehaushalt und der Hemmung der Sauerstoffreduktion durch Oxidbelegung des Katalysators spielt die Sauerstoffversorgung der Kathode eine entscheidende Rolle für den „Gesundheitszustand“ der Brennstoffzelle. Bei Betrieb eines Brennstoffzellenstapels mit einem festen λ -Wert wird eine ansteigende Sauerstofftransporthemmung in einer einzelnen Zelle in der Regel durch einen erhöhten Wassergehalt in der Gasdiffusionsschicht und dadurch erschwerte Sauerstoffdiffusion bzw. durch von Wassertropfen verstopfte Gaskanäle (im Flowfield) verursacht. Bei den untersuchten Einzelzellen traten solche Zustände vereinzelt bei Betriebsbedingungen auf, die zu einem sehr hohen Feuchtegehalt der Zelle führen. In Abbildung 9.3 ist eine Messreihe mit Variation des Kathodentaupunktes zu sehen. Der Diffusionswider-

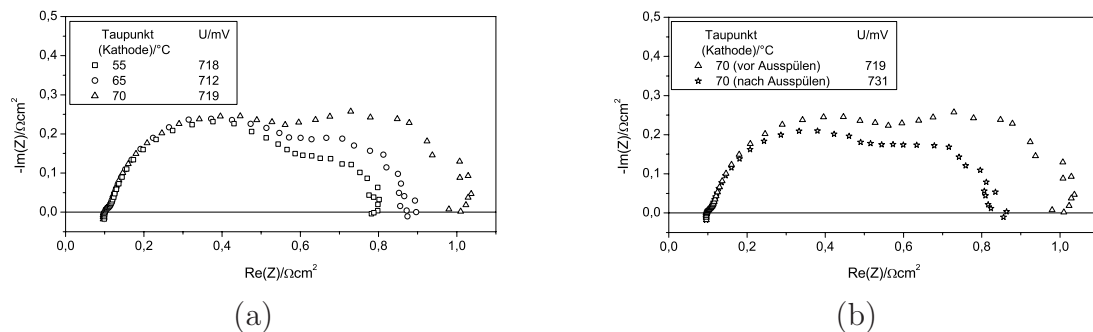


Abbildung 9.3: Messreihe mit Erhöhung des Kathodentaupunktes. Der Diffusionswiderstand nimmt zunächst mit steigender Feuchte zu (a). Bei 70°C wird Wasser aus der Zelle gespült, die Diffusionshemmung nimmt ab (b).

stand steigt zunächst mit steigendem Kathodentaupunkt stark an (Abbildung 9.3 (a)). Bei einer Zelltemperatur von 70°C fiel die Spannung plötzlich ohne Änderung der Betriebsparameter sehr schnell auf etwa 500 mV und stieg dann sprunghaft auf etwa 730 mV. Das anschließend aufgenommene Impedanzspektrum zeigt einen deutlich verringerten Diffusionswiderstand sowie einen ebenfalls verringerten Durchtrittswiderstand (Abbildung 9.3 (b)). Diese Vorgänge lassen

sich folgendermaßen erklären: Zunächst steigt der Diffusionswiderstand aufgrund des zunehmenden Wassergehalts in der Gasdiffusionsschicht langsam an. Schließlich bilden sich aufgrund der weiter zunehmenden Feuchte Wassertropfen in den Gaskanälen. Dadurch wird der Luftfluss blockiert, was zu einem akuten Sauerstoffmangel und dadurch zu dem rapiden Abfall der Zellspannung auf 500 mV führt. Infolge der blockierten Gaskanäle steigt der Druckabfall über der Brennstoffzelle, wodurch schließlich eine größere Menge Wasser aus der Zelle gespült wird. Danach sind die Sauerstoffkanäle wieder frei, die Sauerstofftransporthemmung ist deutlich geringer. Für die Abnahme des effektiven Durchtrittswiderstandes könnte außer einem erhöhten Sauerstoffgehalt in der Katalysatorschicht auch eine Beseitigung von Oxiden von der Katalysatoroberfläche bei der kurzzeitig hohen Überspannung verantwortlich sein.

In einer Einzelzelle führt eine durch zu hohe Feuchte verursachte Sauerstofftransporthemmung selten zu kritischen Situationen, da das überschüssige Wasser in der Regel von Zeit zu Zeit ausgespült wird. So führt vor allem ein durch Wassertropfen blockierter Gaskanal zu einem erhöhten Druckabfall über der Zelle, wodurch das Ausspülen des überschüssigen Wassers vereinfacht wird. In einem Brennstoffzellenstapel hingegen führen einzelne verstopfte Gaskanäle nicht zu größeren Druckunterschieden, da dem Gas genügend „einfachere“ Wege durch die anderen Zellen zur Verfügung stehen. Falls hier nicht rechtzeitig reagiert wird, kann die Sauerstofftransporthemmung zu einem sehr starken Spannungseinbruch bis hin zum Umpolen der Zellspannung führen.

Die Diagnose einer Sauerstofftransporthemmung kann durch die Bestimmung des Diffusionswiderstandes R_{Dif} erfolgen, was jedoch mit den in Abschnitt 8.5 diskutierten Problemen verbunden ist. Wird der Diffusionswiderstand nicht durch Impedanzmessungen ermittelt, so kann eine durch einen erhöhten Wassergehalt verursachte Sauerstofftransporthemmung an einem Abfallen der Zellspannung bei aufgrund der guten Befeuchtung der Zelle niedrigen Werten für R_M , R_P und R_{CT} erkannt werden. Durch eine kurzzeitige Erhöhung des Luftflusses kann das überschüssige Wasser aus der Zelle entfernt und der Sauerstofftransport wieder vereinfacht werden.

