



Lehrstuhl für Energiewirtschaft und Anwendungstechnik

Messung und Modellierung lokaler Phänomene in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen

Robert Eckl

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Rolf Witzmann

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Ulrich Wagner

2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Werner Tillmetz, Universität Ulm

Die Dissertation wurde am 14.02.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 15.05.2007 angenommen.

Zusammenfassung

Gegenstand der Arbeit ist die Entwicklung und Anwendung eines neuen in situ-Verfahrens zur Messung von Stromdichteverteilungen in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, das auf einer Multilayer-Sensorplatte basiert. Mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode wird die erreichbare Messgenauigkeit im Vergleich zu konventionellen Ansätzen quantifiziert und die Messunsicherheit aufgrund von Lateralströmen abgeschätzt. An Versuchszellen mit 100 cm^2 aktiver Fläche werden die Auswirkungen variabler Betriebsparameter auf die lokale elektrochemische Aktivität im stationären und dynamischen Betrieb untersucht. Lastzustände an der Anode werden in einem experimentell gestützten Modellansatz abgebildet und der charakteristische Wasserhaushalt mit Hilfe numerischer Strömungssimulationen analysiert.

Abstract

Within the scope of this thesis, a new method for in situ current distribution measurement based on printed circuit board technology is developed and applied to polymer electrolyte fuel cells. Using the finite element method, the accuracy of this new approach is compared to conventional techniques and an estimate of the maximum uncertainty of measurement due to lateral currents is given. The effects of variable operating parameters on local electrochemical performance are studied by stationary and dynamic testing of laboratory cells with 100 cm^2 active area. Based on experimental results, load conditions on the anode side are modelled and characteristic water management issues are analysed with the aid of computational fluid dynamics (CFD) simulations.

„Wer am Ende ist, kann von vorn anfangen, denn das Ende ist der Anfang von der anderen Seite.“

Karl Valentin (1882 – 1948)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Energiewirtschaft und Anwendungstechnik der Technischen Universität München. Mein besonderer Dank gilt dem Inhaber des Lehrstuhls, Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Wagner, für die stete Förderung und die große Freiheit, die ich bei der Bearbeitung des Themas genossen habe. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Rolf Witzmann vom Fachgebiet für Elektrische Energieversorgungsnetze für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Wesentlich angetrieben wurde die Forschungsarbeit durch die tatkräftige Mitwirkung des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Ulm. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle die Unterstützung durch Herrn Prof. Dr. Werner Tillmetz, der das Koreferat übernommen hat, und Herrn Dr. Werner Lehnert für erhellende Gespräche zur richtigen Zeit. Herr Dipl.-Ing. Matthias Messerschmidt, Herr Dr.-Ing. Weibo Zhang und Herr Dipl.-Ing. (FH) Manfred Grünerbel vom Fachgebiet für Elektrochemische Verfahren und Modellierung des ZSW Ulm hatten stets ein offenes Ohr für meine Fragen, wiesen mich in die Geheimnisse der Fluidodynamik und des Prüfstands-betriebs ein und versorgten mich großzügig mit Zellkomponenten. Vielen Dank!

Mein Interesse für das Thema Brennstoffzelle wurde maßgeblich während meiner Diplomarbeit in der Gruppe für Elektrochemie am Paul Scherrer Institut (PSI) in Villigen/Schweiz geweckt. Herr Dr.-Ing. Bernd Geiger und Herr Prof. Dr.-Ing. Ulrich Wagner haben diese Arbeit von Seiten des Lehrstuhls für Energiewirtschaft und Anwendungstechnik initiiert und die darauf aufbauende Dissertation angeregt, wofür ich mich herzlich bedanke. Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für zahlreiche Diskussionen fachlicher und überfachlicher Natur sowie für die Hilfe in kritischen Momenten. Wesentliche Beiträge zum Gelingen der Arbeit haben Herr Dipl.-Ing. Robert Grinzinger, Herr Dipl.-Ing. Max Franzler und Herr Dipl.-Ing. Klaus Badstieber im Rahmen ihrer Diplomarbeiten geleistet. Nicht vergessen möchte ich darüber hinaus den Einsatz der Lehrstuhlwerkstatt durch Herrn Jochen Raffeck, Herrn Peter Raffeck und Herrn Andreas Werthmüller bei der Umsetzung des experimentellen Teils.

Allen voran gebührt meine aufrichtige Dankbarkeit meinen Eltern, die mich durch Schule und Studium hindurch stets unterstützt haben. Meiner Frau danke ich für die Geduld und Ausdauer, die einem Lebenspartner abverlangt werden, bis sich Experiment und Theorie schließlich ineinander fügen.

München, im Juli 2007

Robert Eckl

Inhaltsverzeichnis

Bezeichnungen	iii
1 Einleitung	1
1.1 Perspektiven der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie	1
1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	3
2 Grundlagen der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle	5
2.1 Aufbau und Funktionsprinzip	5
2.2 Thermodynamische Grundlagen der PEFC	7
2.3 Verlustmechanismen	9
2.4 Komponenten von PEFC	13
2.5 Brennstoffzellenstapel	17
2.6 Wassermanagement von PEFC	19
3 Versuchszellen und Versuchsaufbau	22
3.1 Spezifikation der Versuchszellen	22
3.2 Aufbau des Prüfstands für Polymer-Elektrolyt-Einzelzellen	24
3.3 Zellkonditionierung und Prüfprozeduren	26
3.4 Auswertung und Darstellung von Messdaten	27
4 Messprinzip und Messgenauigkeit	29
4.1 Bekannte Methoden zur orts aufgelösten Stromdichtemessung in PEFC	29
4.2 Konzept der orts aufgelösten Stromdichtemessung mit unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine	33
4.3 Finite-Elemente-Modellierung von Lateralströmen	37
5 Experimentelle Untersuchung von Inhomogenitäten in PEFC	49
5.1 Messungen an der Zellgeneration S-100-10	50
5.2 Messungen an der Zellgeneration S-100-1	68
6 Experimentell gestützte Modellierung lokaler Fluidströme in PEFC	80
6.1 Modellbildung	81
6.2 Simulationsergebnisse	88
7 Zusammenfassung und Ausblick	98
Quellenverzeichnis	103

Bezeichnungen

Konstanten

allgemeine Gaskonstante	$R = 8,3144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
Erdbeschleunigung	$g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
Faraday-Konstante	$F = 9,6485\cdot 10^4 \text{ As}\cdot\text{mol}^{-1}$

Abkürzungen

BPA	anodenseitige Bipolarplatte
BPK	kathodenseitige Bipolarplatte
BPP	Bipolarplatte
CFCD	numerische Brennstoffzellensimulation (computational fuel cell dynamics)
CFD	numerische Strömungssimulation (computational fluid dynamics)
cmd	senkrecht zur Vorzugsrichtung (cross machine direction)
ePTFE	expanded PTFE (gerecktes Polytetrafluorethylen)
GDS	Gasdiffusionsschicht, Gasdiffusionslage, Backing
IP	in der Ebene (in-plane)
md	in Vorzugsrichtung (machine direction)
MEE	Membran-Elektroden-Einheit
MLP	Multilayer-Platine
PCB	printed circuit board (Leiterplatte, Platine)
PEFC	Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Fuel Cell)
PFSI	perfluorierte, schwefelsaure Ionomere
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon TM
PVDF	Polyvinylidenfluorid
TP	senkrecht zur Ebene (through-plane)
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

Lateinische Formelzeichen

c	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$	Konzentration
c_A	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$	Ausgangskonzentration
c_p	$[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$	spezifische isobare Wärmekapazität
c_s	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$	Oberflächenkonzentration
d_H	$[\text{m}]$	hydraulischer Durchmesser
e	$[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$	spezifische (Gesamt-)Energie
h	$[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$	spezifische Enthalpie
i	$[\%]$	relativer Segmentstrom
$i(t)$	$[\text{A}]$	Wechselstrom

j	$[A \cdot m^{-2}]$	elektrische Stromdichte
j_0	$[A \cdot m^{-2}]$	Austauschstromdichte
j_{BSZ}	$[A \cdot m^{-2}]$	durchschnittliche Stromdichte
j_L	$[A \cdot m^{-2}]$	Grenzstromdichte
j_q	$[W \cdot m^{-2}]$	Wärmestromdichte
k	$[m^2]$	Permeabilität
l	$[m]$	magnetische Weglänge
m	$[-]$	Anzahl stabiler Betriebszustände
n	$[-]$	Anzahl der Segmente
n	$[mol]$	Stoffmenge
\dot{n}	$[mol \cdot s^{-1}]$	Stoffstrom
p	$[Pa]$	Druck
p_{sat}	$[Pa]$	Sättigungsdampfdruck
q_s	$[W \cdot m^{-3}]$	spezifische Wärmestrahlung
s	$[-]$	Standardabweichung
u	$[\%]$	Umsetzungsgrad
$u(t)$	$[V]$	Wechselspannung
u, v, w	$[m \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeit
\bar{v}	$[m \cdot s^{-1}]$	durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit
x	$[-]$	durchschnittliche Anzahl der transportierten Wassermoleküle pro Proton
x	$[\%]$	Volumenanteil
x_{eff}	$[-]$	effektiver Transportkoeffizient
x, y, z	$[m]$	Raumrichtungen, Koordinaten
z	$[-]$	Anzahl der ausgetauschten Elektronen
A	$[m^2]$	Querschnittsfläche
B	$[V/dec]$	Tafel-Neigung
D	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	Diffusionskoeffizient
E	$[V \cdot m^{-1}]$	elektrische Feldstärke
F	$[N]$	mechanische Kraft
G	$[J \cdot mol^{-1}]$	freie Enthalpie
H	$[J \cdot mol^{-1}]$	Enthalpie
H	$[A \cdot m^{-1}]$	magnetische Feldstärke
I	$[A]$	elektrischer Strom, Laststrom, Segmentstrom
J	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$	Molenstrom
K	$[m^2]$	Permeabilitätstensor
M	$[kg \cdot mol^{-1}]$	molare Masse
M	$[V]$	Regressionsparameter (Konzentrationsüberpotenzial)
N	$[-]$	Windungszahl
N	$[cm^2 \cdot A^{-1}]$	Regressionsparameter (Konzentrationsüberpotenzial)
Q	$[As]$	elektrische Ladung
R	$[-]$	Spannweite
R	$[\Omega]$	elektrischer Widerstand
Re	$[-]$	Reynoldszahl
R_{20}	$[\Omega]$	elektrischer Widerstand bei 20°C
S	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$	Entropie
S_E	$[W \cdot m^{-3}]$	Quellterm der Energieerhaltungsgleichung

S_M	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}]$	Quellterm der Impulserhaltungsgleichung
T	[K]	Temperatur
T_o	[K]	obere Prozesstemperatur
T_u	[K]	untere Prozesstemperatur
TP	[°C]	Taupunkt
U	[m]	(Kanal-)Umfang
U	[V]	elektrische Spannung
U_K	[V]	Klemmenspannung
U_{LL}	[V]	Leerlaufspannung

Griechische Formelzeichen

α	[-]	Durchtrittsfaktor
α	[K ⁻¹]	Temperaturkoeffizient
δ	[m]	Dicke
ε	[%]	relative Messunsicherheit
ε	[As·V ⁻¹ ·m ⁻¹]	Dielektrizitätskonstante
η	[%]	Wirkungsgrad
η	[Pa·s]	dynamische Viskosität
η	[V]	Überspannung, Überpotenzial
η_{Akt}	[V]	Aktivierungs-/Durchtrittsüberpotenzial
η_C	[%]	Carnot-Wirkungsgrad
η_{Diff}	[V]	Konzentrations-/Diffusionsüberpotenzial
η_E	[%]	Energiewirkungsgrad
η_I	[%]	Stromwirkungsgrad
η_{rev}	[V]	Ruheüberpotenzial
η_R	[V]	Widerstandsüberpotenzial
η_U	[%]	Spannungswirkungsgrad
φ	[V]	Potenzial
φ	[%]	relative Feuchte
λ	[-]	stöchiometrisches Verhältnis
λ	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit
μ	[Vs·A ⁻¹ ·m ⁻¹]	magnetische Permeabilität
ρ	[kg·m ⁻³]	Dichte
ρ	[As·m ³]	Raumladungsdichte
σ	[S·cm ⁻²]	elektrische Leitfähigkeit, Tensor der elektrischen Leitfähigkeit
τ	[Pa]	viskose Spannung, viskoser Spannungstensor
Δ	[-]	Differenz
$\Delta\vartheta$	[°C]	Temperaturspreizung
ϑ	[°C]	Temperatur
ϑ_{BSZ}	[°C]	Betriebstemperatur, Zelltemperatur

Indizes

0	Standardzustand
ges	gesamt
i	Segmentindex, Speziesindex
ideal	Idealzustand
kin	kinetisch
max	Maximalwert
min	Minimalwert
n	Segmentindex
ref	Referenzzustand
rev	reversibel
stöch	stöchiometrisch
th	theoretisch, thermoneutral
tot	total
zu	zugeführt
Cu	Kupfer
D	Wasserdampf
Gas	trockenes (Reaktions-)Gas
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	(Produkt-)Wasser
IP	in der Ebene (in-plane)
Last	Last, Lastkreis
LP	Lastpunkt
Luft	(Reaktions-)Luft
M	Messung, Messkreis
O ₂	Sauerstoff
Sim	Simulation
TP	senkrecht zur Ebene (through-plane)
Ω	ohmsch

1 Einleitung

1.1 Perspektiven der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie

Die zukünftige globale Energie- und Umweltsituation macht Veränderungen in der Art der Energiewandlung und der Auswahl der Energieträger unumgänglich. Brennstoffzellen und neue Energieträger wie Wasserstoff können dazu beitragen, sowohl fossile Energieressourcen als auch regenerative Energiequellen effizienter und nachhaltig zu nutzen. Weltweit wurden daher die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologie in den vergangenen Jahren intensiviert.

Der Weg zu einer breit angelegten Wasserstoffnutzung wird zunächst überwiegend auf fossilen Primärenergieträgern wie Erdgas oder Kohle basieren und sich erst allmählich auf Biomasse und andere regenerative Energiequellen stützen. Dabei wird die Wasserstofftechnologie mit alternativen Versorgungsstrukturen in Konkurrenz treten, vor allem wenn es um die Nutzung regenerativ erzeugter Sekundärenergie wie Biogas, Solar- oder Windstrom geht. Politische Maßnahmen, die Energiepreisentwicklung am Weltmarkt, die Verfügbarkeit marktgerechter Energieumwandlungssysteme und ökonomische Aspekte werden letztendlich über die Markteinführung von Wasserstoff entscheiden. Dabei sind zunehmend die Probleme der Speicherung und Verteilung in globalen und regionalen Infrastrukturen zu bewältigen [1,2].

Prinzipiell ist Wasserstoff als chemischer Energieträger überall dort energetisch nutzbar, wo heute Erdgas, Mineralölprodukte und Kohle eingesetzt werden. Darunter ist hauptsächlich die Flammenverbrennung bei hohen Temperaturen zu verstehen, wie sie für die Raumheizung, Warmwasserbereitung, Prozesswärme sowie in thermischen Kraftwerken und in der Antriebstechnik angewendet wird. In diesen Segmenten sind bewährte und ausgereifte Technologien so zu modifizieren, dass sie den Anforderungen einer möglichst effizienten, schadstoffarmen und sicheren Energieumwandlung entsprechen. Darüber hinaus lässt sich die zukünftige Bedeutung von Wasserstoff durch die elektrochemische Umwandlung in Brennstoffzellen noch erheblich steigern, indem aus der chemischen Energie auf direktem Weg Elektrizität und Wärme produziert werden. In vielen Analysen und Strategieüberlegungen stehen Brennstoffzellen deshalb oft als Synonym für die sogenannte „Wasserstoffwirtschaft“ [3,4].

In der Praxis sind sowohl die spezifischen Herausforderungen als auch die zeitlichen Abläufe für die Einführung des Energieträgers Wasserstoff und des Energiewandlers Brennstoffzelle sehr unterschiedlich. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, die jeweiligen Perspektiven und Einsatzmöglichkeiten zunächst getrennt voneinander zu verfolgen. Die Markteinführung von Brennstoffzellen ist nicht zwangsläufig an die Verfügbarkeit von Wasserstoff gekoppelt, da sie auch aufbereitete Brenngase aus fossilen Primärenergieträgern und aus Biomasse nutzen können. Unabhängig von obigen Überlegungen basiert daher das momentane Bestreben, Brennstoffzellen als Energiewandler kommerziell verfügbar zu machen, auf einer Reihe weiterer, vorteilhafter Eigenschaften:

- hoher theoretischer Wirkungsgrad der Stromerzeugung
- hohe Effizienz in einem weiten Leistungsbereich

- hohe theoretische Energie- und Leistungsdichte
- praktisch keine Schadstoffemissionen
- kaum bewegte Teile und daher geräuscharmer Betrieb
- modulare Bauweise und gute Skalierbarkeit.

Durch diese charakteristischen Eigenschaften eröffnen sich vielfältige Einsatzmöglichkeiten, die von der Anwendung in elektrischen und elektronischen Kleingeräten über die Antriebstechnik bis hin zur stationären Stromversorgung und Kraft-Wärme-Kopplung reichen. Wesentliche Meilensteine auf dem Weg zum Markterfolg sind für alle Brennstoffzellensysteme eine weitere und deutliche Reduktion der spezifischen Kosten (€kW^{-1}), eine Erhöhung der Leistungsdichte ($\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ bzw. $\text{kW}\cdot\text{l}^{-1}$) und eine signifikante Verlängerung der Lebensdauer im praktischen Einsatz.

Je nach Materialbeschaffenheit des verwendeten Elektrolyten können unterschiedliche Typen von Brennstoffzellen unterschieden werden. Aus dem verwendeten Werkstoff ergeben sich die maximalen und minimalen Betriebstemperaturen und daraus wiederum die für die Energiewandlung einsetzbaren Brennstoffe, wie die folgende Tabelle 1.1 verdeutlicht.

Typ	Elektrolyt	Betriebstemperatur	Brennstoff
Oxidkeramische Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell) SOFC	ionenleitende Keramik (yttriumstabilisiertes Zirkonoxid, YSZ)	1000°C	Erdgas, Kohlegas, Biogas, Wasserstoff
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell) MCFC	Alkalikarbonatschmelzen (Li_2CO_3 , K_2CO_3)	650°C	Erdgas, Kohlegas, Biogas, Wasserstoff
Phosphorsäure Brennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell) PAFC	konzentrierte Phosphorsäure (H_3PO_4)	160 - 200°C	Wasserstoff
Direktmethanol-Brennstoffzelle (Direct Methanol Fuel Cell) DMFC	protonenleitende Membran	80 - 110°C	Methanol (MeOH)
Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Fuel Cell) PEFC	protonenleitende Membran	50 - 80°C	Wasserstoff
Alkalische Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell) AFC	Kalilauge (KOH)	70 - 120°C	hochreiner Wasserstoff

45288C05

Tabelle 1.1: Brennstoffzellentypen, Betriebstemperaturen und eingesetzte Brennstoffe [5,6]

Die Typen AFC, PEFC und DMFC werden zu den Niedertemperatur-Brennstoffzellen gezählt und zeichnen sich vor allem durch gutes dynamisches Lastverhalten aus. PAFC, MCFC und SOFC hingegen werden als Hochtemperatur-Brennstoffzellen bezeichnet und bevorzugt für kontinuierlichen Lastbetrieb eingesetzt. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen über 600°C können MCFC und SOFC direkt mit Kohlenwasserstoffen (z.B. Erdgas, Biogas) versorgt werden, aus denen in einem internen Reformierungsprozess Wasserstoff abgespalten wird. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind PEFC, die mit Wasserstoff als Brennstoff und Sauerstoff bzw. Luft als Oxydant betrieben werden. PEFC sind relativ unkompliziert in der Handhabung und weisen ein breites Anwendungsspektrum im Leistungsbereich von wenigen Watt bis hin zu mehreren 100 kW auf. Neben der weiterhin notwendigen Grundlagenforschung wird heute bereits die Kommerzialisierung von PEFC-Aggregaten im Rahmen von Demonstrationsprojekten und ersten Kleinserien weltweit vorangetrieben [6,7].

1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Stack- und Systementwicklung kommt effektiven Diagnosemethoden zur Untersuchung und Optimierung von PEFC eine fundamentale Bedeutung zu. Polarisationskurven und Stöchiometrie Kennlinien stellen hierfür relativ unkomplizierte Verfahren dar, die nur einen geringen apparativen Aufwand erfordern und mit deren Hilfe die wichtigsten Mechanismen bereits veranschaulicht werden können. Aufgrund der vielfachen Wechselwirkungen und der sich häufig überlagernden Phänomene in PEFC sind diese Methoden jedoch für eine differenzierte Betrachtung oft nicht ausreichend. Detailliertere Erkenntnisse während des Betriebs lassen sich beispielsweise durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie erzielen [8-10], die im oberen Frequenzbereich durch die Stromunterbrechungs- bzw. Strompulsmethode sinnvoll ergänzt werden kann [11,12].

Einen wesentlichen Nachteil dieser Standarddiagnosemethoden stellt die Tatsache dar, dass in der Regel nur integrale Aussagen über das Leistungsverhalten von PEFC möglich sind. Der Idealfall einer homogenen Zelle liegt in der Realität jedoch kaum vor, vielmehr treten mehr oder minder ausgeprägte Gradienten der elektrochemischen Stoffumsetzung über die aktive Elektrodenfläche auf. Um lokale Effekte sichtbar zu machen und die wesentlichen Einflussparameter analysieren zu können, wurden in den letzten Jahren diverse Ansätze zur orts aufgelösten Strommessung entwickelt, die sich in bezug auf Methodik, Auflösungsvermögen und Implementierungsaufwand teilweise erheblich unterscheiden. Ausschlaggebend sind hierfür in erster Linie die konstruktiven Eigenschaften der zu untersuchenden Brennstoffzellen (Labor-Einzelzellen mit kleiner aktiver Fläche, Einzelzellen mit anwendungstechnisch relevanten Dimensionen, evtl. Brennstoffzellenstapel) und der jeweilige Fokus der Analyse, der sich von Phänomenen im Millimeterbereich bis hin zu einer mehr oder minder makroskopischen Betrachtung bei unterschiedlichen Betriebsparametern erstrecken kann. Allgemein stehen für die messtechnische Untersuchung von Stromdichteverteilungen in PEFC zwei grundsätzliche Vorgehensweisen zur Auswahl [13]:

- Konstruktion einer Versuchszelle, die hinsichtlich Genauigkeit und Auflösung für Stromdichtemessungen optimiert ist
- Ausrüstung einer „realen“ Zelle mit der notwendigen Sensorik für eine orts aufgelöste Stromdichtemessung.

Im ersten Fall sind exakte und hoch aufgelöste Messungen möglich, die jedoch vor allem aufgrund von Skalierungseffekten nur schwer auf anwendungstechnisch relevante Zellkonfigurationen übertragbar sind. Im zweiten Fall besteht die Herausforderung darin, die Sensorik so in die Brennstoffzelle zu integrieren, dass die fluiddynamischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften so weit wie möglich erhalten bleiben. Zielsetzung der Arbeit ist die Entwicklung und Erprobung einer neuen Messmethode, die in technisch relevanten Polymer-Elektrolyt-Einzelzellen mit vorgegebenen konstruktiven Merkmalen einsetzbar ist und die Analyse räumlich ausgedehnter, makroskopischer Phänomene ermöglicht. In diesem Fall ist die zweite Vorgehensweise der Entwicklung einer Versuchszelle vorzuziehen, d.h. die Messtechnik wurde an existierende Zellen angepasst und dabei eine örtliche Auflösung von einigen Quadratzentimetern pro Rasterpunkt als ausreichend definiert. Besondere Aufmerksamkeit wurde auf eine hohe Flexibilität der Messmethode im Hinblick auf unterschiedliche Zellkonfigurationen sowie auf die grundsätzliche Möglichkeit zur Stapelintegration gelegt.

Im nachfolgenden Kapitel 2 der Arbeit werden zunächst die grundlegenden Funktionsmechanismen von PEFC erläutert und der momentane Stand der Technik dargelegt. Daran anschließend werden in Kapitel 3 die verwendeten Versuchszellen sowie der Versuchsaufbau spezifiziert und auf die Aus-

wertung und Darstellung von Messdaten eingegangen. Im Rahmen der Arbeit wurden zwei unterschiedliche Zellkonfigurationen mit jeweils 100 cm^2 aktiver Fläche analysiert, die am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Ulm entwickelt wurden. In Kapitel 4 werden zunächst die in der Literatur dokumentierten Ansätze zur orts aufgelösten Stromdichtemessung in PEFC vorgestellt, auf deren Grundlage eine neue Messmethode mit unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine realisiert wurde. Mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode wird die erreichbare Genauigkeit im Vergleich zu konventionellen Ansätzen quantifiziert und ein Vorgehen aufgezeigt, mit dem die Messunsicherheit aufgrund von Lateralströmen abgeschätzt werden kann. Versuchsergebnisse sind in Kapitel 5 dargestellt, wobei insbesondere der charakteristische Wasserhaushalt von PEFC im stationären und dynamischen Betrieb sowie das Zellverhalten bei variablen Umsetzungsgraden der Reaktanden untersucht wurden. Durch numerische Strömungssimulationen, die in Kapitel 6 dargestellt sind, konnten lokale Fluidströme in Strömungsverteilern und Gasdiffusionslagen nachgebildet und damit die experimentellen Ergebnisse der Arbeit zusätzlich unterstützt werden. In Kapitel 7 werden schließlich die wesentlichen Schlussfolgerungen aus den Experimenten und Simulationsrechnungen der Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Anwendungsmöglichkeiten der entwickelten Messmethode, unter anderem in Kombination mit alternativen Diagnosemethoden, gegeben.

2 Grundlagen der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle

Brennstoffzellen wandeln die in einem Brennstoff (z.B. Wasserstoff, Erdgas) gespeicherte chemische Energie direkt in Elektrizität und Wärme um, wobei die Stromerzeugung im Gegensatz zu konventionellen Wärmekraftmaschinen nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt ist. Weitere Vorteile der Brennstoffzellentechnologie sind geringe Lärm- und Schadstoffemissionen, gute Skalierbarkeit sowie ein hohes Miniaturisierungspotenzial. Durch diese charakteristischen Eigenschaften eröffnen sich vielfältige Einsatzmöglichkeiten, die von der Anwendung in elektrischen und elektronischen Kleingeräten über die Antriebstechnik bis hin zur stationären Stromversorgung und Kraft-Wärme-Kopplung reichen. Wie in der Batterie wird in der Brennstoffzelle durch einen elektrochemischen Prozess Gleichstrom erzeugt, allerdings erfolgt die Speicherung des Brennstoffes wie bei der Wärmekraftmaschine extern [14,15]. Gegenstand der Arbeit sind ausschließlich Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEFC), die mit Wasserstoff als Brennstoff und Sauerstoff bzw. Luft als Oxydant betrieben werden. PEFC sind relativ unkompliziert in der Handhabung und weisen ein breites Anwendungsspektrum im Leistungsbereich von wenigen Watt bis hin zu mehreren 100 kW auf, z.B. als Stromerzeuger für tragbare elektronische Geräte, als Fahrzeugantriebe oder als dezentrale Energiewandler in der Kraft-Wärme-Kopplung.

2.1 Aufbau und Funktionsprinzip

In Abbildung 2.1 ist das Funktionsprinzip sowie der geschichtete Aufbau einer wasserstoffgespeisten PEFC schematisch dargestellt. Das Kernstück bildet dabei die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit mit einer Stärke von weniger als 300 μm . Sie besteht aus einer festen Polymermembran, die als saurer Elektrolyt dient, und beidseitig angebrachten Kohlenstoffelektroden. Die Elektroden sind mit einem fein verteilten Edelmetallkatalysator (in der Regel Platin oder Platinlegierungen) belegt, um ausreichende Reaktionsraten zu erzielen. Auf beiden Seiten der Membran-Elektroden-Einheit werden Gasdiffusionsschichten angepresst, die für eine optimale Verteilung und Heranführung der Reaktanten an die aktive Schicht sorgen. Die gesamte Einheit wird von zwei Strömungsverteilern umschlossen, welche über Kanäle die Gaszuführung an die porösen Strukturen realisieren.

Während des Betriebs wird der Brennstoffzelle über die anodenseitigen Gasverteilerkanäle Wasserstoff zugeführt, der durch die Gasdiffusionsschicht zur Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche diffundiert und dort unter Elektronenabgabe oxidiert wird:



Die Elektronen bewegen sich über den äußeren Stromkreis und verrichten dabei elektrische Arbeit. Die Membran hingegen arbeitet aufgrund ihrer Säureeigenschaft als Protonenaustauscher, d.h. lediglich die H^+ -Ionen wandern durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode.

Auf der Kathodenseite wird der Zelle Luft bzw. Sauerstoff zugeführt, der ebenfalls durch die Gasdiffusionslage diffundiert und an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche reduziert wird:



Als Gesamtreaktion in PEFC ergibt sich aus den Teilreaktionen (2.1) und (2.2) :



Die Erzeugung von elektrischer Energie geschieht also durch eine Redox-Reaktion, wobei die anodische Oxidation von Wasserstoff und die kathodische Reduktion von Sauerstoff durch den Elektrolyten räumlich getrennt ablaufen. Bei dieser sogenannten „kalten Verbrennung“ entsteht als einziges Produkt Wasser, die Bildung von Schadstoffen hingegen ist durch die niedrige Betriebstemperatur der PEFC auch bei Verwendung von Luftsauerstoff ausgeschlossen.

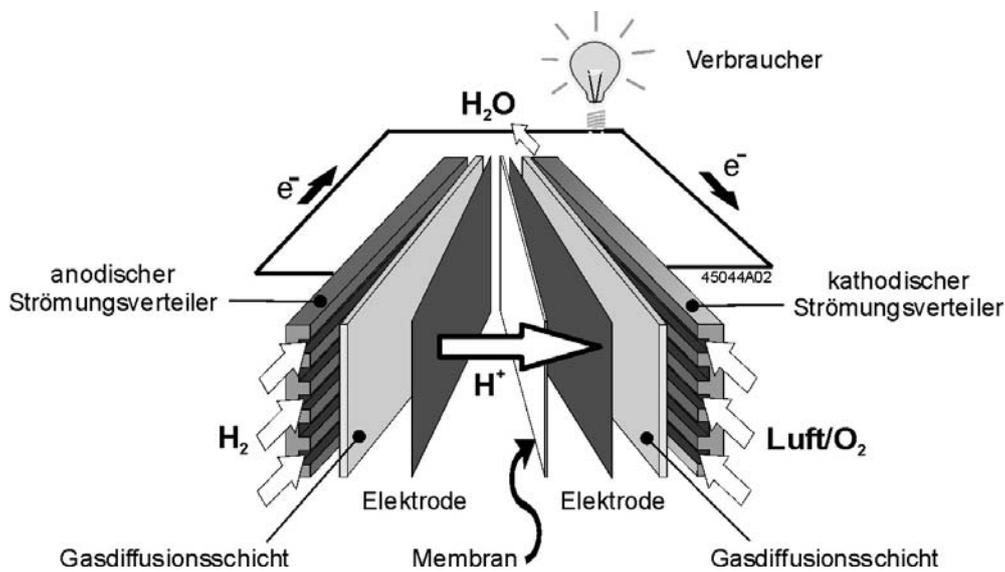


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip und schematischer Aufbau der PEFC (Quelle: Paul Scherrer Institut)

Der Zusammenhang zwischen elektrischer Ladung Q und der an einer Elektrode abgeschiedenen Stoffmenge n wird quantitativ durch das Faradaysche Gesetz

$$Q = z \cdot n \cdot F \quad (2.4)$$

beschrieben, wobei F die Faraday-Konstante ($9,6485 \cdot 10^4 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$) und z die Anzahl der pro Formel-einheit ausgetauschten Elektronen darstellt. Nach den Reaktionsgleichungen (2.1) und (2.2) gilt für Wasserstoff und Produktwasser $z = 2$, für Sauerstoff $z = 4$. Die Differentiation nach der Zeit und Umstellung von Gleichung (2.4) liefert den Zusammenhang zwischen dem Laststrom I und den Stoffströmen \dot{n} der jeweiligen Reaktanden bzw. des Reaktionsproduktes in $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$\dot{n} = \frac{I}{z \cdot F}. \quad (2.5)$$

Gleichung (2.5) definiert somit genau die Stoffmengen, mit denen die Zelle pro Zeiteinheit versorgt werden muss, um einen Strom I zu erzeugen. Höhere Zellspannungen und somit auch höhere Leistungsdichten werden durch eine höhere Reaktandenkonzentration an der elektrochemisch aktiven Schicht erzielt, d.h. indem Wasserstoff und Sauerstoff überstöchiometrisch zugeführt werden [16]. Das stöchiometrische Verhältnis λ für die jeweilige Spezies ist definiert als der Quotient aus tatsäch-

lich zugeführtem Stoffstrom \dot{n}_{zu} und dem für die elektrochemische Reaktion benötigten Stoffstrom $\dot{n}_{\text{stöch}}$:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{\text{zu}}}{\dot{n}_{\text{stöch}}} \quad (2.6)$$

In der Arbeit wird als Betriebsparameter von Versuchszellen stets der Umsetzungsgrad u angegeben, der als Kehrwert des stöchiometrischen Verhältnisses definiert ist.

2.2 Thermodynamische Grundlagen der PEFC

Mit Hilfe der Thermodynamik lässt sich die maximal erreichbare Spannung einer Brennstoffzelle sowie der theoretisch erreichbare elektrische Wirkungsgrad bestimmen. Die thermoneutrale oder auch enthalpische Zellspannung

$$U_{\text{th}} = -\frac{\Delta H}{z \cdot F} \quad (2.7)$$

kann für die Bildung von flüssigem Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff im Standardzustand ($T_0 = 298 \text{ K}$, $p_0 = 1,013 \text{ bar}$) mit Hilfe der Standardreaktionsenthalpie $\Delta H_0 = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen ($z = 2$) zu $U_{\text{th},0} = 1,48 \text{ V}$ berechnet werden [17].

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG der Gesamtreaktion entspricht im reversiblen Fall der elektrischen Arbeit, die von der Brennstoffzelle abgegeben wird, wenn die Reaktanden und das Produktwasser bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zu- bzw. abgeführt werden:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.8)$$

Die Differenz zwischen der freien Reaktionsenthalpie ΔG und der Reaktionsenthalpie ΔH ist durch die Entropieänderung ΔS bzw. durch die Wärmeerzeugung $T \cdot \Delta S$ bestimmt [16]. Im Standardzustand gilt $\Delta G_0 = -237,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S_0 = -163,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Eine negative Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG bedeutet, dass die Reaktion spontan abläuft.

Mit Hilfe der Gleichung für die reversible Zellspannung (elektromotorische Kraft)

$$U_{\text{rev}} = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (2.9)$$

lässt sich aus ΔG_0 und $z = 2$ unter Standardbedingungen $U_{\text{rev},0} = 1,23 \text{ V}$ berechnen. Der Zahlenwert für U_{rev} variiert im allgemeinen jedoch in Abhängigkeit von Druck und Temperatur entsprechend der Abhängigkeit von ΔG von diesen Größen. In Formeln ausgedrückt lautet die Temperaturabhängigkeit

$$\left. \frac{\partial U_{\text{rev}}}{\partial T} \right|_p = -\frac{1}{zF} \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_p = \frac{\Delta S}{zF} < 0 \quad (2.10)$$

und die Druckabhängigkeit

$$\left. \frac{\partial U_{\text{rev}}}{\partial p} \right|_T = -\frac{1}{zF} \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right|_T = -\frac{\Delta V}{zF} > 0. \quad (2.11)$$

Dementsprechend ist die Temperaturabhängigkeit durch die Entropieänderung ΔS bei der Reaktion gegeben und die Druckabhängigkeit durch die Volumenänderung ΔV . Da ΔS für die H_2/O_2 -Reaktion nach Gleichung (2.3) negativ ist, sinkt das reversible Zellpotenzial mit steigender Temperatur. Die Volumenänderung ist für die Reaktion ebenfalls negativ, weshalb das reversible Potenzial mit steigendem Druck zunimmt [16].

Bei den relativ niedrigen Druckniveaus in PEFC können die Reaktanden Wasserstoff und Sauerstoff als ideale Gase betrachtet werden. In diesem Fall wird die gesamte Druck- und Temperaturabhängigkeit von U_{rev} durch eine modifizierte Form der Nernst-Gleichung beschrieben [18,19]:

$$U_{rev} = U_{rev,0} + \frac{\Delta S_0}{2F}(T - T_0) + \frac{RT}{2F} \ln(p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot p_{H_2O}^{-1}) \quad (2.12)$$

wobei $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ die molare Gaskonstante und p_i den auf $p_0 = 1,013 \text{ bar}$ bezogenen Partialdruck (d.h. die Aktivität) der Spezies i darstellt. Aus der Gleichung geht hervor, dass bei Betrieb der Zelle mit Luft anstatt mit reinem Sauerstoff aufgrund des niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks eine verminderte Gleichgewichtsspannung zu erwarten ist. Weiterhin sind aus rein thermodynamischer Sicht niedrige Betriebstemperaturen und hohe Gasdrücke anzustreben, um eine hohe Ruhespannung zu erhalten.

Der ideale Wirkungsgrad einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle folgt aus der maximal gewinnbaren Arbeit ΔG , bezogen auf die Reaktionsenthalpie ΔH :

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = -\frac{U_{rev} \cdot z \cdot F}{\Delta H} \quad (2.13)$$

Unter Standardbedingungen gilt $\eta_{ideal} = 83,0 \%$, d.h. mit Brennstoffzellen lassen sich im Vergleich zur konventionellen Energiewandlung mit Wärmekraftmaschinen relativ hohe theoretische Wirkungsgrade erzielen. In Abbildung 2.2 sind der Carnot-Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine und der ideale Wirkungsgrad einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Der Carnot-Prozess stellt den idealen Kreisprozess für die Umwandlung von Wärme in Arbeit dar, dessen Wirkungsgrad sich aus den oberen und unteren Prozesstemperaturen T_o und T_u errechnet:

$$\eta_c = \frac{T_o - T_u}{T_o} = 1 - \frac{T_u}{T_o} \quad (2.14)$$

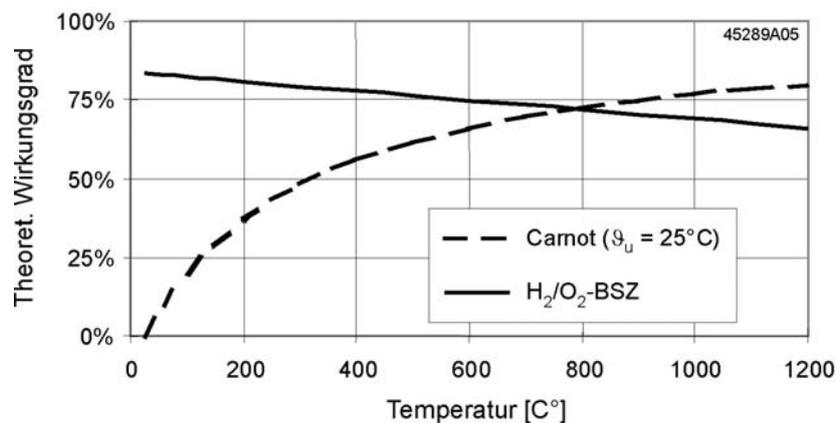


Abbildung 2.2: Vergleich des Carnot-Wirkungsgrades mit dem idealen Brennstoffzellenwirkungsgrad

Für die praktische Anwendung ist es nicht ausreichend, Brennstoffzellen mit Hilfe der Gesetze der Thermodynamik als reversible Systeme zu betrachten. Vielmehr treten in der Realität wie bei jedem technischen System Verluste auf, die den Wirkungsgrad reduzieren. Die charakteristischen Kenngrößen von realen Brennstoffzellenprozessen werden deshalb im nachfolgenden Kapitel detaillierter diskutiert.

2.3 Verlustmechanismen

In der Realität stellt sich selbst im Leerlauf von PEFC eine kleinere Spannung als das reversible Zellpotenzial ein. Die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung und der tatsächlich gemessenen Leerlaufspannung U_{LL} wird als Ruheüberspannung η_{rev} bezeichnet. Sie wird hervorgerufen durch elektrochemische Nebenreaktionen an den Elektroden (z.B. Aufbau von Platinoxid, Bildung von Wasserstoffperoxid) und Durchtritt von Reaktanden durch die Membran, die zur Bildung von Mischpotenzialen führen [10]. Abbildung 2.3 zeigt den weiteren Rückgang der Zellspannung durch irreversible Verluste, sobald ein Laststrom entnommen wird. Diese Spannungsverluste werden als Überspannungen oder Überpotenziale bezeichnet und können auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden:

- Aktivierungs-/Durchtrittsüberpotenzial η_{Akt}
- Widerstandsüberpotenzial η_R
- Konzentrations-/Diffusionsüberpotenzial η_{Diff} .

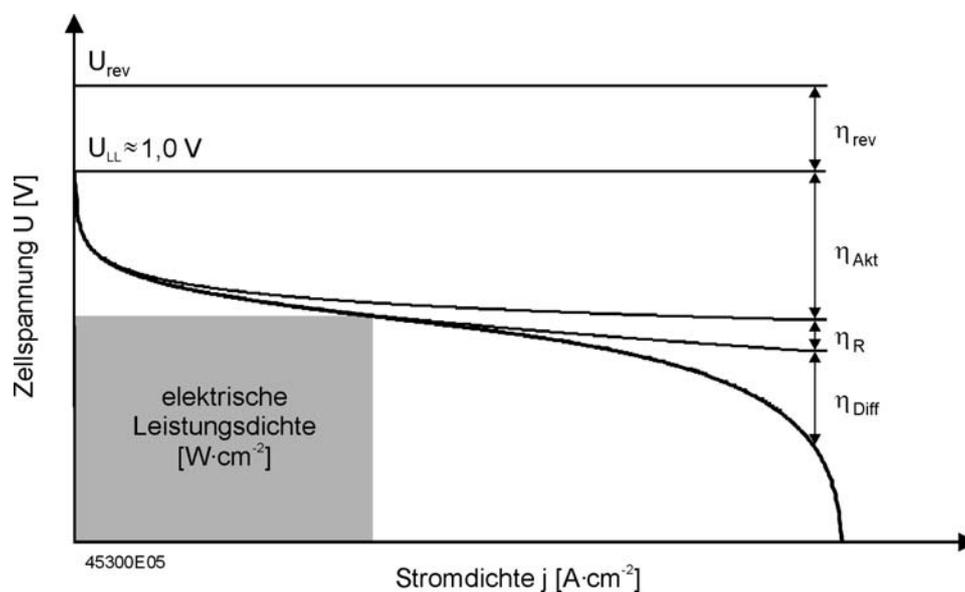


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Spannungsverluste in PEFC (U_{rev} – reversible Zellspannung, U_{LL} – Leerlaufspannung, η_{rev} – Ruheüberspannung, η_{Akt} – Aktivierungs-/Durchtrittsüberspannung, η_R – Widerstandsüberspannung, η_{Diff} – Konzentrations-/Diffusionsüberspannung)

Das Aktivierungsüberpotenzial ergibt sich aus der Trägheit der Elektrodenkinetik und bestimmt die Stromdichte-Spannungs-Charakteristik bei kleinen Stromdichten. Das Widerstandsüberpotenzial repräsentiert einen ohmschen Spannungsabfall und nimmt linear mit der Stromdichte zu, solange der

Innenwiderstand der Zelle über den gesamten Lastbereich konstant bleibt. Verluste durch limitierten Gastransport zu den elektrochemisch aktiven Schichten dominieren bei hohen Zellströmen und verursachen ein Diffusionsüberpotenzial.

Somit gilt für die Brennstoffzelle unter Stromfluss:

$$U(j) = U_{\text{rev}} - \eta = \underbrace{U_{\text{rev}} - \eta_{\text{rev}}}_{U_{\text{LL}}} - \eta_{\text{Akt}} - \eta_{\text{R}} - \eta_{\text{Diff}} \quad (2.15)$$

2.3.1 Aktivierungsüberpotenzial

Das Aktivierungs- oder Durchtrittsüberpotenzial ist auf die begrenzte Geschwindigkeit der Elektrodenprozesse zurückzuführen, d.h. auf die limitierte Kinetik der Wasserstoffoxidation bzw. Sauerstoffreduktion. Quantitativ lässt sich der Zusammenhang zwischen der Stromdichte j und der Durchtrittsüberspannung η_{Akt} an einer PEFC-Elektrode durch die Butler-Volmer-Gleichung beschreiben [20]:

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_{\text{Akt}}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_{\text{Akt}}\right) \right) \quad (2.16)$$

Hierbei steht j_0 für die Austauschstromdichte in $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und α für den sogenannten Durchtrittsfaktor. An der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt herrscht ein dynamisches Gleichgewicht, d.h. auch bei $\eta_{\text{Akt}} = 0$ findet ein ständiger Ladungsaustausch statt, obwohl nach außen hin kein Strom fließt. Die Austauschstromdichte j_0 gibt an, wie groß die jeweiligen Stromdichten der Vor- und Rückreaktion im Gleichgewichtsfall sind und stellt somit ein wichtiges Maß für die Aktivität des verwendeten Katalysators dar. Die Wasserstoffoxidation weist an Platin eine relativ hohe Austauschstromdichte von ungefähr $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf, d.h. das Durchtrittsüberpotenzial bleibt auch bei hohen Stromdichten niedrig. Für die Sauerstoffreduktion hingegen ist j_0 mit etwa $10^{-3} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ um Größenordnungen kleiner, weshalb die Aktivierungsverluste in PEFC im wesentlichen durch die träge Kinetik der Kathode verursacht werden [10,21]. Der Durchtrittsfaktor α stellt einen Symmetriefaktor dar und beschreibt den Übergang der Ladungsträger von der Elektrode zum Elektrolyten und umgekehrt. Dadurch wird berücksichtigt, dass die zu überwindende Energieschwelle für beide Reaktionsrichtungen unterschiedlich sein kann. Die Halbzellenreaktionen (2.1) und (2.2) der H_2/O_2 -PEFC weisen Durchtrittsfaktoren zwischen 0,4 und 0,6 auf [22].

Für den praktisch relevanten Fall eines hohen positiven Durchtrittsüberpotenzials ($\eta_{\text{Akt}} > 50 \text{ mV}$) kann der zweite Potenzialausdruck der Butler-Volmer-Gleichung vernachlässigt werden und man erhält:

$$j = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_{\text{Akt}}\right) \quad (2.17)$$

Durch Umformung resultiert daraus die sogenannte Tafel-Gleichung in allgemeiner Form:

$$\eta_{\text{Akt}} = \frac{RT}{\alpha z F} \cdot \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (2.18)$$

bzw. in der häufiger angewendeten halblogarithmischen Schreibweise:

$$\eta_{\text{Akt}} = -2,3 \frac{RT}{\alpha z F} \cdot \log(j_0) + 2,3 \frac{RT}{\alpha z F} \cdot \log(j) = A + B \cdot \log(j) \quad (2.19)$$

Der Term B wird als Tafel-Neigung bezeichnet und nimmt bei Raumtemperatur einen typischen Wert von etwa $60 \text{ mV/Stromdekade}$ an. Das bedeutet, dass eine Verzehnfachung der Stromdichte (z.B. von

1 mA·cm⁻² auf 10 mA·cm⁻² oder von 100 mA·cm⁻² auf 1 A·cm⁻²) einen Anstieg der Durchtrittsüberspannung von 60 mV verursacht. Die Entwicklung von Elektrokatalysatoren für PEFC zielt deshalb darauf ab, Materialien und Strukturen mit möglichst kleiner Tafel-Neigung zu finden [16].

2.3.2 Widerstandsüberpotenzial

Das Widerstandsüberpotenzial ist nicht an Elektrodenprozesse gekoppelt, sondern stellt den Spannungsabfall an den resistiven Komponenten der PEFC dar und folgt somit dem linearen Ohmschen Gesetz:

$$\eta_R = R_\Omega \cdot j. \quad (2.20)$$

Der Gesamtwiderstand R_Ω der Zelle setzt sich aus den elektronischen und ionischen Teilwiderständen sowie aus den Kontaktwiderständen zusammen. Dominiert wird der Innenwiderstand der PEFC durch die begrenzte Ionenleitfähigkeit der Membran [23].

2.3.3 Konzentrationsüberpotenzial

Durch Stofftransporthemmungen ändert sich v.a. bei hohen Stromdichten die Konzentration der Reaktanden an der aktiven Schicht und es tritt eine Veränderung der für eine bestimmte Stromdichte erforderlichen Überspannung ein. Die an einer Elektrode auftretende Potenzialänderung wird als Konzentrations- oder Diffusionsüberspannung η_{Diff} bezeichnet [20].

In eindimensionalen Systemen und unter der Voraussetzung eines linearen Konzentrationsabfalls lässt sich aus dem ersten Fickschen Gesetz der Molenstrom J pro Fläche und Zeiteinheit ableiten:

$$J = D \frac{(c_A - c_S)}{\delta} \quad (2.21)$$

wobei c_A die ungestörte Konzentration (Ausgangskonzentration) darstellt, c_S die Oberflächenkonzentration an der elektrochemisch aktiven Schicht, D den Diffusionskoeffizienten und δ die Dicke der Diffusionsschicht.

Zusammen mit dem Faradayschen Gesetz (2.4), das den Zusammenhang zwischen elektrischer Ladung und abgeschiedener Stoffmenge beschreibt, folgt daraus für die Stromdichte j :

$$j = zFD \frac{(c_A - c_S)}{\delta}. \quad (2.22)$$

Die in Folge von Stofftransporteffekten maximal erreichbare Stromdichte wird als Grenzstromdichte j_L bezeichnet. Sie tritt auf, wenn c_S auf Null absinkt:

$$j_L = \frac{zFDc_A}{\delta}. \quad (2.23)$$

Durch geeignete Umformung folgt aus den Gleichungen (2.22) und (2.23):

$$\frac{c_S}{c_A} = 1 - \frac{j}{j_L}. \quad (2.24)$$

Im Gleichgewichtsfall, d.h. wenn kein Strom fließt, gilt an der Elektrode die Nernst-Gleichung für das auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogene Potenzial φ [16]:

$$\varphi_{j=0} = \varphi_{\text{rev}} + \frac{RT}{zF} \ln(c_A). \quad (2.25)$$

Sobald ein Strom fließt, wird die Oberflächenkonzentration kleiner als die Ausgangskonzentration und Gleichung (2.25) verändert sich zu

$$\varphi = \varphi_{\text{rev}} + \frac{RT}{zF} \ln(c_S). \quad (2.26)$$

Die Spannungsdifferenz, die durch die Konzentrationsänderung erzeugt wird, wird als Konzentrations- oder Diffusionsüberpotenzial η_{Diff} bezeichnet:

$$\eta_{\text{Diff}} = \varphi - \varphi_{j=0} = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_S}{c_A}\right). \quad (2.27)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.24) folgt daraus schließlich:

$$\eta_{\text{Diff}} = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{j}{j_L}\right). \quad (2.28)$$

An der Ausbildung des Diffusionsüberpotenzials sind die unterschiedlichen Regionen der MEE und die GDS beteiligt. Dabei überlagern sich die einzelnen Effekte und stehen zudem in gegenseitiger Wechselwirkung [24].

2.3.4 Wirkungsgrade

Der Gesamtwirkungsgrad der elektrochemischen Energiewandlung in Brennstoffzellen setzt sich aus drei Komponenten zusammen:

$$\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{ideal}} \cdot \eta_U \cdot \eta_I \quad (2.29)$$

wobei η_{ideal} den in Kapitel 2.2 behandelten idealen Wirkungsgrad beschreibt, η_U den sogenannten Spannungswirkungsgrad und η_I den Stromwirkungsgrad. Das Produkt aus η_U und η_I wird im allgemeinen als Energiewirkungsgrad η_E bezeichnet.

Der Spannungswirkungsgrad ist definiert als das Verhältnis von Zellspannung (Klemmenspannung) U_K zum reversiblen Zellpotenzial U_{rev} und trägt den im Betrieb auftretenden Überspannungen Rechnung:

$$\eta_U = \frac{U_K}{U_{\text{rev}}}. \quad (2.30)$$

PEFC werden üblicherweise in einem Spannungsbereich von etwa 0,5 bis 0,8 V betrieben, d.h. der Spannungswirkungsgrad beträgt für $U_{\text{rev}} = 1,23 \text{ V}$ zwischen 41 und 65 %.

Der Stromwirkungsgrad oder Faradaysche Wirkungsgrad ist ein Maß für den Anteil des zugeführten Wasserstoffs, der zur Stromerzeugung verwendet wird. Er ist definiert als das Verhältnis von tatsächlichem Laststrom I zum theoretisch möglichen Strom I_{th} :

$$\eta_I = \frac{I}{I_{\text{th}}}. \quad (2.31)$$

Der theoretische Strom I_{th} ist über das Faradaysche Gesetz (2.4) mit dem Wasserstoffstrom \dot{n}_{H_2} durch die Zelle verknüpft:

$$I_{th} = z \cdot F \cdot \dot{n}_{H_2} . \quad (2.32)$$

Im Bruchteil $(1-\eta_I)$ sind Verluste durch Rekombination (d.h. Permeation von Wasserstoff durch die Membran), Undichtigkeiten und Nebenreaktionen enthalten. Wird die Zelle überstöchiometrisch betrieben und der überschüssige Wasserstoff nicht wieder in den Systemkreislauf zurückgeführt, so nimmt der Stromwirkungsgrad zusätzlich um den Anteil des ausgestoßenen Brennstoffes ab.

2.4 Komponenten von PEFC

2.4.1 Membran-Elektroden-Einheit

Die Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten als zentrale Komponente für die Energiewandlung in PEFC begann bereits während der 1950er Jahre und wurde wesentlich durch die Forschungsarbeiten der Chemiker Willard T. Grubb und Leonard W. Niedrach angestoßen. Im Jahre 1955 modifizierte Grubb in den Labors des US-amerikanischen Konzerns General Electric bereits bestehende Brennstoffzellenkonzepte, indem er Copolymere aus sulfoniertem Polystyrol und Divinylbenzol als Ionenaustauschmembranen einsetzte. Drei Jahre später erfand Niedrach eine Methode, Platin als Edelmetallkatalysator auf diesen Membranen abzuscheiden, was zur Entwicklung der sogenannten „Grubb-Niedrach-Brennstoffzelle“ führte. Trotz der anfangs noch bescheidenen Lebensdauern und der immens hohen Katalysatorbelastung wurden die Forschungsarbeiten bei General Electric und der NASA fortgeführt und voll funktionsfähige PEFC-Systeme mit einer Leistung von 1 kW_{el} im Gemini-Raumfahrtprogramm eingesetzt. Seit Mitte der 1960er Jahre konnten im Hinblick auf Langzeitstabilität, Leistungsverhalten und Kosten der Membran-Elektroden-Einheit deutliche Fortschritte erzielt werden, insbesondere durch den Einsatz neuer Materialien und Fertigungsverfahren. Wesentliche Innovationen waren die Einführung perfluorierter, schwefelsaurer Membranen und die kontinuierliche Verminderung der Platinbelastung, die zu einem anhaltenden Interesse an der PEFC-Technologie in Forschung und Entwicklung geführt haben [14].

Aufgabe der Membran ist es, die Reaktanden Wasserstoff und Sauerstoff gasdicht voneinander zu trennen und gute Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten. Am weitesten verbreitet sind heute perfluorierte, schwefelsaure Ionomere (PFSI) wie beispielsweise Nafion[®], die je nach Hersteller und Typ zwischen 25 und 250 µm dick sind. PFSI-Membranen bestehen im allgemeinen aus einer Polytetrafluorethylen-Hauptkette (backbone) und daran angelagerten Seitenketten, die in Schwefelsäuregruppen terminieren. Charakteristische Eigenschaften sind die gute mechanische, thermische und chemische Beständigkeit bei PEFC-üblichen Betriebszuständen sowie eine hohe ionische Selektivität und Protonenleitfähigkeit, die im gut befeuchteten Zustand bis zu 0,2 S·cm⁻¹ betragen kann [16,25].

Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften wurden PFSI-Membranen in den 1980er Jahre als ideales Elektrolytmaterial für PEFC angesehen. Die in der Folgezeit gewonnenen Erfahrungen und das zunehmende kommerzielle Interesse an der Brennstoffzellentechnologie ließen jedoch neue Herausforderungen und Schwachpunkte zu Tage treten, die einer erfolgreichen Markteinführung von PEFC entgegen stehen. So funktionieren die derzeit gebräuchlichen Polymerelektrolytmembranen nur im hydratisierten Zustand als Protonenleiter, weshalb die Betriebstemperaturen auf etwa 80°C beschränkt und oftmals

sekundäre Systemkomponenten zur Befeuchtung der Reaktionsgase notwendig sind. Als Folge der niedrigen Arbeitstemperatur ist zudem die Kinetik der Sauerstoffreduktion relativ träge, weshalb intensiv nach neuen Membranmaterialien geforscht wird. Diese sollen Protonen auch bei niedrigen Befeuchtungszuständen oder im Idealfall sogar ohne die Unterstützung durch Wassermoleküle leiten und Betriebstemperaturen zwischen 120 und 200°C ermöglichen [25,26].

Weitere Nachteile der heute verfügbaren PFSI-Membranen sind die niedrigen Lebensdauern und die hohen Kosten. Zwar konnten im Labor über 50.000 Betriebsstunden nachgewiesen werden, bei dynamischer Fahrweise oder unter praxisnahen Betriebsbedingungen beschränken sich die Lebensdauern jedoch in der Regel auf einige hundert bis wenige tausend Stunden [27,28]. Aktuelle Kostenangaben für PFSI-Membranen schwanken je nach Hersteller, Dicke und Konfiguration der MEE zwischen 250 und 700 US\$·m⁻² beziehungsweise zwischen 40 und 360 US\$·kW_{el}⁻¹. Sie liegen somit noch deutlich über den angestrebten Zielkosten von etwa 5 bis 10 US\$·kW_{el}⁻¹, was hauptsächlich auf die niedrigen Fertigungskapazitäten und besondere umweltschutztechnische Maßnahmen beim Umgang mit fluorierten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist [25,29].

Um ausreichende Stoffumsetzungsraten bei den niedrigen Betriebstemperaturen zu erzielen, ist für die Halbzellenreaktionen der Einsatz von Platin als Edelmetallkatalysator notwendig. PEFC-Elektroden bestehen heute meist aus fein verteilten Platinpartikeln mit 2 bis 5 nm Durchmesser, die an Kohlenstoffpartikel mit etwa 50 nm Durchmesser gebunden sind (kohlenstoffgeträgertes Platin, Pt/C). Die Elektroden sind zudem porös, so dass die Reaktanden durch die Struktur diffundieren und an die Reaktionszentren gelangen können. Durch den geringen Durchmesser der Partikel und die hohe Dispergierung wird eine große effektive Fläche erreicht, d.h. auch bei vergleichsweise geringer Platinbeladung erfolgt an vielen Stellen gleichzeitig die Oxidation von Wasserstoff bzw. die Reduktion von Sauerstoff [30]. Um den Ausnutzungsgrad des Platins weiter zu verbessern und die Protonenleitfähigkeit innerhalb der Elektrode zu erhöhen, wird die poröse Struktur oft zusätzlich mit einer Elektrolytlösung imprägniert. Im Vergleich zu den frühen PEFC-Elektroden mit Platinschwarz (platinum black) als Katalysator konnte der Edelmetalleinsatz durch diese Maßnahmen von ursprünglich 25 mg·cm⁻² auf 0,4 bis 0,8 mg·cm⁻² reduziert werden. Für die Zukunft wird eine weitere Absenkung des Platinbedarfs auf Werte unter 0,2 mg·cm⁻² angestrebt, wozu jedoch eine deutliche Verbesserung der kathodischen Reaktionskinetik gegenüber dem heutigen Stand der Technik notwendig ist. Als Alternativen zu Pt/C werden deshalb kohlenstoffgeträgerte Platinlegierungen wie Pt-Co/C, Pt-Fe/C oder Pt-Ni/C erprobt, an denen eine höhere Aktivität der Sauerstoffreduktion zu beobachten ist. Weitere Optimierungspotenziale bieten zudem neue Trägermaterialien, z.B. Kohlenstoff-Nanofasern und Nanoröhren [16,21].

Für die Beschichtung von Membranen mit dem Elektrodenmaterial werden unterschiedliche Technologien angewendet, z.B. Aufstreichen, Trockensprühen, Vakuumabscheiden oder Kathodenzerstäuben (Sputterdeposition). Je nach Verfahren werden dabei unterschiedliche Katalysatorbeladungen und Dicken der Elektrodenschicht realisiert. Ein alternatives Vorgehen stellt das Aufbringen des Katalysators auf die Gasdiffusionsschicht dar, die dann im allgemeinen als Gasdiffusionselektrode bezeichnet und mit der Membran heiß verpresst wird. Typische Dicken von Elektrodenschichten liegen im Bereich von 2 bis etwa 10 µm [27,31].

2.4.2 Gasdiffusionsschicht

Im Anschluss an die Elektroden befinden sich auf beiden Seiten der Membran-Elektroden-Einheit die sogenannten Gasdiffusionsschichten oder Gasdiffusionslagen (backings). Als Schnittstelle zwischen den mikro- bis nanostrukturierten Komponenten der Membran-Elektroden-Einheit und den meist im Millimeterbereich strukturierten Strömungsverteilern haben Gasdiffusionsschichten vielfältige Funktionen zu erfüllen [32]:

- Gewährleistung des diffusiven Reaktandenstromes von den Kanälen des Strömungsverteilers zur elektrochemisch aktiven Schicht und Herstellung einer möglichst homogenen Gasverteilung
- effektive Abfuhr des Produktwassers von der aktiven Schicht durch gute Wasserpermeabilität sowohl in der Ebene als auch senkrecht zu Ebene der Membran-Elektroden-Einheit
- Elektronenleitung mit niedrigen ohmschen Verlusten
- effektive Abfuhr der Reaktionswärme von der Membran-Elektroden-Einheit
- Minimierung der elektrischen und thermischen Übergangswiderstände zwischen Membran-Elektroden-Einheit und Strömungsverteiler
- mechanische Unterstützung der Membran-Elektroden-Einheit.

Materialien für Gasdiffusionsschichten müssen also gleichermaßen elektrisch leitfähig und permeabel für Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserdampf und Wasser sein. Am weitesten verbreitet sind heute poröse Lagen aus Kohlenstoffgewebe (carbon cloth, Abbildung 2.4a) oder Kohlenstoffpapier (carbon paper, Abbildung 2.4b) mit typischen Dicken zwischen 100 und 300 μm [30]. Die Materialien werden in der Regel mit 5 bis 30 Gew.% Polytetrafluorethylen (PTFE, TeflonTM) hydrophobisiert, um die effektive Abfuhr von Produktwasser während des Betriebes von PEFC zu gewährleisten [27,32]. Durch eine dünne, mikroporöse Schicht aus Kohlenstoffpulver und PTFE wird die Porengröße und Hydrophobie zur Elektrode hin zusätzlich optimiert und ein guter elektrischer Kontakt zwischen dem rauen, makroporösen Substrat der Gasdiffusionslage und der Katalysatorschicht hergestellt [33].

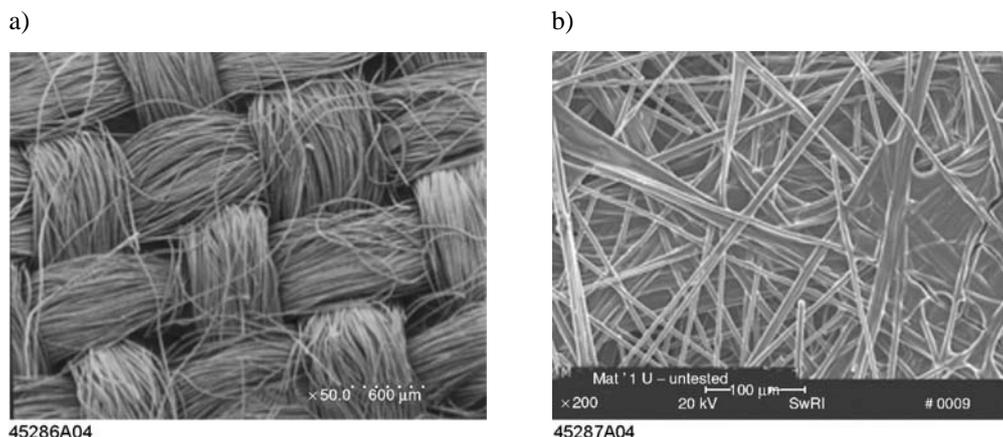


Abbildung 2.4: rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Substraten für Gasdiffusionsschichten, a) Kohlenstoffgewebe Textron Avcarb 1071 HCB, b) Kohlenstoffpapier Spectracorp 2050A [32]

Obwohl die Gasdiffusionsschicht in der Regel keinen wesentlichen Beitrag zu den Spannungsverlusten verursacht, spielt sie doch eine gewichtige Rolle für den dynamischen Betrieb und die Langzeitstabilität von PEFC. In der Praxis sind Brennstoffzellen einer Vielzahl unterschiedlicher Betriebs-

zustände mit variierenden Gas- und Flüssigphasengleichgewichten unterworfen, die von der Gasdiffusionsschicht beherrscht werden müssen (z.B. Kaltstart). Effekte wie die mechanische Beanspruchung der Membran-Elektroden-Einheit durch die Gasdiffusionslage bei Kompression sind noch nicht vollständig geklärt und wirken sich unter Umständen negativ auf die Lebensdauer von PEFC aus. Nicht zuletzt diktieren auch Kostenüberlegungen die Notwendigkeit von Forschung und Entwicklung, sowohl im Hinblick auf Materialien als auch auf Herstellungsverfahren. Gegenüber den Zielkosten von etwa $5 \text{ US\$}\cdot\text{kW}_{\text{el}}^{-1}$ für mobile Anwendungen bewegen sich die derzeitigen Preise für Gasdiffusionsschichten um die $50 \text{ US\$}\cdot\text{kW}_{\text{el}}^{-1}$ [32].

2.4.3 Bipolarplatten

Eine weitere wesentliche Komponente in Brennstoffzellen bzw. Brennstoffzellenstapeln sind neben den Membran-Elektroden-Einheiten und den Gasdiffusionsschichten die Bipolarplatten, deren Gewicht bis zu 80 % des Gesamtgewichts eines Aggregates ausmachen kann. Bipolarplatten tragen ihren Namen, weil sie auf der einen Seite die Kathode, auf der anderen Seite die Anode elektrisch kontaktieren und den Elektronenfluss zwischen den Einzelzellen eines Stacks gewährleisten. Weitere Aufgaben sind die möglichst homogene Verteilung der Reaktanden über die aktive Fläche durch integrierte Strömungsverteiler oder Flowfields (z.B. Mäander-, Parallelkanal oder Füßchenverteilerstrukturen) sowie die Kühlung von Einzelzellen über integrierte Kühlkanäle. An die Materialien für Bipolarplatten sind zur Erfüllung dieser Funktionen eine Reihe besonderer Anforderungen zu stellen [34]:

- hohe elektrische Leitfähigkeit
Bipolarplatten müssen eine gute elektrische Leitfähigkeit bzw. einen geringen spezifischen Widerstand aufweisen, da über sie die Bewegung der Elektronen erfolgt. Die damit verbundenen ohmschen Verluste sind zu minimieren.
- Gasdichtigkeit
Um den Austritt von Reaktionsgasen aus dem System bzw. eine Vermischung der Reaktanden innerhalb der Zelle zu verhindern, müssen Materialien für Bipolarplatten gasdicht sein.
- chemische, mechanische und thermische Beständigkeit
Erhöhten Temperaturen, aggressive Medien sowie der Einsatz unter erschwerten Umweltbedingungen vor allem im mobilen und portablen Anwendungsbereich (harsh environment) erfordern von den Bipolarplatten hohe chemische und physikalische Festigkeit, z.B. gegen Bruch, Biegung, Korrosion und Wärmeausdehnung.
- günstige ökonomische Eigenschaften
Um den Einsatz von Brennstoffzellen marktfähig zu gestalten, sind ökonomische Faktoren wie Material- und Herstellungskosten, Bearbeitungs- und Lebensdauern sowie die Recyclingfähigkeit von Bipolarplatten in Betracht zu ziehen. Angestrebt werden spezifische Kosten unter $10 \text{ US\$}\cdot\text{kW}_{\text{el}}^{-1}$.

Im Bereich der Forschung und Entwicklung wurden in der Vergangenheit fast ausschließlich Bipolarplatten aus Graphit verwendet, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen Beständigkeit und der hohen elektrischen Leitfähigkeit über $500 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nach wie vor das beste Leistungsverhalten und die höchste Langzeitstabilität aufweisen [27]. Neben diesen positiven Eigenschaften bereitet Graphit jedoch Probleme bei der Massenproduktion und in der praktischen Anwendung. Um das Bauteil auf hohe mechanische Belastungen auszulegen, müssen die Elemente relativ dick ausgeführt werden, was zu einer erheblichen Gewichts- und Volumenzunahme des Brennstoffzellenstapels führt. Für die Bear-

beitung von Graphit-Halbzeugen können zudem nur spanende Verfahren angewendet werden. Als Alternativen wurden deshalb Methoden entwickelt, das Graphit zu Folien zu verarbeiten oder als Pulver in Kunststoffe einzubinden (Graphit-Polymer-Komposite).

Unter der Voraussetzung hoher Stückzahlen stellt der Spritzguss von Bipolarplatten auf Basis gefüllter Polymere die kostengünstigste Technologie dar [35-37]. Dabei werden einem fein gemahlten Graphitpulver zur Erhöhung der Fließfähigkeit je nach Rezeptur 20 bis 30 Gew.% Kunststoffpartikel aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), Phenolharz oder Polypropylen (PP) beigemischt. Unter hohem Druck wird die Mischung in eine Form eingespritzt und anschließend ausgehärtet. Im Rahmen unterschiedlicher Forschungsarbeiten wird derzeit versucht, spritzgegossene Graphit-Komposit-Bipolarplatten mit spezifischen Kosten unter $5 \text{ US\$}\cdot\text{kW}_{\text{el}}^{-1}$, Herstellungszyklen unter 30 Sekunden und spezifischen Leitfähigkeiten über $150 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu entwickeln. Ab einem Serienvolumen von etwa 20.000 Stück ergeben sich für die Spritzguss-Technologie enorme Kostenvorteile von 90 bis 95 % im Vergleich zu gefrästen Bipolarplatten.

Neben Graphitmaterialien werden auch Metalle, insbesondere Stähle, auf ihre Eignung als Werkstoff hin untersucht. Wesentliche Argumente hierfür sind die hohe mechanische Festigkeit, die relativ geringen Kosten des Rohmaterials sowie die zahlreichen, zum Teil auch kostengünstigen Bearbeitungsverfahren. Hinsichtlich Massenproduktion eignet sich vor allem das Prägen, das gegenüber spanenden und ätzenden Verfahren die schnellere und ökonomischere Lösung darstellt. Ein Langzeiteinsatz von unbehandelten Stählen ist jedoch aufgrund der aggressiven Bedingungen in Brennstoffzellen und der chemischen Instabilität dieser Werkstoffe nicht möglich, weshalb solche Bipolarplatten durch Galvanisieren, Aufdampfen oder Sputtern mit einer korrosionsfesten Beschichtung versehen werden müssen [38-41]. Innovative Methoden, die vor allem im Anwendungsbereich portabler Mikrobrennstoffzellen erforscht werden, sind der Einsatz poröser metallischer und metallisierter Schäume [42] oder die Herstellung mikrostrukturierter Bipolarplatten mit Kanaltiefen von weniger als $100 \mu\text{m}$ auf Silizium-Wafern [43].

2.5 Brennstoffzellenstapel

Die Klemmenspannung von PEFC variiert je nach Leistungsabgabe zwischen 1,0 V im Leerlauf und etwa 0,5 V im Nennbetriebspunkt. Technische Anwendungen erfordern jedoch in der Regel höhere Spannungsniveaus, um Stromwärmeverluste zu minimieren und die Leiterquerschnitte klein zu halten. Aus diesem Grund werden mehrere Einzelzellen elektrisch in Serie geschaltet, wodurch sich nach dem Kirchhoffschen Gesetz die Spannungen der einzelnen Elemente addieren. Bei konstantem Zellstrom lassen sich somit auch höhere Gesamtleistungen realisieren. Prinzipielle Möglichkeiten der Reihenschaltung sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

Brennstoffzellenstapel (Brennstoffzellenstacks) in bipolarer Bauweise nach Abbildung 2.5a sind Stand der Technik und kommen in allen Anwendungsbereichen von PEFC zum Einsatz. Benachbarte Zellen sind dabei intern über Bipolarplatten elektrisch leitend verbunden, so dass die Elektronen von der Anode der einen Zelle zur Kathode der nächsten Zelle gelangen können. Eine Alternative stellt die flächige Anordnung von Einzelzellen nach Abbildung 2.5b dar, die über externe Verbindungen in Reihe geschaltet sind. Durch diese Struktur lassen sich flache Zellgeometrien realisieren, die unter Umständen Vorteile bei der Integration in portablen Kleingeräten bieten. Prinzipiell ist auch eine Kombination aus bipolarer und flächiger Bauweise möglich [44].

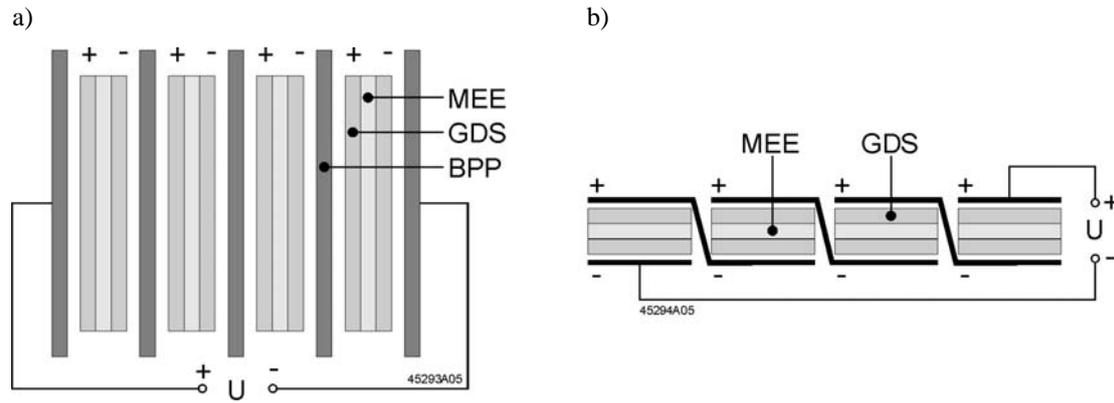


Abbildung 2.5: Konzepte zur Serienschaltung von Einzelzellen, a) Stack in bipolarer Bauweise, b) flächige Anordnung

In Abbildung 2.6 ist der schematische Aufbau eines Brennstoffzellenstapels in bipolarer Bauweise dargestellt. Bipolarplatten sind aus Gewichts-, Volumen- und Kostengründen möglichst dünn ausgeführt und sorgen neben der elektrischen Kontaktierung gleichzeitig für die Verteilung der Reaktanden über die aktive Fläche. Die Einzelzellen wiederum werden über interne Verteilerkanäle in Richtung der Stackachse parallel mit Medien versorgt (internal manifolding). Da der elektrochemische Prozess mit Irreversibilitäten behaftet ist, muss die anfallende Verlustwärme kontinuierlich abgeführt werden, um ein Überhitzen des Stapels zu verhindern. Zu diesem Zweck sind in die Bipolarplatten zusätzliche Kanäle integriert, durch die ein Kühlmedium (z.B. demineralisiertes Wasser) strömt. Zwischen den einzelnen Lagen sind geeignete Dichtungselemente anzubringen, um ein Austreten oder Vermischen der Medien zu verhindern. Der Zellstrom wird dem Stapel über metallische Stromabnehmerplatten entnommen und die gesamte Anordnung durch Endplatten zusammengehalten. Die mechanische Anpresskraft wird über Zugstangen aufgebracht.

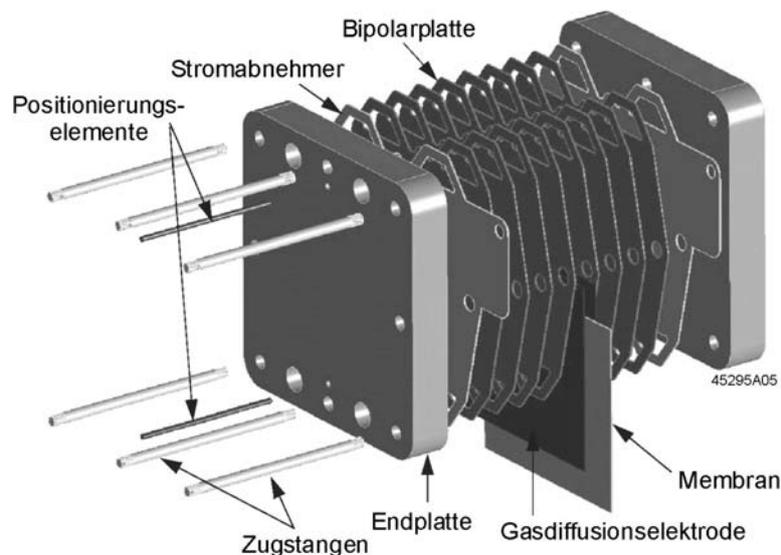


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines bipolaren Brennstoffzellenstapels [45]

Die wesentlichen technischen Anforderungen, die bei der Entwicklung und Auslegung von Brennstoffzellenstapeln zu berücksichtigen sind, lassen sich wie folgt zusammenfassen [5]:

- hohe Packungsdichte bzw. hohe gravimetrische und volumetrische Leistungsdichte
- Minimierung von Transportverlusten für Brennstoff und Luft
- Vermeidung oder Minimierung von parasitären Strömen (Shuntströme, ionische Kurzschlüsse)
- Vermeidung von Leckagen (Brennstoffverlust, Sicherheitsaspekte)
- Materialverträglichkeit.

Aufgrund der hohen Herstellungskosten von etwa 5.000 bis 20.000 $\text{US}\$\cdot\text{kW}_{\text{el}}^{-1}$ sind die momentan verfügbaren Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellenstapel aus ökonomischer Sicht noch nicht konkurrenzfähig zu konventionellen Energiewandlern [45,46]. Einen wesentlichen Kostenfaktor stellt dabei der hohe Anteil an handwerklichen Verarbeitungsschritten dar, wie er für die Montage von Prototypensystemen und Kleinserien charakteristisch ist. Eine breite und erfolgreiche Markteinführung erfordert zunächst die Entwicklung kostengünstigerer Materialien, eine Minimierung des Produktionsaufwands sowie automatisierte Fertigungsverfahren. Verschiedene Marktstudien und Szenarienanalysen geben an, dass die Herstellungskosten durch technische Leistungssteigerung und echte Serienproduktion mit ca. 500.000 Einheiten pro Jahr unter 200 $\text{US}\$\cdot\text{kW}_{\text{el}}^{-1}$ gesenkt werden können [47,48]. Mittel- bis langfristige Zielkosten für Brennstoffzellensysteme betragen rund 50 $\text{US}\$\cdot\text{kW}_{\text{el}}^{-1}$ für mobile und 1.500 $\text{US}\$\cdot\text{kW}_{\text{el}}^{-1}$ für stationäre Anwendungen.

2.6 Wassermanagement von PEFC

Das Betriebs- bzw. Leistungsverhalten von PEFC wird maßgeblich durch die Protonenleitfähigkeit der Polymer-Elektrolyt-Membran bestimmt. Diese wiederum ist hauptsächlich vom Wassergehalt abhängig, ferner von der Temperatur und dem Äquivalentgewicht¹. Aus Experimenten ist bekannt, dass die ionische Leitfähigkeit eines nassen Polymers mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt, allerdings lassen sich die Versuchsbedingungen nicht mit den realen Zuständen im Brennstoffzellenbetrieb gleichsetzen. Trocknet eine Polymer-Elektrolyt-Membran aus, so fällt nach Abbildung 2.7 die ionische Leitfähigkeit und damit die Leistungsdichte von PEFC stark ab, weshalb die obere Betriebstemperatur der heute verfügbaren Membranmaterialien auf etwa 80°C beschränkt ist [28].

Um ein Austrocknen der Membran bzw. der Membran-Elektroden-Einheit während des Betriebs zu verhindern, werden die Reaktionsgase in der Regel befeuchtet, bevor sie über die aktive Fläche verteilt werden. Die Befeuchtungseinheit kann extern angebracht oder in den Brennstoffzellenstapel integriert sein. Dabei ist in Kauf zu nehmen, dass sich Volumen, Gewicht und Komplexität des Brennstoffzellensystems erhöhen und unter Umständen ein zusätzlicher, parasitärer Leistungsbedarf für den Betrieb der Befeuchtungseinheit anfällt. Wird auf der anderen Seite zu viel Wasser in die Zelle eingebracht oder überschüssiges Reaktionswasser nicht abgeführt, so besteht die Gefahr der Flutung der porösen Strukturen. Als Folge ist die Versorgung der aktiven Schicht mit gasförmigen Reaktanden nicht mehr ausreichend gewährleistet und die Zelleistung geht ebenfalls zurück. Insgesamt stellt sich in PEFC

¹ Das Äquivalentgewicht ist definiert als die Trockenmasse des Polymers in g bezogen auf 1 mol Festionen bzw. Protonen. Mit zunehmendem Äquivalentgewicht nimmt die ionische Leitfähigkeit ab.

somit ein sensibler Wasserhaushalt ein, der fundamental für den effizienten und störungsfreien Betrieb sowie für lange Lebensdauern ist [49].

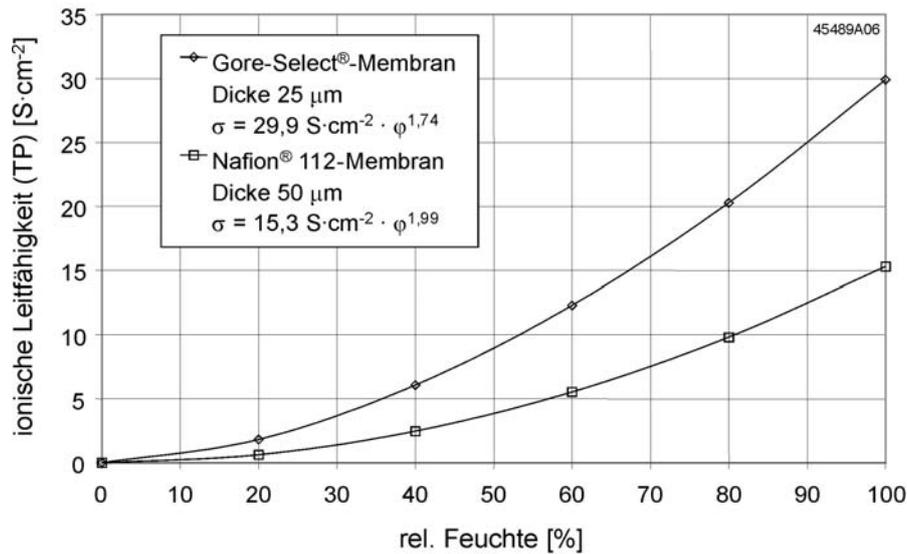


Abbildung 2.7: ionische Leitfähigkeit σ von Gore-Select[®]- und Nafion[®] 112-Membranen senkrecht zur Ebene (through-plane, TP) in Abhängigkeit von der relativen Feuchte ϕ bei 80°C [28]

Grundsätzlich ist die in einer PEFC vorhandene Wassermenge proportional zur Stromdichte und den Reaktandenstöchiometrien. Sie steigt mit zunehmender Befeuchtungstemperatur an und nimmt mit steigendem Gasdruck ab. Im stationären Betrieb ist die Summe aus zugeführter und produzierter Wassermenge gleich der Menge, welche die Zelle pro Zeiteinheit mit den Abgasen verlässt. Zur Veranschaulichung der relevanten Transportvorgänge dient Abbildung 2.8, die den schematischen Aufbau einer PEFC sowie einen vergrößerten Ausschnitt der Membran-Elektroden-Einheit zeigt.