9.2 Zustandsdiagnose für einen Brennstoffzellenstapel

In Kapitel 8 wurde gezeigt, wie die zur Diagnose des Zellzustandes wichtigen Modellparameter R_M , R_P , R_{CT} und R_{Dif} für eine Einzelzelle durch Impedanz-

messungen ermittelt werden können. Der Zustand eines Brennstoffzellenstapels hängt ab von den Zuständen der einzelnen Zellen des Stapels, die sich sich in der Regel z.B. durch Gradienten im Partialdruck der Gase und des Wasserdampfes über den Stapel oder durch Tropfenbildung in einzelnen Zellen unterscheiden. Für die Diagnose des Gesamtzustandes des Stapels gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- Die für die Zustandsdiagnose wichtigen Widerstände werden für jede Zelle des Stapels bestimmt, d.h. es werden an jeder einzelnen Zelle Impedanzmessungen durchgeführt. Dadurch erhält man für jede Zelle unmittelbar die relevanten Informationen. Bei dieser Methode müssen entweder die Impedanzen aller Zellen gleichzeitig ermittelt werden, was technisch sehr aufwändig und daher sehr teuer wäre, oder die Messungen an den Zellen müssen nacheinander erfolgen, wodurch das Diagnosesystem entsprechend langsam wird. So würde z.B. das einmalige Messen von R_M , R_P , R_{CT} und R_{Dif} für einen Stapel mit 10 Zellen über 20 Sekunden dauern. Dabei könnten kritische Entwicklungen zu spät erkannt werden.
- Aus Impedanzmessungen über den gesamten Brennstoffzellenstapel werden die Mittelwerte der Modellparameter für die einzelne Zelle bestimmt. Dadurch wird das Diagnosesystem schneller, die Kenntnis über den tatsächlichen Zustand der einzelnen Zellen geht jedoch verloren. Da die Betriebsparameter für den gesamten Stapel eingestellt werden, ist es für die Regelung zunächst nicht wichtig, ob eine Verschlechterung, z.B. durch einen zu geringen Feuchtegehalt, in einzelnen Zellen auftritt oder sich über den gesamten Stapel ausbreitet. Jedoch nimmt die Aussagekraft der Mittelwerte mit steigender Anzahl von Zellen des Stapels ab. So können bei großen Stapeln dramatische Änderungen in einzelnen Zellen durch Messungen über den gesamten Stapel unter Umständen nicht erkannt werden. Hier wäre es möglich, den Stapel in Pakete aus mehreren Zellen zu unterteilen und die Impedanzen der einzelnen Pakete zu messen. Dadurch ergibt sich aber, analog zu der Messung an jeder Zelle, das Problem, dass das Diagnosesystem entweder extrem aufwändig (bei gleichzeitiger Messung der Zellpakete) oder entsprechend langsam wird (bei zeitlich getrennter Messung der Pakete).

Die gleichzeitige Impedanzmessung an mehreren Zellen bzw. Zellpaketen ist in der Praxis aus Kostengründen vermutlich nicht umsetzbar. Bei der Zustandsdiagnose eines Brennstoffzellenstapels muss also ein guter Kompromiss gefunden werden zwischen ausreichendem Informationsgewinn über die einzelne Zelle und

einer vertretbaren Messzeit. Der mit Abstand größte Teil der Messzeit entfällt auf die Bestimmung des Diffusionswiderstandes. Zudem ist der aus den Impedanzspektren ermittelte Wert für R_{Dif} , wie Abschnitt 8.1 gezeigt hat, mit einer großen Unsicherheit behaftet. Bei einer Messung über mehrere Zellen führt dies zu einem sehr großen Fehler für den Diffusionswiderstand. Ein Anstieg der Diffusionshemmung in einzelnen Zellen könnte daher sehr leicht im Rauschen untergehen.

Die Ausführungen in den letzten Kapiteln haben gezeigt, dass eine Diffusionshemmung in einer Zelle durch einen Spannungsabfall in der entsprechenden Zelle bei hoher Feuchte (und geringer Oxidbelegung des Kathodenkatalysators) diagnostizierbar ist. Dadurch wird eine Diffusionshemmung unter Umständen etwas später erkannt als bei Betrachtung des Diffusionswiderstandes der einzelnen Zellen, das Diagnosesystem wird aber wesentlich einfacher und schneller. So würde für das oben aufgeführte Beispiel eines Stapels mit 10 Zellen die einmalige Messung von R_M , R_P und R_{CT} für jede einzelne Zelle lediglich eine Sekunde dauern statt 20 Sekunden bei Berücksichtigung von R_{Dif} .

Somit könnte man bei Stapeln mit einer vergleichsweise geringen Anzahl von Zellen nacheinander die Modellparameter R_M , R_P und R_{CT} jeder einzelnen Zelle bestimmen, während man größere Stapel in Zellpakete einteilen könnte, an denen dann nacheinander Impedanzmessungen durchgeführt werden. Dabei muss die Größe und Anzahl der Zellpakete einen guten Kompromiss aus hoher Aussagekraft über die einzelne Zelle und geringer Messdauer darstellen.