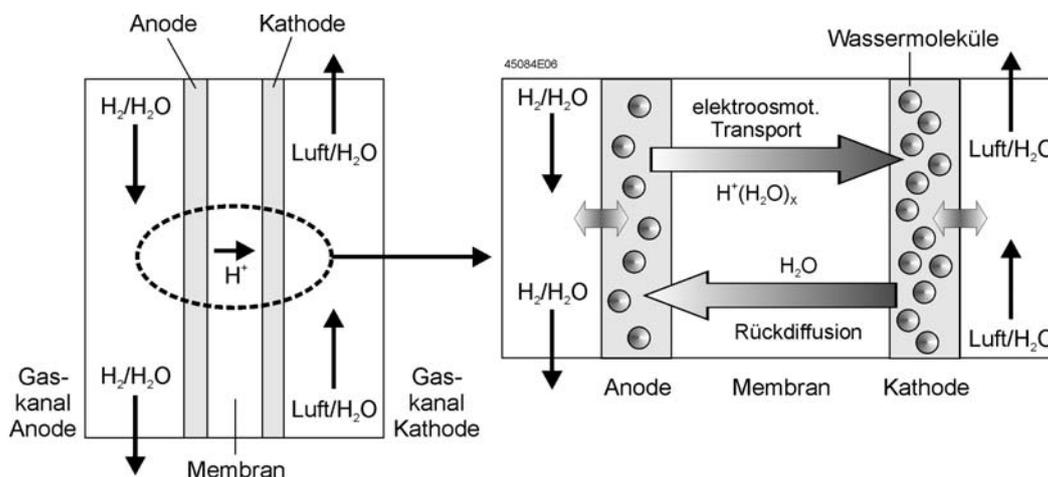


Abbildung 2.8: Wassertransport in PEFC (x – durchschnittliche Anzahl der pro Proton transportierten Wassermoleküle)

Innerhalb der Zelle erfolgt der Wassertransport sowohl entlang der Gaskanäle des Strömungsverteilers also auch in senkrechter Richtung, d.h. durch die Membran-Elektroden-Einheit. Wird der Zelle ein Laststrom entnommen, wandern Protonen von der Anoden- zur Kathodenseite, wobei sie in einer Hydrathülle Wassermoleküle mitschleppen. Dieser Vorgang wird als elektroosmotischer Transport

bezeichnet und variiert je nach Betriebsbedingungen in der PEFC sehr stark. Für die relativ gut erforschten Nafion[®]-Membranen beispielsweise nimmt die durchschnittliche Anzahl der pro Proton transportierten Wassermoleküle je nach Befeuchtungszustand Werte zwischen 1 und 2,5 an. Zusammen mit der elektrochemischen Wasserproduktion bewirkt der elektroosmotische Transport eine Anreicherung von Wasser auf der Kathodenseite. Das Gefälle zwischen anodenseitiger und kathodenseitiger Wasserkonzentration wiederum hat die Rückdiffusion von Wasser zur Folge, die dem Austrocknen der Membran von der Anodenseite her entgegenwirkt. Der Gradient zwischen anodenseitiger und kathodenseitiger Wasserkonzentration ist durch die Dicke der Membran-Elektroden-Einheit, den Wassergehalt der Membran und die Feuchte der Reaktionsgase bestimmt. Die Rückdiffusion kann verstärkt bzw. geschwächt werden, wenn der Gasdruck auf der Kathodenseite höher bzw. niedriger gewählt wird als auf der Anodenseite. Dieser Transporteffekt wird als hydraulische Permeation bezeichnet. Einen weiteren Einflussfaktor stellt die Permeation von Wasserstoff und Sauerstoff durch die Membran und die daraus resultierende Bildung von Wasser an der jeweils gegenüber liegenden Elektrode dar. Die Auswirkungen der Permeation von Reaktanden auf den Wasserhaushalt sind jedoch geringer einzustufen als die übrigen Effekte, weshalb dieser Mechanismus in der Literatur weniger beachtet wird [50,51].

Sämtliche Möglichkeiten des Wassertransportes über die Membran können zu einem effektiven Stofftransport zusammengefasst und durch den effektiven Transportkoeffizienten x_{eff} beschrieben werden. Dieser gibt an, wie viele Wassermoleküle durchschnittlich pro umgesetztes Proton über die Membran transportiert werden. Für Nafion[®]-Membrane wird unter der Voraussetzung einer beidseitig hohen Feuchte der Reaktionsgase ein x_{eff} von ungefähr 0,2 angegeben, wobei ein positives Vorzeichen einen Nettowassertransport von der Anode zur Kathode anzeigt. Ist das Anodengas trocken, sind auch negative Werte von $x_{\text{eff}} \approx -0,1$ dokumentiert. Für Membrane des Typs Gore-Select[®] wurde für trockene Gase ein x_{eff} von ungefähr -0,015 ermittelt [52].

Die Abfuhr von überschüssigem Wasser über die Gasdiffusionsschicht und die Kanäle des Strömungsverteilers erfolgt in Abhängigkeit von den temperaturabhängigen thermodynamischen Gleichgewichten der Reaktanden in gasförmiger oder flüssiger Form. Kommt es zu einer Ansammlung von flüssigem Wasser, ist oft eine lokale Flutung der Elektrode die Folge. Aufgrund der elektrochemischen Wasserproduktion ist davon im Regelfall die Kathode betroffen, im sogenannten Dead-End-Betrieb mit nicht durchströmter Anode kann es allerdings auch auf der Wasserstoffseite zu Flutungserscheinungen kommen [51,53]. Der effektive Abtransport von flüssigem Wasser aus der PEFC über die Gaskanäle hängt von mehreren Faktoren ab, insbesondere von der Rauigkeit und Oberflächenspannung (Hydrophilie) der Gasdiffusionsschicht und des Strömungsverteilers, vom Druckabfall über das Flowfield und von der Strömungsgeschwindigkeit der Gase [54].

3 Versuchszellen und Versuchsaufbau

3.1 Spezifikation der Versuchszellen

Sämtliche Versuche der Arbeit wurden mit Membran-Elektroden-Einheiten des Typs GoreTM Primea[®] 5620 und Gasdiffusionslagen des Typs Sigracet[®] GDL 10 BB durchgeführt. Bipolar-, Stromkollektor- und Endplatten sowie Dichtungselemente wurden am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Ulm entwickelt und werden in unterschiedlichen Stapelgenerationen eingesetzt.

Primea[®] 5620 (W.L. Gore & Associates, Newark/Delaware) Membran-Elektroden-Einheiten basieren auf Gore-Select[®]-Membranen und sind auf den Betrieb mit Wasserstoff im stationären Anwendungsbereich ausgelegt. Gore-Select[®]-Membrane bestehen aus porösem, gerecktem Polytetrafluorethylen (expanded PTFE, ePTFE), dessen Poren mit einem perfluorierten, schwefelsauren Ionomer gefüllt sind. Die Vor- und Nachteile dieses Membrantyps sind ähnlich denen von Nafion[®], allerdings wird durch die durchgängige ePTFE-Matrix eine höhere mechanische Stabilität erreicht. Dies ermöglicht die Verwendung sehr dünner Membranen mit Querschnitten von weniger als 40 μm und dementsprechend niedrigen ohmschen Widerständen. Zusätzlich erleichtern dünne Membrane den diffusiven Wassertransport, d.h. auch bei verhältnismäßig trockenen Betriebsbedingungen können relativ gleichmäßige Befeuchtungszustände aufrecht erhalten werden [55,56]. Die Elektroden besitzen eine quadratische Fläche von $100 \times 100 \text{ mm}^2$ und sind in Form von kohlenstoffgeträgertem Platinkatalysator direkt auf die Membran aufgebracht. Auf der Anodenseite beträgt die Platinbeladung $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, auf der Kathodenseite $0,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Als Gesamtdicke von Primea[®] 5620 Membran-Elektroden-Einheiten werden 35 μm angegeben [57].

Sigracet[®] Gasdiffusionsmedien (SGL Technologies GmbH, Meitingen) basieren auf graphitisierten Carbonfasern und wurden speziell für den Transport von Gasen und Wasser in Brennstoffzellen entwickelt. Typische Einsatzbereiche, für die das Papiervlies Sigracet[®] GDL 10 BB optimiert wurde, sind mittlere bis hohe Befeuchtungsgrade in stationären und portablen PEFC-Anwendungen. Das Basismaterial von Sigracet[®] GDL 10 BB ist standardmäßig mit 5 Gew.% PTFE hydrophobisiert und wird zusätzlich auf einer Seite mit einer mikroporösen Beschichtung versehen, um die Porengröße, Hydrophobie und elektrische Kontaktierung zur Elektrode hin zu optimieren [58]. Mit einer Fläche von $103 \times 103 \text{ mm}^2$ sind die Gasdiffusionsschichten geringfügig größer dimensioniert als die Elektroden. Dadurch werden gleichmäßige thermische, elektrische und fluiddynamische Übertragungswege bis in den Randbereich der aktiven Schicht gewährleistet und ein direktes Auftreffen der Reaktionsgase auf die Katalysatorschicht verhindert.

Im Rahmen der Arbeit wurden Versuche an zwei unterschiedlichen Zellkonfigurationen durchgeführt, die entsprechend der internen Kennzeichnung des ZSW Ulm als S-100-1 und S-100-10 bezeichnet werden. Bipolarplatten der Zellgeneration S-100-1 bestehen aus dem Graphit-PVDF-Verbundmaterial Sigracet[®] BMA 5 (SGL Technologies GmbH, Meitingen) und repräsentieren ein älteres Zelldesign. Der Strömungsverteiler für Wasserstoff auf der Anodenseite ist als 2-in-1-Kanal-Mäander ausgeführt, der kathodenseitige Strömungsverteiler für Luft als 3-Kanal-Mäander. Auf der Rückseite der kathodischen Bipolarplatte ist zudem ein Parallelkanal-Flowfield eingefräst, in dem demineralisiertes Wasser als Kühl- bzw. Temperiermedium strömt. Bipolarplatten der Zellgeneration S-100-10 sind aus einem

vom Hersteller nicht näher spezifizierten Graphit-Komposit-Material gefertigt und enthalten jeweils ein 3-Kanal-Mäander-Flowfield. Wie bei der Zellkonfiguration S-100-1 ist das Kühlflowfield auf der Rückseite der kathodischen Bipolarplatte integriert, allerdings ist die Kanalbreite variabel und auf eine möglichst gleichmäßige Durchströmung hin optimiert. Eine Zusammenfassung der wichtigsten konstruktiven und geometrischen Eigenschaften der verwendeten Bipolarplatten ist in der nachfolgenden Tabelle 3.1 gegeben.

45306C05

Bezeichnung	Medium	Struktur des Strömungsverteilers	Kanalquerschnitt Breite × Tiefe
S-100-1-00-BPA	H ₂	2-in-1-Kanal-Mäander	1,0 × 0,3 mm ²
S-100-1-05-BPK	Luft	3-Kanal-Mäander	0,8 × 1,4 mm ²
	demin. H ₂ O	parallele Kanäle	1,5 × 0,6 mm ²
S-100-10-00-BPA	H ₂	3-Kanal-Mäander	0,7 × 1,4 mm ²
S-100-10-00-BPK	Luft	3-Kanal-Mäander	0,7 × 1,4 mm ²
	demin. H ₂ O	parallele Kanäle	1,0 ... 2,0 × 0,6 mm ²

Tabelle 3.1: konstruktive Eigenschaften der verwendeten Bipolarplatten
(BPA – Bipolarplatte Anode, BPK – Bipolarplatte Kathode)

Die äußeren Abmessungen der Bipolarplatten sind in beiden Stapelgenerationen identisch mit einer Kantenlänge von 140 × 140 mm². Als Dichtungselemente werden sogenannte Stützringdichtungen eingesetzt, die aus einem metallischen Rahmen und einer im Siebdruck aufgetragenen Dichtmasse aus Silikon bestehen. Die Stromkollektorplatten sind aus Edelstahl gefertigt und mit Fittings zur Anbindung der Medienleitungen versehen. Zum Schutz vor Korrosion und zur Minimierung des Kontaktwiderstandes ist der Stahl mit einer Goldschicht überzogen. Die Versuchszellen werden durch Endplatten aus Aluminium zusammengehalten und der mechanische Anpressdruck über vier Zugstäbe aufgebracht (Anzugsdrehmoment jeweils 12 Nm). Abbildung 3.1 zeigt eine Fotografie ausgewählter Zellkomponenten.

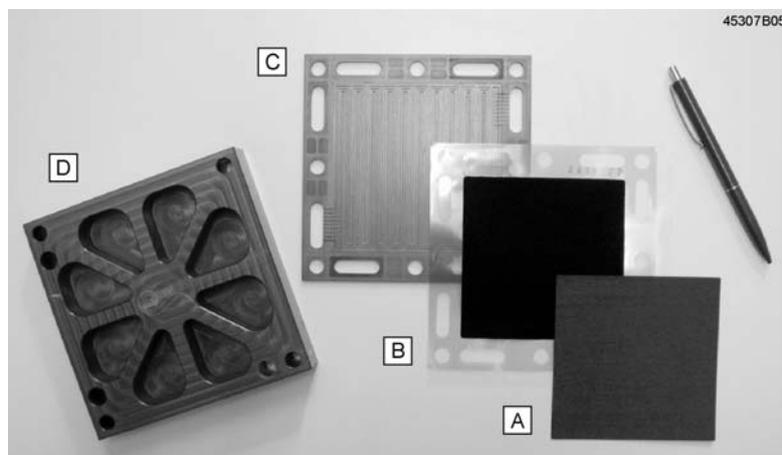


Abbildung 3.1: Zellkomponenten für Versuchszellen (A – Gasdiffusionslage, B – Membran-Elektroden-Einheit, C – Bipolarplatte, D – Endplatte)

3.2 Aufbau des Prüfstands für Polymer-Elektrolyt-Einzellen

Zur experimentellen Untersuchung von wasserstoffgespeisten Polymer-Elektrolyt-Einzellen mit einer aktiven Fläche von 100 cm^2 wurde ein Prüfstand dimensioniert und aufgebaut, dessen Verfahrensfließbild in der folgenden Abbildung 3.2 dargestellt ist.

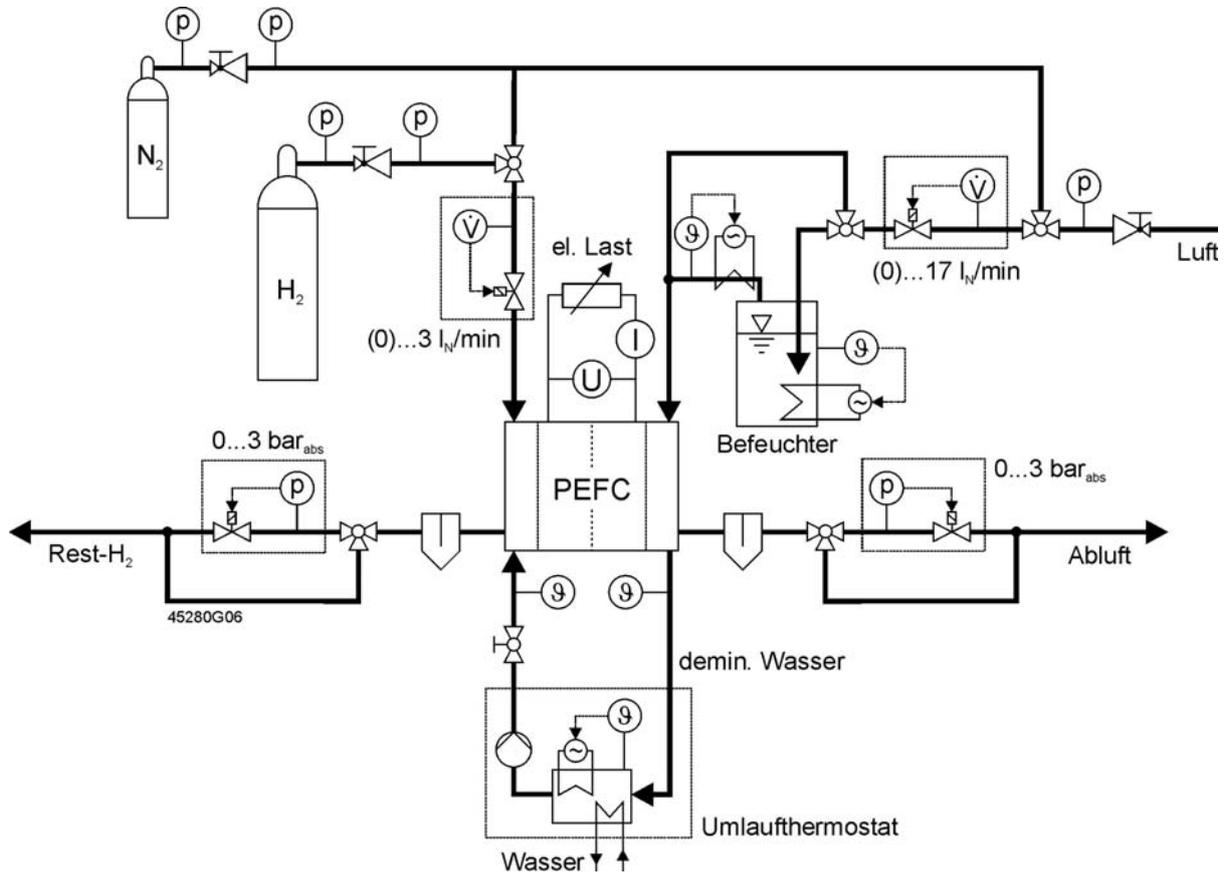


Abbildung 3.2: Verfahrensfließbild des Prüfstands zum Betrieb von wasserstoffgespeisten PEMFC

Die Versorgung der Versuchszelle mit Reaktanden erfolgt aus Wasserstoff-Druckgasflaschen (Reinheit 5.0) bzw. aus der Druckluftversorgung des Hauses (technische Qualität). Zum Spülen der Zelle steht Stickstoff als Inertgas zur Verfügung. Mit Hilfe von Druckminderern werden Eingangsdrücke von jeweils $5 \text{ bar}_{\text{rel}}$ eingestellt und über digitale Massendurchflussregler (Bronkhorst High-Tech, Baureihe EL-FLOW[®]) die Stoffströme entsprechend dem Laststrom und der gewählten Stöchiometrien geregelt. Die maximalen Durchflussmengen betragen $3,0 \text{ l}_{\text{N}} \cdot \text{min}^{-1}$ für Wasserstoff und $17 \text{ l}_{\text{N}} \cdot \text{min}^{-1}$ für Luft (Normalbedingungen 0°C , 1013 mbar). Das Anodengas tritt stets unbefeuchtet in die Zelle, während auf der Kathodenseite auch befeuchteter Betrieb möglich ist. Die Befeuchtereinheit (Eichenhofer GmbH, Typ GBV-N) besteht aus einem wärmeisolierten Edelstahlfüllkörper mit integrierter Heizpatrone und einer Heizungsregelung zur Einstellung des Taupunktes. Entsprechend des bei der Befeuchtertemperatur herrschenden Sättigungsdampfdrucks reichert sich der Luftstrom mit Wasserdampf an und strömt anschließend in die Versuchszelle. Zur Vermeidung von Kondensatbildung ist der Leitungsstrang zwischen Befeuchtereinheit und Brennstoffzelle mit einer Rohrbegleitheizung ausgestattet. Unmittelbar hinter der Zelle sind Wasserabscheider angebracht, um eine Beschädigung der nachgeschalteten Druckregelventile durch flüssiges Wasser zu unterbinden. Die digitalen Druckregler

(Bronkhorst High-Tech, Baureihe EL-PRESS[®]) erlauben die Einstellung von Gasdrücken bis 3 bar_{abs}. Alternativ ist ein Bypass der Ventile über Dreiwege-Kugelhähne möglich, d.h. ein Betrieb der Versuchszelle bei Atmosphärendruck.

Die Temperierung der Brennstoffzelle erfolgt mit Hilfe eines Umlaufthermostaten (Thermo Electron GmbH, Baureihe HAAKE DC10). Dabei wird demineralisiertes Wasser in einem geschlossenen Kreislauf durch die Zelle gepumpt und die Temperatur des Wasserreservoirs durch ein Heizelement und eine Leitungswasser-Kühlschleife auf einen konstanten Sollwert geregelt. Ein Kugelhahn ermöglicht die Reduzierung des Wasserdurchsatzes und somit die manuelle Einstellung unterschiedlicher Temperaturspreizungen zwischen Vorlauf und Rücklauf. Demineralisiertes Wasser mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von weniger als $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ wird durch eine Mischbett-Entsalzungspatrone (EUW Wassertechnik GmbH, Typ Ministil BL-6) bereitgestellt. Als elektrischer Verbraucher dient eine elektronische Nullvolt-Last (ET System Electronic GmbH, Typ ELP/SLM), die einen Maximalstrom von 200 A erlaubt. Der Zellstrom wird zusätzlich über einen Gleichstromumformer (LEM GmbH, Baureihe DK) gemessen, der Primärströme von 0 bis 150 A in proportionale Spannungssignale von 0 bis 10 V_{DC} umwandelt.

Die Sollwertvorgabe und Istwertabfrage für die Massendurchfluss- und Druckregler erfolgt von einem PC aus über ein digitales Auswerte- und Versorgungssystem (Bronkhorst High-Tech, Baureihe E-7000). PC und Auswertesystem kommunizieren über einen RS-232-Bus, das Auswertesystem und die Reglereinheiten über FLOW-BUS. Prozesstemperaturen, das analoge Ausgangssignal des Stromwandlers sowie sämtliche Spannungssignale werden von einem Datenlogger (Agilent Technologies, Baureihe 34970A) mit integrierten Multiplexermodulen erfasst und über einen GPIB-Bus an den PC übermittelt. Die Ansteuerung der elektronischen Last erfolgt ebenfalls über den GPIB-Bus. Bei den übrigen Steuer- und Regeleinrichtungen des Prüfstandes (Befeuchter, Rohrbegleitheizung, Umlaufthermostat) werden Sollwerte manuell vorgegeben und Istwerte an Displays angezeigt.

Zur Visualisierung, Speicherung und Überwachung der Prozessdaten dient ein VBA-Programm, das auf Microsoft[®] Excel aufsetzt und auf dem PC ausgeführt wird. Sämtliche Betriebsparameter werden mittels einer graphischen Benutzeroberfläche dargestellt und können vom PC aus geändert werden. Treten unzulässige oder kritische Betriebszustände auf (z.B. Unterspannung, Übertemperatur), wird die Brennstoffzelle kontrolliert außer Betrieb genommen und eine entsprechende Meldung ausgegeben. Zusätzlich ist ein automatisiertes Abfahren von Polarisationskurven und Stöchiometrie Kennlinien möglich, bei dem die Messdaten in einem Microsoft[®] Excel-Arbeitsblatt abgelegt und gespeichert werden [59].

3.3 Zellkonditionierung und Prüfprozeduren

Die Inbetriebnahme von Testzellen erfolgte in Anlehnung an die vom Hersteller empfohlene Einfahrprozedur für Primea[®] 5620 Membran-Elektroden-Einheiten [60]. Hierzu wurden nacheinander die folgenden Schritte ausgeführt:

- Durchströmung der Zelle mit Reaktanden im Leerlaufbetrieb (Luft bei Raumtemperatur zu 100 % befeuchtet).
- Entnahme eines Laststroms, bei dem die Zellspannung einen Grenzwert von 0,5 V nicht unterschreitet. Die Umsetzungsgrade betragen 70 % auf der Anoden- und 30 % auf der Kathodenseite.
- Schrittweise Erhöhung der Zelltemperatur und des Taupunktes für Luft. Um Wasserkondensation in der PEFC zu verhindern, muss die Zelltemperatur stets über dem Taupunkt der Luft liegen.
- Weitere Erhöhung des Laststroms mit steigender Leistungsabgabe der Zelle.
- Ein typischer Betriebszustand für die eigentliche Einfahrprozedur ist bei einer Zelltemperatur von 70°C erreicht. Die Gasdrücke am Zellausgang betragen jeweils Umgebungsdruck, der Luftstrom ist zu 100 % befeuchtet.
- Die Zelle wird zwischen 0,6 V (30 Minuten), 0,4 V (30 Minuten) und Leerlaufspannung (eine Minute) zyklert. In der Regel sind mindestens sechs solcher Zyklen notwendig, bis kein weiterer Anstieg der Zelleistung mehr zu beobachten ist (ca. 6 bis 8 Stunden Einlaufphase).

Standardbetriebsparameter der verwendeten Versuchszellen sind Zelltemperaturen über 55°C und Gasdrücke von Umgebungsdruck bis 2 bar_{abs}. Der Umsetzungsgrad des Anodengases beträgt 70 % bei Betrieb mit reinem Wasserstoff und 50 % bei Mischgas, z.B. Reformat. Auf der Kathodenseite werden Umsetzungsgrade zwischen 25 und 50 % gefahren. Typische Dauerstromdichten liegen zwischen 400 und 600 mA·cm⁻² [61].

Die wichtigste Methode zur Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen ist die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien oder Polarisationskurven. Reproduzierbare und eindeutig interpretierbare Experimente können jedoch nur durchgeführt werden, wenn sich die Zelle in einem definierten Ausgangszustand befindet. Als Startstromdichte für die Aufnahme von Polarisationskurven wurde ein Wert gewählt, der im Falle der Zellgeneration S-100-1 mit einer Zellspannung von 0,4 V und im Falle der Zellgeneration S-100-10 mit einer Zellspannung von 0,5 V korrespondiert. Um einen echt stationären Ausgangszustand zu gewährleisten, wurde dieser Betriebspunkt so lange gehalten, bis über einen Zeitraum von etwa einer Stunde keine Veränderung der Zelleistung mehr feststellbar war. Anschließend wurden quasistationäre Betriebspunkte angefahren, indem die Stromdichte zunächst alle 15 Minuten um 50 mA·cm⁻² reduziert wurde. Ab einer durchschnittlichen Stromdichte von 200 mA·cm⁻² wurde der Laststrom in Schritten von 20 mA·cm⁻² bis zum Leerlauf verringert und die Haltezeit auf zwei Minuten herabgesetzt. Bei Stromdichten unter 100 mA·cm⁻² wurden zudem die Durchsatzraten der Gase konstant gehalten, da sonst die Regelgrenzen der Massendurchflussregler unterschritten werden (2,0 % vom Messbereichsendwert).

Neben Strom-Spannungs-Kennlinien wurden Stöchiometrie-Kennlinien aufgenommen, d.h. in einem galvanostatischen Betriebspunkt der Zelle die Anoden- respektive Kathodenumsetzungsgrade in einem definierten Bereich variiert. Auf der Anodenseite wurde von 50 % auf den Umsetzungsgrad in 10 %-Schritten auf 90 % und anschließend in 3 %-Schritten bis zum Einbrechen der Zellspannung erhöht.

Die Haltezeit betrug jeweils 30 Minuten. Auf der Luftseite wurde ein Startwert von 20 % eingestellt und der Umsetzungsgrad in 5 %-Schritten bis zum Einbrechen der Zellspannung erhöht. Die Haltezeit betrug dabei jeweils eine Stunde.

3.4 Auswertung und Darstellung von Messdaten

Nach Kim et al. [62] können gemessene Stromdichte-Spannungs-Wertepaare durch eine empirische Gleichung der Form

$$U(j) = U_0 - B \cdot \log(j) - R_\Omega \cdot j - M \cdot \exp(N \cdot j) \quad (3.1)$$

beschrieben werden, wobei zusätzlich gilt:

$$U_0 = U_{\text{rev}} + B \cdot \log(j_0). \quad (3.2)$$

Dabei repräsentieren U_{rev} das reversible Zellpotenzial, j_0 und B die Austauschstromdichte respektive die Tafel-Neigung und R_Ω den Zellwiderstand. Die Parameter M und N stellen Regressionsparameter dar, die mathematischen und statistischen Erwägungen entstammen und den Einfluss des limitierten Massentransports im Bereich hoher Stromdichten berücksichtigen. Grundsätzlich sind hierfür auch phänomenologischere Beschreibungsformen unter Verwendung der Grenzstromdichte oder der Partialdrücke der Reaktanden möglich. Gleichung (3.1) hat sich jedoch aufgrund der sehr guten Korrelation mit gemessenen Daten und der geringen Anzahl von Kurvenparametern als nützlich erwiesen und war für die Darstellung und das grundsätzliche Verständnis integraler Polarisationskurven in den vorliegenden Lastbereichen ausreichend [63,64]. Die Kurvenparameter wurden durch Regressionsrechnung ermittelt, indem die Summe der Fehlerquadrate zwischen gemessenen Stromdichte-Spannungs-Wertepaaren und der jeweiligen Polarisationskurve nach Gleichung (3.1) minimiert wurde. Im Gegensatz zu integralen Kennlinien wiesen die gemessenen lokalen Stromdichte-Spannungs-Kennlinien in vielen Fällen keinen streng monoton fallenden Verlauf auf. Aus diesem Grund wurden lokale Stromdichte-Spannungs-Wertepaare keiner Regressionsanalyse unterzogen, sondern als Punkte mit interpolierten Linien dargestellt.

Eine anschauliche Möglichkeit zur Darstellung von Stromdichteverteilungen in einem Arbeitspunkt ist durch zweidimensionale Konturdiagramme gegeben. Zu diesem Zweck wurden die als Durchschnittswerte pro Segment gemessenen Stromdichten den Segmentmitten zugeordnet und als Datenpunkte auf die Schnittpunkte des Gitternetzes der Konturgrafik gelegt (Abbildung 3.3a und 3.3b). Somit gibt das Gitternetz und nicht die Darstellung von Flächenabschnitten in der Grafik die tatsächliche örtliche Auflösung wieder. Die Konturlinien entstehen durch lineare Interpolation zwischen den Datenpunkten und stellen durch die Bildung zusammenhängender Flächenbereiche zwischen den Isolinien eine Anschauungshilfe dar. Zusätzlich wurden die Schnittpunkte des Gitternetzes mit den maximalen und minimalen Stromdichten gekennzeichnet und die jeweiligen Zahlenwerte angegeben (Abbildung 3.3c). Für die Linearinterpolation und die grafische Darstellung von Konturdiagrammen wurde das Softwarepaket MATLAB[®] verwendet.

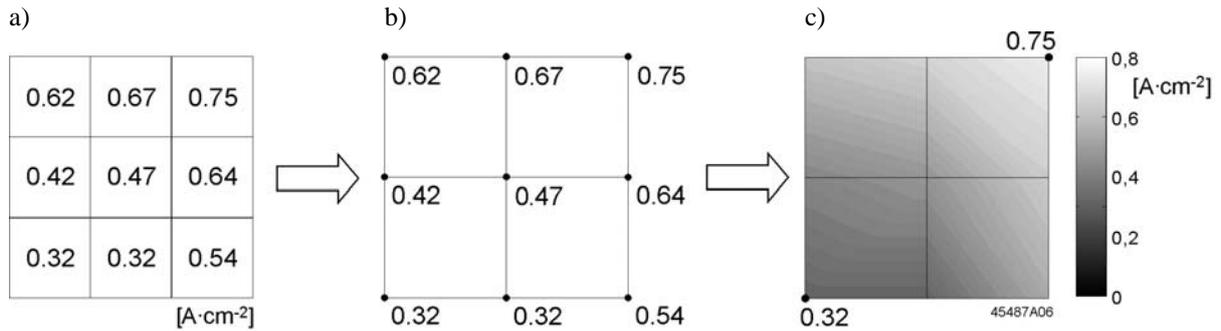


Abbildung 3.3: grafische Darstellung von Stromdichteverteilungen am Beispiel einer Messung mit 3×3 Segmenten, a) gemessene durchschnittliche Stromdichten, b) Gitternetz der Konturgrafik mit Datenpunkten, c) linear interpolierte Konturlinien und zusammenhängende Flächenbereiche zwischen Isolinien

Zur Quantifizierung der Homogenität bzw. Inhomogenität einer gemessenen Stromdichteverteilung in einem Lastpunkt (LP) wurden in der Arbeit charakteristische Streuparameter aus der beschreibenden Statistik adaptiert, nämlich die Spannweite R_{LP} und die Standardabweichung s_{LP} [65]. Je größer R_{LP} und s_{LP} sind, desto inhomogener ist die gemessene Stromdichteverteilung.

Zur Berechnung dieser Größen werden zunächst die lokalen Stromdichten $j_{LP,i}$ im jeweiligen Segment i auf die durchschnittliche (integrale) Stromdichte \bar{j}_{LP} normiert:

$$\bar{j}_{LP,i} = \frac{j_{LP,i}}{\bar{j}_{LP}}. \quad (3.3)$$

Darauf aufbauend ist die Spannweite R_{LP} definiert als

$$R_{LP} = \bar{j}_{LP,max} - \bar{j}_{LP,min}, \quad (3.4)$$

wobei $\bar{j}_{LP,max}$ und $\bar{j}_{LP,min}$ den größten bzw. kleinsten beobachteten Wert der normierten Stromdichten im Lastpunkt darstellen. Die Streuung (Varianz) s_{LP}^2 und die Standardabweichung s_{LP} einer normierten Stromdichteverteilung sind bei n Segmenten definiert durch

$$s_{LP}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{j}_{LP,i} - 1)^2; \quad s_{LP} = \sqrt{s_{LP}^2}. \quad (3.5)$$

Bezieht sich die Analyse nicht auf einen stationären Lastpunkt alleine, sondern auf eine Kennlinie bzw. auf eine Folge von m stabilen Betriebszuständen, so wird für die Spannweite R die maximal auftretende Spannweite im gesamten Lastbereich angenommen und die Streuung s^2 bzw. die Standardabweichung s definiert als

$$s^2 = \frac{1}{m \cdot n - 1} \sum_{LP=1}^m \sum_{i=1}^n (\bar{j}_{LP,i} - 1)^2; \quad s = \sqrt{s^2}. \quad (3.6)$$

4 Messprinzip und Messgenauigkeit

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die in der Literatur dokumentierten Ansätze zur orts aufgelösten Stromdichtemessung in PEFC vorgestellt und ein Überblick über den Stand der Technik gegeben. Darauf aufbauend wurde im Rahmen der Arbeit eine neue Messmethode entwickelt, die aus einer unsegmentierten Bipolarplatte in Kombination mit einer Multilayer-Sensorplatte besteht. Mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode wird anschließend die erreichbare Genauigkeit der Stromdichtemessung im Vergleich zu konventionellen Ansätzen mit segmentierten Strömungsverteilern quantifiziert und ein Vorgehen aufgezeigt, mit dem die Messunsicherheit aufgrund von Lateralströmen analysiert werden kann.

4.1 Bekannte Methoden zur orts aufgelösten Stromdichtemessung in PEFC

Standardverfahren zur Charakterisierung von PEFC liefern in der Regel nur integrale Daten über die gesamte aktive Fläche. Der Idealfall einer homogenen bzw. einer „eindimensionalen“ Zelle liegt in der Praxis jedoch kaum vor [66], d.h. für die Analyse räumlich ausgedehnter chemisch-physikalischer Phänomene mit mehr oder minder ausgeprägten Gradienten sind diese Messmethoden nur bedingt tauglich. Die Gründe für lokal variierende elektrochemische Aktivität in PEFC können vielfältig sein und sich gegenseitig überlagern, z.B.:

- Stofftransporteffekte mit lokal unterschiedlicher An- und Abreicherung der Reaktanden- und Produktströme (Abreicherung der Wasserstoff- und Sauerstoffkonzentration, Anreicherung von Wasser bzw. Wasserdampf im Gasstrom)
- durch Temperaturgradienten bestimmte lokale Gas- und Flüssigphasengleichgewichte
- örtlich variierende Kontakt- und Leitungswiderstände
- herstellungstechnisch bedingte Inhomogenitäten der Brennstoffzellenkomponenten.

Vor diesem Hintergrund wurde eine Reihe von Ansätzen entwickelt, mit denen die Strommessung über die aktive Fläche einer PEFC örtlich aufgelöst und damit auf lokale elektrochemische Vorgänge und Massentransportprozesse geschlossen werden kann. Eine Einteilung aktueller Verfahren ist in der folgenden Abbildung 4.1 gegeben, wobei unter invasiven Verfahren Messmethoden zu verstehen sind, die mit einem Eingriff in die Brennstoffzelle bzw. mit einer Veränderung der konstruktiven Eigenschaften verbunden sind. Dementsprechend sind unter nicht-invasiven Verfahren solche Methoden zu verstehen, die ohne Eingriffe in die Brennstoffzellenhardware auskommen und damit keinerlei Rückwirkungen auf die konstruktiven Eigenschaften oder den Betrieb der Zelle verursachen.

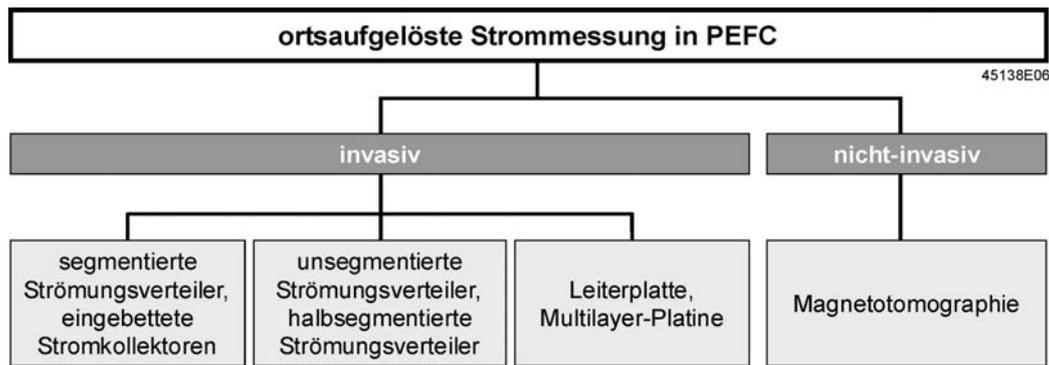


Abbildung 4.1: Einteilung aktueller Verfahren zur orts aufgelösten Strommessung in PEFC [67]

Ansätze mit segmentierten Strömungsverteilern bzw. eingebetteten Stromkollektoren werden vor allem in Labor-Einzelzellen angewendet. Die Messanordnung besteht dabei aus einzelnen Graphit- oder Metallsegmenten, die zur Unterdrückung von Querströmen elektrisch isolierend verklebt, auf einen Messrahmen montiert oder in eine vorgefertigte Matrix aus einem nichtleitenden Material eingepasst sind. Die Messung der einzelnen Segmentströme erfolgt meist ex situ, d.h. außerhalb der Brennstoffzelle. Bei passiven Messsystemen werden hierfür ohmsche Widerstände [68-70], Halleffekt-Sensoren [71,72] oder Stromwandler [73] eingesetzt, während bei aktiven Systemen die gezielte Regelung und Steuerung einzelner Segmente durch Multikanal-Potentiostaten möglich ist [74,75]. Alternativ ist in [76,77] ein Ansatz mit segmentiertem Strömungsverteiler dokumentiert, bei dem die Messung lokaler Ströme in situ und kontaktlos über Halleffekt-Sensoren erfolgt, die sich jeweils im Spalt eines Ferritringes befinden (Abbildung 4.2a).

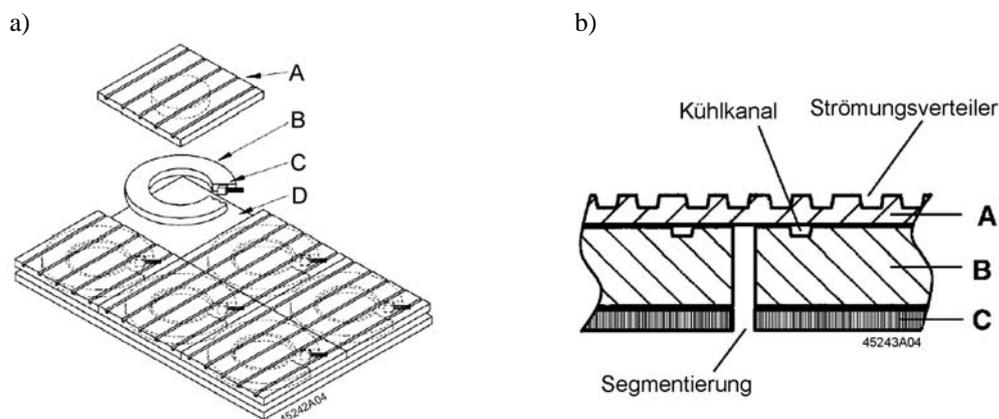


Abbildung 4.2: a) segmentierter Strömungsverteiler mit integrierten Halleffekt-Sensoren (A – Verteilersegment mit Gaskanälen, B – Ringkern, C – Halleffekt-Sensor, D – Stromkollektor) [76], b) Schema einer halbsegmentierten Bipolarplatte (A – dünner, unsegmentierter Strömungsverteiler, B – segmentierte Platte mit Kühlkanälen, C – Stromkollektor zur Ableitung lokaler Ströme) [13]

Anwendungstechnisch relevante Bipolarplatten bzw. Strömungsverteiler sind aus Gewichts-, Volumen- und Kostengründen möglichst dünn ausgeführt, d.h. eine Segmentierung gestaltet sich in den meisten Fällen schwierig. Unter der Annahme eines hohen Verhältnisses von Längs- zu Querleitfähigkeit im Strömungsverteiler können Lateralströme nach [13,78] jedoch vernachlässigt und somit auf eine Segmentierung verzichtet werden. Der Abgriff von lokalen Strömen erfolgt bei unsegmentierten oder „quasi-segmentierten“ Strömungsverteilern über flächige Stromkollektoren, wobei der Spaltabstand zwischen den Kontakten den Stromfluss zwischen benachbarten Segmenten zusätzlich unter-

drückt. Bei halbsegmentierten Bipolarplatten zur orts aufgelösten Strommessung schließt sich an einen dünnen, unsegmentierten Strömungsverteiler eine segmentierte Platte an, die gegebenenfalls Kanäle für ein Kühlmedium enthält (Abbildung 4.2b). Zur Bestimmung der lokalen Ströme werden diese entweder aus der Zelle herausgeleitet und über externe Sensoren detektiert [13,78], oder es wird der jeweilige ohmsche Spannungsabfall über die einzelnen Segmente gemessen und der verursachende Strom berechnet [79,80].

Insbesondere für technisch relevante Zellkonfigurationen wurden Messmethoden mit Leiterplatten (printed circuit boards, PCB) und Multilayer-Platinen in den vergangenen Jahren intensiv weiterentwickelt. Hierbei wird anstelle eines regulären Strömungsverteilers eine Platine in die Brennstoffzelle integriert, die auf einer Seite Gaskanäle enthält und auf den Stegen zwischen den Kanälen mit Stromkollektoren versehen ist. Beim Einsatz einer einfachen Leiterplatte werden die lokalen Ströme über Durchkontaktierungen auf die Rückseite der Platine geleitet und von dort aus der Messtechnik, z.B. einem Multikanal-Potentiostaten, zugeführt [81,82]. Im Falle einer Multilayer-Platine können die Sensoren (z.B. Shuntwiderstände) in die Platine integriert und über eine oder mehrere Zwischenlagen kontaktiert werden (Abbildung 4.3) [83,84]. Diese Konfiguration eignet sich besonders für die orts aufgelöste Strommessung in Brennstoffzellenstapeln, da eine kompakte Bauweise, flexible Leitungsführung und der Anschluss zur Messwerterfassung am Rand der Platine möglich ist.

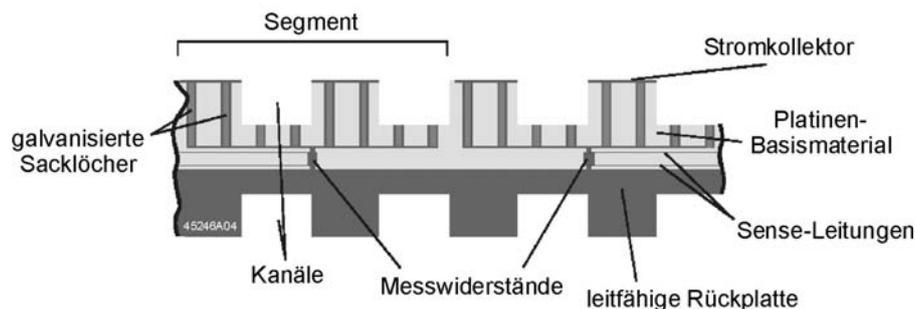


Abbildung 4.3: schematischer Querschnitt durch zwei benachbarte Segmente einer Multilayer-Platine mit integrierten Shuntwiderständen [83]

In [85] ist ein relativ fortgeschrittenes Verfahren mit Multilayer-Platine dokumentiert, bei dem die magnetischen Sensoren nach Abbildung 4.4a eingesetzt werden. Das Messprinzip beruht auf der Tatsache, dass die Permeabilität μ von weichmagnetischen Werkstoffen (z.B. Ferriten) von der magnetischen Feldstärke H , der Temperatur ϑ und der mechanischen Kompression durch die Kraft F abhängig ist. Es ist somit die gleichzeitige Bestimmung der Stromdichte- und Temperaturverteilung sowie der lokalen Flächenpressung möglich, indem je nach örtlicher Auflösung mehrere dieser Sensoren in eine Multilayer-Platine integriert werden. Der zu messende Segmentstrom I fließt durch die Spule L_1 , die auf einem weichmagnetischen Kern angebracht ist. Dabei stellt sich ein magnetisches Feld H ein, dessen Feldstärke von der Anzahl der Windungen N und der magnetischen Weglänge l abhängig ist:

$$H = \frac{N \cdot I}{l} . \quad (4.1)$$

Die Spule L_2 wird gleichzeitig von einem Wechselstrom $i(t)$ durchflossen, der im Vergleich zum Segmentstrom klein ist und in der Spule L_3 eine Spannung $u(t)$ induziert. Diese ist nach der Formel

$$u(t) = \mu(H, \vartheta, F) \cdot N^2 \cdot \frac{A}{l} \cdot \frac{di(t)}{dt} \quad (4.2)$$

von der Permeabilität des Kerns abhängig. Es wird angenommen, dass alle Spulen die gleiche Anzahl an Windungen besitzen und der Koppelfaktor 1 ist. A ist die Querschnittsfläche des Ferritringes. Das Ausgangssignal $u(t)$ ist somit ebenfalls eine Funktion des Segmentstroms I , der lokalen Temperatur ϑ und der auf den Kern wirkenden Kraft F und wird von der Messwerterfassung aufgenommen.

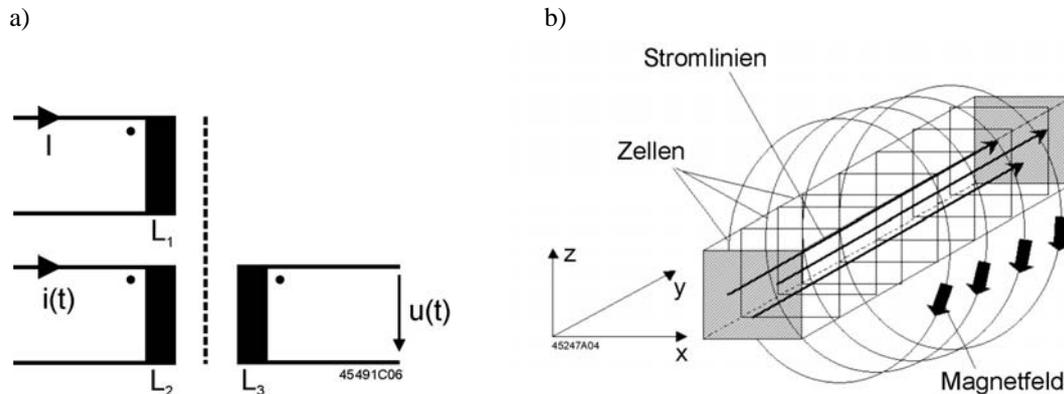


Abbildung 4.4: a) Kombination von Spulen auf einem Ferritring zur simultanen Messung der lokalen Stromdichte, Temperatur und mechanischen Kompression [85], b) schematische Darstellung der Stromlinien und des Magnetfelds um einen Brennstoffzellenstack [86]

Als einziges nicht-invasives Verfahren zur Analyse von Stromdichteverteilungen in PEFC wird derzeit die Magnetotomographie praktisch angewendet. Die Messmethode beruht auf der Tatsache, dass ein stromdurchflossener Leiter von einem Magnetfeld umgeben ist (Abbildung 4.4b). Dieses Magnetfeld wird von Sensoren erfasst und aus den Messwerten mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen und numerischer Methoden die Stromdichteverteilung in der Brennstoffzelle errechnet. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt befindet sich die Magnetotomographie jedoch noch in einem frühen Entwicklungsstadium und es sind nur Relativmessungen in stationären Betriebszuständen möglich [87].

Aussagekräftige und umfassende Daten über das Betriebsverhalten von PEFC lassen sich gewinnen, wenn unterschiedliche Diagnosemethoden kombiniert und simultan angewendet werden. Ansätze zur ortsaufgelösten Stromdichtemessung wurden deshalb bereits in unterschiedliche Richtungen erweitert, um ein tieferes Verständnis der limitierenden Prozesse und der chemisch-physikalischen Mechanismen zu erlangen:

- Thermographische Analyse von Temperaturprofilen und Untersuchung der lokalen Kondensatbildung bzw. des Flüssigwassertransports an transparenten Zellen [88].
- Ortsaufgelöste elektrochemische Impedanzspektroskopie und Messung des Hochfrequenzwiderstands zur quantitativen Analyse von Massentransportphänomenen, Elektrodenkinetik und Membranwiderstand [72,89,90].
- Ortsaufgelöste Stromunterbrechungs- bzw. Strompulsmessungen zur Separierung der rein ohmschen Verlustanteile, insbesondere des Membranwiderstandes, von den übrigen elektrochemischen Verlusten [91].
- Ortsaufgelöste Messung der Spezieskonzentrationen auf der Anoden- und Kathodenseite (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf) über lokale Entnahmestellen und Gaschromatographie [92,93].
- Visualisierung von Zweiphasenströmungen bzw. lokaler Gas- und Flüssigphasengleichgewichte durch Neutronenradiographie [54,94].

Die Anwendung von kombinierten Messverfahren erfordert in den meisten Fällen sehr spezielle Zellkonfigurationen bzw. eine besondere apparative Ausstattung und erfolgt fast ausschließlich an Einzelzellen im Labormaßstab. Ziel ist die Schaffung einer möglichst umfassenden und präzisen Datenbasis, die das grundlegende Verständnis der interagierenden Prozesse in PEFC ermöglicht und als Maßstab für die Modellentwicklung und -validierung dient. Aspekte wie der Einsatz in Brennstoffzellenstapeln oder die Echtzeitfähigkeit einer Diagnosemethode, wie sie für die Regelung und Steuerung von PEFC in Energiesystemen notwendig sind, besitzen dabei meist keine oder allenfalls niedrige Priorität.

4.2 Konzept der orts aufgelösten Stromdichtemessung mit unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine

4.2.1 Funktionsprinzip

Auf der Grundlage bekannter Verfahren, respektive den Ansätzen mit Multilayer-Platine und halbsegmentierter Zelle, wurde im Rahmen der Arbeit ein neues Messprinzip entwickelt und an Einzelzellen des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Ulm mit 100 cm² aktiver Fläche angewendet. Wie die folgende Abbildung 4.5 zeigt, handelt es sich dabei um die Kombination einer unsegmentierten Bipolarplatte mit einer Multilayer-Platine, in der die lokalen Ströme passiv über Shuntwiderstände erfasst werden.

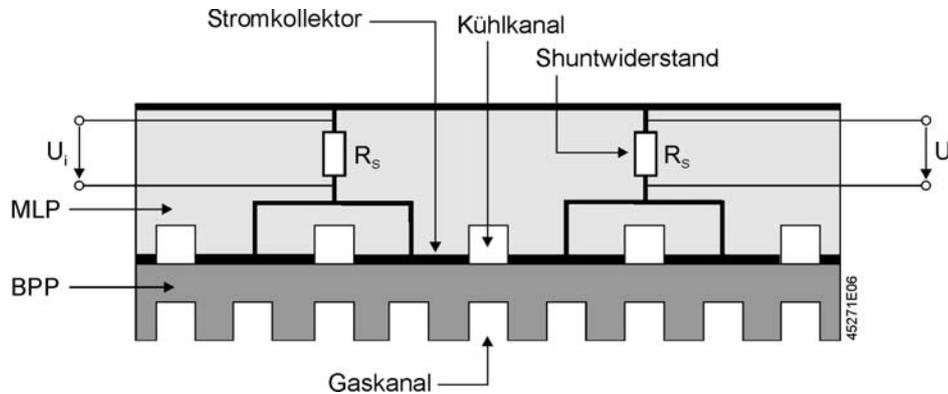


Abbildung 4.5: Schema der orts aufgelösten Strommessung mit unsegmentierter Bipolarplatte (BPP) und Multilayer-Platine (MLP) (R_s – Shuntwiderstand, U_i , U_j – Spannungssignale)

Mit Hilfe der Multilayer-Platine lässt sich relativ einfach Kompatibilität zu den restlichen Zellen eines Stacks bzw. zur anliegenden Bipolarplatte erreichen, da die Leitungsführung in einer Zwischenlage möglich ist und die geometrischen Eigenschaften der Sensorplatte auf die gegebene Zellkonfiguration angepasst werden können. Die Signalleitungen zur Messwerterfassung sind ebenfalls in einer Zwischenlage seitlich aus der Platine herausgeführt, so dass die Integration in einen Brennstoffzellenstapel an beliebigen Stellen möglich ist. In der Anordnung nach Abbildung 4.5 sind Kühlkanäle in die Multilayer-Platine integriert, um eine effektive Wärmeabfuhr trotz der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Platinenbasierten Materials zu gewährleisten und somit das thermische Verhalten der Brennstoffzelle möglichst wenig zu verändern. Auf den Stegen zwischen den Kühlkanälen befinden sich Stromkollektoren aus Kupfer, die zur Vermeidung von Korrosion und zur Minimierung des Kontaktwiderstan-

des mit Gold beschichtet sind. Je nach örtlicher Auflösung werden mehrere Stromkollektoren galvanisch mit einem Shuntwiderstand verbunden und die jeweiligen lokalen Ströme über eine rückseitige, vergoldete Kupferschicht auf die anschließende Bipolarplatte in einem PEFC-Stack bzw. auf den Stromsammel in einer Einzelzelle geleitet. Die elektrischen Verbindungen zwischen den einzelnen Lagen werden durch galvanisierte Sacklöcher hergestellt.

Prinzipiell entspricht die Kombination aus unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine einer halbsegmentierten Zellanordnung. Im Vergleich zu dem Konzept nach Büchi et al. [13], bestehend aus unsegmentiertem Strömungsverteiler, segmentierter Platte, flächigen Stromabnehmern und externer Messtechnik, konnte der Aufbau durch den Einsatz einer Multilayer-Platine jedoch stark vereinfacht und im Hinblick auf Stackintegration deutlich optimiert werden. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber konventionellen Ansätzen mit Multilayer-Platine, bei denen eine Platine einen Strömungsverteiler bzw. eine Bipolarplatte ersetzt, ist die hohe Flexibilität dieser Methode. Durch den modularen Aufbau der Messanordnung können unter gegebenen Rahmenbedingungen (Zellquerschnitt, interne Gasführung, Kühlflowfield) verschiedene Bipolarplatten bzw. Strömungsverteiler schnell und kostengünstig mit der Sensorplatine kombiniert und eine orts aufgelöste Strommessung durchgeführt werden.

4.2.2 Praktische Umsetzung

Die praktische Umsetzung des Messverfahrens mit unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine erfolgte in zwei Schritten:

- (i) Für die grundsätzliche Erprobung der Messmethode und die Validierung von Simulationsrechnungen wurden Sensorplatinen mit einer Auflösung von 3×3 Segmenten² hergestellt.
- (ii) Systematische Messungen wurden mit Sensorplatinen durchgeführt, die eine Auflösung der aktiven Fläche in 5×5 Segmente realisierten. Hinsichtlich Werkstoffwahl und Multilayer-Konzept stimmten diese Sensorplatinen mit denen der ersten Generation überein, aufbauend auf die im ersten Schritt erlangten Erfahrungen wurden die Messkreiswiderstände jedoch minimiert und die Leitungsführung optimiert. Im folgenden wird der Aufbau von Platinen der zweiten Generation erläutert.

Die Sensorplatinen wurden stets mit den anodischen Bipolarplatten der Zellkonfigurationen S-100-1 und S-100-10 kombiniert, die auf der Rückseite plan gefräst sind und keine Kühlkanäle enthalten. Um eine lokale Temperaturüberhöhung in Folge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Platinenbasismaterials ausschließen zu können, wurde in die Sensorplatinen das Kühlflowfield der Zellgeneration S-100-10 eingefräst. Die Kühlkanäle besaßen eine Tiefe von 0,6 mm und variable Breiten zwischen 1,0 und 2,0 mm. Auf den Stegen zwischen den Kanälen befanden sich die Stromkollektoren aus 9 µm dicker Kupferfolie und einer Dickgoldauflage (6 bis 7 µm Nickel, ca. 0,4 µm Gold). Die Unterteilung der aktiven Fläche in 5×5 Segmente wurde erreicht, indem jeweils mehrere parallel liegende Stromkollektoren in einem Zwischenlayer elektrisch zusammengefasst wurden. In Kanalrichtung ist die Unterteilung der Segmente bzw. der Stromkollektoren durch die Fräsungen gegeben, vertikal zu den Kanälen wurden die Stege mit Hilfe des Platinenätzverfahrens unterbrochen. Die dabei entstehende

² Der Begriff Segment ist streng genommen nur bei segmentierten Strömungsverteilern bzw. eingebetteten Stromkollektoren anwendbar. Im vorliegenden Fall bezeichnet ein Segment den Bereich unter den Stromkollektoren bzw. unter den Stegen einer Multilayer-Platine, die auf einen gemeinsamen Stromsensor bzw. Shuntwiderstand geführt werden.

Nut wurde mit Isolationsmaterial (Lötstopplack Probimer 65, Fa. Vantico) ausgefüllt, um ein Querfließen des Kühlmediums zu unterbinden.

Als Basismaterial für die Platinenfertigung diente das glasfaserverstärkte Epoxydharzmaterial IS410 (Isola AG, Düren), das sich aufgrund der hohen Chemikalienbeständigkeit, der geringen thermischen Ausdehnung in vertikaler Richtung und der hohen Glasübergangstemperatur von 180°C gut für den Einsatz in PEFC eignet. Das Kernmaterial war 300 µm stark und auf beiden Seiten mit 35 µm dicken Kupferkaschierungen versehen [95]. Eine der beiden Kupferschichten stellte dabei die Zwischenlage der Platine dar, aus der die Stromsensoren und die Senseleitungen zur Messwerterfassung nach Abbildung 4.6 herausgeätzt wurden. Anschließend wurden auf beiden Seiten jeweils vier Lagen Prepreg mit insgesamt 800 µm Dicke sowie 9 µm Kupferfolie aufgepresst und ausgehärtet. Zusammen mit den abschließenden Nickel- und Goldbeschichtungen betrug die Dicke der fertigen Sensorplatine etwas mehr als 2 mm. Galvanische Verbindungen zwischen den Oberflächen und der Innenlage wurden über metallisierte Sacklöcher hergestellt und die Datenerfassung über Stiftleisten am Rand angeschlossen.

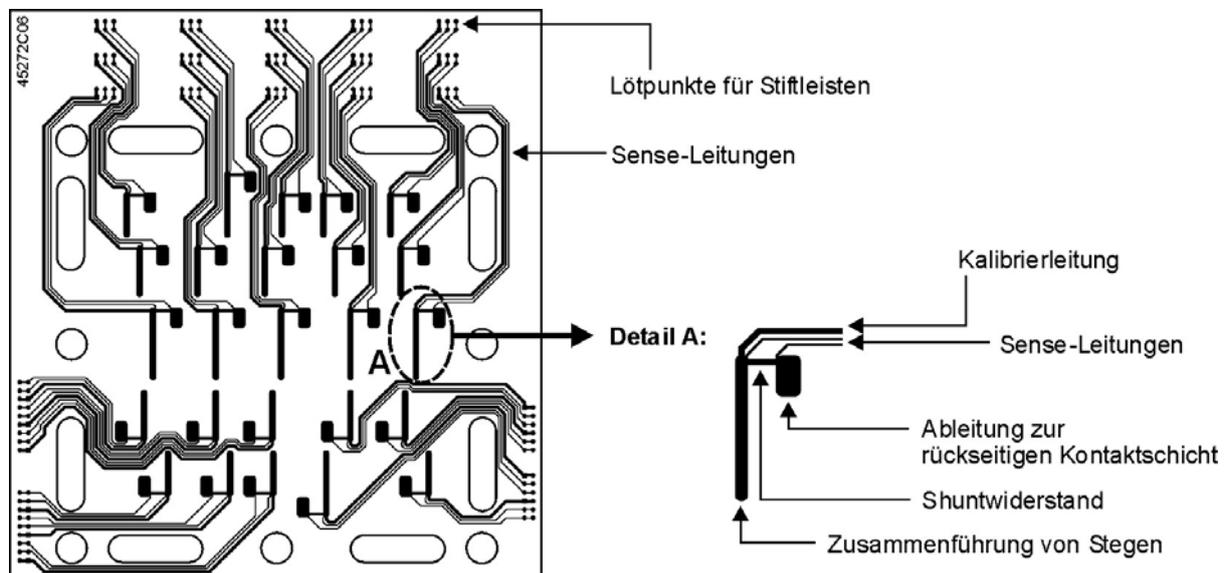


Abbildung 4.6: Innenlage der Sensorplatine und Detailansicht eines Shuntwiderstands

Durch die Integration der Sensorplatine in eine Brennstoffzelle werden zusätzliche ohmsche Spannungsverluste erzeugt, die im Hinblick auf eine möglichst rückwirkungsfreie Messung zu minimieren sind. Darüber hinaus nehmen Lateralströme in der Gasdiffusionsschicht und der unsegmentierten Bipolarplatte mit steigenden Messkreiswiderständen zu und verursachen eine erhöhte Messunsicherheit, wie im nachfolgenden Kapitel 4.3 noch detailliert untersucht wird. Da der ohmsche Widerstand des Kupfermaterials zudem eine nicht zu vernachlässigende Temperaturabhängigkeit aufweist, mussten die Shuntwiderstände kalibriert werden, um exakte Messungen bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen durchführen zu können. Zu diesem Zweck wurden Kalibrierleitungen implementiert, durch die ein definierter Strom über die einzelnen Shuntwiderstände eingepreßt werden konnte (vgl. Abbildung 4.6). Die korrespondierenden Spannungsabfälle wurden gemessen, während die Platine in einem Ofen auf variable Temperaturen aufgeheizt wurde. Abbildung 4.7 zeigt die resultierenden Widerstandswerte für eine Sensorplatine in Abhängigkeit von der Platinentemperatur, wobei die durchgezogene Linie die jeweiligen Mittelwerte der 25 Shuntwiderstände verbindet.

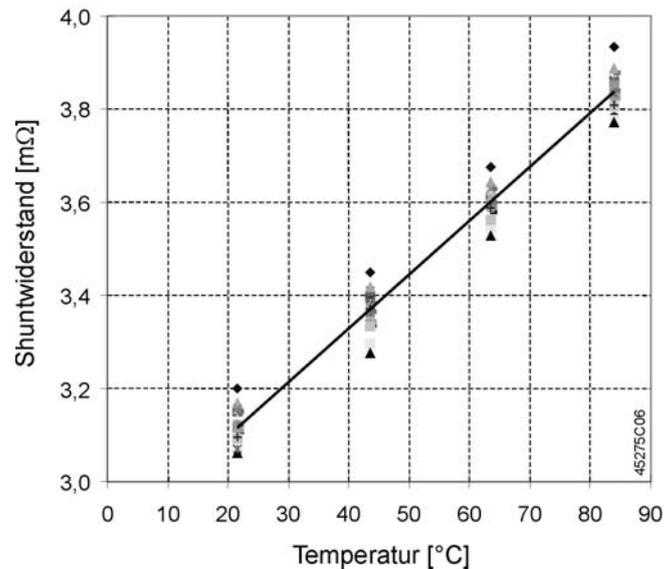


Abbildung 4.7: Shuntwiderstände in Abhängigkeit von der Platinentemperatur

Bei einer Temperatur von 21,5°C lagen die Widerstandswerte in einem Bereich zwischen 3,06 und 3,20 mΩ, mit steigender Temperatur nahmen sie nach der bekannten Näherungsformel

$$R(\vartheta) = R_{20} \cdot (1 + \alpha_{Cu} \cdot (\vartheta - 20^\circ\text{C})) \quad (4.3)$$

linear zu [96]. Hierbei steht R_{20} für den elektrischen Widerstand bei 20°C, ϑ für die Temperatur und α_{Cu} für den Temperaturkoeffizienten des Kupferwiderstands bei 20°C. Die Streuung der Widerstandswerte bei einem festen Temperaturniveau war herstellungstechnisch durch Toleranzen beim Ätzen der Platine bedingt, die mittlere absolute Abweichung vom Mittelwert betrug dabei 0,026 mΩ. Für die Datenerfassung bzw. die Auswertung gemessener Spannungssignale wurden die Temperaturverläufe der einzelnen Shuntwiderstände durch lineare Ausgleichsgeraden dargestellt. Der gesamte Messkreiswiderstand pro Segment inklusive Durchkontaktierungen und Leitungsführung betrug bei Raumtemperatur durchschnittlich 4,0 mΩ mit einer Abweichung von maximal $\pm 0,2$ mΩ. Die Streuung des Widerstandswertes zwischen den einzelnen Segmenten wurde maßgeblich durch Toleranzen beim Galvanisieren der Sacklöcher verursacht. Sie ist gering zu halten, indem für die Bohrungen ein möglichst kleines Verhältnis von Bohrungstiefe zu Bohrungsdurchmesser eingehalten wird. Als Richtwert ist allgemein ein Schlankheitsverhältnis (aspect ratio) kleiner zehn einzuhalten [97].

4.3 Finite-Elemente-Modellierung von Lateralströmen

Aktuelle Verfahren zur Messung von Stromdichteverteilungen in PEFC basieren meist auf der Annahme, dass das Verhältnis von Längs- zu Querwiderstand in den Komponenten Elektrode und Gasdiffusionsschicht aufgrund der geringen Schichtdicken sehr klein ist. Der an der Dreiphasen-Grenzschicht generierte Strom fließt dann im wesentlichen senkrecht zur Ebene der Membran-Elektroden-Einheit, d.h. eine Segmentierung dieser Komponenten, wie sie in [75,79,98] vorgeschlagen wird, ist nicht notwendig. Im Sinne einer möglichst rückwirkungsfreien Messung ist dies vorteilhaft, da keine Modifikation der Brennstoffzelle am eigentlichen Ort der Stromerzeugung vorgenommen werden muss und keine speziellen Membran-Elektroden-Einheiten herzustellen sind. Dennoch bleibt für eine korrekte Interpretation gemessener Stromdichteverteilungen zu klären, inwieweit die Annahme vernachlässigbarer Querströme tatsächlich gültig ist bzw. welcher Messfehler dadurch in Kauf genommen wird.

Auf der Basis von Experimenten und Simulationsergebnissen wird in [98] sowohl eine Segmentierung der anodischen und kathodischen Strömungsverteiler als auch der Membran-Elektroden-Einheit und Gasdiffusionsschicht empfohlen, um Querströme zu unterdrücken und die Auswirkungen variierender Kontaktwiderstände auf die Stromdichteverteilung zu eliminieren. Die hierzu beschriebene Zellkonfiguration ist jedoch sehr speziell und es wurden nur Messungen entlang eines einzelnen Gaskanals durchgeführt. Im Falle einer echt zweidimensionalen Analyse mit hoher örtlicher Auflösung wird durch die Integration von Isolationsschichten zudem ein signifikanter Anteil der Elektrodenfläche elektrochemisch inaktiv, d.h. die Übertragung von Messergebnissen auf reale oder technisch relevante PEFC wird deutlich erschwert. Alternativ lassen sich Feldstärkegradienten und die daraus resultierenden Lateralströme zwischen benachbarten Segmenten unterdrücken, wenn die individuellen Segmente galvanostatisch betrieben werden. Bei einer höheren Zahl von Messfeldern bzw. einer orts aufgelösten Stromdichtemessung an mehreren Einzelzellen eines Brennstoffzellenstapels erfordert dies jedoch mindestens einen Mehrkanal-Potentiostaten, d.h. der Implementierungsaufwand und die damit verbundenen Kosten nehmen rasch zu. Aus diesen Gründen ist der Fokus der folgenden Analysen auf unsegmentierte Membran-Elektroden-Einheiten und Gasdiffusionsschichten sowie auf passive Verfahren zur Messung lokaler Ströme gerichtet.

Über die Höhe der Lateralströme und die relevanten Einflussparameter sind in der Literatur nur wenige quantitative Angaben zu finden. In [76] ist ein Ansatz mit segmentiertem Strömungsverteiler beschrieben, bei dem die Messung der Segmentströme kontakt- und widerstandslos durch Halleffekt-Sensoren erfolgt. Trotz eines inhärent niedrigen Segmentwiderstandes wurde der maximale Querstrom zwischen benachbarten Segmenten experimentell zu 5 % bestimmt. In [91] wird ebenfalls ein Ansatz mit segmentiertem Strömungsverteiler angewendet, bei dem die lokalen Ströme über serielle 100 m Ω -Präzisionswiderstände erfasst werden. Der maximale Fehler durch Querströme beträgt dabei rund 10 %, d.h. bei unterschiedlichen geometrischen Konfigurationen, variierenden Materialparametern und unterschiedlichen Messkreiswiderständen sind starke Variationen der Querströme und somit auch der erreichbaren Messgenauigkeit zu erwarten. Von besonderem Interesse ist das Auftreten von Lateralströmen in unsegmentierten Strömungsverteilern bzw. Bipolarplatten, die je nach Anwendungsbereich und Material eine Dicke von 0,1 mm (Bipolarplatten aus Edelstahl-Wellblech) bis zu mehreren Millimetern aufweisen (Bipolarplatten aus Graphit bzw. Graphit-Komposit-Materialien). Ansätze mit unsegmentierten bzw. halbsegmentierten Strömungsverteilern werden zwar in der Praxis angewendet, dennoch sind in der Literatur bisher nur grobe Abschätzungen über die damit verbundenen Unsicherheiten aufgrund von Ausgleichsströmen veröffentlicht [73,78]. Im Hinblick auf einen Vergleich unterschiedlicher Messmethoden, die Bewertung neuer Konzepte sowie die korrekte

Interpretation gemessener Stromdichteverteilungen wurde deshalb ein Vorgehen entwickelt, mit dessen Hilfe Lateralströme unter verschiedenen Einflussparametern quantifiziert werden können. Hierzu wurden die betreffenden Komponenten geometrisch modelliert und die physikalischen Größen, respektive elektrische Ströme und Potenzialfelder, mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode berechnet.

4.3.1 Messverfahren für die Simulation

Für die Finite-Elemente-Analyse von Lateralströmen wurden zwei invasive Messverfahren mit unsegmentierten Membran-Elektroden-Einheiten und Gasdiffusionslagen ausgewählt. Die Konfiguration nach Abbildung 4.8a ist repräsentativ für Ansätze mit einem segmentierten Strömungsverteiler und passiven Stromsensoren, die als ohmsche Widerstände R_M modelliert wurden. Abbildung 4.8b zeigt das im Rahmen der Arbeit entwickelte Konzept mit unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine nach Kapitel 4.2. In beiden Varianten erfolgt die Messung auf der Anodenseite, während auf der Kathodenseite keine Veränderungen vorgenommen werden.

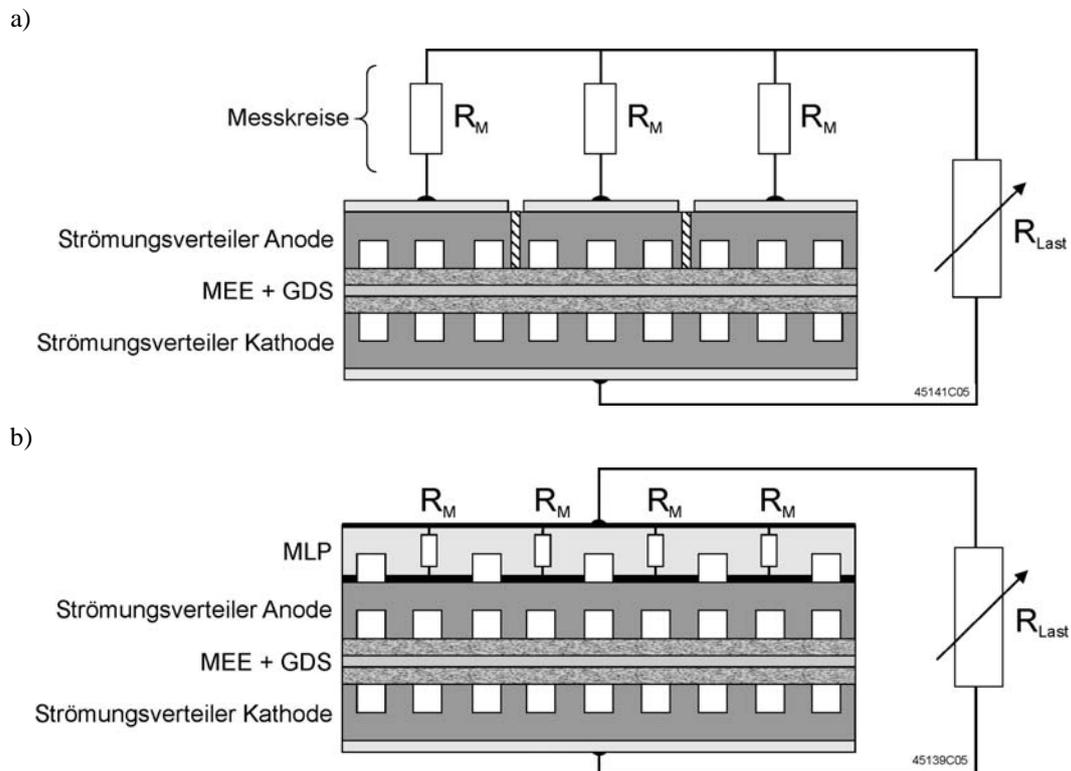


Abbildung 4.8: Konzepte zur orts aufgelösten Strommessung in PEFC, a) segmentierter Strömungsverteiler und passive Stromsensoren, b) unsegmentierter Strömungsverteiler und Multilayer-Platine (MLP) mit integrierten Shuntwiderständen (MEE – Membran-Elektroden-Einheit, GDS – Gasdiffusions-schicht, R_M – Messkreiswiderstand, R_{Last} – Lastwiderstand)

4.3.2 Mathematisch-physikalische Grundlagen

Gegenstand der Modellrechnungen waren Bipolarplatten, Gasdiffusionsschichten und flächige Kontakte, die als Abnehmer für lokale Ströme dienen. Bei dem von der Brennstoffzelle erzeugten Strom handelt es sich um Gleichstrom und es wurden stationäre Zustände in leitfähigen Medien betrachtet. Probleme dieser Art werden durch eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung, die sogenannte Poisson-Gleichung, beschrieben [99]:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = -\frac{\rho}{\varepsilon}. \quad (4.4)$$

Hierin bezeichnet φ das skalare Potenzial, ρ die Raumladungsdichte, σ den Tensor der elektrischen Leitfähigkeit und ε die materialabhängige Dielektrizitätskonstante. Für den Fall, dass der betrachtete Bereich raumladungsfrei ist ($\rho = 0$), geht Gleichung 4.4 über in die Laplace-Gleichung

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = 0, \quad (4.5)$$

beziehungsweise

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\sigma_y \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_z \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = 0. \quad (4.6)$$

Die Koeffizienten σ_x , σ_y und σ_z stehen für die elektrischen Leitfähigkeiten in x-, y- und z-Richtung bzw. für die Komponenten des elektrischen Leitfähigkeitstensors σ .

Weiterhin gilt das lokale Ohmsche Gesetz, das den Zusammenhang zwischen der Stromdichte \vec{j} und der elektrischen Feldstärke \vec{E} beschreibt [99]:

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}. \quad (4.7)$$

Der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und dem Potenzial φ lautet:

$$\vec{E} = -\nabla \varphi. \quad (4.8)$$

Somit ergibt sich aus Gleichung 4.7 und Gleichung 4.8 für die Stromdichte \vec{j} in Abhängigkeit vom elektrostatischen Potenzial φ :

$$\vec{j} = -\sigma \nabla \varphi. \quad (4.9)$$

Zur Bestimmung des Ladungsflusses in den jeweiligen Komponenten der PEFC muss also zuerst die Laplace-Gleichung (Gleichung 4.5) gelöst werden. Dies geschieht unter Einbeziehung der jeweiligen Randbedingungen, wobei zwei Fälle zu unterscheiden sind [100]:

- (i) Randwertproblem 1. Art (Dirichletsches Problem):
Die Lösung $\varphi(x, y, z)$ muss an den Rändern vorgegebene Potenziale annehmen.
- (ii) Randwertproblem 2. Art (Neumannsches Problem):
Die Normalenableitung der Lösung $\varphi(x, y, z)$ muss an den Rändern vorgegebene Werte annehmen.

Eine analytische Lösung der Laplace-Gleichung mit vorgegebenen Randbedingungen kommt nur für vergleichsweise einfache Probleme mit hoher Symmetrie in Frage. Bereits bei zweidimensionalen Problemen wächst der Lösungsaufwand beträchtlich, echt dreidimensionale praktische Probleme ohne Symmetrie bleiben ausschließlich numerischen Lösungsverfahren vorbehalten. Für die Quantifizierung von Lateralströmen in PEFC mit integrierter Messanordnung wurde die Finite-Elemente-Software FEMLAB[®] (Femlab GmbH, Göttingen) eingesetzt. Auf eine ausführliche Darstellung der in

FEMLAB[®] implementierten Lösungsalgorithmen wird an dieser Stelle jedoch verzichtet und stattdessen auf die Dokumentation der verwendeten Module „conductive media DC“, „variable point weak form PDE“ und „variable weak constraint“ in [101] verwiesen.

4.3.3 Zellkonfiguration und Materialparameter

Grundlage der Modellierung war die Zellgeneration S-100-1 des ZSW Ulm mit 100 cm² aktiver Fläche, deren anodenseitige Bipolarplatte eine Dicke von 1,5 mm aufweist und den Strömungsverteiler nach Abbildung 4.9a enthält (2-in-1-Kanal-Mäander, Kanal-/Stegbreite jeweils 1 mm, Kanaltiefe 0,3 mm). Für die Simulation der segmentierten Anordnung wurde angenommen, dass der Strömungsverteiler durch 0,5 mm dicke Isolationsschichten (z.B. Epoxydharz) in 3 × 3 gleich große Flächenbereiche unterteilt ist. Zum Vergleich wurde der Ladungsfluss in der kombinierten Anordnung aus unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine simuliert, wobei für die Platine das Kühlflowfield nach Abbildung 4.9b zu Grunde gelegt wurde. Die Kühlkanäle besitzen eine Breite von 1,5 mm und eine Tiefe von 0,6 mm, die Stegbreite beträgt 3 mm. Ebenfalls dargestellt ist in Abbildung 4.9b das Raster der orts aufgelösten Strommessung mit 3 × 3 Segmenten, die ungefähr gleiche Fläche aufweisen. Hierzu wurden in der praktischen Umsetzung des Konzeptes jeweils sieben bzw. acht Stromkollektoren über galvanisierte Sacklöcher zusammengefasst und in einer Innenlage der Sensorplatte mit einem Shuntwiderstand verbunden.

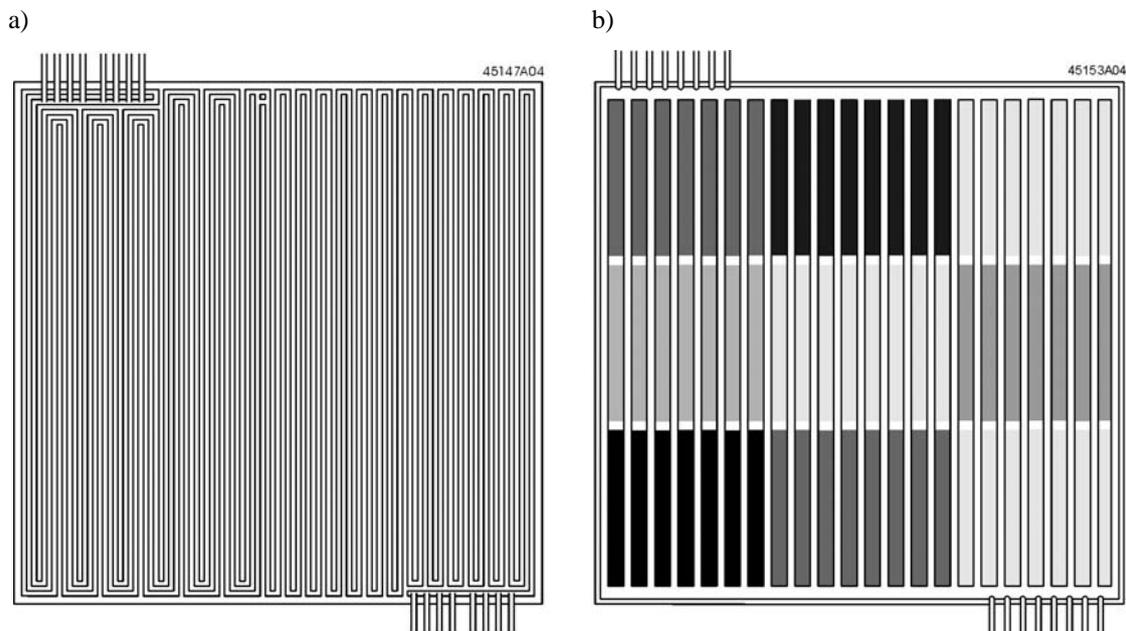


Abbildung 4.9: a) anodischer Strömungsverteiler der Zellkonfiguration S-100-1, b) Kühlflowfield der Multilayer-Platine mit gruppierten Stromkollektoren (3 × 3 Segmente)

Die Bipolarplatte war aus dem Graphit-PVDF-Verbundmaterial Sigracet[®] BMA 5 von SGL Technologies gefertigt, das eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von 100 S·cm⁻¹ in der Plattenebene (in-plane, IP) und 20 S·cm⁻¹ senkrecht zur Plattenebene (through-plane, TP) besitzt [102]. Als Gasdiffusionsschicht wurde das Papiervlies Sigracet[®] GDL 10 BB verwendet, das aufgrund der Ausrichtung der Fasern unterschiedliche Widerstände in den drei Raumrichtungen aufweist. In der Ebene beträgt der spezifische elektrische Widerstand 0,70 Ω·square⁻¹ in der Vorzugsrichtung (machine direction,

md) und $1,2 \Omega\text{-square}^{-1}$ senkrecht zur Vorzugsrichtung (cross machine direction, cmd). Senkrecht zur Ebene sind sowohl der Widerstand als auch die Dicke des Materials stark von der mechanischen Druckbelastung abhängig. In Brennstoffzellenstapeln wird die Gasdiffusionsschicht auf ca. 75 % ihrer Dicke im unbelasteten Zustand komprimiert, was einer Flächenpressung von ca. 17 bar entspricht. Daraus resultiert eine Dicke von 0,32 mm und ein spezifischer elektrischer Widerstand von $9,1 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ senkrecht zur Ebene [103].

Neben den intrinsischen Leitfähigkeiten bzw. Widerständen der Materialien waren für eine exakte Modellierung die Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Schichten von Interesse. Für die verwendeten Werkstoffe GDL 10 BB und BMA 5 waren keine spezifischen Angaben verfügbar, weshalb auf dokumentierte Messreihen für Kohlenstoffpapier von Toray Industries mit 3,5 Gew.% Teflon zurückgegriffen wurde [32]. Bei einem Druck von 17 bar ergab sich ein Kontaktwiderstand von $5,0 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ bzw. eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$. Der Kontaktwiderstand zwischen den vergoldeten Stromkollektoren und dem Graphitmaterial wurde hingegen in allen Simulationen vernachlässigt und die Kontaktflächen als Äquipotenzialflächen modelliert. Eine Zusammenfassung der im Finite-Elemente-Modell verwendeten Materialparameter ist in der nachfolgenden Tabelle 4.1 gegeben.

GDL 10 BB		
spezif. elektr. Leitfähigkeit (IP, md)	$\sigma_{10BB/IP/md}$	45 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
spezif. elektr. Leitfähigkeit (IP, cmd)	$\sigma_{10BB/IP/cmd}$	26 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
spezif. elektr. Leitfähigkeit (TP)	$\sigma_{10BB/TP}$	3,5 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Dicke (17 bar Flächenpressung)	d_{10BB}	0,032 cm
BMA 5		
spezif. elektr. Leitfähigkeit (IP)	$\sigma_{BMA5/IP}$	100 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
spezif. elektr. Leitfähigkeit (TP)	$\sigma_{BMA5/TP}$	20 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Kontaktwiderstand		
GDL 10 BB / BMA 5	$\sigma_{10BB-BMA5}$	200 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$

45145C05

Tabelle 4.1: Materialparameter für die Finite-Elemente-Modellierung von Lateralströmen (IP – in-plane, TP – through-plane, md – machine direction, cmd – cross machine direction)

4.3.4 Methodisches Vorgehen

Zielsetzung der Finite-Elemente-Analyse war ausschließlich die Quantifizierung von Lateralströmen in Gasdiffusionsschichten und Bipolarplatten, d.h. es wurden keine elektrochemischen Vorgänge abgebildet. Die Elektroden wurde als Neumannsche Randbedingung modelliert, über die eine Stromdichte eingepreßt wurde. Da sich die Messanordnung jeweils auf der Anodenseite der PEFC befindet (Abbildung 4.8), beschränkte sich die geometrische Modellierung auf die anodenseitigen Gasdiffusionsschichten und Bipolarplatten. Weiterhin wurde angenommen, dass sich die Gasdiffusionslage gleichmäßig komprimiert, d.h. es wurde nicht unterschieden zwischen Bereichen unter den Stegen und unter den Kanälen des Gasverteilers. Daraus folgte über die gesamte aktive Fläche eine konstante Dicke der Gasdiffusionsschicht und eine konstante elektrische Leitfähigkeit senkrecht zur Ebene der Membran-Elektroden-Einheit.

Die Berücksichtigung der Messkreiswiderstände erfolgte über Dirichletsche Randbedingungen an den Stromkollektorflächen, d.h. Stromabgriffe wurden als Äquipotenzialflächen auf der Bipolarplatte mo-

delliert. Die einzelnen Potenziale ergaben sich, indem die Stromdichten über die jeweiligen Segmente integriert und die Spannungsabfälle über die Messkreiswiderstände mit Hilfe des ohmschen Gesetzes berechnet wurden. Als Lösungsalgorithmus wurde in FEMLAB[®] die verallgemeinerte minimierte Residuenmethode (generalized minimum residual, GMRES) gewählt, d.h. es wurden in jedem iterativen Lösungsschritt die einzelnen Segmentströme und elektrischen Potenziale neu berechnet, bis die Lösung konvergierte.