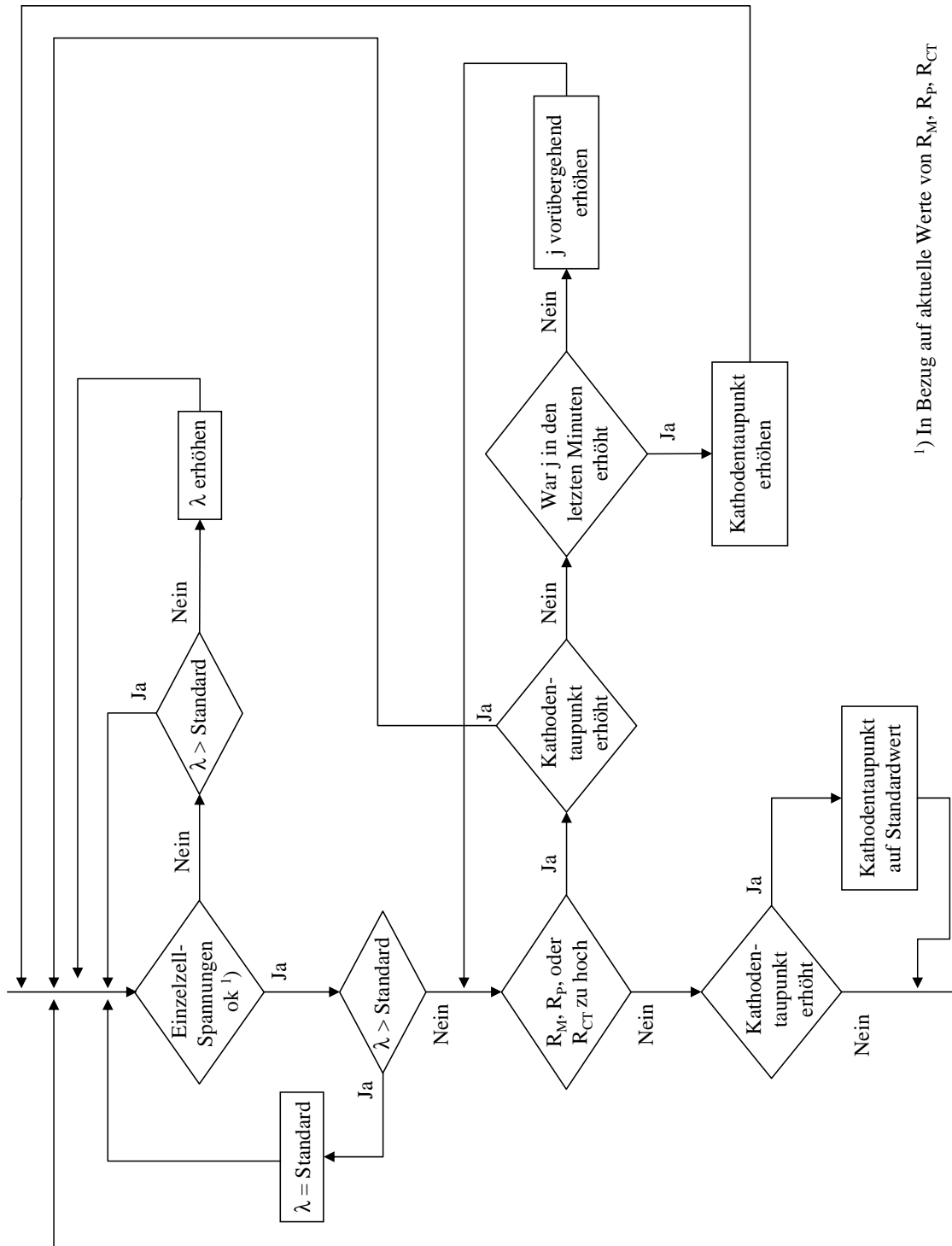
9.3 Regelungskonzept für einen Brennstoffzellenstapel

Ein einfaches Regelungskonzept für einen Brennstoffzellenstapel auf der Basis kombinierter Impedanz- und Einzelzellspannungsmessungen könnte folgendermaßen aussehen:

Zunächst werden die Standardbetriebsparameter festgelegt. Dann muss durch umfangreiche Messreihen ein möglichst guter stabiler innerer Zustand für den Brennstoffzellenstapel bei diesen Betriebsparametern gefunden werden, d.h. ein Punkt mit hohem Wirkungsgrad bedingt durch einen hohen Feuchtegehalt und eine geringe Sauerstofftransporthemmung in den einzelnen Zellen. Dann werden für die Widerstände R_M , R_P und R_{CT} und für die Zellspannungen Grenzwerte für die einzelnen Zellen (bzw. Zellpakete) sowie für die Mittelwerte über den Stapel definiert. Die Grenzwerte für die einzelnen Zellen können sich dabei unterscheiden, wodurch z.B. Konzentrationsgradienten über den Stapel Rechnung getragen

werden kann. Für die Zellspannungen werden Grenzwerte für unterschiedliche Werte der Widerstände R_M , R_P und R_{CT} definiert. Dies ist notwendig, damit auch bei nicht optimaler Befeuchtung der Zelle eine erhöhte Sauerstofftransporthemmung diagnostiziert werden kann.

Im laufenden Betrieb werden ständig für die einzelnen Zellen (bzw. Zellpakete) in einer festgelegten zeitlichen Abfolge durch Impedanzmessungen die Werte für R_M , R_P und R_{CT} bestimmt. Die Dauer dieser Messung beträgt für eine Zelle (bzw. ein Zellpaket) etwa 0.1 Sekunden (siehe Abschnitt 8.5). Gleichzeitig werden die Einzelzellspannungen überwacht. Überschreiten die Widerstände einer einzelnen Zelle bzw. die sich ergebenden Mittelwerte für den Stapel einen festgelegten Grenzwert, so wird zunächst versucht, durch kurzzeitiges Erhöhen der Stromdichte eine Verbesserung des inneren Zustandes zu erreichen (durch Beseitigung der Oxidbedeckung der Kathode bzw. kurzzeitige Erhöhung der Feuchte durch das in der Reaktion produzierte Wasser). Führt dies, insbesondere für R_M und R_P , nicht zu einer anhaltenden Verbesserung, so muss durch eine vorübergehende Erhöhung des Kathodentaupunktes bzw. ein Absenken der Temperatur des Brennstoffzellenstapels für eine bessere Befeuchtung gesorgt werden. Bei Erreichen eines guten Zustandes werden die Betriebsparameter wieder auf ihre Standardwerte zurückgesetzt. Sinkt die Spannung einer Zelle unter den für die vorliegenden Werte von R_M , R_P und R_{CT} festgelegten Grenzwert, so liegt in der Zelle eine Sauerstofftransporthemmung vor. Diese wird dann durch eine kurzzeitige Erhöhung des Luftflusses beseitigt. In Abbildung 9.4 ist ein entsprechendes Regelungskonzept (stark vereinfacht) schematisch dargestellt.