Der Kontaktwiderstand zwischen Gasdiffusionsschicht und Bipolarplatte wurde mit Hilfe der sogenannten Dünnschicht-Approximation [104] modelliert. Diese beruht auf der Annahme, dass die Tangentialkomponente des Stromdichtevektors in der Grenzschicht klein ist und der Ladungsfluss hauptsächlich in der Normalenrichtung erfolgt. Legt man die Normalenrichtung in z-Richtung und nimmt eine konstante elektrische Leitfähigkeit σ in der Kontaktschicht an, so folgt aus Gleichung 4.6 die eindimensionale Näherung:

$$-\sigma \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \quad (4.10)$$

Diese Gleichung kann analytisch gelöst werden, indem am unteren und oberen Rand der Grenzschicht mit der Dicke δ die Potenziale φ_1 und φ_2 angesetzt werden. Die Lösung für das Potenzial φ in der Schicht lautet dann:

$$\varphi(z) = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\delta} \cdot z + \varphi_1. \quad (4.11)$$

Mit der Definition der Stromdichte nach Gleichung 4.9 ergibt sich daraus:

$$j_z = -\sigma \cdot \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\delta}, \quad (4.12)$$

bzw. für das konkrete Problem des Kontaktwiderstandes zwischen der Gasdiffusionsschicht und der Bipolarplatte:

$$j_z = -\sigma_{10BB-BMA5} \cdot (\varphi_2 - \varphi_1). \quad (4.13)$$

Im FEMLAB[®]-Modell wurden die Gasdiffusionsschicht und die Bipolarplatte in getrennten Untermodellen mit den Variablen φ_1 und φ_2 dargestellt. Gleichung 4.13 verknüpft diese Untermodelle, indem jeweils eine Neumannsche Randbedingung für die Stromdichte zwischen den Komponenten definiert wurde. Die Randbedingungen besaßen in den Untermodellen jeweils unterschiedliche Vorzeichen, da der Ladungsausstritt der Gasdiffusionsschicht gleichzeitig der Ladungseintritt für die Bipolarplatte war.

In der praktischen Umsetzung mit 3×3 Stromsensoren war jedes Segment von mindestens drei Nachbarsegmenten umgeben. Eine detaillierte Untersuchung von Querströmen erforderte deshalb eine dreidimensionale Modellierung, was bei komplexeren Strukturen schnell zu hohen Rechenzeiten und Speicherproblemen führt. Hinzu kam, dass die Einzelkomponenten stark unterschiedliche Volumen- und Flächendimensionen aufwiesen, was die Generierung eines speicherökonomischen Finite-Elemente-Netzes erschwerte. Einen Ansatz zur Lösung solcher Probleme bietet die Methode der numerischen Durchschnittsbildung über Volumenelemente (numerical volume averaging method, NVAM), bei der effektive Materialparameter ermittelt und in ein Finite-Elemente-Modell eingesetzt werden [105]. Im Gegensatz zu exakten Methoden werden dabei „virtuelle Experimente“ an sich wiederholenden Strukturen durchgeführt, d.h. mit Hilfe numerischer Methoden werden die Tensorkomponenten eines repräsentativen Volumenelementes „gemessen“.

In Abbildung 4.10 ist das repräsentative Volumenelement für die modellierte anodische Bipolarplatte dargestellt. Es wurde ein Ausschnitt gewählt, der ein Kanalstück und jeweils einen halben Steg auf

beiden Seiten enthält. Dieses Volumenelement wurde in FEMLAB[®] geometrisch modelliert und die Materialparameter, respektive $\sigma_{\text{BMA5/IP}}$ und $\sigma_{\text{BMA5/TP}}$, eingesetzt. Analog zu praktischen Experimenten wurden nacheinander Spannungsdifferenzen in x-, y- und z-Richtung angelegt, d.h. es wurden Dirichletsche Randbedingungen an jeweils gegenüberliegenden Randflächen definiert. An den übrigen Rändern galten homogene Neumannsche Randbedingungen. Die Stromdichteverteilung im Körper wurde anschließend numerisch ermittelt, über eine Äquipotenzialfläche integriert und mit Hilfe der geometrischen Eigenschaften des vereinfachten Volumenelements (rechts in Abbildung 4.10) die effektive Leitfähigkeit berechnet. Als Ergebnisse lieferten diese „virtuellen Experimente“ $\sigma_{x,\text{eff}} = 90 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\sigma_{y,\text{eff}} = 83 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und $\sigma_{z,\text{eff}} = 16 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

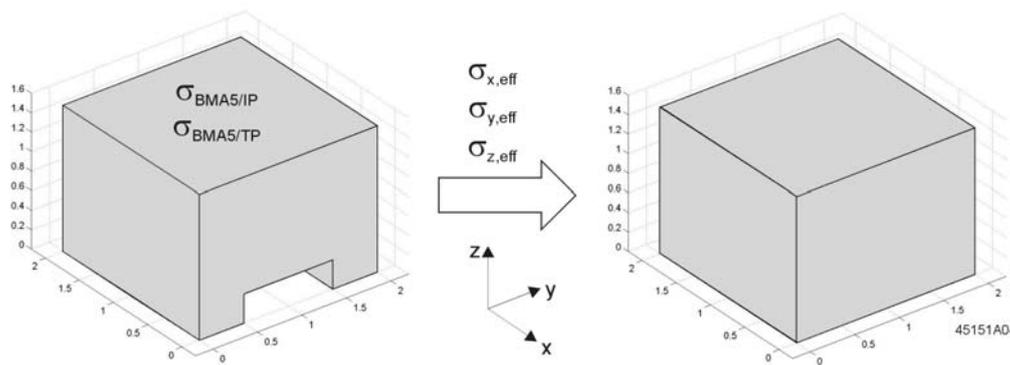


Abbildung 4.10: repräsentatives Volumenelement der anodischen Bipolarplatte zur Bestimmung effektiver Leitfähigkeiten $\sigma_{x,\text{eff}}$, $\sigma_{y,\text{eff}}$ und $\sigma_{z,\text{eff}}$

Die komplexe Geometrie der Bipolarplatte mit integrierten Gaskanälen wurde also zu einem Graphitquader vereinfacht, dessen anisotrope effektive Leitfähigkeit der ursprünglichen geometrischen Struktur Rechnung trägt. Da für die Finite-Elemente-Modellierung vor allem an Ecken und Kanten ein hochaufgelöstes Gitter notwendig ist, konnten Speicherplatzbedarf und Rechenzeit durch dieses Vorgehen erheblich reduziert werden. Vernachlässigt wurden dabei die Randbereiche des Strömungsverteilers mit den Richtungswechseln der Mäanderkanäle, da diese nur einen geringen Einfluss auf die Lateralströme ausüben. Neben der Leitfähigkeit der Bipolarplatte musste abschließend auch die Leitfähigkeit der Kontaktschicht zwischen der Gasdiffusionslage und der Bipolarplatte auf die neuen geometrischen Rahmenbedingungen angepasst werden, da der Ladungsübertritt nun effektiv über eine größere Fläche erfolgte. Zu diesem Zweck wurde $\sigma_{10\text{BB-BMA5}}$ mit dem Verhältnis der Stegfläche zur gesamten aktiven Fläche, respektive mit dem Faktor 0,5 (Kanal-/Stegbreite jeweils 1 mm), multipliziert. Daraus ergab sich eine effektive spezifische Leitfähigkeit in der Kontaktschicht von $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$.

4.3.5 Simulationsergebnisse für die segmentierte Bipolarplatte

Im Sinne einer worst-case-Abschätzung wurde zunächst eine stark inhomogene Stromdichteverteilung untersucht, bei der sich nur das mittlere der neun Segmente über einem elektrochemisch aktiven Bereich der Membran-Elektroden-Einheit befand. Die dort auftretende Stromdichte wurde als konstant angenommen, während die Stromdichten unter den umgebenden Segmenten gleich Null waren. In Abbildung 4.11 sind die relativen Segmentströme i_n der neun Segmente in Abhängigkeit vom Messkreiswiderstand R_M dargestellt. Diese errechnen sich aus den jeweiligen integralen Segmentströmen I_n und dem eingepreisten Gesamtstrom unter dem Mittelsegment I_{ges} nach der Gleichung

$$i_n = \frac{I_n}{I_{ges}} \cdot 100 \% . \quad (4.14)$$

Der Messkreiswiderstand wurde von 0 bis 9 m Ω variiert, was in etwa dem Widerstandsbereich der meisten aktuellen Messmethoden entspricht [73,76,83]. In Abbildung 4.11 ist zu erkennen, dass mit zunehmendem R_M der relative Segmentstrom des Mittelsegments abnimmt und die übrigen Ströme auf bis zu 7,6 % von I_{ges} ansteigen. Auch bei idealen Bedingungen ($R_M = 0 \Omega$) treten in der Gasdiffusionschicht Lateralströme von insgesamt rund 7 % des generierten Stromes auf, d.h. es wird stets eine homogenere Stromdichteverteilung gemessen als in der Realität vorliegt. Der größte Anteil entfällt auf die Segmente 12, 21, 23 und 32, die gemeinsame Isolationsflächen mit dem Mittelsegment besitzen. Querströme über die Segmente 11, 13, 31 und 33, die nur an den Ecken mit dem Mittelsegment zusammenstoßen, sind dagegen auch bei hohen Messkreiswiderständen fast vernachlässigbar. Weiterhin fällt auf, dass die Segmente 21 und 23 höhere relative Segmentströme aufweisen als die Segmente 12 und 32. Dies ist damit zu begründen, dass die Vorzugsrichtung der Gasdiffusionslage (machine direction) in x-Richtung gelegt wurde und deshalb die Leitfähigkeit um den Faktor 1,7 höher war als in y-Richtung.

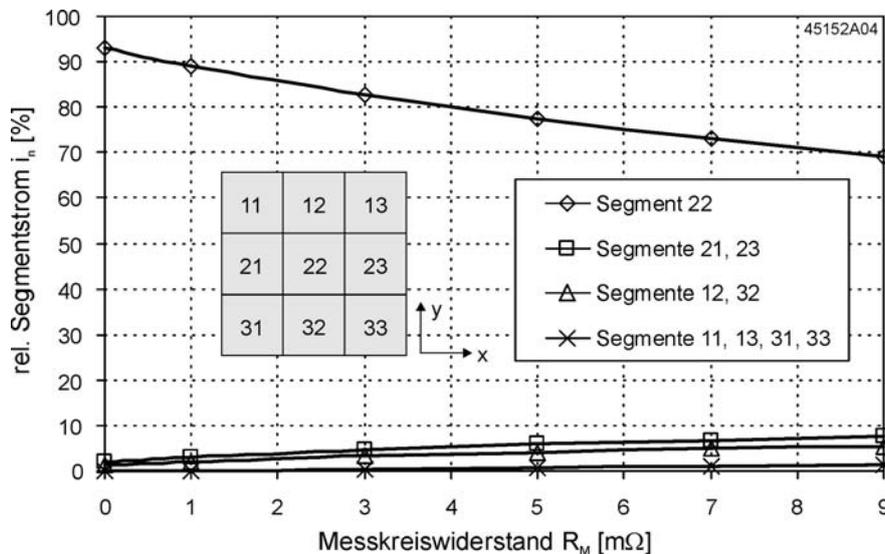


Abbildung 4.11: relative Segmentströme in Abhängigkeit von R_M und Position der Segmente (segmentierter Strömungsverteiler, 3 \times 3 Segmente)

Die stark inhomogene Stromdichteverteilung mit elektrochemischer Stoffumsetzung alleine unter dem Mittelsegment stellt eine sehr theoretische Annahme dar. Steile Gradienten sind zwar grundsätzlich nicht auszuschließen, in der Realität wird sich aber zumindest ein stetiger Verlauf der Stromdichte-

verteilung über die aktive Fläche einstellen. Einen weiteren Extremfall stellt eine vollkommen homogene Stromdichteverteilung über die gesamte aktive Fläche dar. Die Simulation dieses Betriebszustandes mit externen Messkreiswiderständen von 0 bis 9 m Ω und einer konstanten Stromdichte führte zu dem Ergebnis, dass hierbei keine signifikanten Querströme auftreten.

Ausschlaggebend für die Höhe der Lateralströme ist also neben R_M offenbar der Gradient zwischen benachbarten Segmenten bzw. der Gradient innerhalb eines Flächenbereichs auf beiden Seiten der Isolationsschicht. Die simulierten Stromdichteverteilungen (stark inhomogen und vollkommen homogen) markieren die obere und untere Grenze der Spannweite, innerhalb der sich der Fehler durch die Querleitfähigkeit in der Gasdiffusionsschicht bei konstantem R_M bewegt. Je steiler die Gradienten zwischen benachbarten Segmenten und damit die Spannungsdifferenz zwischen benachbarten Äquipotenzialflächen, desto höher sind die Lateralströme und desto größer ist die Unsicherheit bei der Bestimmung einer Stromdichteverteilung.

4.3.6 Simulationsergebnisse für die unsegmentierte Bipolarplatte und Multilayer-Platine

Wie im vorausgehenden Kapitel wurde zunächst eine stark inhomogene Stromdichteverteilung untersucht, bei der sich nur das mittlere der neun Segmente über einem elektrochemisch aktiven Bereich der Membran-Elektroden-Einheit befand. Die dort auftretende Stromdichte war konstant, die Stromdichte unter den umgebenden Segmenten gleich Null. In Abbildung 4.12 sind die simulierten relativen Segmentströme i_n in Abhängigkeit vom Messkreiswiderstand R_M dargestellt.

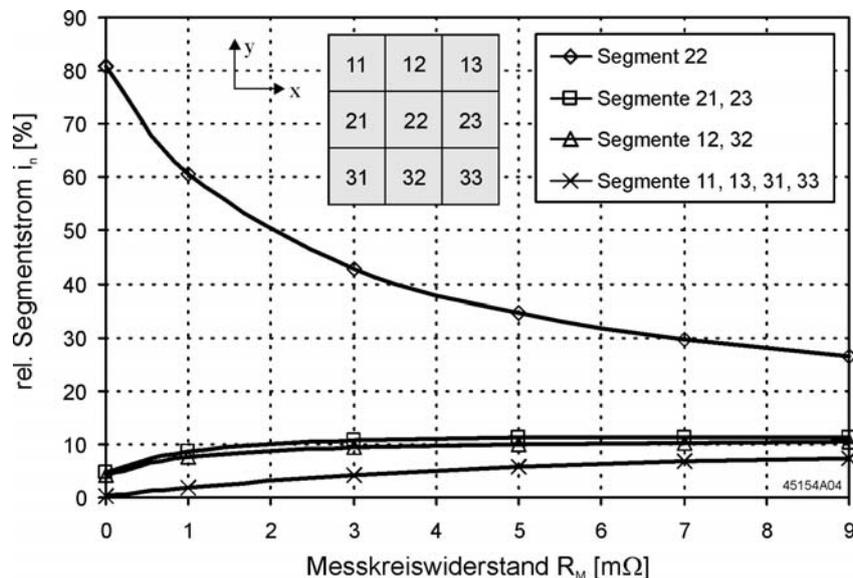


Abbildung 4.12: relative Segmentströme in Abhängigkeit von R_M und Position der Segmente (unsegmentierte Bipolarplatte und Multilayer-Platine, 3 \times 3 Stromsensoren)

Aufgrund der Querleitfähigkeit zwischen Segmenten sowohl in der Gasdiffusionsschicht als auch in der Bipolarplatte treten im Vergleich zur segmentierten Anordnung deutlich höhere Lateralströme auf. Mit zunehmendem R_M ist eine stärkere Abnahme des Stromes über das zentrale Segment 22 zu beobachten, während die übrigen relativen Segmentströme auf bis zu 11,4 % von I_{ges} ansteigen. Der größte Anteil entfällt wiederum auf die Segmente 12, 21, 23 und 32, die gemeinsame Isolationsflächen mit dem Mittelsegment besitzen. Im Gegensatz zur Methode mit segmentierter Bipolarplatte sind

Ströme über die Segmente 11, 13, 31 und 33 nicht zu vernachlässigen, was auf die ungehinderte Querleitung im Strömungsverteiler zurückzuführen ist. Die Segmente 21 und 23 weisen auch im Fall der unsegmentierten Bipolarplatte höhere Segmentströme auf als die Segmente 12 und 32, da die Leitfähigkeit in x-Richtung sowohl in der Gasdiffusionslage als auch in der Bipolarplatte höher ist als die Leitfähigkeit in y-Richtung (Vorzugsrichtung der Gasdiffusionslage und Hauptkanalrichtung des Strömungsverteilers).

Für die praktische Erprobung der Methode mit unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine wurde ein Prototyp mit 3×3 Stromsensoren realisiert, bei dem die einzelnen Messkreiswiderstände inklusive Durchkontaktierungen und Leiterbahnen einen Wert von $7 \text{ m}\Omega$ aufwiesen. Mit Hilfe dieses Prototypen konnten die Simulationen experimentell überprüft werden, indem in einer Versuchsanordnung analog zum Modell eine homogene Stromdichte unter dem Mittelsegment eingepreßt wurde. Die Ergebnisse aus Simulation und Experiment sind in der folgenden Abbildung 4.13 gegenübergestellt.

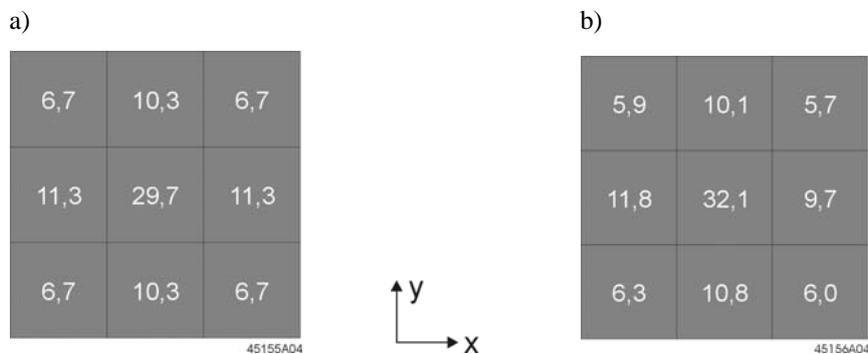


Abbildung 4.13: a) Simulation und b) Messung der relativen Segmentströme bei stark inhomogener Stromdichteverteilung ($R_M = 7 \text{ m}\Omega$)

Es lässt sich feststellen, dass die Ergebnisse aus Simulation und Experiment gut übereinstimmen. Die Querströme werden im Modell vor allem an den Segmenten 11, 13, 31 und 33 leicht überschätzt, so dass insgesamt ein um 3,4 % niedrigerer Strom über das Mittelsegment berechnet wird als im Experiment auftritt. Zieht man in Betracht, dass einige vereinfachende Annahmen getroffen wurden und in der Praxis Messtoleranzen und Werkstoffinhomogenitäten zu erwarten sind, so lässt sich die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment als sehr gut ausweisen. Mit Hilfe des oben beschriebenen methodischen Vorgehens sowie der verwendeten Materialparameter lassen sich Lateralströme demnach korrekt modellieren.

Wie im Fall der segmentierten Bipolarplatte wurde auch für die Anordnung mit unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine eine homogene Stromdichteverteilung über die aktive Fläche modelliert. Die Simulationsergebnisse aus dem vorausgehenden Kapitel lassen sich dabei ohne Einschränkung auf den unsegmentierten Strömungsverteiler übertragen, d.h. es treten keine signifikanten Querströme auf. Im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse wurde weiterhin nachgewiesen, dass der Messkreiswiderstand und der Gradient der Stromdichteverteilung zwischen benachbarten Segmenten die entscheidenden Einflussparameter auf die erzielbare Messgenauigkeit darstellen. Streuungen der Materialparameter, beispielsweise der Leitfähigkeit der Gasdiffusionsschicht senkrecht zur Ebene der Membran-Elektroden-Einheit oder des Kontaktwiderstands zwischen der Gasdiffusionslage und der Bipolarplatte, führen auch bei relativ großen Toleranzen zu keiner ausgeprägten Beeinflussung der Messgenauigkeit [67]. Durch Variation der Flächenpressung in der oben beschriebenen Versuchsanordnung mit 3×3 Stromsensoren konnten diese Ergebnisse ebenfalls experimentell bestätigt werden.

4.3.7 Vergleich der Messmethoden und Erweiterung der Simulationsrechnungen

In Abbildung 4.14 sind die maximalen relativen Querströme zwischen benachbarten Segmenten für die beiden untersuchten Messmethoden bei stark inhomogener Stromdichteverteilung in Abhängigkeit vom externen Messkreiswiderstand R_M dargestellt. Aufgrund der unsegmentierten Gasdiffusionsschicht treten in beiden Varianten Lateralströme auf, die im Falle der unsegmentierten Bipolarplatte bis zu 11,4 % des eingepprägten Stroms unter dem Mittelsegment betragen. Die Kurve für den unsegmentierten Strömungsverteiler zeigt einen steilen Anstieg im Bereich kleiner Messkreiswiderstände und anschließend einen relativ flachen Verlauf. Eine signifikante Erhöhung der Messgenauigkeit ist nur möglich, wenn Widerstände kleiner als 3 m Ω realisiert werden können, da erst dann eine deutliche Abnahme der Lateralströme eintritt. Im Gegensatz hierzu steigt die Kurve für die segmentierte Bipolarplatte über den betrachteten Widerstandsbereich kontinuierlich an und befindet sich generell auf niedrigerem Niveau. Die erreichbare Genauigkeit ist also inhärent höher und kann durch eine Reduzierung des Messkreiswiderstandes stets positiv beeinflusst werden.

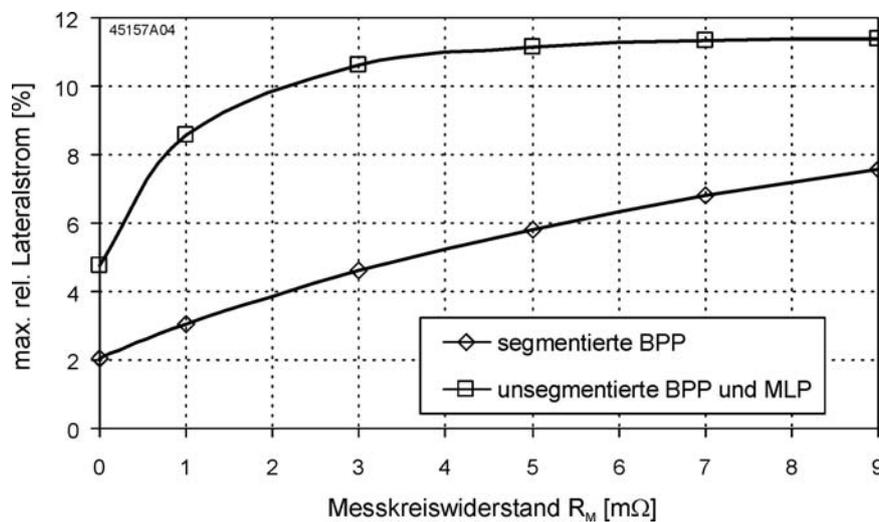


Abbildung 4.14: maximale relative Querströme zwischen benachbarten Segmenten bei stark inhomogener Stromdichteverteilung (BPP – Bipolarplatte, MLP – Multilayer-Platine)

Weiterhin wurde nachgewiesen, dass Lateralströme von den Stromdichtegradienten zwischen benachbarten Segmenten abhängig sind. Der real auftretende Fehler ist somit nicht exakt quantifizierbar, da durch eine ortsaufgelöste Strommessung nur Durchschnittswerte über die jeweiligen Segmentflächen erfasst werden. Darüber hinaus ist es prinzipiell nicht möglich, das in Kapitel 4.3.4 beschriebene Vorgehen umzukehren, d.h. die gemessenen Stromdichtewerte als Neumannsche Randbedingungen an den Stromkollektoren anzusetzen und auf die Stromdichteverteilung an der Elektrode zurückzurechnen. Die Ursache hierfür stellt gerade die Elektrode dar, da hier weder Neumannsche noch Dirichletsche Randbedingungen definiert werden können und das System somit unterbestimmt ist. Es kann jedoch eine Abschätzung der Messunsicherheit durchgeführt werden, indem gemessene Stromdichteverteilungen an der unteren Schicht der Gasdiffusionslage angesetzt und die Stromdichten an den Stromkollektorflächen mit dem Modell berechnet werden (Abbildung 4.15). Über die unsegmentierte Gasdiffusionsschicht und Bipolarplatte erfolgt eine Homogenisierung, die für jedes Segment durch eine relative Messunsicherheit ε_n quantifiziert werden kann:

$$\varepsilon_n = \frac{j_{\text{Sim},n} - j_{\text{M},n}}{j_{\text{M},n}} \cdot 100 \% . \quad (4.15)$$

Hierbei stehen $j_{\text{Sim},n}$ für die simulierte durchschnittliche Stromdichte des Segments n und $j_{M,n}$ für die korrespondierende gemessene Stromdichte. In dem Beispiel nach Abbildung 4.15 treten die maximalen relativen Querströme in dem Segment mit der niedrigsten Stromdichte am linken unteren Rand auf. Segmentströme am rechten Rand der aktiven Fläche werden generell zu klein gemessen, da sie einen fallenden Stromdichtegradienten zum mittleren Zelldrittel aufweisen. Bei den angegebenen Zahlenwerten ist zu beachten, dass es sich dabei nur um Anhaltswerte handeln kann, da die gemessene Stromdichteverteilung als Eingangsgröße für das Modell bereits einer Homogenisierung unterworfen war.

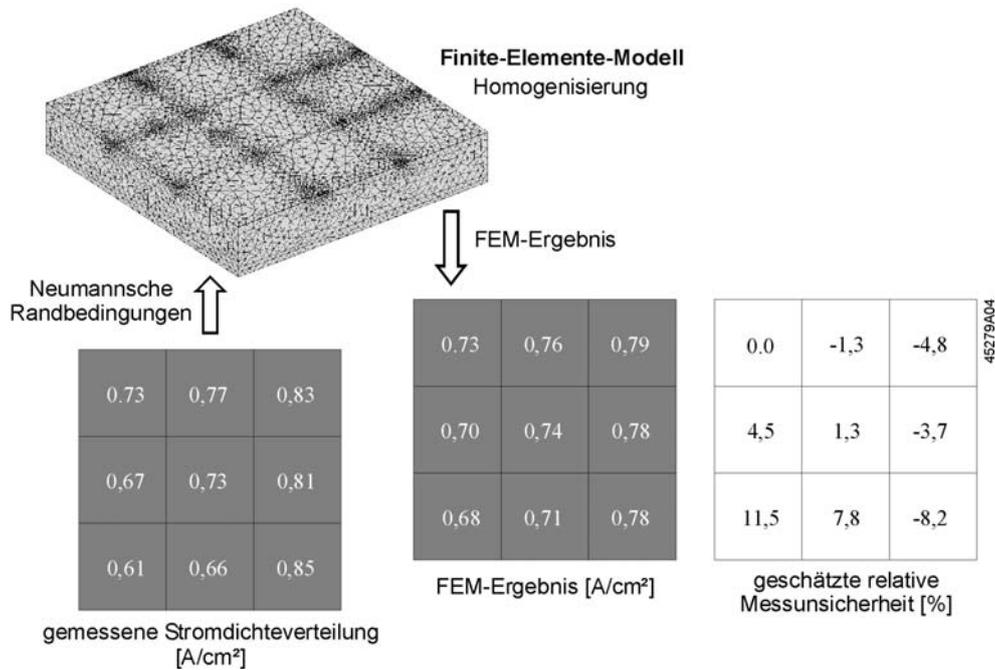


Abbildung 4.15: Vorgehen zur Abschätzung der relativen Messunsicherheit bei gemessenen Stromdichteverteilungen [106]

Bei der Auswahl eines geeigneten Messverfahrens für Polymer-Elektrolyt-Einzelzellen und Brennstoffzellenstapel ist neben der Messgenauigkeit die Frage nach der technischen Realisierbarkeit in Betracht zu ziehen. In Vorversuchen wurde nachgewiesen, dass die Segmentierung von 1,5 mm dünnen Bipolarplatten mit Hilfe von Epoxydharz-Klebstoffen prinzipiell möglich ist [107]. Der damit verbundene Aufwand ist jedoch enorm, insbesondere wenn höhere örtliche Auflösungen angestrebt werden. Darüber hinaus ist im Hinblick auf Stackintegration und Flexibilität die Methode mit unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine einem segmentierten Strömungsverteiler eindeutig vorzuziehen. Die damit verbundenen höheren Unsicherheiten bewegen sich für die in der Realität zu erwartenden Stromdichteverteilungen in einem tolerierbaren Rahmen und stellen die Tauglichkeit der Messmethode im praktischen Einsatz nicht in Frage. Dieses wesentliche Ergebnis der Simulationsrechnungen ist nicht auf die in den vorausgehenden Kapiteln analysierte Konfiguration mit 3×3 Segmenten beschränkt, sondern gilt auch für die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendete Konfiguration mit 5×5 Segmenten.

5 Experimentelle Untersuchung von Inhomogenitäten in PEFC

Die im vorausgehenden Kapitel beschriebene Methode zur orts aufgelösten Stromdichtemessung mit unsegmentierter Bipolarplatte und Multilayer-Platine wurde angewendet, um lokale Inhomogenitäten in technisch relevanten PEFC mit 100 cm^2 aktiver Fläche zu analysieren. Gegenstand der Untersuchungen bei unterschiedlichen Betriebsparametern waren Einzelzellen der Zellkonfiguration S-100-1 und S-100-10, wie sie in Kapitel 3 spezifiziert wurden. Die Sensorplatine wurde dabei jeweils auf der Anodenseite integriert, woraus der in Abbildung 5.1 schematisch dargestellte Aufbau der Versuchszellen resultierte. Eine zusätzliche Graphitplatte zwischen der Sensorplatine und der Stromkollektorplatte, die in der Abbildung als Blindplatte bezeichnet wird, sorgte für Kompatibilität im Hinblick auf das Dichtungskonzept und für gute elektrische Kontaktierung.

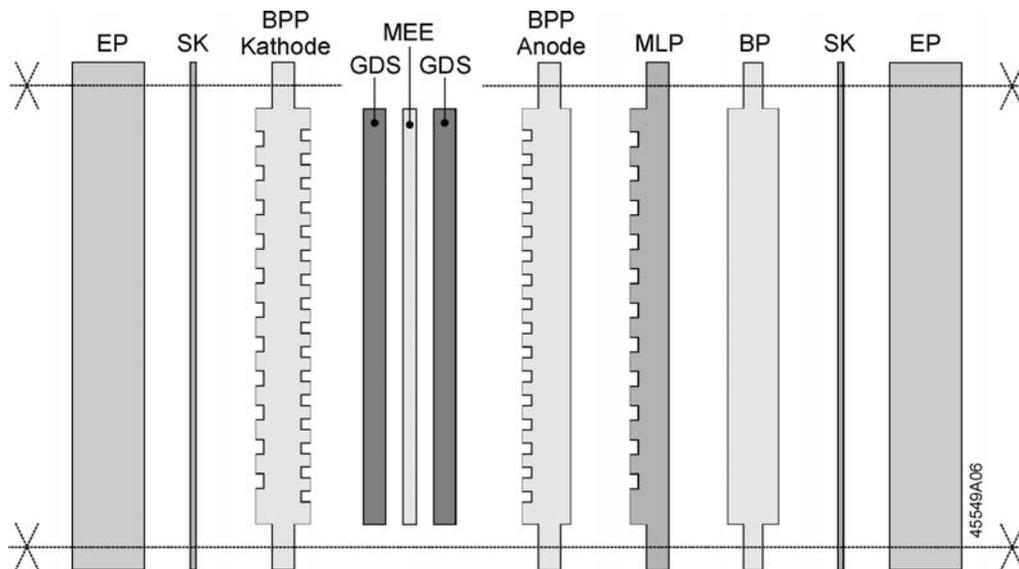


Abbildung 5.1: schematischer Aufbau der Versuchszellen (EP – Endplatte, SK – Stromkollektorplatte, BPP – Bipolarplatte, GDS – Gasdiffusionsschicht, MEE – Membran-Elektroden-Einheit, MLP – Multilayer-Platine, BP – Blindplatte)

Ein wesentlicher Schwerpunkt der experimentellen Analyse waren lokale Inhomogenitäten in Verbindung mit dem für PEFC charakteristischen Wasserhaushalt, wofür im ersten Ansatz Polarisationskurven bei variablen Betriebstemperaturen und Taupunkten der Reaktionsluft gemessen wurden. Anhand der Zellkonfiguration S-100-10 wurden zudem Stromdichteverteilungen bei transienten Feuchtezuständen sowie der Einfluss von Temperaturspreizungen über die aktive Fläche untersucht. Lokale Effekte bei variablen Umsetzungsgraden der Reaktanden wurden mit Hilfe von Stöchiometrie Kennlinien analysiert und an relevanten Stellen der Zusammenhang mit dem Wassermanagement hergestellt. Eine signifikante Lageabhängigkeit des integralen und lokalen Leistungsverhaltens bei feuchten Betriebszuständen wurde anhand der Zellkonfiguration S-100-1 demonstriert.

5.1 Messungen an der Zellgeneration S-100-10

Abbildung 5.2 zeigt schematisch die Ausrichtung der anodischen und kathodischen Strömungsverteiler in der Zellkonfiguration S-100-10, die den nachfolgenden Versuchen zu Grunde lag. Die Reaktanden durchströmten die Zelle im Gegenstrom, wobei die Hauptrichtung der Gaskanäle jeweils in vertikaler Richtung verlief. Luft wurde von links nach rechts über die aktive Fläche geführt, der Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung von rechts nach links. Das Kühlflowfield auf der Rückseite der kathodischen Bipolarplatte sowie in der Sensorplatine bestand aus horizontalen, parallel verlaufenden Kanälen, die über vertikale Sammelkanäle mit demineralisiertem Wasser versorgt wurden.

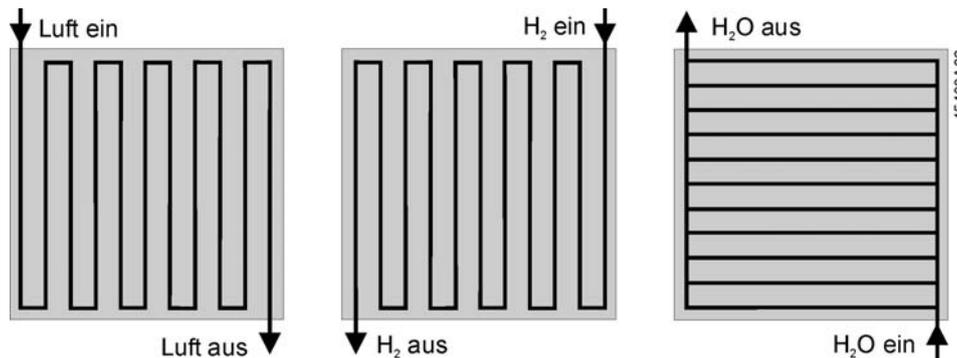


Abbildung 5.2: schematische Anordnung der Strömungsverteiler in der Zellgeneration S-100-10 (Luft und Wasserstoff im Gegenstrom, Ansicht jeweils von der Kathodenseite)

5.1.1 Polarisationskurven bei variablen Zelltemperaturen und Taupunkten der Reaktionsluft

Um den grundsätzlichen Einfluss des Wasserhaushalts auf die Stromdichteverteilung zu untersuchen, wurden Polarisationskurven bei variablen Betriebstemperaturen (60, 70, 80°C) und variablen Befeuchtungsgraden der Reaktionsluft gemessen. Als Betriebstemperatur ϑ_{BSZ} wurde die Vorlauftemperatur des Kühlmediums angenommen und in allen Versuchen der maximale Kühlmitteldurchsatz von $530 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt. Die Temperaturspreizung $\Delta\vartheta$ zwischen Vor- und Rücklauf war dabei stets kleiner als $1,3^\circ\text{C}$, d.h. man kann in erster Näherung von isothermen Bedingungen über die aktive Fläche ausgehen. Der Wasserdampfgehalt der Reaktionsluft am Eingang der Versuchszelle, respektive deren Taupunkt TP_{Luft} , wurde durch die Befeuchtertemperatur eingestellt. Die Umsetzungsgrade der Reaktanden waren konstant 70 % auf der Anoden- und 30 % auf der Kathodenseite, die Gasdrücke am Zellausgang betragen jeweils $1,0 \text{ bar}_{\text{abs}}$.

In Abbildung 5.3 sind die gemessenen Polarisationskurven für eine Zelltemperatur von 80°C und unterschiedliche Taupunkte der Luft dargestellt. Multipliziert man in jedem Arbeitspunkt die Stromdichte mit der Zellspannung, so erhält man durchschnittliche Leistungsdichten, deren Verläufe ebenfalls in der Abbildung aufgetragen sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Polarisationskurven mit steigendem Befeuchtungsgrad flacher werden und die elektrische Leistungsabgabe der Zelle ansteigt. Dieser Effekt ist im wesentlichen auf die zunehmende Protonenleitfähigkeit der Polymermembran mit steigendem Feuchtegehalt zurückzuführen, die für PEFC charakteristisch ist. Versuche mit Befeuchtertemperaturen unter 60°C wurden bei 80°C Zelltemperatur nicht durchgeführt, da hierbei ein stationärer Betrieb nur auf einem sehr geringen Leistungsniveau möglich war und deutlich zu trockene Betriebsbedingungen die Lebensdauer der Versuchszellen stark limitierten.

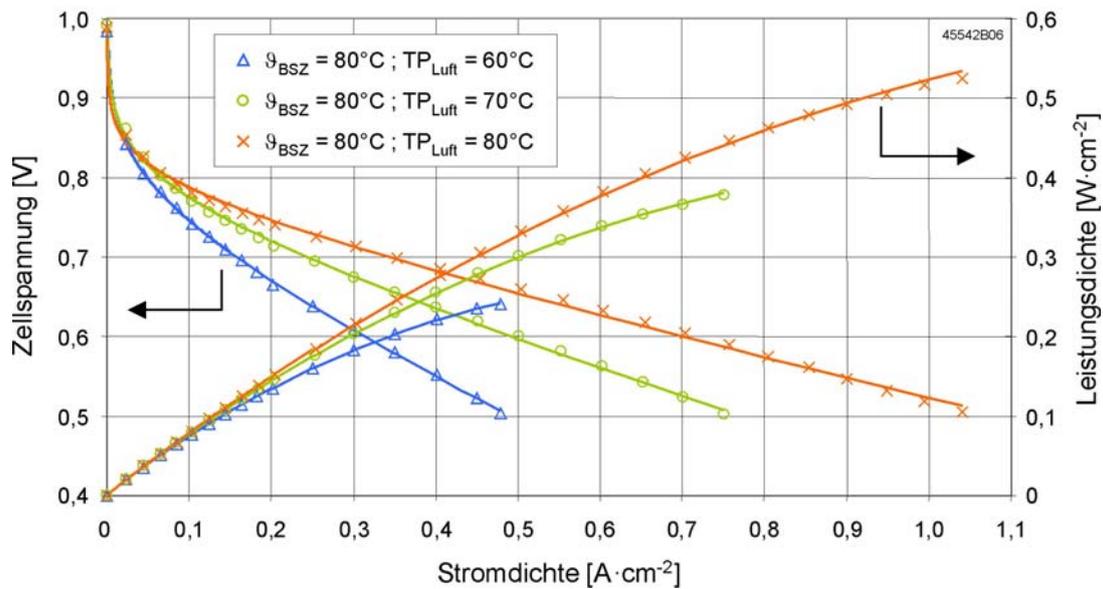


Abbildung 5.3: Polarisations- und Leistungskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 80^\circ\text{C}$ und variablen Taupunkt der Luft

Polarisationskurven bei 60 und 70°C Zelltemperatur wiesen analog zu Abbildung 5.3 ein verbessertes Leistungsverhalten mit steigendem Taupunkt der Luft auf. Im Hinblick auf trockene Betriebszustände waren Messungen jedoch auch bei höheren Differenzen zwischen Zell- und Befeuchtertemperatur möglich, während bei hohen Feuchtezuständen nur noch ein relativ geringer Leistungszuwachs mit steigendem Taupunkt der Luft zu verzeichnen war. Abbildung 5.4 verdeutlicht dieses Kennlinienverhalten für eine Zelltemperatur von 60°C.

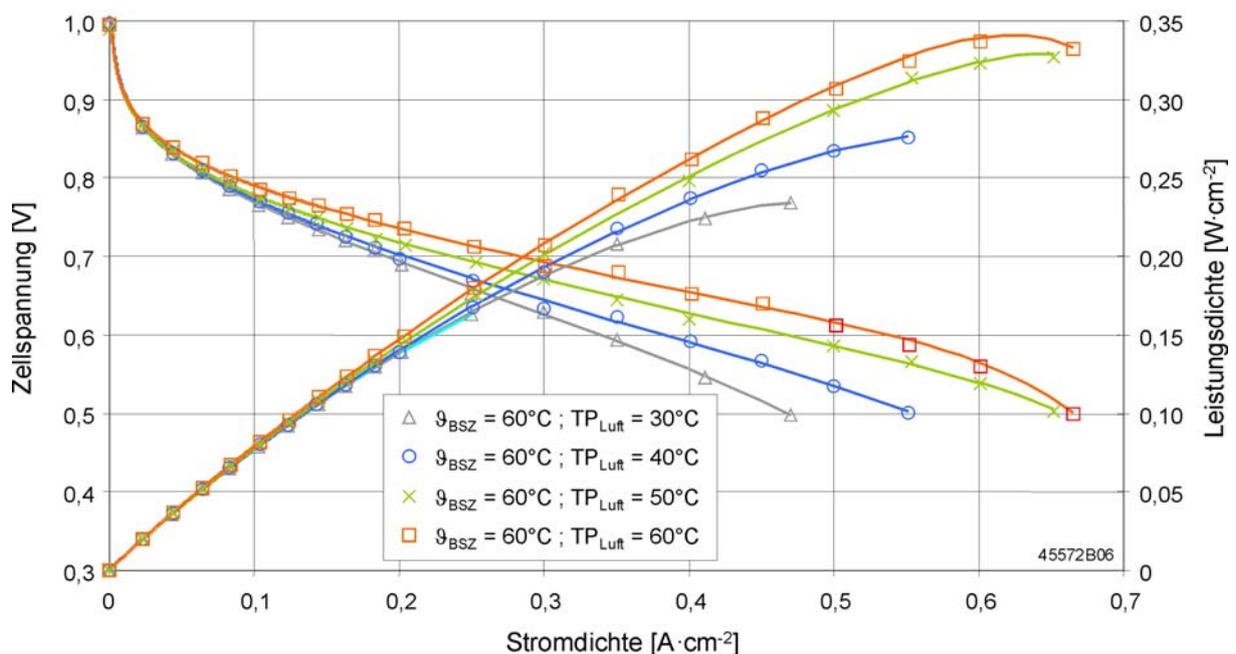


Abbildung 5.4: Polarisations- und Leistungskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 60^\circ\text{C}$ und variablen Taupunkt der Luft

Zum Verständnis dieser Effekte lässt sich aus dem idealen Gasgesetz und dem Gesetz von Dalton, das besagt, dass sich der Gesamtdruck p eines feuchten Gases aus der Summe der Partialdrücke des

trockenen Gases und des Wasserdampfs zusammensetzt [108], die folgende Gleichung für die relative Feuchte φ ableiten:

$$\varphi = \frac{p}{p_{\text{sat}}(\vartheta) \cdot \left(1 + \frac{\dot{n}_{\text{Gas}}}{\dot{n}_{\text{D}}}\right)}. \quad (5.1)$$

Hierin bezeichnen $p_{\text{sat}}(\vartheta)$ den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck, \dot{n}_{Gas} den Stoffstrom des trockenen Gases (im vorliegenden Fall Wasserstoff oder Luft) und \dot{n}_{D} den Stoffstrom des darin enthaltenen Wasserdampfs. Zur Berechnung der maximalen Dampfmenge, die das Gas aufnehmen kann, wird $\varphi = 1$ gesetzt und die Gleichung nach \dot{n}_{D} aufgelöst:

$$\dot{n}_{\text{D}} = \frac{\dot{n}_{\text{Gas}}}{\frac{p}{p_{\text{sat}}(\vartheta)} - 1}. \quad (5.2)$$

Der Sättigungsdampfdruck nimmt allgemein mit steigender Temperatur zu und kann in dem für PEFC relevanten Temperaturbereich durch die Magnusformel angenähert werden [109]:

$$p_{\text{sat}}(\vartheta) = 610,78 \text{ Pa} \cdot \exp\left(\frac{17,08 \cdot \vartheta}{234,18^\circ\text{C} + \vartheta}\right). \quad (5.3)$$

Aus dem exponentiellen Zusammenhang zwischen p_{sat} und ϑ folgt, dass die Wasserdampfmenge, die nach Gleichung (5.2) von den Reaktionsgasen aufgenommen werden kann, mit steigender Betriebstemperatur überproportional ansteigt. Bei höheren Zelltemperaturen setzt Dehydration deshalb früher ein bzw. wirkt sich bei gleichen Differenzen zwischen Befeuchter- und Zelltemperatur stärker aus. Umgekehrt ist das Auftreten von Wasserdampfsättigung bzw. Kondensatbildung bei niedrigen Betriebstemperaturen wahrscheinlicher. Im Extremfall wird bei sehr hohen Feuchtezuständen der Rückgang des Membranwiderstandes durch Diffusionshemmungen infolge von Flutungerscheinungen kompensiert, d.h. einem Rückgang des Widerstandsüberpotenzials steht ein Anstieg des Konzentrationsüberpotenzials gegenüber.