1) In Bezug auf aktuelle Werte von R_M , R_P , R_{CT}

Abbildung 9.4: Einfaches Regelungskonzept für einen Brennstoffzellenstapel.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

10.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten und Grenzen der Impedanzspektroskopie zur online-Diagnose des Zustands von PEM-Brennstoffzellen aufgezeigt. Hintergrund für diese Untersuchungen ist die Notwendigkeit für ein Diagnose- und Regelungskonzept, das stets einen für eine bestimmte Anwendung optimalen Betriebszustand der Brennstoffzelle gewährleistet. Die heute übliche Überwachung der Einzelzellspannungen eines Brennstoffzellenstapels ist für die Zustandsdiagnose nicht ausreichend, da sie bei Abweichungen einzelner Zellen vom optimalen Zustand keinerlei Informationen über die Ursachen liefert. Die Impedanzspektroskopie ermöglicht einen Einblick in die in der Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse und kann somit prinzipiell die benötigten Informationen zur Verfügung stellen. Zunächst wurde auf Basis bekannter Modelle aus der Literatur und anhand der Merkmale gemessener Impedanzspektren der hier untersuchten Brennstoffzellen ein Modell für eine Einzelzelle entwickelt (Abschnitt 5.2). Das Modell sollte physikalisch sinnvoll und dabei möglichst einfach gehalten sein, d.h. mit einer geringen Anzahl freier Parameter auskommen. Letzteres garantiert zum einen die Eindeutigkeit der Zuordnung der Modellparameter beim Anpassen des Modells an gemessene Spektren und zum anderen eine gute Übertragbarkeit des Modells und des daraus entwickelten Diagnosekonzeptes auf unterschiedliche Brennstoffzellen. Es wurde ein zur Modellierung poröser Elektroden gängiges Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Kathode benutzt, das neben dem Durchtrittswiderstand und der Doppelschichtkapazität den protonischen Widerstand der Katalysatorschicht und die Sauerstoffdiffusion in der Gasdiffusionsschicht berücksichtigt. Die Anodenimpedanz wurde durch Messungen an H_2/H_2 -Zellen ermittelt und als feste Größe

in das Brennstoffzellenmodell übernommen. Dadurch wurde ohne Erhöhung der Anzahl freier Parameter eine deutlich bessere Übereinstimmung von gemessenen und mit dem Modell berechneten Spektren erzielt als bei Vernachlässigung der Anodenimpedanz.

Es wurden umfangreiche Parameterstudien an einer Einzelzelle durchgeführt. Durch die aus den Messdaten berechneten Verläufe der Modellparameter bei Variation der Betriebsparameter konnten tiefgreifende Kenntnisse über die Vorgänge in der Brennstoffzelle sowie über deren Abhängigkeiten von den Betriebsparametern Temperatur, Druck, Gasflüsse und Gasbefeuchtung gewonnen werden (Abschnitt 5.3). Die Verläufe der Modellparameter bei Variation der Betriebsparameter entsprechen qualitativ durchweg den Erwartungen. Durch Vergleiche mit Literaturdaten wurden die ermittelten Modellparameter quantitativ überprüft. Das Modell ermöglicht eine detaillierte Diagnose des inneren Zustands der Brennstoffzelle.

Als Schlüsselgrößen für einen guten Zustand der Brennstoffzelle erwiesen sich der Feuchtegehalt der Zelle sowie die Gasversorgung der Kathode. Beide Größen lassen sich sehr gut durch Impedanzmessungen erfassen. Während eine Sauerstoffdiffusionshemmung hauptsächlich in der Gasdiffusionsschicht auftritt und sich im Modell primär im Diffusionswiderstand widerspiegelt, hat die Feuchte einen sehr breiten Einfluss auf die Impedanz der Brennstoffzelle. Der Membranwiderstand und der protonische Widerstand der Kathode hängen unmittelbar von der Feuchte ab. Ein starkes Absinken des Feuchtegehalts der Zelle macht sich neben einem Anstieg dieser Widerstände auch durch eine Verkleinerung der effektiven aktiven Kathodenfläche und somit im Modell durch eine Abnahme der Doppelschichtkapazität und eine Erhöhung des Durchtrittswiderstandes bemerkbar. Ein sehr hoher Feuchtegehalt führt neben niedrigen Werten für Membranwiderstand, protonischen Widerstand der Kathode und Durchtrittswiderstand sowie einer maximalen Doppelschichtkapazität zu einer erschwerten Sauerstoffdiffusion durch Verstopfung der Gaskanäle in der Gasdiffusionsschicht mit Wasser.

Neben einer zu geringen Feuchte der Brennstoffzelle und einer schlechten Gasversorgung der Kathode führt auch eine Oxidbedeckung des Kathodenkatalysators bei hohen Zellspannungen zu einer Verringerung der Leistungsabgabe. Die Oxidbedeckung führt zu einer Verringerung der effektiven aktiven Fläche und somit zu einer Abnahme der Doppelschichtkapazität und einer Erhöhung des Durchtrittswiderstandes.

In Kapitel 7 wurde gezeigt, dass es keine eindeutige Abhängigkeit des Brennstoffzellenzustands von den Betriebsparametern gibt. Das bedeutet, dass sich die Betriebsparameter nicht durch Impedanzmessungen an der Brennstoffzelle ermitteln lassen. Eine Regelung des Brennstoffzellensystems auf der Grundlage eines

Kennfeldes ist somit nicht möglich. Außerdem lässt sich der Zustand der Brennstoffzelle bei bekannten Betriebsparametern nicht eindeutig vorhersagen, was die Notwendigkeit eines Diagnosesystems zur Erfassung des Brennstoffzellenzustandes unterstreicht.

In Kapitel 8 wurde eine Methode entwickelt, um die zur Diagnose des Feuchtegehalts der Zelle, der Oxidbedeckung des Kathodenkatalysators und der Gasversorgung der Kathode entscheidenden Modellparameter Membranwiderstand, protonischen Widerstand der Kathode sowie Durchtritts- und Diffusionswiderstand direkt aus wenigen Impedanzmesspunkten zu berechnen. Durch diese Methode konnte die Messzeit von mehreren Minuten für ein komplettes Spektrum auf etwa zwei Sekunden verkürzt werden. Zudem entfällt die aufwändige Ermittlung der Modellparameter aus dem Vergleich von gemessenen und mit dem Modell berechneten Spektren. Durch diese enorme Verkürzung der Mess- und Auswertzeit wird die Impedanzspektroskopie für eine schnelle online-Diagnose anwendbar.

Der Membranwiderstand und der Durchtrittswiderstand lassen sich nach der entwickelten Methode mit hoher Genauigkeit bestimmen, während die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des protonischen Widerstandes der Kathode und des Diffusionswiderstandes größer ist. Hauptursache für die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Diffusionswiderstandes sind die Schwankungen in den Impedanzen im Bereich niedriger Frequenzen. Diese führen bei der Berechnung des Diffusionswiderstandes aus zwei Frequenzen zu wesentlich größeren Fehlern als bei dessen Ermittlung aus dem Vergleich von mit dem Modell berechneten Spektren mit kompletten gemessenen Spektren. Bei einer gut funktionierenden Brennstoffzelle kann man allerdings davon ausgehen, dass ein Leistungsabfall bei guter Befeuchtung der Zelle und geringer Oxidbedeckung des Kathodenkatalysators von Sauerstofftransportproblemen verursacht wird. Die Diagnose kann sich daher auf die impedanzbasierte Ermittlung des Feuchtegehalts und der Oxidbedeckung und die Überwachung der Zellspannung beschränken. Bei dieser Art der Diagnose müssen demnach nur der Membranwiderstand, der protonische Widerstand der Kathode und der Durchtrittswiderstand durch Impedanzmessungen bestimmt werden. Das führt zu einer weiteren Verkürzung der Messzeit auf etwa 0.1 Sekunden.

In Kapitel 9 wurden Möglichkeiten aufgezeigt, wie eine Brennstoffzelle bei Abweichungen von einem guten Zustand wieder dorthin zurückgeführt werden kann. Es wurden Lösungsansätze aufgezeigt, wie die für eine Einzelzelle entwickelte Zustandsdiagnose auf einen Brennstoffzellenstapel übertragen werden kann. Die gleichzeitige Messung der Impedanz an mehreren Zellen eines Stapels sollte dabei aus Kostengründen vermieden werden. Bei kleineren Stapeln wären aufgrund der kurzen Messdauer von 0,1 Sekunden zeitlich versetzte Impedanzmessungen an jeder einzelnen Zelle des Stapels möglich. Bei größeren Stapeln könnte es vor-

teilhaft sein, den Stapel in Pakete aus mehreren Zellen zu unterteilen, über die dann die Impedanz gemessen wird. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Pakete klein genug sind, um relevante Änderungen in einzelnen Zellen noch sicher erkennen zu können. Aufbauend auf den Ergebnissen der Arbeit wurde ein einfaches Regelungskonzept für einen Brennstoffzellenstapel entwickelt.

10.2 Empfehlungen und Ausblick

Aus den Ergebnissen der Arbeit können folgende Empfehlungen zur Anwendung der Impedanzspektroskopie und offenegebliebene Fragen formuliert werden:

- Die Impedanzspektroskopie ermöglicht eine sehr gute Charakterisierung des inneren Zustands der Brennstoffzelle. Sie kann daher bei der Entwicklung und Qualitätssicherung von Brennstoffzellen sowie bei der Erarbeitung von Betriebsstrategien für Brennstoffzellensysteme wertvolle Dienste leisten.
- Der im Rahmen der Arbeit entwickelte Ansatz für die impedanzbasierte online-Diagnose müsste an einem realen System überprüft werden. Hierbei sind vor allem die Fragen zu klären, über wie viele Zellen eines Stapels die Impedanz gemessen werden kann, ohne dass die Aussagekraft über den Wasserhaushalt der Zellen und die Oxidbedeckung des Kathodenkatalysators zu stark abnimmt, und ob die These, dass bei einer gut funktionierenden Zelle ein Spannungsabfall bei guter Befeuchtung und geringer Oxidbedeckung tatsächlich stets auf die Gasversorgung der Kathode zurückgeführt werden kann, für den Stapel richtig ist.
- Für Systeme mit großer Lastspreizung, vor allem im Bereich geringer Stromdichten, müsste die entwickelte Methode zur schnellen Bestimmung der Zellparameter modifiziert werden, z.B. durch eine spannungsabhängige Wahl der Frequenzen zur Berechnung der Parameter.
- Letztlich bleibt zu klären, ob die erzielte Erhöhung des Wirkungsgrades den Mehraufwand für die Diagnose und die Regelung energetisch und wirtschaftlich rechtfertigt.