Zur Quantifizierung der Homogenität bzw. Inhomogenität von Stromdichteverteilungen über den gesamten Lastbereich einer Polarisationskurve wurden in Kapitel 3.4 die maximale Spannweite und die Standardabweichung als Kenngrößen aus der beschreibenden Statistik adaptiert. Angewendet auf die Polarisationskurven der Zellgeneration S-100-10, die bei variablen Zell- und Befeuchtertemperaturen gemessen wurden, liefern diese Definitionen die in Tabelle 5.1 angegebenen Werte. Zusätzlich sind in der Tabelle die Maximalwerte der durchschnittlichen elektrischen Leistungsdichte über die aktive Fläche enthalten, die ebenfalls aus den Kennlinien resultieren.

Bei allen Zelltemperaturen nahm sowohl die maximale Spannweite als auch die Standardabweichung zunächst signifikant ab, wenn der Taupunkt der Luft erhöht wurde. Die homogensten Verteilungen ergaben sich für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 60$ und 70°C , wenn die Differenz zwischen Zell- und Befeuchtertemperatur 10°C betrug. Strömte die Reaktionsluft hingegen wasserdampfgesättigt in die Zelle ein, so war neben dem deutlich verminderten Leistungszuwachs ein Wiederanstieg der Streuparameter zu verzeichnen. Verantwortlich für dieses Verhalten sind lokale Flutungerscheinungen, die im Verlauf dieses Kapitels noch detaillierter untersucht werden. Weiterhin lässt sich aus der Tabelle ableiten, dass bei $\vartheta_{\text{BSZ}} = 70^\circ\text{C}$ generell höhere Zelleistungen und homogenere Stromdichteverteilungen erreicht werden als bei $\vartheta_{\text{BSZ}} = 60^\circ\text{C}$. Die Polarisationskurve bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/30^\circ\text{C}$ wies von allen Messungen das inhomogenste Verhalten auf, da hier sowohl die maximale Spannweite als auch die Standardabweichung am größten war.

ϑ_{BSZ} °C	TP_{Luft} °C	max. Leistungsdichte W·cm ⁻²	max. Spannweite R_{max}	Standardabweichung s
60	30	0,24	1,67	0,529
60	40	0,28	1,35	0,391
60	50	0,32	1,15	0,274
60	60	0,34	1,21	0,308
70	40	0,22	1,46	0,501
70	50	0,32	1,05	0,309
70	60	0,52	0,774	0,185
70	70	0,55	0,984	0,204
80	60	0,24	0,938	0,241
80	70	0,38	0,598	0,137
80	80	0,53	0,680	0,136

Tabelle 5.1: Maximalwerte der durchschnittlichen elektrischen Leistungsdichte und Streuparameter der Polarisationskurven bei variablen Zelltemperaturen und Taupunkten der Luft (Zellkonfiguration S-100-10)

Im Unterschied zu den Messungen bei 60 und 70°C nahm die elektrische Leistungsabgabe bei $\vartheta_{\text{BSZ}} = 80^\circ\text{C}$ nochmals deutlich zu, wenn die Reaktionsluft voll befeuchtet in die Zelle einströmte. Die Standardabweichung blieb dabei im Vergleich zum Betrieb mit $\text{TP}_{\text{Luft}} = 70^\circ\text{C}$ nahezu konstant, während ein Wiederanstieg der maximalen Spannweite zu beobachten war. Von allen Messungen wies die Polarisationskurve bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 80/70^\circ\text{C}$ die kleinsten Streuparameter und demnach das homogenste Verhalten über den gesamten Lastbereich auf. Die höchsten Zelleistungen wurden hingegen bei feuchteren Betriebszuständen erzielt, respektive bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 70/60, 70/70$ und $80/80^\circ\text{C}$.

Die lokalen Polarisationskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/30^\circ\text{C}$, d.h. für den inhomogensten Fall, sind in Abbildung 5.5 graphisch dargestellt. Zur Orientierung gibt das graue Matrixfeld rechts oben in dem Diagramm die Kennzeichnung und Lage der 25 Segmente innerhalb der aktiven Fläche an. Die Ansicht entspricht derjenigen von Abbildung 5.2, d.h. der Lufteinlass befindet sich bei Segment 11 und der Wasserstoffeinlass bei Segment 15. Die Hauptrichtung der Gasverteilerkanäle verläuft jeweils vertikal entlang der Spalten der Messfelder. Die Abbildung zeigt deutlich ein breites Auffächern der lokalen Polarisationskurven, das letztendlich für die hohen Streuparameter nach Tabelle 5.1 verantwortlich ist. Die niedrigen Stromdichten am linken Zellrand (Segmente 11 bis 51) sind dabei auf Dehydration der Membran-Elektroden-Einheit durch die ungesättigte Reaktionsluft zurückzuführen. Dieser Effekt schwächt sich entlang des Strömungswegs der Luft ab, da diese sich sukzessive mit Produktwasser anreichert. Am rechten Rand der aktiven Fläche (Segmente 15 bis 55) treten daher die höchsten Stromdichten auf. Neben dieser grundsätzlichen Tendenz sind jedoch auch unregelmäßige Verläufe zu erkennen, insbesondere für die Segmente 23 und 33 bei niedrigen Zellspannungen sowie in unterschiedlicher Ausprägung für die Segmente 14 bis 54. In [74,79,110] wurden solche komma- bzw. S-förmigen Kurven mit Hilfe modelltheoretischer und experimenteller Ansätze analysiert und auf Massentransportverluste infolge lokaler Flutung oder Reaktandenverarmung (starvation) zurückgeführt. Verarmung ist im vorliegenden Fall unwahrscheinlich, da eine exzessive Abreicherung der Reaktanden in der Regel besonders diejenigen Bereiche der aktiven Fläche betrifft, die sich nahe der Ausströmöffnungen befinden, und nicht wie in Abbildung 5.5 im Zentrum der Zelle (insbesondere die Segmente 23 und 33). Die Tatsache, dass komma- bzw. S-förmige Polarisationskurven bei allen Messungen mit 60°C Zelltemperatur sowie bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 70/70^\circ\text{C}$ auftraten und mit steigendem Taupunkt der Luft an Intensität zunahm, spricht zusätzlich eher für lokale Flutungserscheinungen als Ursache.

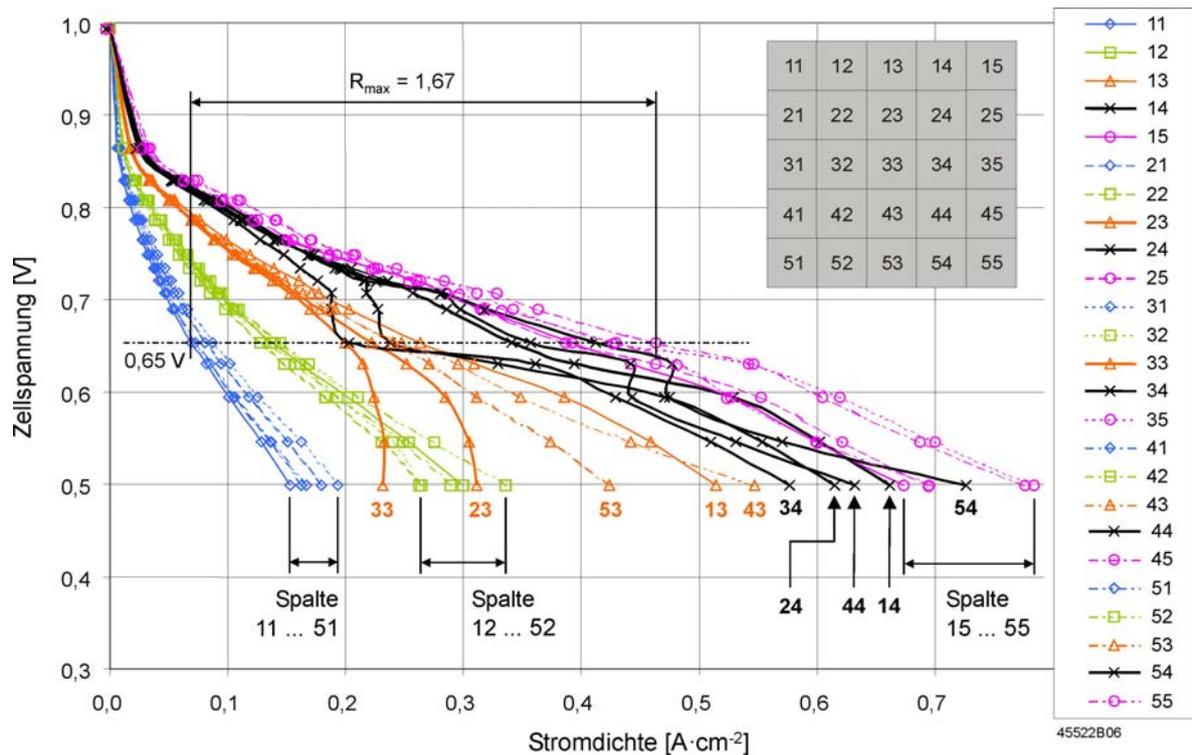


Abbildung 5.5: lokale Polarisationskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 60^\circ\text{C}$ und $TP_{\text{Luft}} = 30^\circ\text{C}$

Um diese Annahme weiter zu stützen, wird im folgenden eine einfache Bilanzierung des Wasserhaushalts im Punkt der maximalen Zelleistung, d.h. bei $U_{\text{BSZ}} = 0,5 \text{ V}$ und $j_{\text{BSZ}} = 0,47 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, durchgeführt. Dazu werden zunächst die folgenden Vereinfachungen getroffen:

- Druckabfälle über die Versuchszelle werden vernachlässigt, d.h. im gesamten System herrscht konstant $p = 1,0 \text{ bar}_{\text{abs}}$.
- Die Abnahme des Luftstroms durch elektrochemische Sauerstoffreduktion wird vernachlässigt, d.h. der Stoffstrom auf der Kathodenseite ist konstant und ergibt sich für $u_{\text{Luft}} = 30 \%$ und $x_{\text{O}_2} = 21 \%$ aus dem Faradayschen Gesetz zu $\dot{n}_{\text{Luft}} = 1,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die Produktionsrate von Wasser in der Zelle lässt sich ebenfalls mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes berechnen und beträgt im Betriebspunkt $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 244 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$. Setzt man \dot{n}_{Luft} , p und die nach der Magnusformel berechneten Sattdampfdrücke bei 30°C Befeuchter- und 60°C Zelltemperatur ($0,0425$ bzw. $0,199 \text{ bar}_{\text{abs}}$) in Gleichung (5.2) ein, so ergibt sich die von der Luft im Befeuchter aufgenommene Dampfmenge zu $85,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ und die maximale Dampfmenge im Luftstrom zu $480 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$. Aus der Differenz der beiden Dampfmenigen resultiert schließlich die maximal mögliche Nettoaufnahme der Reaktionsluft zu $395 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$. Dieser Wert ist deutlich größer als $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$, d.h. die elektrochemisch produzierte Wassermenge ist nicht ausreichend, um den Luftstrom mit Wasserdampf zu sättigen. Lokale Flutungserscheinungen auf der Kathodenseite der Versuchszelle können somit als Ursache für die komma- bzw. S-förmigen Polarisationskurven in Abbildung 5.5 ausgeschlossen werden.

Auf der Anodenseite tritt ein Wasserstoffstrom von $\dot{n}_{\text{H}_2} = 348 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ in die Versuchszelle ein, von dem 70% durch die elektrochemische Oxidation an der Elektrode umgesetzt werden. Das trocken einströmende Gas erfährt in der Zelle eine Befeuchtung durch Wassermoleküle, die aufgrund des Konzentrationsgefälles von der Kathode über die Membran zur Anode diffundieren und einem Austrocknen der Membran-Elektroden-Einheit entgegenwirken. Dieser Wassertransport lässt sich durch einen effektiven Transportkoeffizienten x_{eff} quantifizieren, der die durchschnittliche Anzahl der Wassermo-

leküle angibt, die pro umgesetztes Proton über die Membran befördert werden. Dabei bedeutet ein negativer Wert von x_{eff} , dass es sich um Nettowassertransport von der Kathode zur Anode handelt (vgl. Kapitel 2.6). Im folgenden werden Zahlenwerte um $-0,1$ angesetzt, wie sie in [50] für dünne Nafion[®]-Membrane, 60°C Zelltemperatur, trockenes Anodengas und gut befeuchtete Reaktionsluft dokumentiert sind. Einschränkend ist bei diesem Vorgehen zu beachten, dass die verwendeten Transportkoeffizienten nur Durchschnittswerte repräsentieren, die an Versuchszellen mit einer aktiven Fläche von 50 cm^2 gemessen wurden und an dieser Stelle ebenfalls als konstant angesetzt werden. Die Ableitung von lokalen Aussagen kann daher nur eine Annäherung an die realen Verhältnisse darstellen.

Abbildung 5.6 zeigt die nach Gleichung (5.1) berechneten relativen Feuchten auf der Anodenseite in Abhängigkeit vom Wasserstoffumsatz in der Zelle. Scharparameter der Kurven ist der effektive Transportkoeffizient x_{eff} , der unterschiedlichen Wasserdampfgehalt auf der Anodenseite repräsentiert. Am Wasserstoffeingang beträgt der Grad der Abreicherung 0% , am Wasserstoffausgang 70% . Der grau hinterlegte Bereich markiert in etwa den Zustand in der die Zellmitte, wo aufgrund der hohen Stromdichten in der rechten Zellhälfte bereits 50% des einströmenden Gases verbraucht sind. Die Ergebnisse in Abbildung 5.6 führen zu der Schlussfolgerung, dass trotz des relativ trockenen Betriebs der Zelle bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/30^\circ\text{C}$ lokale Flutung auf der Anodenseite für die geschwungenen Polarisationskurven verantwortlich ist. Selbst bei moderaten Werten von x_{eff} wird Wasserdampfsättigung bereits in der rechten Zellhälfte erreicht, so dass Kondensatbildung bei einer weiteren Abreicherung des Reaktandenstromes unvermeidbar ist. Das Auftreten der Inhomogenitäten im Zentrum der aktiven Fläche bzw. im Bereich der Segmente 14 bis 54 ist damit ebenfalls einsichtig. Nicht darstellbar ist jedoch die Tatsache, dass in der linken Zellhälfte keine Flutungserscheinungen mehr zu beobachten sind, obwohl die Wasserstoffkonzentration weiter abnimmt. Dieses Phänomen ist auf eine Umkehr des effektiven Wassertransports über die Membran im Bereich der trockenen Reaktionsluft zurückzuführen, d.h. x_{eff} ist dort positiv und die Wasserkonzentration auf der Anodenseite nimmt wieder ab. Mechanismen dieser Art wurden u.a. von Janssen [111] mit Hilfe phänomenologischer Modellansätze untersucht und teilweise erhebliche Unterschiede des effektiven Transportkoeffizienten über die aktive Fläche festgestellt. Erst im Durchschnitt über die gesamte aktive Fläche resultieren die eher moderaten Werte, die auch in der vorliegenden Näherungsrechnung angesetzt wurden.

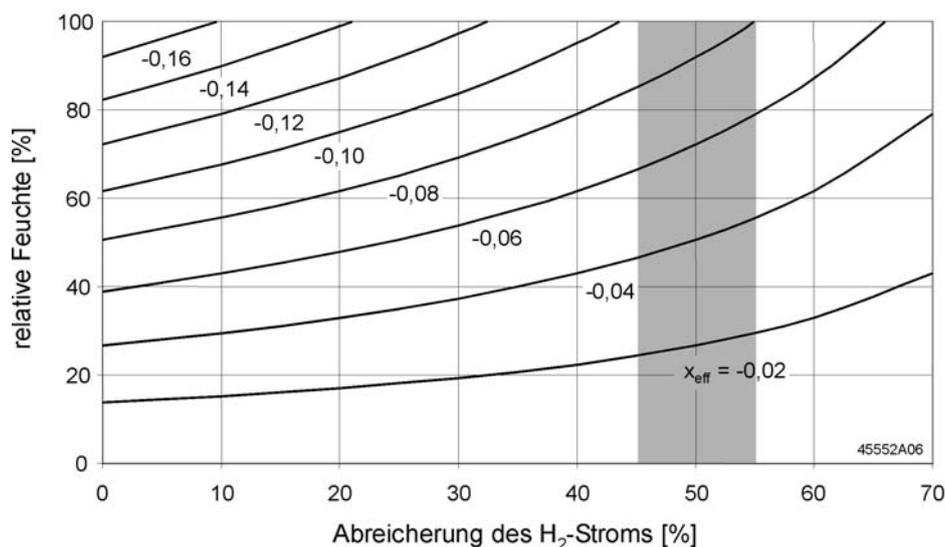


Abbildung 5.6: Zusammenhang zwischen der relativen Feuchte und der Abreicherung des Wasserstoffs über der aktiven Fläche bei unterschiedlichen effektiven Transportkoeffizienten x_{eff} ($\vartheta_{\text{BSZ}} = 60^\circ\text{C}$)

Eindeutig zu trockene Betriebsbedingungen, die durch keinerlei weitere Phänomene überlagert werden, liegen bei $\vartheta_{\text{BSZ}} = 70^\circ\text{C}$ und $\text{TP}_{\text{Luft}} = 40^\circ\text{C}$ vor. Die lokalen Polarisationskurven für diesen Betriebszustand sind in der folgenden Abbildung 5.7 dargestellt und weisen nach Tabelle 5.1 vergleichbare Streuparameter wie der Betriebszustand $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/30^\circ\text{C}$ auf.

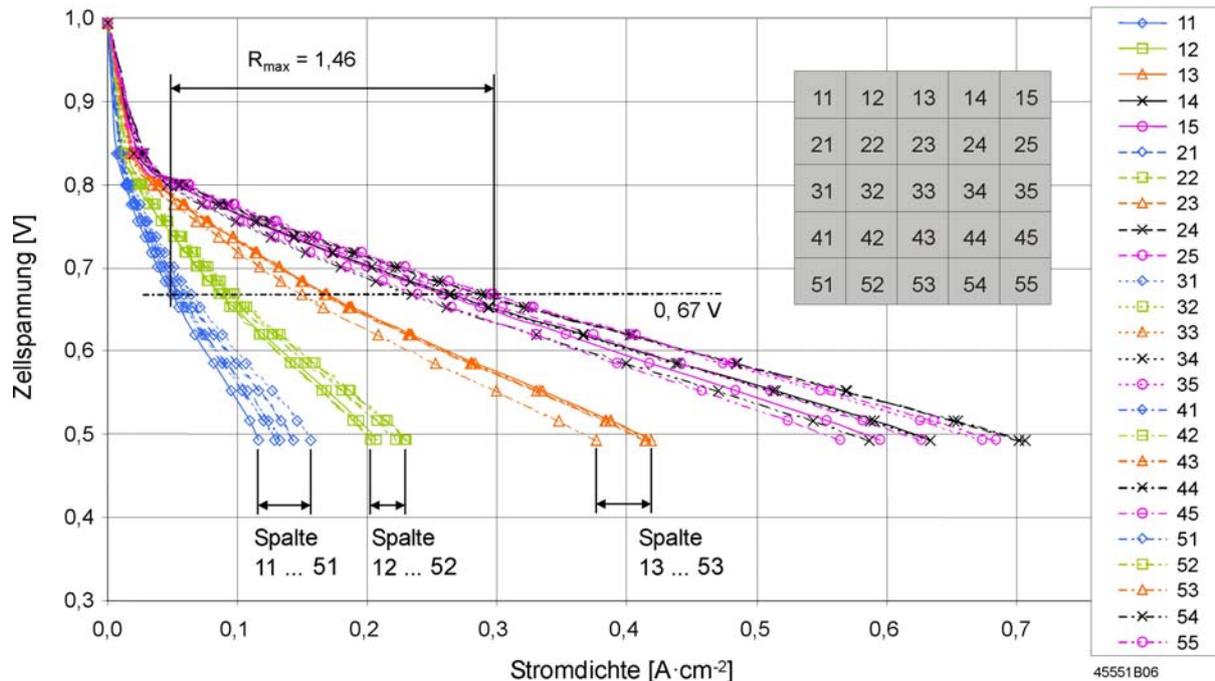


Abbildung 5.7: lokale Polarisationskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 70^\circ\text{C}$ und $\text{TP}_{\text{Luft}} = 40^\circ\text{C}$

Wie bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/30^\circ\text{C}$ treten die niedrigsten Stromdichten aufgrund Dehydration am linken Rand der aktiven Fläche auf, wo trockene Reaktionsluft in die Zelle einströmt. Daran anschließend ist entlang der Strömungsrichtung der Luft ein kontinuierlicher Anstieg der elektrochemischen Aktivität zu erkennen, der mit zunehmender Befeuchtung durch Produktwasser einher geht. Am rechten Rand der aktiven Fläche, wo trockener Wasserstoff einströmt, bleibt die Zelleistung im Vergleich zu den Segmenten 14 bis 54 weitgehend konstant. Auffällig ist weiterhin, dass die relativen Verhältnisse der einzelnen Segmentströme zueinander über den gesamten Lastbereich stabil bleiben. Analoge Bilanzrechnungen zum Wasserhaushalt wie bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/30^\circ\text{C}$ führen zu dem Ergebnis, dass die Differenz zwischen elektrochemischer Wasserproduktion ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 228 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$) und maximaler Nettoaufnahmekapazität der Reaktionsluft ($673 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$) deutlich größer ist. Zudem ist ein wesentlich höherer effektiver Wassertransport von der Kathode zur Anode notwendig, um das Wasserstoffgas vollständig zu befeuchten. Das Verhalten der Zelle über die aktive Fläche ist aus diesen Gründen durch Austrocknung bestimmt und es treten keine lokalen Flutungserscheinungen auf.

Die geringsten Streuparameter bzw. das homogenste Verhalten weisen nach Tabelle 5.1 die lokalen Polarisationskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 80/70^\circ\text{C}$ auf, die in Abbildung 5.8 dargestellt sind. Dabei ist offensichtlich, dass die einzelnen Kurven deutlich weniger auffächern als bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/30$ und $70/40^\circ\text{C}$. Ein Vergleich zwischen der produzierten Wassermenge und dem Aufnahmevermögen der Reaktanden führt jedoch auch hier zu dem Ergebnis, dass die Zelle tendenziell zu trocken betrieben wird. Dadurch werden ausgeprägte Minima der Stromdichteverteilung infolge lokaler Flutung zwar vermieden, es treten im Gegenzug jedoch auch keine gut befeuchteten Bereiche mit hohen Strom-

dichten hervor. Trotz der minimalen Streuparameter wird aus diesem Grund bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 80/70^\circ\text{C}$ nicht die maximale Zelleistung erreicht.

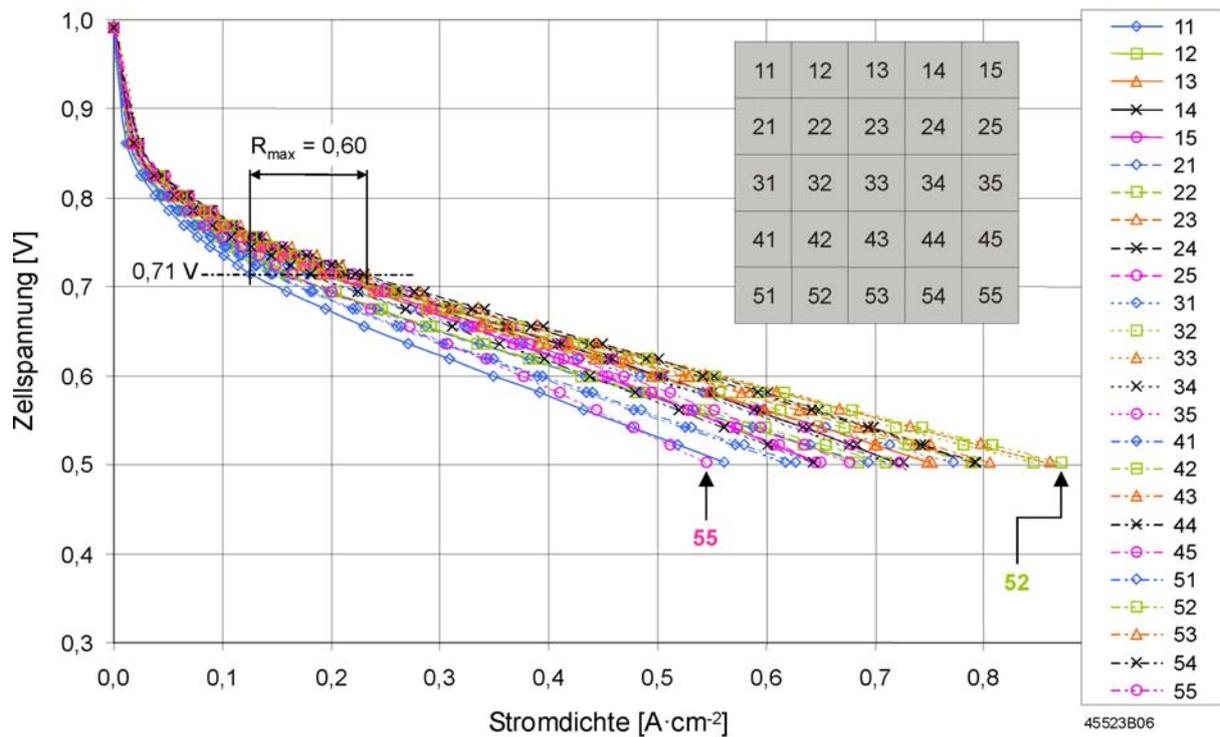


Abbildung 5.8: lokale Polarisationskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 80^\circ\text{C}$ und $\text{TP}_{\text{Luft}} = 70^\circ\text{C}$

Von den in der Arbeit gemessenen Polarisationskurven wiesen die Kennlinien bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 70/60$, $70/70$ und $80/80^\circ\text{C}$ die höchsten durchschnittlichen Leistungsdichten auf. Die lokalen Kurven bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 70/60^\circ\text{C}$ zeigen dabei über den gesamten Lastbereich einen weitgehend stabilen Verlauf, der qualitativ dem in Abbildung 5.8 ähnelt. Dagegen sind bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 70/70^\circ\text{C}$ infolge lokaler Flutungsphänomene stark geschwungene Kennlinien zu beobachten und führen zu dem bereits erwähnten Wiederanstieg der Streuparameter. Bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 80/80^\circ\text{C}$ sind die Verläufe der einzelnen Polarisationskurven wiederum stabil über den gesamten Lastbereich, die Unterschiede zwischen maximalen und minimalen Stromdichten bzw. zwischen gut befeuchteten und trockenen Teilbereichen der aktiven Fläche sind jedoch ausgeprägter als bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 80/70^\circ\text{C}$. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass für den Einsatz der Zellgeneration S-100-10 unter den gegebenen Betriebsparametern ein Kompromiss zwischen einer hohen Leistungsdichte und einer möglichst gleichmäßigen Ausnutzung der aktiven Fläche zu finden ist. Besonders zu berücksichtigen sind dabei Fragen der Lebensdauer, respektive in wie weit sich lokal zu feuchte oder zu trockene Betriebsbedingungen auf das Degradationsverhalten auswirken. Lebensdauerests waren nicht Gegenstand der Arbeit, eröffnen jedoch ein weiteres, breites Anwendungsfeld für die orts aufgelöste Stromdichtemessung.

5.1.2 Transiente Zustände bei variablen Zelltemperaturen und Taupunkten der Reaktionsluft

Für die Untersuchung von Stromdichteverteilungen in transienten Betriebszuständen wurde zum einen die Befeuchtertemperatur, zum anderen die Zelltemperatur verändert, während die übrigen Betriebsparameter konstant blieben. Der Kühlmitteldurchsatz betrug dabei stets $530 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, die Gasdrücke jeweils $1 \text{ bar}_{\text{abs}}$ und die Umsetzungsgrade 70 % auf der Anoden- und 30 % auf der Kathodenseite. Die Zelle wurde potentiostatisch mit $U_{\text{BSZ}} = 0,5 \text{ V}$ betrieben, d.h. stationäre Betriebspunkte entsprachen den Ausgangszuständen der Polarisationskurven im vorausgehenden Kapitel. Abweichungen der Absolutwerte sind in diesem Zusammenhang auf unterschiedlichen Degradationsfortschritt bzw. auf Alterung der Zellen zurückzuführen. Qualitative Aussagen hinsichtlich lokaler Phänomene waren jedoch in allen Experimenten reproduzierbar.

Das integrale Verhalten der Versuchszelle bei $\vartheta_{\text{BSZ}} = 70^\circ\text{C}$ und einem Anstieg der Befeuchtertemperatur von 60 auf 70°C zeigt Abbildung 5.9. Als Nullpunkt der Zeitachse wurde der Sollwertsprung von TP_{Luft} definiert, der einen annähernd linearen Anstieg des Istwerts auslöste. Nach etwa sechs Minuten war die stationäre Endtemperatur der Befeuchtereinheit erreicht. Die durchschnittliche Stromdichte j_{BSZ} der Zelle stieg nach dem Sprung an, erreichte nach ca. 50 Minuten ein Maximum und fiel danach wieder ab. Der stationäre Endzustand stellte sich nach etwa 120 Minuten ein und wies eine Zellleistung auf, die rund 8,6 % über der des Ausgangszustands lag.

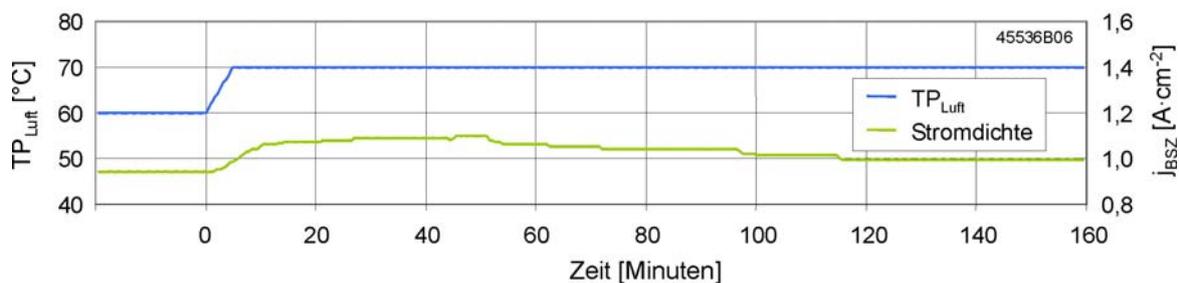


Abbildung 5.9: Änderung der durchschnittlichen Stromdichte j_{BSZ} bei einer Erhöhung des Taupunkts der Luft von 60 auf 70°C ($U_{\text{BSZ}} = 0,5 \text{ V}$, $\vartheta_{\text{BSZ}} = 70^\circ\text{C}$)

Die Stromdichteverteilungen in den stationären Anfangs- und Endzuständen sowie in zwei transienten Betriebspunkten sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Für $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 70/60^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 5.10a deutlich lokale Austrocknung durch die Reaktionsluft im linken Bereich der aktiven Fläche zu erkennen. Dehydration durch trockenes Wasserstoffgas am rechten Zellrand ist dagegen weniger gravierend. Die maximale Stromdichte tritt in der rechten Zellhälfte auf, wo auf beiden Seiten der Membran-Elektroden-Einheit von gut befeuchteten Reaktanden auszugehen ist. Nachdem die Befeuchtertemperatur erhöht wurde, steigt die durchschnittliche Stromdichte der Zelle an, bis der Punkt maximaler Leistung erreicht ist. In Abbildung 5.10b ist hierbei eine deutliche Homogenisierung der elektrochemischen Aktivität zu erkennen. Das Maximum der Stromdichte bleibt im Vergleich zu Abbildung 5.10a nahezu unverändert, während sich das Minimum zum Wasserstoffeinlass hin verschiebt. Dieser Zustand bleibt jedoch nicht bestehen, sondern es bildet sich eine Senke der elektrochemischen Aktivität aufgrund lokaler Flutung in der linken Zellhälfte aus, wie Abbildung 5.10c zeigt. Die Inhomogenität der Stromdichteverteilung nimmt mit der Zeit weiter zu und resultiert schließlich in dem stationären Endzustand nach Abbildung 5.10d. Die Mechanismen für lokale Flutung entsprechen dabei weitgehend denen in Kapitel 5.1.1, d.h. Rückdiffusion von Produktwasser in der rechten Zellhälfte sowie Abreicherung des Wasserstoffstroms durch elektrochemischen Stoffumsatz führen zu

anodenseitiger Kondensatbildung in der Zellmitte und in der linken Zelhälfte. Im Unterschied zu den Verhältnissen bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/30^\circ\text{C}$ im vorausgehenden Kapitel ist die Umkehr des effektiven Wassertransports in der linken Zelhälfte jedoch wegen des voll befeuchteten Luftstroms nur eingeschränkt möglich, weshalb lokale Flutung dort besonders signifikant wird. Am linken Rand der Zelle ist wieder ein leichter Anstieg der lokalen Stromdichten zu erkennen, d.h. die Nähe zur Ausströmöffnung wirkt sich offenbar positiv auf die Abfuhr von flüssigem Wasser aus.

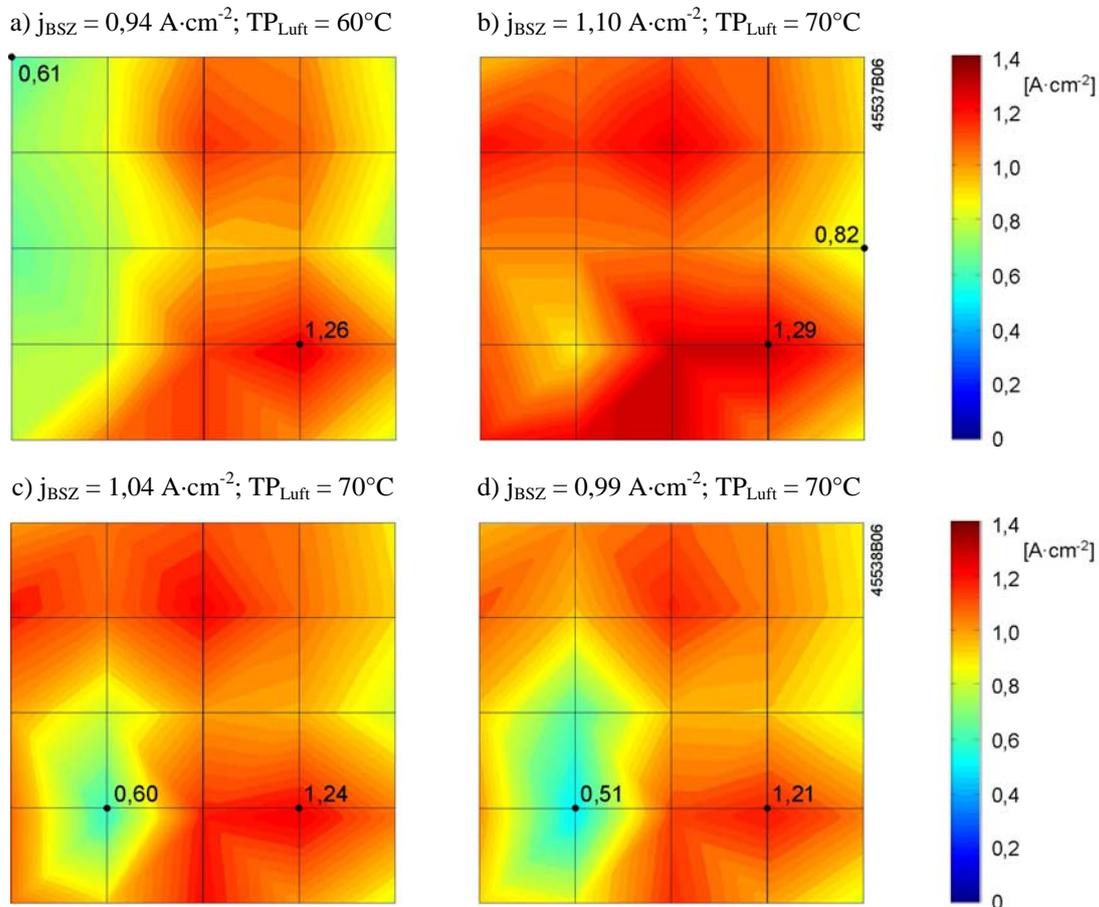


Abbildung 5.10: Stromdichteverteilungen für die Erhöhung des Taupunkts der Luft von 60 auf 70°C bei $\vartheta_{\text{BSZ}} = 70^\circ\text{C}$ und $U_{\text{BSZ}} = 0,5 \text{ V}$, a) $t = 0 \text{ min}$, b) $t = 50 \text{ min}$, c) $t = 80 \text{ min}$, d) $t = 120 \text{ min}$

Abbildung 5.11 zeigt das integrale Verhalten der Versuchszelle bei einer konstanten Befeuchtertemperatur von 70°C und einem Anstieg der Zelltemperatur von 70 auf 80°C . Die Zelle wurde somit potentiostatisch aus einem relativ feuchten Anfangszustand heraus in einen relativ trockenen Zustand mit homogener Stromdichteverteilung gefahren. Als Nullpunkt der Zeitachse wurde der Sollwertsprung der Zelltemperatur, respektive der Vorlauftemperatur des Kühlmediums, definiert. Der Istwert der Vorlauftemperatur folgte dem Sprung mit einem exponentiellen Verlauf und erreichte nach etwa 17 Minuten stationär 80°C . Die durchschnittliche Stromdichte der Zelle sinkt nach dem Sprung kurz ab, steigt dann jedoch mit zunehmender Zelltemperatur deutlich an und erreicht nach etwa acht Minuten ein ausgeprägtes Maximum. Danach geht die Stromdichte zunächst mit hoher negativer Steigung wieder zurück und mündet schließlich nach etwa 150 Minuten flach in den stationären Endzustand. Die integrale Leistungsdichte nach dem Sprung der Zelltemperatur ist um etwa 17 % kleiner als im Ausgangszustand.

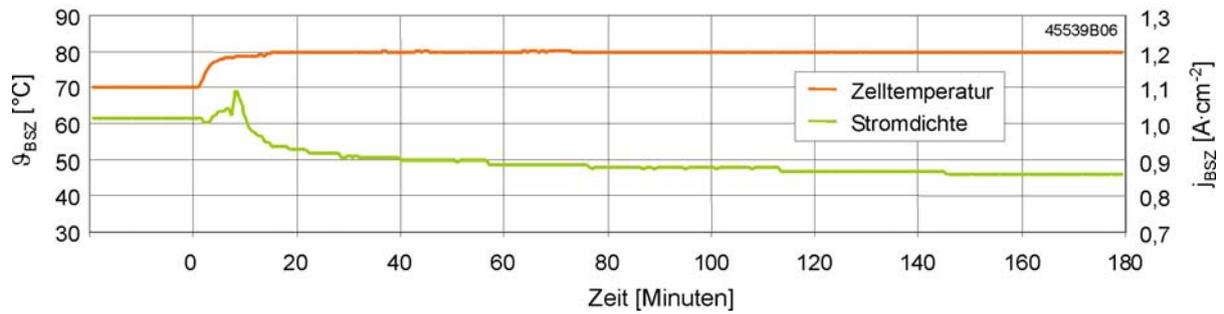


Abbildung 5.11: Änderung der durchschnittlichen Stromdichte j_{BSZ} bei einer Erhöhung der Zelltemperatur von 70 auf 80°C ($U_{BSZ} = 0,5$ V, $TP_{Luft} = 70^\circ\text{C}$)

Abbildung 5.12 zeigt die sich einstellenden Stromdichteverteilungen in den stationären Anfangs- und Endzuständen sowie in zwei transienten Betriebspunkten. Die Verteilung in Abbildung 5.12a entspricht dabei dem stationären Endzustand der vorausgehenden Messung bei variabler Befeuchtertemperatur (Abbildung 5.10d) und belegt die Reproduzierbarkeit der Versuche auch auf lokaler Ebene. Sowohl die Lage der Extrema als auch deren Absolutwerte und das generelle Profil der Stromdichteverteilung sind in den beiden Abbildungen nahezu identisch.