Literaturverzeichnis

- [1] W. VIELSTICH, A. LAMM und H. A. GASTEIGER (Herausgeber): *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Band 1. John Wiley and Sons Ltd, Chichester.
- [2] KORDESCH, K. und G. SIMADER: *Fuel Cells and Their Applications*. VCH, Weinheim, 1996.
- [3] HAMANN, C. H. und W. VIELSTICH: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [4] BOCKRIS, J. O. M. und S. SRINIVASAN: *Fuel Cells: Their Electrochemistry*. Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1969.
- [5] VIELSTICH, W.: *Brennstoffelemente*, Band 82 der Reihe *Monographien Zu „Angewandte Chemie“ Und „Chemie-Ingenieur-Technik“*. Verlag Chemie, Weinheim, 1965.
- [6] GOTTESFELD, S. und T. A. ZAWODZINSKI: *Polymer Electrolyte Fuel Cells*. In: R. C. ALKIRE, H. GERISCHER, D. M. KOLB und C. W. TOBIAS (Herausgeber): *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Band 5, Seiten 195–301. Wiley-VCH, 1997.
- [7] EIKERLING, M.: *Theoretische Modellierung der Elektrophysikalischen Eigenschaften, der Struktur und Funktion von Niedertemperatur-Ionenaustauschmembranen*. Doktorarbeit, TU München, 1999.
- [8] HAMNETT, A.: *Thermodynamics and Kinetics of Fuel Cell Reactions*. In: W. VIELSTICH, A. LAMM und H. A. GASTEIGER (Herausgeber): *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Band 1. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2003.

- [9] T. D. GIERKE, G. E. MUNN und F. C. WILSON: *The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle X-Ray Studies*. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19(11):1687–1704, 1981.
- [10] WILSON, M. S. und S. GOTTESFELD: *Thin-Film Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 22:1–7, 1992.
- [11] WILSON, M. S. und S. GOTTESFELD: *High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-Low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., 139(2):L28–L30, 1992.
- [12] BAEHR, H. D.: *Thermodynamik*. Springer, Berlin, 9. Auflage, 1996.
- [13] MACDONALD, J. R.: *Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [14] GÖHR, H.: *Über Beiträge Einzelner Elektrodenprozesse zur Impedanz*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85:274–280, 1981.
- [15] T. E. SPRINGER, T. A. ZAWODZINSKI, M. S. WILSON und S. GOTTESFELD: *Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy*. J. Electrochem. Soc., 143(2):587–599, 1996.
- [16] EIKERLING, M. und A. A. KORNYSHEV: *Electrochemical Impedance of the Cathode Catalyst Layer in Polymer Electrolyte Fuel Cells*. J. Electroanal. Chem., 475:107–123, 1999.
- [17] JAOUEN, F. und G. LINDBERGH: *Transient Techniques for Investigating Mass-Transport Limitations in Gas Diffusion Electrodes: I. Modelling the PEFC Cathode*. J. Electrochem. Soc., 150(12):A1699–A1710, 2003.
- [18] BERNARDI, D. M. und M. W. VERBRUGGE: *A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell*. J. Electrochem. Soc., 139(9):2477–2491, 1992.
- [19] T. E. SPRINGER, M. S. WILSON und S. GOTTESFELD: *Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., 140(12):3513–3526, 1993.
- [20] J. IHONEN, F. JAOUEN, G. LINDBERGH A. LUNDBLAD und G. SUNDHOLM: *Investigation of Mass-Transport Limitations in the Solid Polymer Fuel Cell Cathode: II. Experimental*. J. Electrochem. Soc., 149(4):A448–A454, 2002.

- [21] W.-K. PAIK, T. E. SPRINGER und S. SRINIVASAN: *Kinetics of Fuel Cell Reactions at the Platinum/Solid Polymer Electrolyte Interface*. J. Electrochem. Soc., 136(3):644–649, 1989.
- [22] BARZ, D. P. J. und V. M. SCHMIDT: *Addition of Dilute H₂O₂ Solutions to H₂-CO Fuel Gases and Their Influence on Performance of a PEFC*. Phys. Chem. Chem. Phys., 3:330–332, 2001.
- [23] L. P. L. CARRETTE, K. A. FRIEDRICH, M. HUBER und U. STIMMING: *Improvement of CO Tolerance of Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells by a Pulsing Technique*. Phys. Chem. Chem. Phys., 3:320–324, 2001.
- [24] L. GUBLER, G. G. SCHERER und A. WOKAUN: *Effects of Cell and Electrode Design on the CO Tolerance of Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Phys. Chem. Chem. Phys., 3:325–329, 2001.
- [25] H. IGARASHI, T. FUJINO, Y. ZHU, H. UCHIDA und M. WATANABE: *CO Tolerance of Pt Alloy Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells and the Detoxification Mechanism*. Phys. Chem. Chem. Phys., 3:306–314, 2001.
- [26] MÜLLER, B.: *Kohlenmonoxid-Vergiftung von Katalysatoren in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle*. Fortschritt-Berichte VDI, 6(466), 2001.
- [27] CIUREANU, M. und H. WANG: *Electrochemical Impedance Study of Electrode-Membrane Assemblies in PEM Fuel Cells. Electro-Oxidation of H₂ and H₂/CO Mixtures on Pt-Based Gas-Diffusion Electrodes*. J. Electrochem. Soc., 146(11):4031–4040, 1999.
- [28] M. CIUREANU, H. WANG und Z. QI: *Electrochemical Impedance Study of Membrane-Electrode Assemblies in PEM Fuel Cells. Electrooxidation of H₂ and H₂/CO Mixtures on Pt/Ru-Based Gas-Diffusion Electrodes*. J. Phys. Chem. B, 103(44):9645–9657, 1999.
- [29] CIUREANU, M. und H. WANG: *Electrochemical Impedance Study of Anode CO-Poisoning in PEM Fuel Cells*. J. New Mat. Electrochem. Systems, 3:107–119, 2000.
- [30] C. A. SCHILLER, F. RICHTER, E. GÜLZOW und N. WAGNER: *Relaxation Impedance as a Model for the Deactivation Mechanism of Fuel Cells due to Carbon Monoxide Poisoning*. Phys. Chem. Chem. Phys., 3:2113–2116, 2001.
- [31] J.-D. KIM, Y.-I. PARK, K. KOBAYASHI und M. NAGAI: *Effect of CO Gas and Anode Metal Loading on H₂ Oxidation in Proton Exchange Membrane Fuel Cell*. Journal of Power Sources, 103:127–133, 2001.

- [32] T. A. ZAWODZINSKI JR., C. LOPEZ, R. JESTEL, J. VALERIO und S. GOTTESFELD: *A Comparative Study of Water Uptake by and Transport through Ionomeric Fuel Cell Membranes*. J. Electrochem. Soc., 140:1981–1985, 1993.
- [33] Y. SONE, P. EKDUNGE und D. SIMONSSON: *Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method*. J. Electrochem. Soc., 143(4):1254–1259, 1996.
- [34] T. A. ZAWODZINSKI JR., C. DEROUIN, S. RADZINSKI, R. J. SHERMAN, T. E. SPRINGER und S. GOTTESFELD: *Water Uptake by and Transport through Nafion 117 Membranes*. J. Electrochem. Soc., 140:1041–1047, 1993.
- [35] M. CAPPADONIA, J. W. ERNING und U. STIMMING: *Proton Conduction of Nafion 117 Membrane between 140 K and Room Temperature*. J. Electroanal. Chem., 376:189–193, 1994.
- [36] M. CAPPADONIA, J. W. ERNING, S. M. S. NIAKI und U. STIMMING: *Conductance of Nafion 117 Membranes as a Function of Temperature and Water Content*. Solid State Ionics, 77:65–69, 1995.
- [37] J. T. HINATSU, M. MIZUHATA und H. TAKENAKA: *Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor*. J. Electrochem. Soc., 141(6):1493–1498, 1994.
- [38] T. A. ZAWODZINSKI JR., M. NEEMAN, L. O. SILLERUD und S. GOTTESFELD: *Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes*. J. Phys. Chem., 95:6040–6044, 1991.
- [39] RANDIN, J. P.: *Ion-Containing Polymers as Semisolid Electrolytes in WO₃-Based Electrochromic Devices*. J. Electrochem. Soc., 129(6):1215–1220, 1982.
- [40] S. GOTTESFELD, I. D. RAISTRICK und S. SRINIVASAN: *Oxygen Reduction Kinetics on a Platinum RDE Coated with a Recast Nafion Film*. J. Electrochem. Soc., 134:1455–1462, 1987.
- [41] A. PARTHASARATHY, C. R. MARTIN und S. SRINIVASAN: *Investigations of the O₂ Reduction Reaction at the Platinum/Nafion Interface Using a Solid-State Electrochemical Cell*. J. Electrochem. Soc., 138(4):916–921, 1991.
- [42] A. PARTHASARATHY, D. BHASKER, S. SRINIVASAN, A. J. APPLEBY und C. R. MARTIN: *The Platinum Microelectrode/Nafion Interface: An Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Oxygen Reduction Kinetics and Nafion Characteristics*. J. Electrochem. Soc., 139(6):1634–1641, 1992.

- [43] A. PARTHASARATHY, S. SRINIVASAN, A. J. APPLEBY und C. R. MARTIN: *Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion Interface - a Microelectrode Investigation*. J. Electrochem. Soc., 139(9):2530–2537, 1992.
- [44] A. PARTHASARATHY, S. SRINIVASAN, A. J. APPLEBY und C. R. MARTIN: *Pressure Dependence of the Oxygen Reduction Reaction at the Platinum Microelectrode/Nafion Interface: Electrode Kinetics and Mass Transport*. J. Electrochem. Soc., 139(10):2856–2862, 1992.
- [45] F. A. URIBE, T. E. SPRINGER und S. GOTTESFELD: *A Microelectrode Study of Oxygen Reduction at the Platinum/Recast-Nafion Film Interface*. J. Electrochem. Soc., 139(3):765–773, 1992.
- [46] S. MITSUSHIMA, N. ARAKI, N. KAMIYA und K. OTA: *Analysis of Oxygen Reduction on Pt Microelectrode with Polymer Electrolytes of Various Exchange Capacities*. J. Electrochem. Soc., 149(10):A1370–A1375, 2002.
- [47] T. E. SPRINGER, T. A. ZAWODZINSKI und S. GOTTESFELD: *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*. J. Electrochem. Soc., 138(8):2334–2342, 1991.
- [48] FULLER, T. F. und J. NEWMAN: *Water and Thermal Management in Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., 140(5):1218–1225, 1993.
- [49] ROWE, A. X. L.: *Mathematical Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Journal of Power Sources, 102:82–96, 2001.
- [50] G. MAGGIO, V. RECUPERO und L. PINO: *Modeling Polymer Electrolyte Fuel Cells: An Innovative Approach*. Journal of Power Sources, 101:275–286, 2001.
- [51] G. MURGIA, L. PISANI, M. VALENTINI und B. D'AGUANNO: *Electrochemistry and Mass Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., 149(1):A31–A38, 2002.
- [52] ICZKOWSKI, R. P. und M. B. CUTLIP: *Voltage Losses in Fuel Cell Cathodes*. J. Electrochem. Soc., 127:1433–1440, 1980.
- [53] RHO, Y. W. und S. SRINIVASAN: *Mass Transport Phenomena in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using O₂/He, O₂/Ar, and O₂/N₂ Mixtures; II. Theoretical Analysis*. J. Electrochem. Soc., 141:2089–2096, 1994.