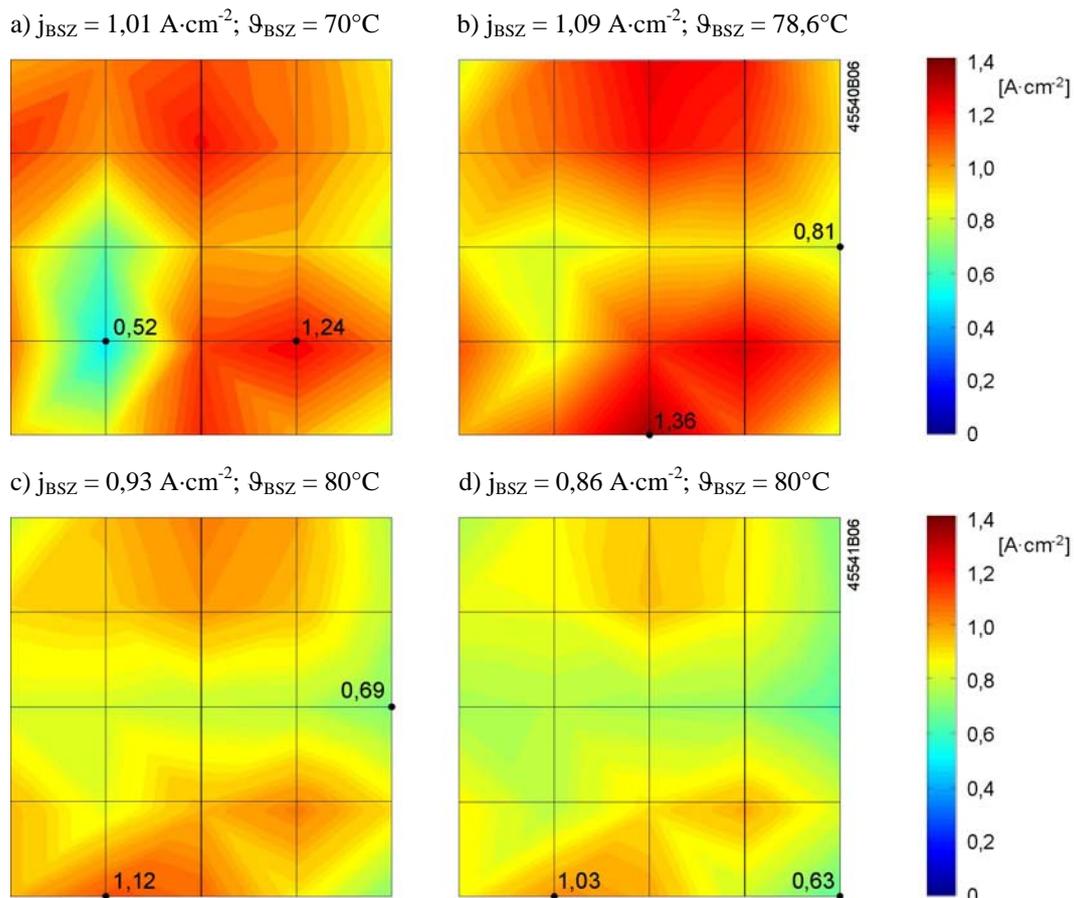


Abbildung 5.12: Stromdichteverteilungen für die Erhöhung der Zelltemperatur von 70 auf 80°C bei $TP_{Luft} = 70^\circ\text{C}$ und $U_{BSZ} = 0,5$ V, a) $t = 0$ min, b) $t = 8$ min, c) $t = 20$ min, d) $t = 160$ min

Ausgehend von diesem stationären Anfangszustand setzt mit steigender Zelltemperatur eine Homogenisierung der elektrochemischen Aktivität über die Zellfläche ein, wie Abbildung 5.12b zeigt. Das ausgeprägte Minimum in der linken Zelhälfte löst sich auf und es herrscht übergangsweise ein relativ ausgeglichener Wasserhaushalt mit hoher Membranfeuchte, der zu dem Maximum der integralen Zellleistung führt. Nach 20 Minuten ist der Sollwert der Zelltemperatur bereits erreicht und es liegt die Stromdichteverteilung nach Abbildung 5.12c vor. Aufgrund der generell zu trockenen Betriebsbedingungen ist die Zelleistung in diesem Betriebszustand bereits deutlich niedriger als im Ausgangszustand. Im stationären Endzustand nach Abbildung 5.12d entspricht die Stromdichteverteilung qualitativ dem Ausgangszustand der lokalen Polarisationskurven in Abbildung 5.8 mit der maximalen elektrochemischen Aktivität in der Nähe der Ausströmung von Restwasserstoff am unteren Zellrand und der minimalen Stromdichte am Luftauslass. Die durchschnittliche Stromdichte am Ende der Transienten liegt fast 15 % unter der des gut befeuchteten Ausgangszustands und rund 20 % unter der des Zustands mit der maximalen Leistung, die Streuparameter in diesem Betriebszustand sind hingegen minimal.

5.1.3 Stromdichteverteilungen bei reduziertem Kühlmitteldurchsatz

Aus den moderaten Betriebstemperaturen von PEFC resultieren zum einen wesentliche Vorteile dieser Technologie, z.B. kurze Startzeiten und hohe Dynamik, andererseits treten gerade im Temperaturbereich zwischen 50 und 80°C sensible Gas- und Flüssigphasengleichgewichte auf, wie die Versuchsergebnisse der beiden vorausgehenden Kapitel belegen. Die bisherigen Experimente wurden bei einem konstant hohen Kühlmitteldurchsatz von 530 g·min⁻¹ durchgeführt, so dass von annähernd isothermen Bedingungen über die aktive Fläche ausgegangen werden konnte. Dieser Betriebszustand tritt im dynamischen Einsatz von PEFC oder in technischen Systemen mit limitierten Pumpenleistungen jedoch nur in den seltensten Fällen auf. Vielmehr ist in der Praxis von einer Temperaturspreizung über die aktive Fläche bzw. von lokalen Temperaturgradienten auszugehen, die sämtliche Prozesse in der Zelle beeinflussen [112,113]. Im Rahmen der Arbeit wurden daher Messungen der Stromdichteverteilung bei gedrosselten Durchflussraten des Kühlmediums bzw. bei erhöhten Temperaturspreizungen zwischen Vor- und Rücklauf durchgeführt. Als Zelltemperatur wurde dabei analog zu den vorausgehenden Experimenten die Vorlauftemperatur angenommen und diese konstant auf 70°C gehalten. Die Umsetzungsgrade waren in allen Versuchen 70 % auf der Anoden- und 30 % auf der Kathodenseite, die Gasdrücke am Zellausgang betragen jeweils 1,0 bar_{abs.} Die Versuchszellen wurden potentiostatisch bei einer Spannung von 0,5 V betrieben.

In Abbildung 5.13 sind stationäre Stromdichteverteilungen für $TP_{\text{Luft}} = 60$ bzw. 70°C und einen Kühlmitteldurchsatz von 90 g·min⁻¹ dargestellt. Die Temperaturen des Kühlmediums wurden unmittelbar vor bzw. hinter der Zelle gemessen und resultierten in Temperaturspreizungen von 3,1 bzw. 3,2°C. Entsprechend der schematischen Ansicht in Abbildung 5.2 erfolgt die interne Verteilung des Kühlwassers über vertikale Sammelkanäle sowie über horizontal verlaufende, parallele Kanäle. Es ist daher im wesentlichen von einem positiven Temperaturgradienten, respektive mit einem Anstieg der lokalen Temperaturen, vom rechten zum linken Rande der aktiven Fläche auszugehen. Die elektrische Leistungsdichte war mit 0,41 W·cm⁻² bei $TP_{\text{Luft}} = 60^\circ\text{C}$ und 0,44 W·cm⁻² bei $TP_{\text{Luft}} = 70^\circ\text{C}$ deutlich niedriger als in Tabelle 5.1 sowie in den korrespondierenden Anfangs- und Endzuständen der transienten Messungen im vorausgehenden Kapitel, was im wesentlichen auf fortgeschrittene Alterung der Versuchszelle zurückzuführen ist. Vergleicht man die Stromdichteverteilungen für $TP_{\text{Luft}} = 60^\circ\text{C}$ bei vollem (Abbildung 5.10a) und reduziertem Kühlmitteldurchsatz (Abbildung 5.13a) qualitativ, so fällt zunächst auf, dass die Lage der Extrema unverändert ist und das grundsätzliche Profil der elektrochemi-

sehen Aktivität weitgehend erhalten bleibt. Unterschiede ergeben sich in der maximalen Spannweite der Verteilungen, die bei einem Kühlmitteldurchsatz von $530 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ einen Wert von 0,691 aufweist und bei einem Durchsatz von $90 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 0,864 ansteigt. Der Effekt der Dehydration am Lufteinlass wird somit bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 70/60^\circ\text{C}$ durch einen Temperaturgradienten noch verstärkt. Im Gegensatz hierzu zeigt sich die Stromdichteverteilung bei $\text{TP}_{\text{Luft}} = 70^\circ\text{C}$ wesentlich homogener, wenn der Kühlmitteldurchsatz von $530 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ (Abbildung 5.10d) auf $90 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ (Abbildung 5.13b) reduziert wird. Das Maximum der Stromdichte verlagert sich zur Zellmitte hin, während das Minimum am Lufteinlass auftritt. Die ausgeprägte Senke der elektrochemischen Aktivität in der linken Zelhälfte ist kaum mehr zu erkennen, d.h. der Anstieg der lokalen Temperaturen zum linken Rand der Zelle hin wirkt sich positiv auf das Wassermanagement in diesem Bereich aus und mildert lokale Flutungserscheinung signifikant ab.

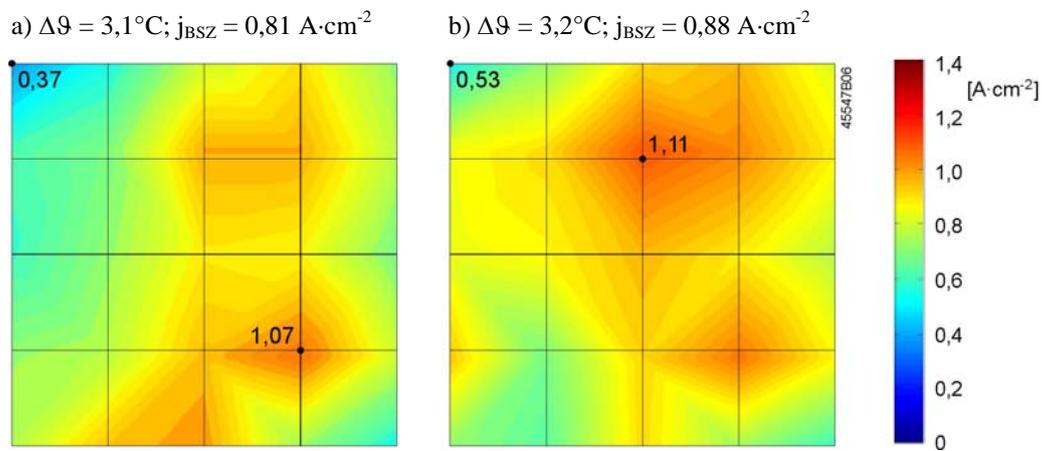


Abbildung 5.13: Stromdichteverteilungen für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 70^\circ\text{C}$, $U_{\text{BSZ}} = 0,5 \text{ V}$ und reduzierten Kühlmitteldurchsatz von $90 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ bei unterschiedlichen Befeuchtungsgraden der Luft, a) $\text{TP}_{\text{Luft}} = 60^\circ\text{C}$, b) $\text{TP}_{\text{Luft}} = 70^\circ\text{C}$

Für eine Versuchszelle mit nur wenigen Betriebsstunden Vorgeschichte ist in der folgenden Abbildung 5.14 das transiente Verhalten bei einer sprungförmigen Änderung des Kühlmitteldurchsatzes und einem konstanten Taupunkt der Luft von 70°C dargestellt.

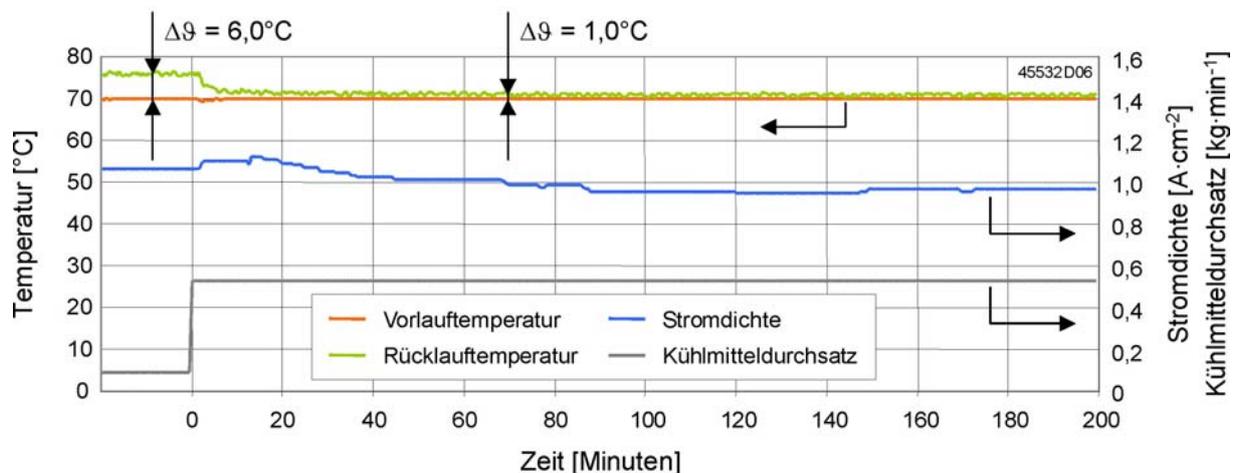


Abbildung 5.14: Änderung der Vor- und Rücklauftemperatur des Kühlmittels und der durchschnittlichen Stromdichte bei einem Sprung des Kühlmitteldurchsatzes von 85 auf $530 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ ($U_{\text{BSZ}} = 0,5 \text{ V}$, $\vartheta_{\text{BSZ}} = 70^\circ\text{C}$, $\text{TP}_{\text{Luft}} = 70^\circ\text{C}$)

Zu Beginn der Messung lag ein stationärer Zustand mit einem Kühlmitteldurchsatz von $85 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, einer Temperaturspreizung von $6,0^\circ\text{C}$ und einer durchschnittlichen Stromdichte von $1,06 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ vor. Im Nullpunkt der Zeitachse wurde der Kugelhahn im Kühlmittelkreis voll geöffnet, was einen unmittelbaren Anstieg des Kühlmittelstromes auf $530 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ zur Folge hatte und einen exponentiellen Rückgang der Temperaturspreizung einleitete. Nach etwa 40 Minuten stellte sich mit $1,0^\circ\text{C}$ der stationäre Endwert der Temperaturspreizung ein. Die durchschnittliche Stromdichte der Zelle stieg in den ersten 15 Minuten nach dem Sprung auf maximal $1,12 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ an, ging im Anschluss wieder zurück und erreichte nach etwa 160 Minuten den stationären Endwert von $0,97 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Wie bei den transienten Versuchen mit variablem Taupunkt der Luft bzw. variabler Zelltemperatur (Kapitel 5.1.2) vergingen somit auch bei einer Änderung des Kühlmitteldurchsatzes mehr als zwei Stunden, bis wieder ein stabiler Betriebspunkt erreicht war. Die elektrische Leistungsabgabe der Zelle war zudem bei vollem Kühlmitteldurchsatz merklich geringer als bei angedrosseltem Kühlmittelstrom.

Abbildung 5.15 zeigt die sich einstellenden Stromdichteverteilungen in den stationären Anfangs- und Endzuständen sowie in zwei transienten Betriebspunkten. Im Unterschied zu Abbildung 5.13b sind in Abbildung 5.15a keinerlei lokale Flutungerscheinungen in der linken Zelhälfte mehr zu erkennen, es tritt jedoch signifikante Dehydration im Bereich des Lufteingangs infolge der erhöhten Temperaturen am linken Zellrand auf (theoretisch 70°C Vorlauftemperatur plus $6,0^\circ\text{C}$ Temperaturspreizung). Entlang des Strömungsweges der Luft gehen die lokalen Zelltemperaturen zurück und das Gas reichert sich sukzessive mit Produktwasser an, so dass ein Maximum der Stromdichte vorliegt, bevor der Einfluss des trockenen Wasserstoffs am rechten Rand sichtbar wird.

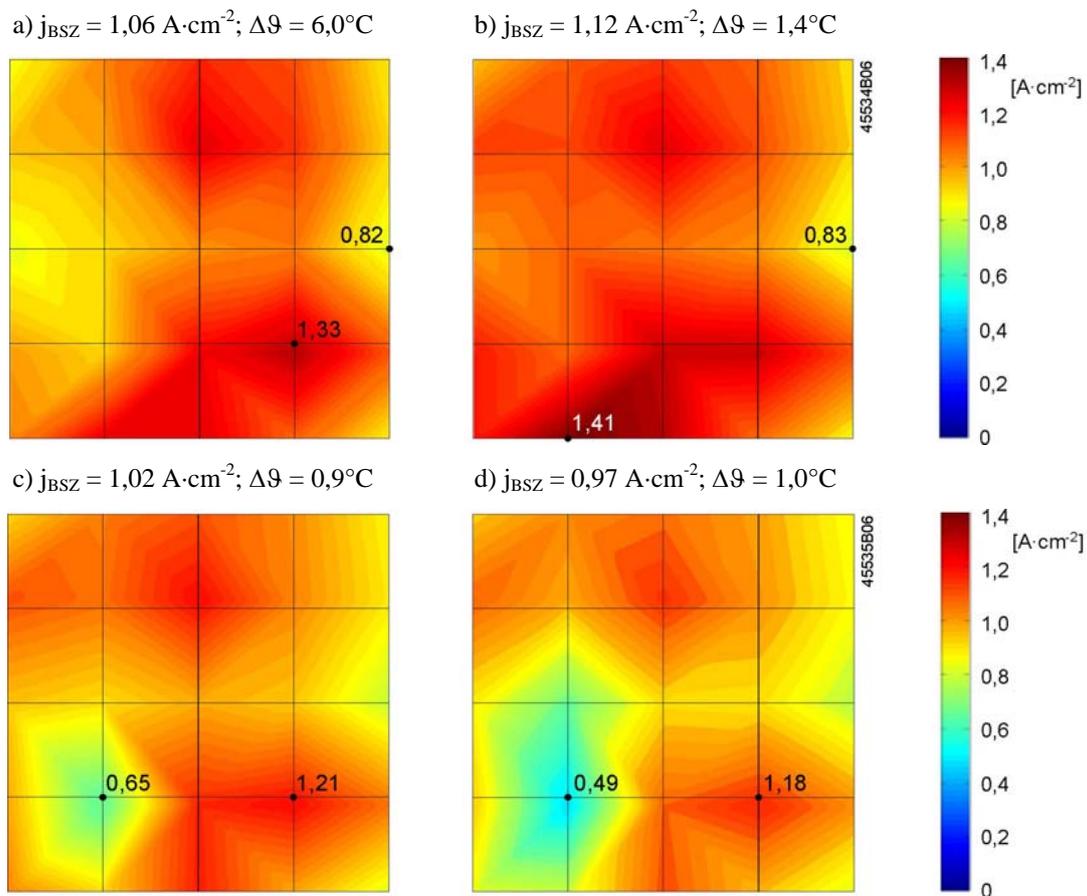


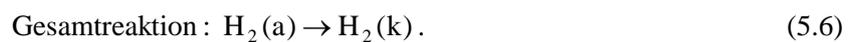
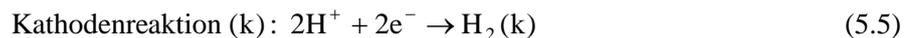
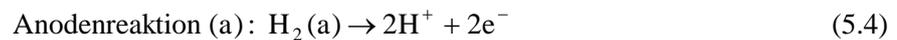
Abbildung 5.15: Stromdichteverteilungen für den Sprung des Kühlmitteldurchsatzes von 85 auf $530 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ ($U_{\text{BSZ}} = 0,5 \text{ V}$, $\vartheta_{\text{BSZ}} = 70^\circ\text{C}$, $TP_{\text{Luft}} = 70^\circ\text{C}$), a) $t = 0 \text{ min}$, b) $t = 15 \text{ min}$, c) $t = 40 \text{ min}$, d) $t = 180 \text{ min}$

Die Erhöhung des Kühlmitteldurchsatzes von 85 auf 530 g·min⁻¹ bewirkt einen Rückgang der integralen Temperaturspreizung und somit auch niedrigere Temperaturen am linken Zellrand. Dies hat zur Folge, dass die Feuchte und die elektrochemische Aktivität im Bereich des Lufteinlasses zunehmen und nach etwa 15 Minuten eine sehr homogene Stromdichteverteilung im Punkt maximaler Zellleistung vorliegt (Abbildung 5.15b). Während die Temperaturspreizung von diesem Zustand aus weiter zurückgeht und nach 40 Minuten den stationären Endwert von 1,0°C erreicht, bildet sich die bereits diskutierte Senke der elektrochemischen Aktivität in der linken Zellhälfte aus (Abbildung 5.15c). Diese Entwicklung setzt sich fort, bis schließlich der stationäre Endzustand nach Abbildung 5.15d erreicht ist. Die Stromdichteverteilung in diesem Betriebspunkt ist nahezu identisch mit dem stationären Endzustand der transienten Messung bei variablem Taupunkt der Luft (Abbildung 5.10d) und durch die selben Mechanismen zu begründen.

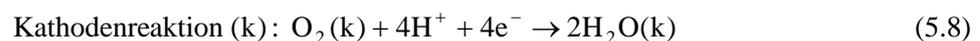
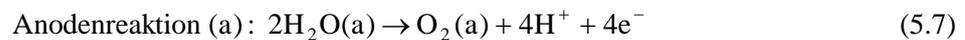
5.1.4 Variation der Umsetzungsgrade von Wasserstoff und Luft

In technischen Systemen werden PEFC bevorzugt mit hohen Umsetzungsgraden der Reaktanden betrieben, um einen hohen Energiewirkungsgrad zu gewährleisten und Leistungsbedarf, Größe und Gewicht von Zusatzverbrauchern wie Kompressoren und Befeuchter zu minimieren. Gerade bei hohen Umsetzungsgraden führt jedoch eine ungleichmäßige Verteilung der Reaktanden zwischen den Einzelzellen eines Brennstoffzellenstapels oder die Blockierung von Strömungswegen durch Kondensat leicht zu lokalen Verarmungserscheinungen und Leistungseinbußen. Besonders der dynamische Betrieb stellt hohe Anforderungen an die Reaktandenversorgung, da unter Umständen schnelle Lastwechsel und eine Vielzahl unterschiedlicher Betriebsbedingungen zu bewältigen sind.

Liegt auf der Kathodenseite von PEFC eine Unterversorgung mit Sauerstoff vor, so werden über die Membran transportierte Protonen zu Wasserstoff oxidiert und die Zelle arbeitet als sogenannte Wasserstoffpumpe:



Als Konsequenz sinkt das Potenzial der Kathode ab und die Zellspannung fällt auf sehr niedrige Werte bzw. wechselt im Extremfall das Vorzeichen. Im Fall einer Unterversorgung mit Wasserstoff steigt das Potenzial der Anode an, bis ab etwa 1,23 V Wasser oxidiert wird und die Zelle als sogenannte Sauerstoffpumpe arbeitet:



Beide Reaktionsmechanismen sind unerwünscht, da sich Wasserstoff und Sauerstoff in den jeweiligen Gasräumen mischen und am Katalysator unter Wärmeentwicklung verbrannt werden. Darüber hinaus setzt auf der Anodenseite in der Gegenwart von Platin bei einem Elektrodenpotenzial von etwa 1,4 V die Oxidation von Kohlenstoff ein, der als Trägermaterial des Elektrokatalysators dient (Pt/C):



Dieser Effekt hat zur Folge, dass Katalysatorpartikel bzw. elektrochemisch aktive Reaktionszentren verloren gehen und die Zelle irreversibel beschädigt wird. Insgesamt ist exzessive Reaktandenverar-

mung somit zu vermeiden, um sowohl einen hohen Wirkungsgrad als auch eine lange Lebensdauer von PEFC zu gewährleisten [114,115].

Zur Untersuchung lokaler Phänomene in der Zellgeneration S-100-10 bei variablen Umsetzungsgraden von Wasserstoff und Luft wurden Stöchiometrie Kennlinien im galvanostatischen Betrieb mit einer durchschnittlichen Stromdichte von $0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ aufgenommen. Basierend auf den Ergebnissen der beiden vorausgehenden Kapitel wurde dabei eine Zelltemperatur von 80°C und ein Taupunkt der Luft von 70°C eingestellt, um eine signifikante Überlagerung der Messergebnisse mit lokalen Austrocknungs- oder Flutungserscheinungen so weit wie möglich zu unterbinden. Der Gasdruck am Zellausgang betrug jeweils $1,0 \text{ bar}_{\text{abs}}$, der Durchsatz des Kühlmediums $530 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. Die resultierenden Stöchiometrie Kennlinien sind in der folgenden Abbildung 5.16 graphisch dargestellt.

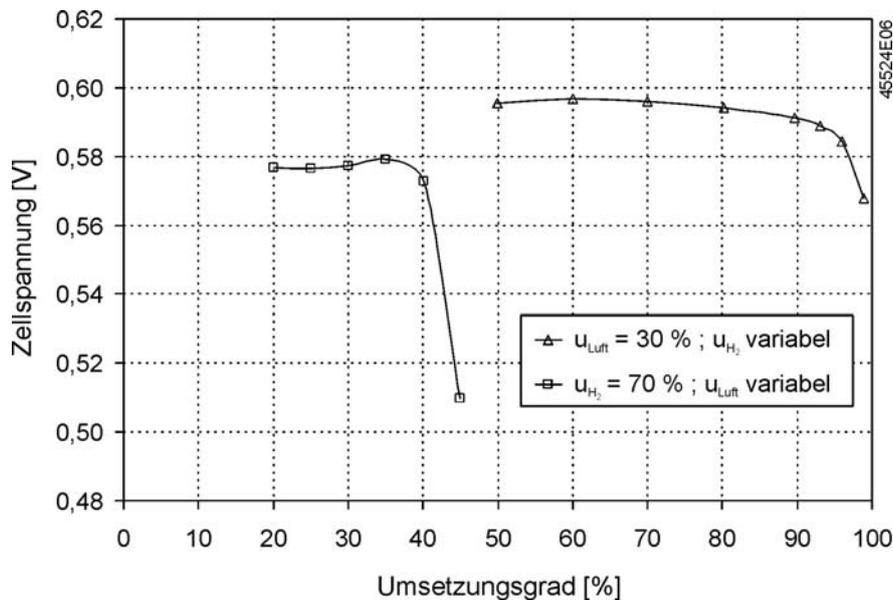


Abbildung 5.16: Stöchiometrie Kennlinien für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 80^\circ\text{C}$, $\text{TP}_{\text{Luft}} = 70^\circ\text{C}$, $j_{\text{BSZ}} = 0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

Auf der Kathodenseite wurde von $u_{\text{Luft}} = 20\%$ aus der Umsetzungsgrad in 5%-Schritten erhöht, während die Brennstoffausnutzung konstant auf 70% gehalten wurde. Die Änderung der Zellspannung war dabei zunächst gering, bis bei $u_{\text{Luft}} = 40\%$ ein leichter und bei $u_{\text{Luft}} = 45\%$ ein deutlicher Rückgang einsetzte. Bei $u_{\text{Luft}} = 50\%$ wurde die Messung von der Steuersoftware des Prüfstands automatisch abgebrochen, da die minimale Zellspannung von $0,3 \text{ V}$ unterschritten wurde (Unterspannungsschutz). Die Kennlinie für Wasserstoff wurde ausgehend von $u_{\text{H}_2} = 50\%$ mit einer Schrittweite von 10% gemessen und dabei $u_{\text{Luft}} = 30\%$ konstant gehalten. Ab einer Brennstoffausnutzung von 90% wurde die Schrittweite auf 3% reduziert und die Messung bis $u_{\text{H}_2} = 99\%$ fortgesetzt, ohne dass die minimale Zellspannung unterschritten wurde. Ein signifikanter Rückgang der Zelleistung war erst für Umsetzungsgrade von 90% und größer zu beobachten. Dieses Verhalten ist auf das bessere Diffusionsvermögen von Wasserstoff in den porösen Lagen der PEFC zurückzuführen, wodurch die Massentransportverluste auf der Anodenseite deutlich geringer ausfallen als für den Luftsauerstoff auf der Kathodenseite.

Die lokalen Verhältnisse über der aktiven Fläche bei variablen Umsetzungsgraden der Luft sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Abbildung 5.17a zeigt die Stromdichteverteilung bei Standardbetriebsbedingungen, respektive $u_{\text{H}_2} = 70\%$ und $u_{\text{Luft}} = 30\%$, die sich bei einer Erhöhung von u_{Luft} auf 35% praktisch nicht verändert (Abbildung 5.17b). Bei $u_{\text{Luft}} = 40\%$ ist am rechten Rand der Zelle ein

leichter Rückgang der elektrochemischen Aktivität zu erkennen (Abbildung 5.17c), der sich bei einem Umsetzungsgrad von 45 % noch deutlich verstärkt und ausweitet (Abbildung 5.17d). Aufgrund der abnehmenden Sauerstoffkonzentration im Luftstrom verlagert sich das Minimum der Stromdichte zum Ausgang der Restluft hin, während die Aktivität in der linken Zelhälfte signifikant zunimmt. Der Einbruch der Zellspannung bei einer weiteren Erhöhung von u_{Luft} ist darauf zurückzuführen, dass die Sauerstoffreduktion in den unterversorgten Bereichen zum Erliegen kommt und das Kathodenpotenzial absinkt.

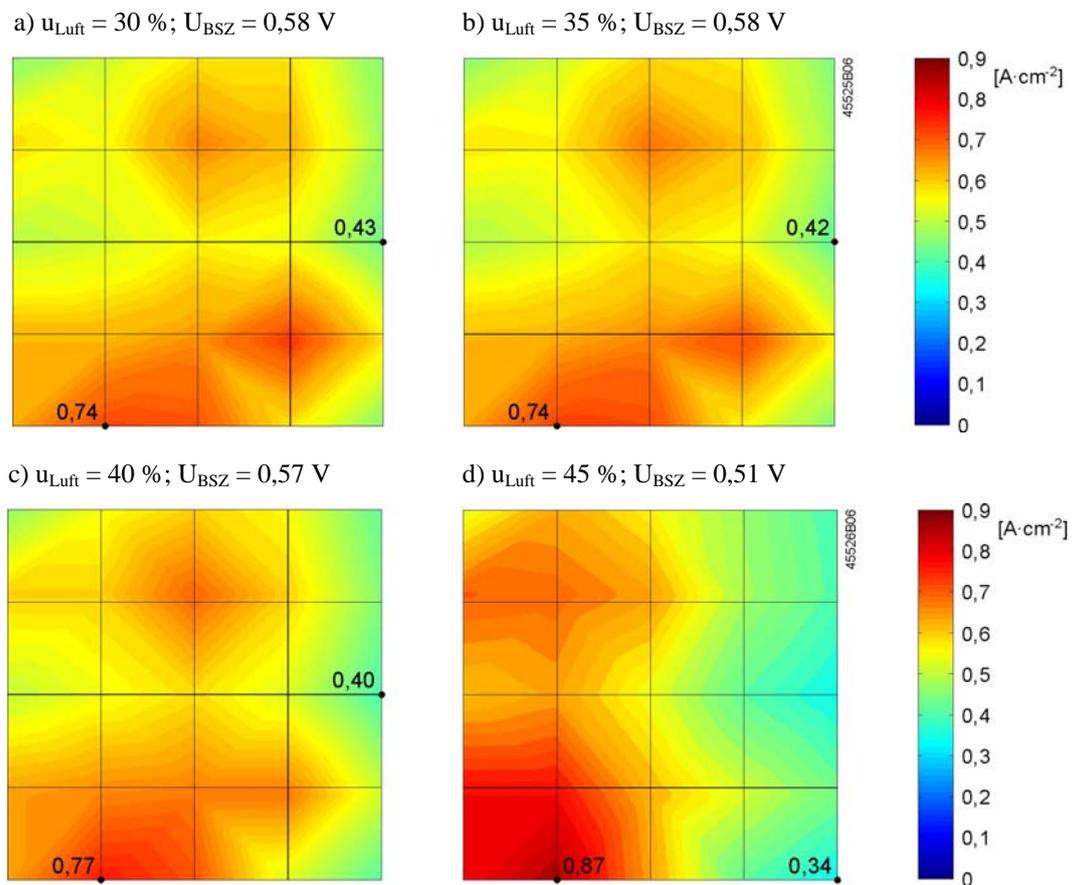


Abbildung 5.17: Stromdichteverteilungen für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 80^\circ\text{C}$, $TP_{\text{Luft}} = 70^\circ\text{C}$, $u_{\text{H}_2} = 70\%$ und $j_{\text{BSZ}} = 0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei variablen Umsetzungsgraden der Luft

Bei variablen Umsetzungsgraden des Wasserstoffs stellen sich über einen weiten Bereich Stromdichteverteilungen ein, die sowohl qualitativ als auch quantitativ derjenigen bei Standardbetriebsbedingungen entsprechen. Abbildung 5.18a dokumentiert dies anhand der Verteilung bei $u_{\text{H}_2} = 60\%$, die nur minimale Unterschiede zu Abbildung 5.17a aufweist. Erst bei einem Umsetzungsgrad von 80 % verlagert sich das Segment mit der maximalen Stromdichte von der linken in die rechte Zelhälfte, d.h. die Abnahme der Wasserstoffkonzentration über die aktive Fläche beginnt sich stromabwärts auszuwirken (Abbildung 5.18b). Bei einem weiteren Anstieg des Umsetzungsgrades über 90 % verschiebt sich der Schwerpunkt der elektrochemischen Aktivität zunehmend in die rechte Zelhälfte, wie die Abbildungen 5.14c und 5.14d zeigen. Auffällig ist dabei jedoch, dass die minimale Stromdichte nicht am Wasserstoffaustritt links unten, sondern für $u_{\text{H}_2} = 96\%$ im Einströmbereich der Reaktionsluft und für $u_{\text{H}_2} = 99\%$ im Zentrum der linken Zelhälfte auftritt. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass sich den Mechanismen der Reaktandenverarmung weitere Effekte überlagern, die eine eindeutige Interpretation erschweren.

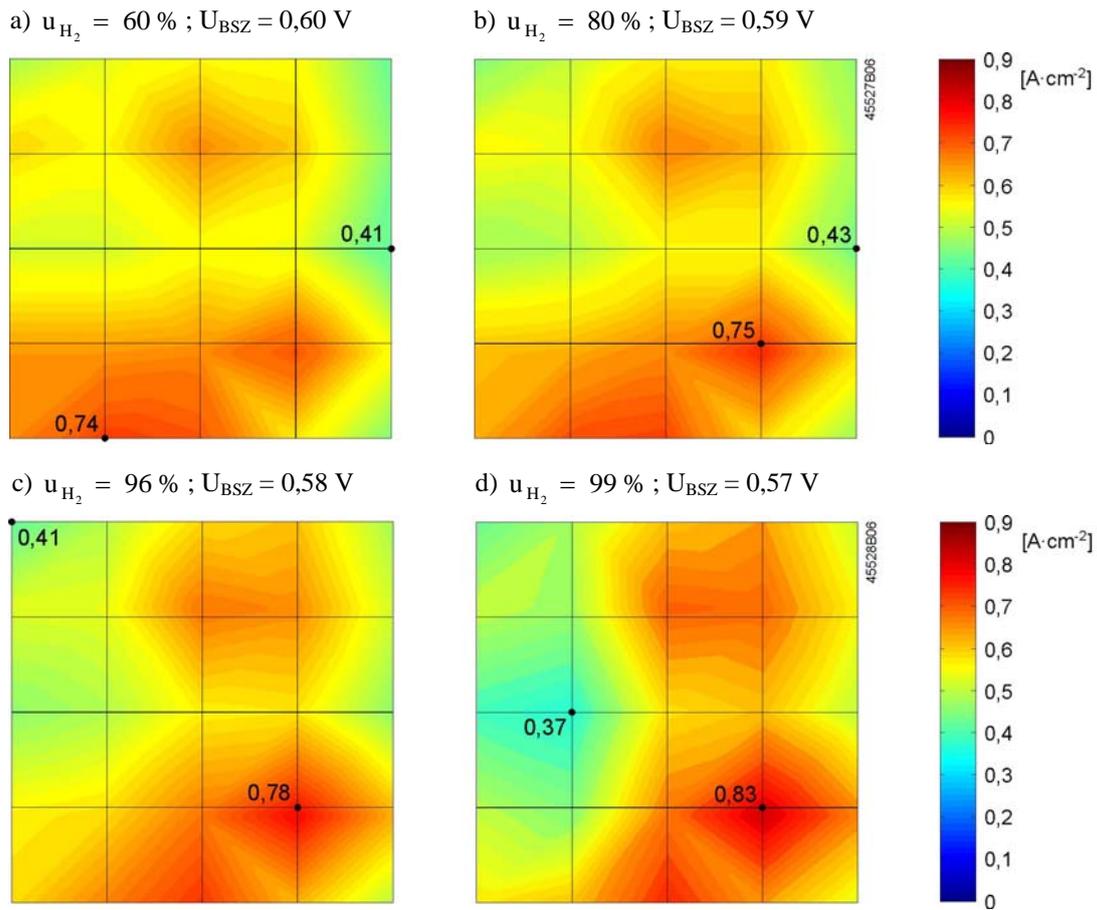


Abbildung 5.18: Stromdichteverteilungen für $\vartheta_{BSZ} = 80^\circ C$, $TP_{Luft} = 70^\circ C$, $u_{Luft} = 30\%$ und $j_{BSZ} = 0,6 A \cdot cm^{-2}$ bei variablen Umsetzungsgraden von Wasserstoff

Wird in dem Betriebspunkt nach Abbildung 5.18d mit $u_{H_2} = 99\%$ eine einfache Bilanzierung des Wasserhaushalts wie in Kapitel 5.1.1 durchgeführt, so lässt sich zunächst festhalten, dass die gesamte Produktwassermenge nicht ausreichend ist, um den Luftstrom mit Wasserdampf zu sättigen. Einer elektrochemischen Wasserproduktion von $311 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $j_{BSZ} = 0,6 A \cdot \text{cm}^{-2}$ steht auf der Kathodenseite bei $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 80/70^\circ C$ ein Nettoaufnahmevermögen von $1,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ gegenüber. Trotz der insgesamt eher zu trockenen Betriebsbedingungen ist jedoch zu erwarten, dass zumindest in der rechten Zelhälfte ein Nettowassertransport von der Kathode über die Membran zur Anode stattfindet, der einem Austrocknen der Membran-Elektroden-Einheit von der Wasserstoffseite her entgegenwirkt. Setzt man hierfür wiederum Werte von x_{eff} um $-0,1$ an, so ergeben sich für die relativen Feuchten auf der Anodenseite in Abhängigkeit von der Abreicherung des Wasserstoffstroms die Kurvenverläufe nach Abbildung 5.19. Am Wasserstoffeingang beträgt der Grad der Abreicherung 0% , am Wasserstoffausgang 99% . Der grau hinterlegte Bereich um 80% markiert in etwa das Zentrum der linken Zelhälfte, wo die minimalen Stromdichten auftreten. Es zeigt sich, dass infolge des hohen Umsetzungsgrads selbst bei geringen Rückdiffusionsraten Wasserdampfsättigung auftritt und somit lokale Flutungerscheinungen auf der Anodenseite nicht ausgeschlossen werden können. Effekte dieser Art wurden integral bereits in Brennstoffzellenstapeln festgestellt, die wasserstoffseitig im Dead-End-Betrieb gefahren wurden. In der Regel wird dabei die Anode periodisch gespült, d.h. ein Ventil am Wasserstoffausgang (purge valve) kurzzeitig geöffnet und dadurch die interne Verteilerstruktur mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten beaufschlagt, um Wasserdampf und Kondensat auszublauen [53].

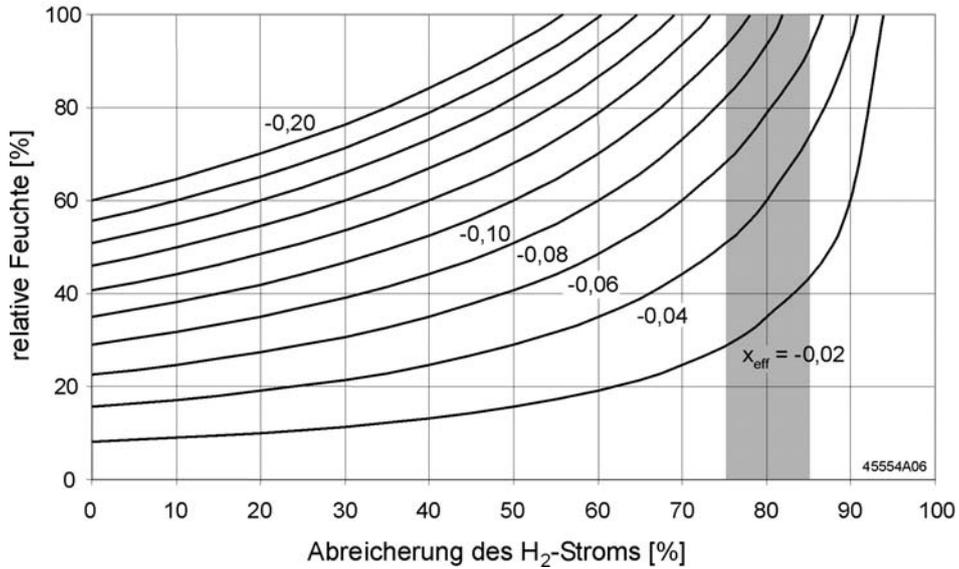


Abbildung 5.19: Zusammenhang zwischen der relativen Feuchte und der Abreicherung des Wasserstoffs über der aktiven Fläche bei unterschiedlichen effektiven Transportkoeffizienten x_{eff} ($\vartheta_{\text{BSZ}} = 80^\circ\text{C}$)

5.2 Messungen an der Zellgeneration S-100-1

Im Gegensatz zu dem Gegenstromprinzip in der Zellgeneration S-100-10 wurden die Reaktanden in der Zellgeneration S-100-1 im Kreuzstrom über die aktive Fläche geführt, um kompatible Medienanschlüsse zwischen den Bipolarplatten zu gewährleisten. Auf der Kathodenseite verlief die Hauptrichtung der Gaskanäle dabei zunächst in vertikaler, auf der Anodenseite in horizontaler Richtung, wie Abbildung 5.20 zeigt. Diese Konfiguration wird weiter unten in diesem Kapitel als Referenzfall bezeichnet und durch Drehung der Versuchszelle in unterschiedliche Richtungen verändert. Die parallelen Kanäle der jeweiligen Kühlflowfields waren durch die Anordnung der Bipolarplatten ebenfalls im Kreuzstrom orientiert und wurden über Sammelkanäle mit demineralisiertem Wasser versorgt.