- [54] GLOAGUEN, F. und R. DURAND: *Simulations of PEFC Cathodes: an Effectiveness Factor Approach*. J. Appl. Electrochem., 27:1029–1035, 1997.
- [55] BROKA, K. und P. EKDUNGE: *Modelling the PEM Fuel Cell Cathode*. J. Appl. Electrochem., 27:281–289, 1997.
- [56] M. L. PERRY, J. NEWMAN und E. J. CAIRNS: *Mass Transport in Gas-Diffusion Electrodes: A Diagnostic Tool for Fuel-Cell Cathodes*. J. Electrochem. Soc., 145(1):5–15, 1998.
- [57] EIKERLING, M. und A. A. KORNY SHEV: *Modelling of the Performance of the Cathode Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells*. J. Electroanal. Chem., 453:89–106, 1998.
- [58] F. JAOUEN, G. LINDBERGH und G. SUNDHOLM: *Investigation of Mass-Transport Limitations in the Solid Polymer Fuel Cell Cathode: I. Mathematical Model*. J. Electrochem. Soc., 149(4):A437–A447, 2002.
- [59] SPRINGER, T. E. und I. D. RAISTRICK: *Electrical Impedance of a Pore Wall for the Flooded-Agglomerate Model of Porous Gas-Diffusion Electrodes*. J. Electrochem. Soc., 136(6):1594–1603, 1989.
- [60] RAISTRICK, I. D.: *Impedance Studies of Porous Electrodes*. Electrochimica Acta, 35(10):1579–1586, 1990.
- [61] N. WAGNER, W. SCHNURNBERGER, B. MÜLLER und M. LANG: *Electrochemical Impedance Spectra of Solid-Oxide Fuel Cells and Polymer Membrane Fuel Cells*. Electrochimica Acta, 43:3785–3793, 1998.
- [62] V. A. PAGANIN, C. L. F. OLIVEIRA, E. A. TICIANELLI, T. E. SPRINGER und E. R. GONZALEZ: *Modelistic Interpretation of the Impedance Response of a Polymer Electrolyte Fuel Cell*. Electrochimica Acta, 43(24):3761–3766, 1998.
- [63] FREIRE, T. J. P. und E. R. GONZALEZ: *Effect of Membrane Characteristics and Humidification Conditions on the Impedance Response of Polymer Electrolyte Fuel Cells*. J. Electroanal. Chem., 503:57–68, 2001.
- [64] CIUREANU, M. und R. ROBERGE: *Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells. Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes*. J. Phys. Chem. B, 105:3531–3539, 2001.

- [65] B. ANDREAUS, A. J. MCEVOY und G. G. SCHERER: *Analysis of Performance Losses in Polymer Electrolyte Fuel Cells at High Current Densities by Impedance Spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 47:2223–2229, 2002.
- [66] F. JAOUEN, G. LINDBERGH und K. WIEZELL: *Transient Techniques for Investigating Mass-Transport Limitations in Gas Diffusion Electrodes: II. Experimental Characterization of the PEFC Cathode*. *J. Electrochem. Soc.*, 150(12):A1711–A1717, 2003.
- [67] T. ABE, H. SHIMA, K. WATANABE und Y. ITO: *Study of PEFCs by AC Impedance, Current Interrupt and Dew Point Measurements: I. Effect of Humidity in Oxygen Gas*. *J. Electrochem. Soc.*, 151(1):A101–A105, 2004.
- [68] SPRINGER, T. E.: *Applications of AC Impedance to Fuel Cell Modeling*. In: *The Electrochemical Society Meeting*, Seattle, Washington, 1999.
- [69] BREITER, M. W.: *Voltammetric Study of the Reduction of Molecular Oxygen on Bright Platinum in Perchloric Acid Solution*. *Electrochimica Acta*, 9:441–450, 1964.
- [70] OTTO, M.: *Chemometrics*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner dreijährigen Doktorandentätigkeit in der zentralen Forschung der Robert Bosch GmbH sowie meines dreimonatigen Aufenthaltes als Gastwissenschaftler am Los Alamos National Laboratory in New Mexico, USA. An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. U. Stimming, der die Arbeit wissenschaftlich betreut hat.
- Christian Schiller, der mir stets ein Vorbild war, für die ausgezeichnete Betreuung, viele anregende Diskussionen und die vielfältige Unterstützung bei meiner Entdeckung der Bosch-Welt.
- Martin Sänger für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der Messstände und jede Menge Spaß bei der Arbeit.
- Steffen Katzenberger für die fruchtbaren Diskussionen und die Hilfe bei Computerproblemen.
- Stefan Stein und Oliver Marquardt, die mit mir das Doktorandentum geteilt haben, für die fachlichen Diskussionen und die Unterstützung.
- Reinhard Bieber, Norbert Lages und Muhammad Nomaan, die im Rahmen ihrer Praktikantentätigkeiten mit großem Einsatz dabei waren, sowie Miguel Ruiz de Larramendi Ruiz, der mir ein treuer Wegbegleiter war und mich insbesondere im elektro- und datenverarbeitungstechnischen Bereich hervorragend unterstützt hat.
- allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie für die gute Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre.
- der Firma W.L. GORE & Associates GmbH für die Bereitstellung der Membran-Elektroden-Einheiten sowie der Gasdiffusionsschichten, insbesondere Oliver Teller für die gute Zusammenarbeit.
- allen Mitarbeitern der MST11-Brennstoffzellengruppe am Los Alamos National Laboratory für die herzliche Aufnahme, die gute Zusammenarbeit und die vielen fruchtbaren Diskussionen während meiner Zeit als Gastwissenschaftler.

- Guido Bender für die fachlichen Diskussionen, die Gastfreundschaft und die Unterstützung in allen Lebenslagen während meiner Zeit in Los Alamos.
- Heidrun Reuter, Helge Schichlein und Mario Rößler für die Korrektur der Arbeit.
- meiner Mutter, die mich während meiner gesamten Ausbildung und bei all meinen Entscheidungen unterstützt hat, was sicher nicht immer einfach war.
- meiner Freundin Jule für Geduld, Verständnis und vieles mehr.