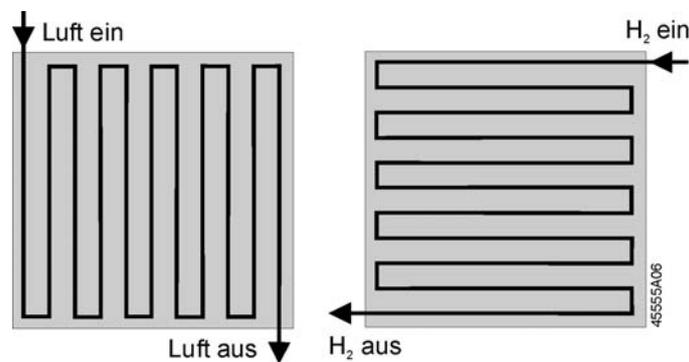


Abbildung 5.20: schematische Anordnung der Strömungsverteiler in der Zellgeneration S-100-1 (Luft und Wasserstoff im Kreuzstrom, Ansicht jeweils von der Kathodenseite)

5.2.1 Polarisationskurven bei variablen Zelltemperaturen und Taupunkten der Reaktionsluft

Charakteristische Eigenschaften der Zellkonfiguration S-100-1 bei unterschiedlichen Feuchtezuständen wurden sowohl integral als auch lokal mit Hilfe von Polarisationskurven analysiert. In den Experimenten wurde stets der maximale Kühlmittelstrom von $530 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt und die Versuchszelle somit in guter Näherung isotherm über die aktive Fläche betrieben. Als Betriebstemperatur wurde wiederum die Vorlauftemperatur des Kühlmediums angenommen. Die minimale Zelltemperatur wurde für die Untersuchung sehr feuchter Zustände, wie sie beispielsweise während des Startvorgangs oder im dynamischen Betrieb auftreten können, auf 50°C reduziert. Wie im vorausgehenden Kapitel betragen die Gasdrücke am Zellausgang in allen Versuchen konstant $1,0 \text{ bar}_{\text{abs}}$ und der Umsetzungsgrad der Luft 30 %. Der Umsetzungsgrad von Wasserstoff wurde auf 50 % reduziert, da sich für den Standardwert von 70 % zum Teil sehr inhomogene Stromdichteverteilungen auf niedrigen Leistungsniveaus einstellten. Ein direkter Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Resultaten in Kapitel 5.1 ist damit zwar nicht möglich, das Leistungsverhalten der Zelle sowie die Stabilität der Messungen zeigten sich jedoch deutlich verbessert. Versuchsreihen wurden für Betriebstemperaturen von 50, 60 und 70°C durchgeführt, wobei die minimalen Befeuchtertemperaturen jeweils um 30°C niedriger als die Zelltemperatur waren.

Wie in Kapitel 5.1 wurden für die Polarisationskurven der Zellgeneration S-100-1 charakteristische Streuparameter berechnet, um die Homogenität bzw. Inhomogenität von Stromdichteverteilungen über den gesamten Lastbereich zu quantifizieren. Die resultierenden Werte für die maximale Spannweite und die Standardabweichung sowie für die maximale Leistungsdichte sind in der folgenden Tabelle 5.2 zusammengefasst.

ϑ_{BSZ} °C	TP_{Luft} °C	max. Leistungsdichte $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	max. Spannweite R_{max}	Standardabweichung s
50	20	0,44	0,821	0,158
50	30	0,38	1,07	0,206
50	40	0,38	1,16	0,228
50	50	0,36	1,09	0,224
60	30	0,31	1,45	0,454
60	40	0,40	1,20	0,289
60	50	0,51	0,824	0,170
60	60	0,56	0,765	0,137
70	40	0,15	1,45	0,446
70	50	0,22	1,06	0,266
70	60	0,33	0,935	0,184
70	70	0,48	0,899	0,173

Tabelle 5.2: Maximalwerte der durchschnittlichen elektrischen Leistungsdichte und Streuparameter der Polarisationskurven bei variablen Zelltemperaturen und Taupunkten der Luft (Zellkonfiguration S-100-1)

Bei einer Betriebstemperatur von 50°C fällt auf, dass die maximale elektrische Leistungsabgabe mit zunehmender Feuchte in der Zelle zurückgeht. Die Streuparameter steigen zunächst an und bleiben anschließend für $\text{TP}_{\text{Luft}} = 40$ und 50°C nahezu unverändert. Bei Zelltemperaturen von 60 und 70°C ist hingegen mit steigendem Taupunkt der Luft sowohl ein Anstieg der elektrischen Leistungsdichte als auch ein Rückgang der Streuparameter zu verzeichnen. Die inhomogensten Polarisationskurven mit maximalen Spannweiten von 1,45 und annähernd identischen Standardabweichungen um 0,45 treten bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/30$ und $70/40^\circ\text{C}$ auf. Das homogenste Kennlinienverhalten und gleichzeitig das Maximum der elektrischen Leistungsdichte ist bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/60^\circ\text{C}$ zu beobachten. Im folgenden

werden diese charakteristischen Merkmale der Zellgeneration S-100-1 lokal über die aktive Fläche aufgelöst und detaillierter untersucht.

Die integralen Polarisations- und Leistungskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 50^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 5.21 graphisch dargestellt. Entgegen der Erwartung, dass höhere Feuchtezustände aufgrund der zunehmenden Protonenleitfähigkeit der Membran in höheren Zellspannungen resultieren, ist die Leistungsdichte bei $\text{TP}_{\text{Luft}} = 20^\circ\text{C}$ maximal und geht bereits für $\text{TP}_{\text{Luft}} = 30$ und 40°C deutlich zurück. Die niedrigsten Zellspannungen treten bei $\text{TP}_{\text{Luft}} = 50^\circ\text{C}$ auf, d.h. wenn die Reaktionsluft wasserdampfgesättigt in die Versuchszelle eintritt.

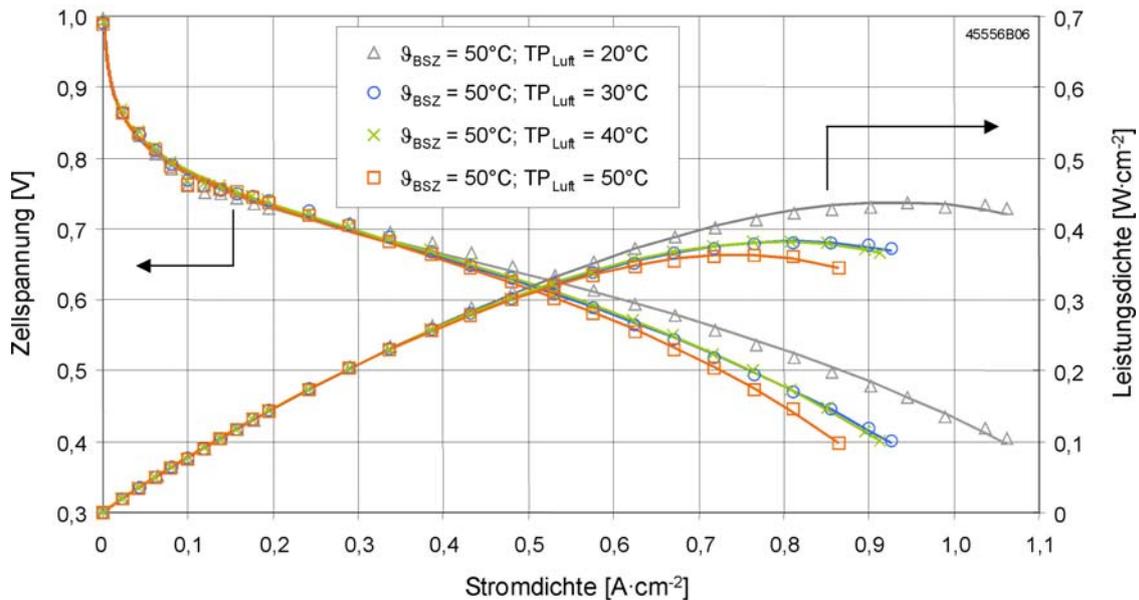


Abbildung 5.21: Polarisations- und Leistungskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 50^\circ\text{C}$ und variablen Taupunkt der Luft

Analoge Bilanzrechnungen wie in Kapitel 5.1.1 führen für $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 50/20^\circ\text{C}$ zu dem Ergebnis, dass die elektrochemisch erzeugte Wassermenge gerade ausreichend ist, um die aus der Zelle austretenden Gasströme mit Wasserdampf zu sättigen. Für $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 50/50^\circ\text{C}$ hingegen ist die Produktwassermenge etwa um den Faktor sieben höher als das Aufnahmevermögen der Gase, was auf einen Rückgang der Zelleistung infolge exzessiver Feuchte schließen lässt. Besonders deutlich sind die Unterschiede bei hohen Stromdichten, d.h. wenn durch den hohen Stoffumsatz und die gleichzeitig hohe Wasserproduktion das Diffusionsüberpotenzial signifikant wird.

Zusätzlich unterstützt werden diese Schlussfolgerungen durch die Stromdichteverteilungen in Abbildung 5.22, die bei einer Zellspannung von 0,4 V und minimalen bzw. maximalen Taupunkten der Reaktionsluft von 20 bzw. 50°C gemessen wurden. In beiden Fällen ist ein Rückgang der elektrochemischen Aktivität unterhalb der Zelldiagonalen zu erkennen, der für $\text{TP}_{\text{Luft}} = 50^\circ\text{C}$ deutlich ausgeprägter ist als für $\text{TP}_{\text{Luft}} = 20^\circ\text{C}$ und auf lokale Flutungserscheinungen hindeutet.

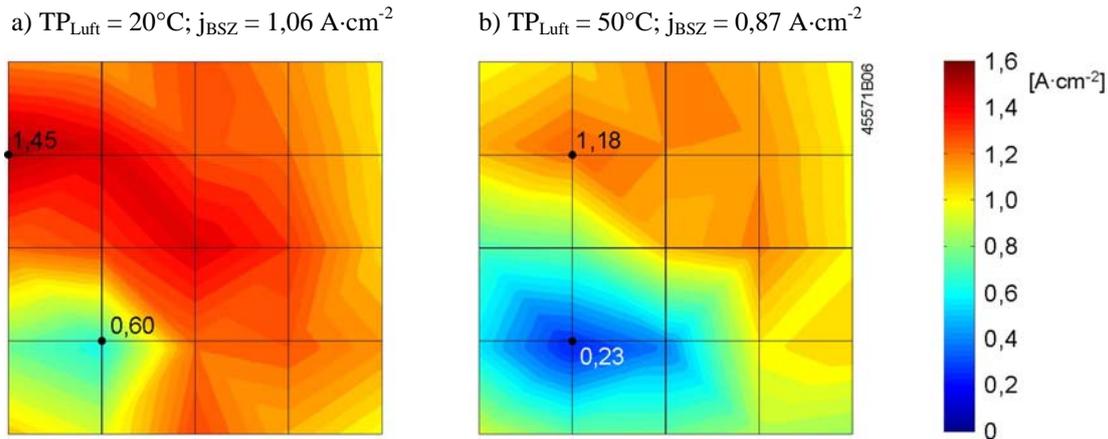


Abbildung 5.22: stationäre Stromdichteverteilungen für $\vartheta_{BSZ} = 50^{\circ}C$, $U_{BSZ} = 0,4 \text{ V}$ und Taupunkten der Reaktionsluft von 20 und $50^{\circ}C$

Während der Rückgang der Zelleistung mit steigendem Taupunkt der Luft somit auf zunehmende Wasseransammlung in Teilbereichen der aktiven Fläche zurückzuführen ist, ist das lokale Auftreten der Flutungphänomene nicht unmittelbar einsichtig. Nach Abbildung 5.20 tritt die Reaktionsluft links oben in die Zelle ein und strömt anschließend in Mäanderkanälen von links nach rechts über die aktive Fläche. Lokale Flutung auf der Kathodenseite, die sich in der linken Zellhälfte bemerkbar macht, ist daher unwahrscheinlich bzw. kann bei niedrigen Befeuchtertemperaturen ausgeschlossen werden. Aussagen über den anodenseitigen Wasserhaushalt lassen sich wie in Kapitel 5.1.1 unter der Annahme von effektiven Transportkoeffizienten ableiten, die unterschiedliche Rückdiffusionsraten über die Membran repräsentieren. Abbildung 5.23 zeigt hierzu die resultierende relative Feuchte auf der Anodenseite in Abhängigkeit vom Wasserstoffumsatz bei einer Zelltemperatur von $50^{\circ}C$. Am Wasserstoffeingang beträgt der Grad der Abreicherung 0 %, am Wasserstoffausgang 50 %.

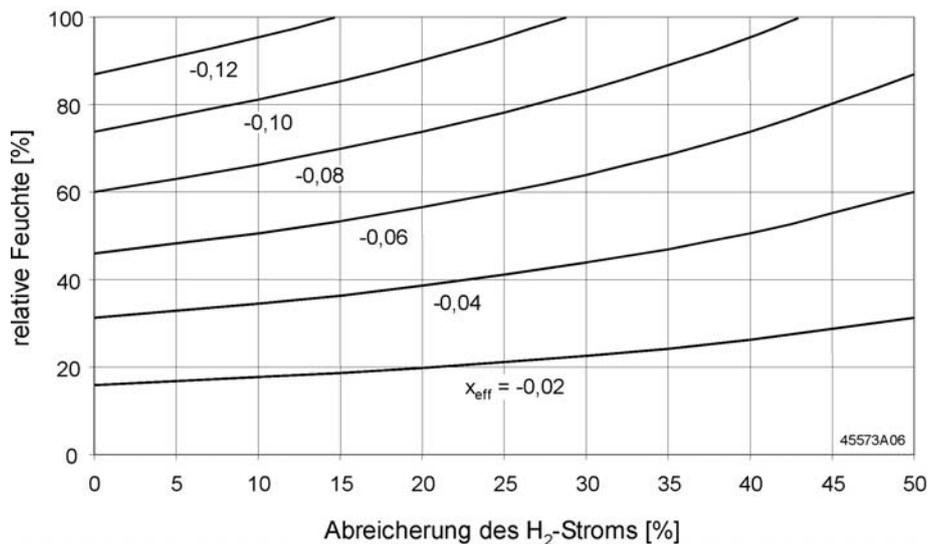


Abbildung 5.23: Zusammenhang zwischen der relativen Feuchte und der Abreicherung des Wasserstoffs über der aktiven Fläche bei unterschiedlichen effektiven Transportkoeffizienten x_{eff} ($\vartheta_{BSZ} = 50^{\circ}C$)

Aus der Bilanzrechnung ist ersichtlich, dass trotz des relativ hohen Wasserstoffdurchsatzes bereits bei moderaten Werten von x_{eff} Wasserdampfsättigung erreicht wird, was auf den niedrigen Sättigungsdampfdruck bei $\vartheta_{BSZ} = 50^{\circ}C$ zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis sowie die Tatsache, dass die Senken

der elektrochemischen Aktivität in der Nähe der Ausströmung von Restwasserstoff links unten auftreten, sprechen für lokale Flutung auf der Anodenseite als Ursache für die inhomogenen Stromdichteverteilungen in Abbildung 5.22. Ebenfalls einsichtig ist damit die Ausbreitung des gefluteten Bereiches mit steigendem Taupunkt der Luft, da ein höherer Gradient der Wasserkonzentration zwischen Anode und Kathode sowohl lokal als auch integral zu einer höheren Rückdiffusionsrate führt. Weiterführende Untersuchungen der anodenseitigen Strömungsverhältnisse und Speziesverteilungen in der Zellkonfiguration S-100-1 bei hohen und mittleren Feuchtezuständen, die unter anderem diese Phänomene betreffen, werden in Kapitel 6 mit Hilfe von Modellrechnungen angestellt.

Für eine Zelltemperatur von 60°C sind die integralen Polarisations- und Leistungskurven bei variablen Taupunkten der Reaktionsluft in Abbildung 5.24 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich das qualitative Kennlinienverhalten von Abbildung 5.21 umgekehrt hat, d.h. die Leistungsdichten nehmen mit steigender Befeuchtertemperatur und Protonenleitfähigkeit der Membran zu. Auffällig ist lediglich die Polarisationskurve für $\text{TP}_{\text{Luft}} = 60^{\circ}\text{C}$, die bei einer durchschnittlichen Stromdichte von etwa $1,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ einen sprunghaften Rückgang der Zellspannung bzw. der Leistungsdichte aufweist. Bei hohen Stromdichten verläuft die Polarisationskurve über derjenigen für $\text{TP}_{\text{Luft}} = 50^{\circ}\text{C}$, bei Stromdichten unterhalb $1,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind die beiden Kennlinien annähernd identisch.

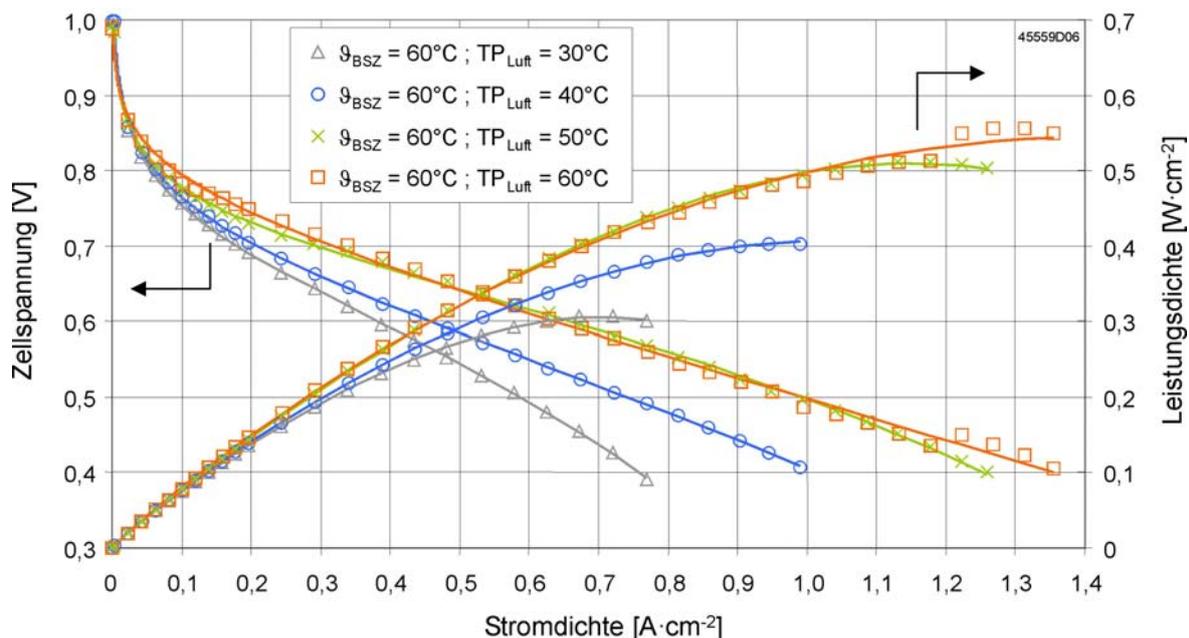


Abbildung 5.24: Polarisations- und Leistungskurven für $\eta_{\text{BSZ}} = 60^{\circ}\text{C}$ und variablen Taupunkt der Luft

Hervorgerufen wird der spezielle Kennlinienverlauf bei $\text{TP}_{\text{Luft}} = 60^{\circ}\text{C}$ durch starke Verschiebungen der elektrochemischen Aktivität, wie die lokalen Polarisationskurven in Abbildung 5.25 belegen. Geschwungene bzw. S-förmige Kurvenverläufe sind dabei am linken Rand der aktiven Fläche (Segmente 21, 31, 41) sowie am Austritt von Restwasserstoff (Segmente 51, 52) besonders auffällig. Für den abrupten Rückgang der integralen Leistungsdichte bei einer Zellspannung von etwa $0,45 \text{ V}$ bzw. bei $j_{\text{BSZ}} \approx 1,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind vor allem die Segmente 51 und 52 verantwortlich, die einen deutlichen Abfall der Stromdichte aufweisen. Bei höheren Zellspannungen zwischen $0,5$ und $0,7 \text{ V}$ stellen sich Stromdichteverteilungen ein, die denen bei 50°C Zelltemperatur ähneln und aufgrund der Senken im Bereich der Segmente 41 und 42 charakteristisch für feuchte Betriebszustände sind (vgl. Abbildung 5.22). Insgesamt deuten diese Phänomene darauf hin, dass das unstetige Verhalten der Polarisationskurve

durch Variationen des Wasserhaushalts während der Kennlinienaufnahme entstanden ist. Da es sich bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/60^\circ\text{C}$ um einen relativ feuchten Betriebszustand handelt, ist davon auszugehen, dass die Abfuhr von überschüssigem Wasser besonders kritisch ist und bei hohen Durchsatzraten, respektive hohen Strömungsgeschwindigkeiten, effizienter vonstatten geht als bei mittleren Gasströmen, wo lokale Flutungerscheinungen zunächst am Wasserstoffaustritt, später im Bereich um das Segment 42 sichtbar werden.

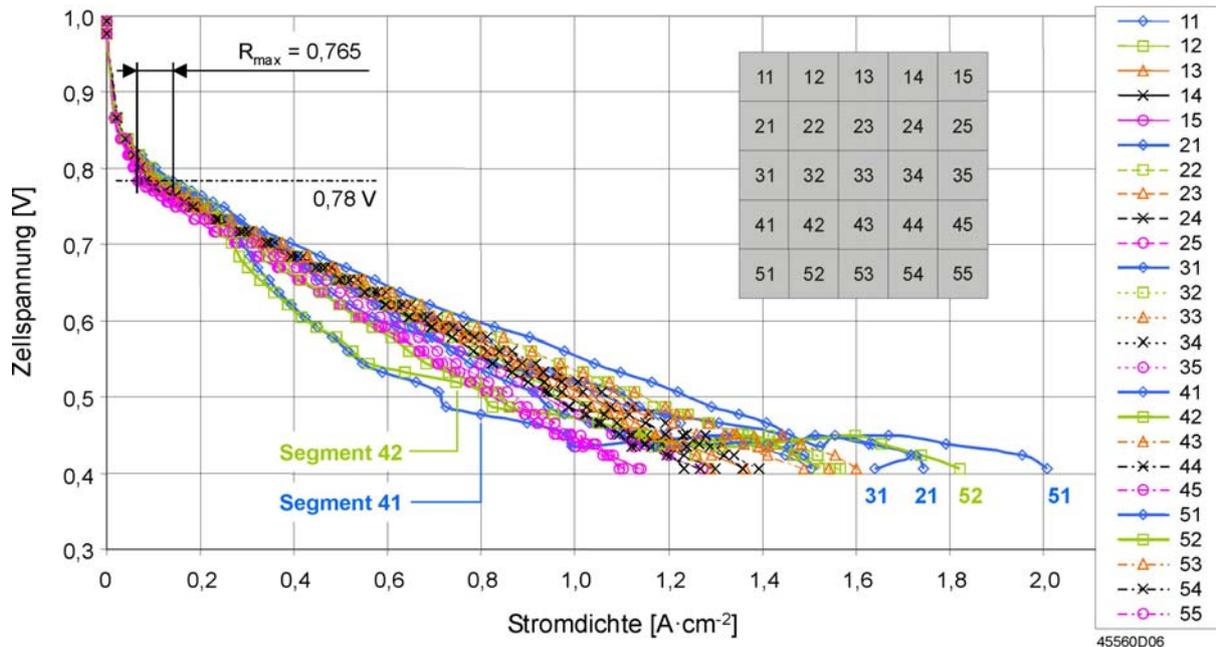


Abbildung 5.25: lokale Polarisationskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 60^\circ\text{C}$ und $\text{TP}_{\text{Luft}} = 60^\circ\text{C}$

Trotz der geschwungenen Kennlinienverläufe bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/60^\circ\text{C}$ sind die Streuparameter der lokalen Polarisationskurven nach Tabelle 5.2 unter diesen Betriebsbedingungen minimal. Dies ist damit zu begründen, dass die starken Leistungsschwankungen der Segmente 51 und 52 im wesentlichen auf den oberen Lastbereich beschränkt sind. Die sich ausbildende Stromdichtesenke unterhalb der Zelldiagonalen für Zellspannungen zwischen 0,5 und 0,7 V ist zudem weniger ausgeprägt als bei $\vartheta_{\text{BSZ}} = 50^\circ\text{C}$. Eine Reduzierung der Befeuchtertemperatur auf 50°C resultiert zwar in deutlich stabileren Polarisationskurven, es treten jedoch auch größere Unterschiede zwischen maximalen und minimalen Stromdichten über der aktiven Fläche auf, die für die insgesamt höheren Streuparameter verantwortlich sind.

Abbildung 5.26 zeigt die lokalen Polarisationskurven für den inhomogensten Fall, respektive für $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/30^\circ\text{C}$. Deutlich erkennbar ist der Einfluss der relativ trockenen Reaktionsluft, die zu starker Dehydration am linken Zellrand (Segmente 11 bis 51) führt. Entlang der Strömungsrichtung nimmt die Feuchte und damit auch die elektrochemische Aktivität zu, erreicht in der Mitte der rechten Zelhälfte (Segmente 14 bis 54) ihr Maximum und geht am rechten Zellrand, wo trocken einströmendes Wasserstoffgas die Membran-Elektroden-Einheit dehydriert (Segmente 15 bis 55), wieder leicht zurück.

Trotz des stabileren Verhaltens sind die Streuparameter für $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 70/70^\circ\text{C}$ nach Tabelle 5.2 höher als bei $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 60/60^\circ\text{C}$, da die Unterschiede zwischen trockenen und gut befeuchteten Bereichen ausgeprägter sind. Die Leistungsdichten bei niedrigen Taupunkten der Luft liegen erheblich unter denen bei $\vartheta_{BSZ} = 50$ und 60°C , was durch den überproportionalen Anstieg des Sättigungsdampfdrucks und der maximalen Wasserdampfaufnahme der Gase mit steigender Betriebstemperatur zu begründen ist (vgl. Kapitel 5.1.1). Dabei entsprechen die qualitativen Verläufe der lokalen Polarisationskurven bei $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 70/40$ und $70/50^\circ\text{C}$ in etwa denen bei $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 60/30^\circ\text{C}$ nach Abbildung 5.26, d.h. es ist ausgeprägt Dehydration zum linken Rand der aktiven Fläche hin zu beobachten.

5.2.2 Stromdichteverteilungen bei variabler Ausrichtung der Versuchszelle

Der lageunabhängige Betrieb von Brennstoffzellenaggregaten, respektive eine gleichbleibende Leistungsabgabe bei variierender Orientierung des Stacks bzw. des Systems, stellt vor allem für portable und mobile Anwendungen ein grundlegendes Kriterium dar. Es besteht jedoch auch im stationären Betrieb die Möglichkeit, dass sich die Ausrichtung der Verteilerkanäle und der Einfluss der Schwerkraft auf die Speziesverteilungen und das Leistungsverhalten auswirken. Im Rahmen der Arbeit wurden daher Einzelzellen der Zellkonfiguration S-100-1 variabel gelagert und die resultierenden Polarisationskurven und Stromdichteverteilungen analysiert. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf relativ feuchte Betriebszustände bei $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 50/40$ und $60/60^\circ\text{C}$, respektive auf Veränderungen des Flüssigwassertransports im Vergleich zum Referenzfall. Unter dem Referenzfall ist die vertikale Stellung der Versuchszelle mit der Anordnung der Strömungsverteiler nach Abbildung 5.20 zu verstehen, die den Experimenten im vorausgehenden Kapitel zu Grunde lag.

Im ersten Schritt wurde die PEFC in der vertikalen Stellung um 90° im Uhrzeigersinn gedreht. Dadurch ergab sich die Anordnung der anodischen und kathodischen Strömungsverteiler nach Abbildung 5.28, die im folgenden als „vertikal, 90° gedreht“ bezeichnet wird. Darüber hinaus wurde die Zelle in der horizontalen Lage alternativ mit der Anode bzw. mit der Kathode nach unten betrieben („horizontal, Anode unten“ bzw. „horizontal, Kathode unten“). Die Umsetzungsgrade der Reaktanden betragen dabei wie im vorausgehenden Kapitel konstant 50 % auf der Anoden- und 70 % auf der Kathodenseite. Die Gasdrücke am Zellausgang waren jeweils $1 \text{ bar}_{\text{abs}}$ und die Zelle wurde annähernd isotherm über die aktive Fläche betrieben, indem der maximale Kühlmitteldurchsatz eingestellt wurde.

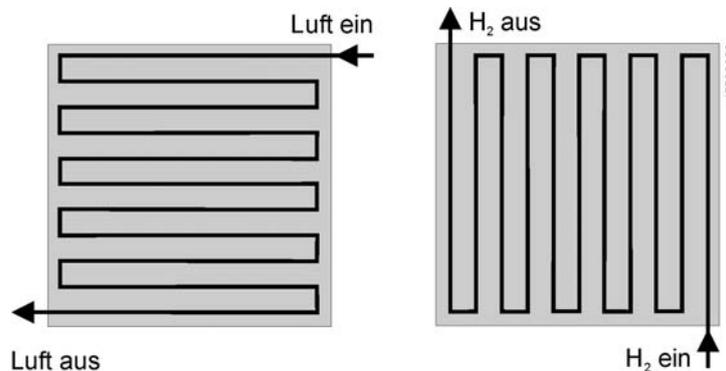


Abbildung 5.28: schematische Anordnung der Strömungsverteiler nach einer Drehung der Versuchszelle um 90° im Uhrzeigersinn (Luft und Wasserstoff im Kreuzstrom, Ansicht jeweils von der Kathodenseite)

In Abbildung 5.29 sind die integralen Polarisationskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 50/40^\circ\text{C}$ und variable Orientierung der Versuchszelle graphisch dargestellt. In der vertikalen Stellung fällt zunächst auf, dass sich durch die Drehung um 90° eine signifikante Verbesserung der integralen Leistungsdichte einstellt. Wird die Versuchszelle hingegen horizontal ausgerichtet, geht die Zellspannung deutlich zurück. Dabei sind die Leistungseinbußen beim Betrieb mit der Anodenseite nach unten höher als im umgekehrten Fall. Unter den gegebenen Betriebsparametern reagiert die Versuchszelle somit sensibel auf jegliche Veränderung der Orientierung und zeigt eine ausgeprägte Lageabhängigkeit.

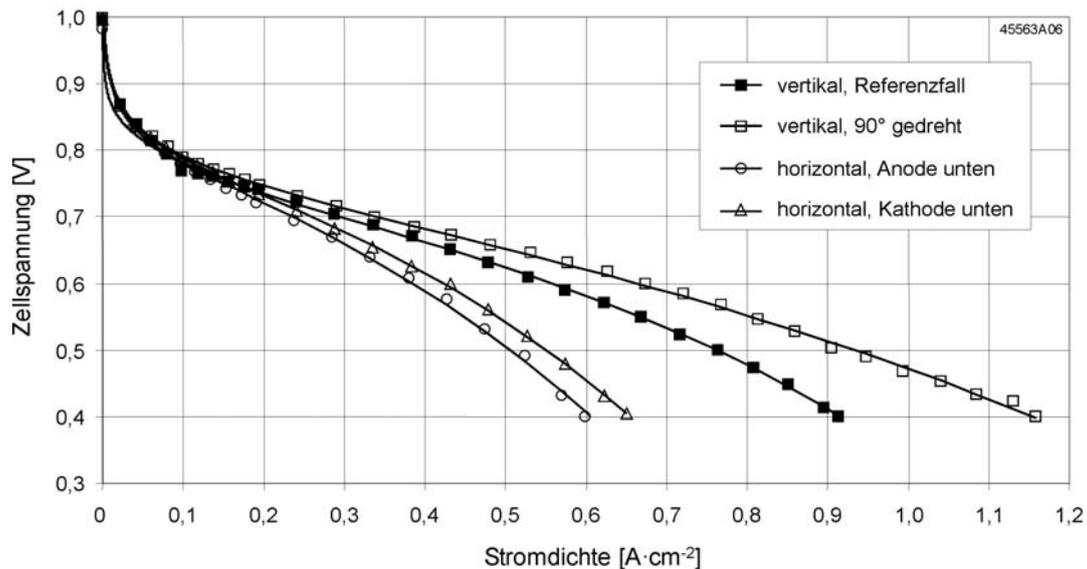


Abbildung 5.29: Polarisationskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 50^\circ\text{C}$ und $\text{TP}_{\text{Luft}} = 40^\circ\text{C}$ bei variabler Orientierung der Versuchszelle

Aufschluss über die lokalen Verhältnisse in der vertikal orientierten Versuchszelle geben die stationären Stromdichteverteilungen in Abbildung 5.30, die bei einer Zellspannung von 0,4 V gemessen wurden. Der Referenzfall zeigt eine ausgeprägte Senke der elektrochemischen Aktivität in der Nähe der Ausströmung von Restwasserstoff, die analog zu den Erläuterungen im vorausgehenden Kapitel auf lokale Flutung zurückzuführen ist. Im Gegensatz hierzu ist die Verteilung nach der Drehung um 90° wesentlich homogener und das Minimum der Stromdichte ist nicht mehr zu erkennen, wodurch auch integral eine höhere Zelleistung zustande kommt. Die Mäanderkanäle des kathodischen Strömungsverteilers sind nach der Drehung im wesentlichen horizontal orientiert und werden von oben nach unten von Luft durchströmt. Dies lässt eine verbesserte Abfuhr von Kondensat auf der Luftseite vermuten, die sich insgesamt positiv auf das Wassermanagement auswirkt. Aufgrund verminderter Rückdiffusionsraten stellen lokale Flutungserscheinungen auf der Anodenseite offenbar kein gravierendes Problem mehr dar. Stattdessen ist ein Rückgang der lokalen Leistungsdichten zum Ausgang der Restluft hin zu beobachten, d.h. an dieser Stelle ist von tendenziell zu feuchten Betriebsbedingungen auszugehen.

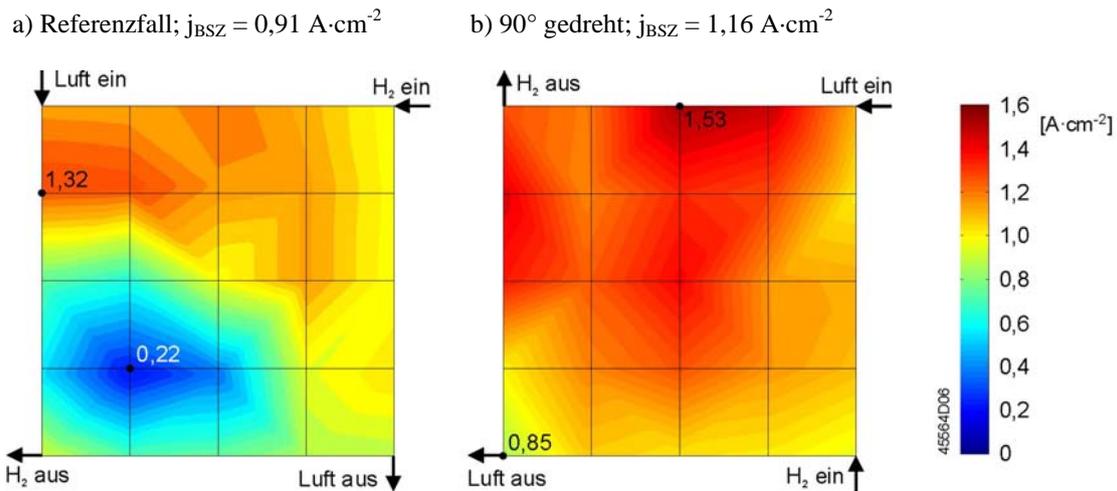


Abbildung 5.30: Stromdichteverteilungen für $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 50/40^\circ\text{C}$, $U_{BSZ} = 0,4 \text{ V}$ und vertikale Orientierung der Versuchszelle

Bei horizontaler Lagerung der Versuchszelle mit der Anode bzw. Kathode nach unten waren für $U_{BSZ} = 0,4 \text{ V}$ die Stromdichteverteilungen nach Abbildung 5.31 zu beobachten. Dabei entsprechen die Strömungswege der Reaktanden dem Schema von Abbildung 5.28 und die Ansicht erfolgt jeweils von der Kathodenseite. In beiden Fällen ist ein deutlicher Rückgang der elektrochemischen Aktivität unterhalb der Zelldiagonalen zu beobachten, wobei die Beträge der maximalen und minimalen Stromdichten im Quervergleich annähernd identisch sind. Der Bereich mit reduzierter Stromdichte dehnt sich jedoch weiter aus, wenn die Anode nach unten orientiert ist, und resultiert integral in höheren Leistungseinbußen.

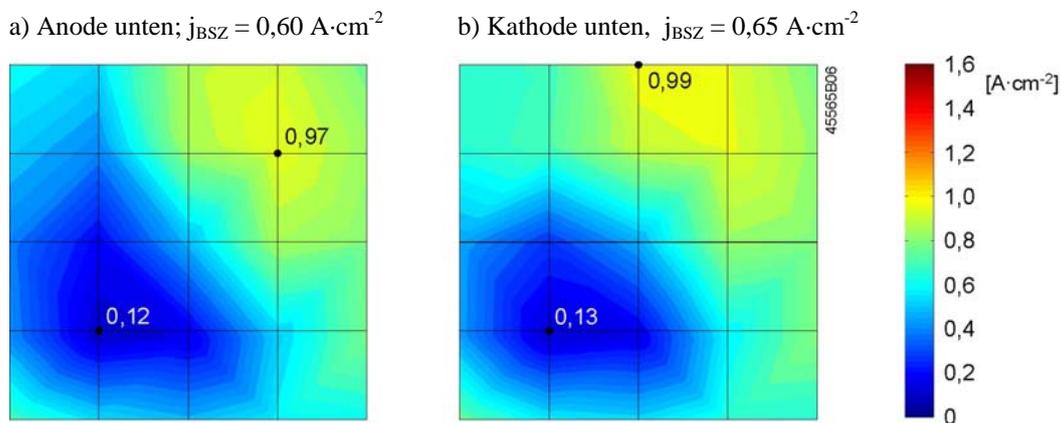


Abbildung 5.31: Stromdichteverteilungen für $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 50/40^\circ\text{C}$, $U_{BSZ} = 0,4 \text{ V}$ und horizontale Orientierung der Versuchszelle

Weiterhin zeigen die Stromdichteverteilungen, dass sich Flutungseffekte in der horizontalen Lage der Versuchszelle im Vergleich zum Referenzfall noch verstärken. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Medienanschlüsse der Luft nach oben ausgerichtet sind und dadurch der Abfluss von Kondensat zusätzlich erschwert wird. Ein höherer Feuchtezustand auf der Kathodenseite führt zu höherer Rückdiffusion und damit zu verstärkter lokaler Wasseransammlung auf der Anodenseite, wie Abbildung 5.31a belegt. Ist die Kathode nach unten orientiert, so ist theoretisch ein verbesserter Abtransport von Kondensat mit dem Luftstrom zu erwarten. Abbildung 5.31b zeigt jedoch, dass sich dieser Effekt nur beschränkt positiv auswirkt, da im Gegenzug die Abfuhr von überschüssigem Wasser auf der Anoden-

seite erschwert wird. Insgesamt ergibt sich sowohl integral als auch lokal eine Verschlechterung des Leistungsverhaltens, wenn die Zelle bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 50/40^\circ\text{C}$ in der horizontalen Lage betrieben wird.

Für $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/60^\circ\text{C}$ und variable Orientierung der Versuchszelle wurden die integralen Polarisationskurven in Abbildung 5.32 gemessen. Vergleicht man dabei den Referenzfall mit der entsprechenden Kennlinie in Abbildung 5.24, so ist ein genereller Rückgang der Zellspannung bzw. der Leistungsdichte zu erkennen, der auf fortgeschrittene Alterung der Versuchszelle zurückzuführen ist. Sowohl der Spannungssprung bei $j_{\text{BSZ}} \approx 1,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ als auch die geschwungenen Kennlinienverläufe auf lokaler Ebene waren jedoch in beiden Experimenten reproduzierbar. Wie im Fall von $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 50/40^\circ\text{C}$ ist ein signifikanter Rückgang der Leistung zu beobachten, wenn die Zelle horizontal betrieben wird. Im Unterschied zu den vorausgehenden Versuchen sind die Leistungseinbußen jedoch kleiner und zudem die Unterschiede zwischen dem vertikalen Referenzfall und „vertikal, 90° gedreht“ bzw. zwischen „horizontal, Anode unten“ und „horizontal, Kathode unten“ deutlich geringer. Integral reagiert die Zelle bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 60/60^\circ\text{C}$ somit weniger sensibel auf Lageänderungen als bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 50/40^\circ\text{C}$.

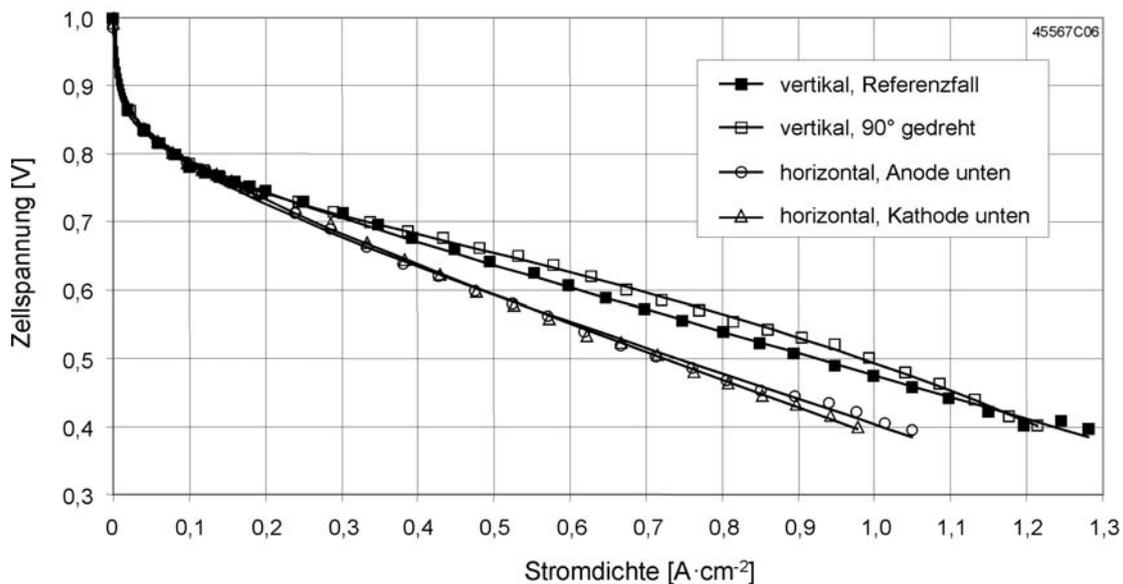


Abbildung 5.32: Polarisationskurven für $\vartheta_{\text{BSZ}} = 60^\circ\text{C}$ und $\text{TP}_{\text{Luft}} = 60^\circ\text{C}$ bei variabler Orientierung der Versuchszelle

Für die Analyse des lokalen Leistungsverhaltens wurden quasistationäre Betriebspunkte bei einer Zellspannung von 0,6 V herangezogen, da die lokalen Polarisationskurven bei höheren Stromdichten respektive niedrigeren Spannungen zum Teil stark geschwungene Verläufe aufwiesen (vgl. Abbildung 5.25). Abbildung 5.33 zeigt die korrespondierenden Stromdichteverteilungen für die vertikal orientierte Zelle, deren qualitativen Verhältnisse im mittleren Lastbereich relativ stabil blieben. Wie im Fall von $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 50/40^\circ\text{C}$ resultiert die Drehung der Versuchszelle in einem Anstieg der integralen Zelleistung und in einer Homogenisierung der Stromdichteverteilung. Da das Wassermanagement bei der höheren Zelltemperatur jedoch inhärent ausgeglichener ist, sind die Auswirkungen der Drehung auch lokal weniger gravierend als bei $\vartheta_{\text{BSZ}}/\text{TP}_{\text{Luft}} = 50/40^\circ\text{C}$.

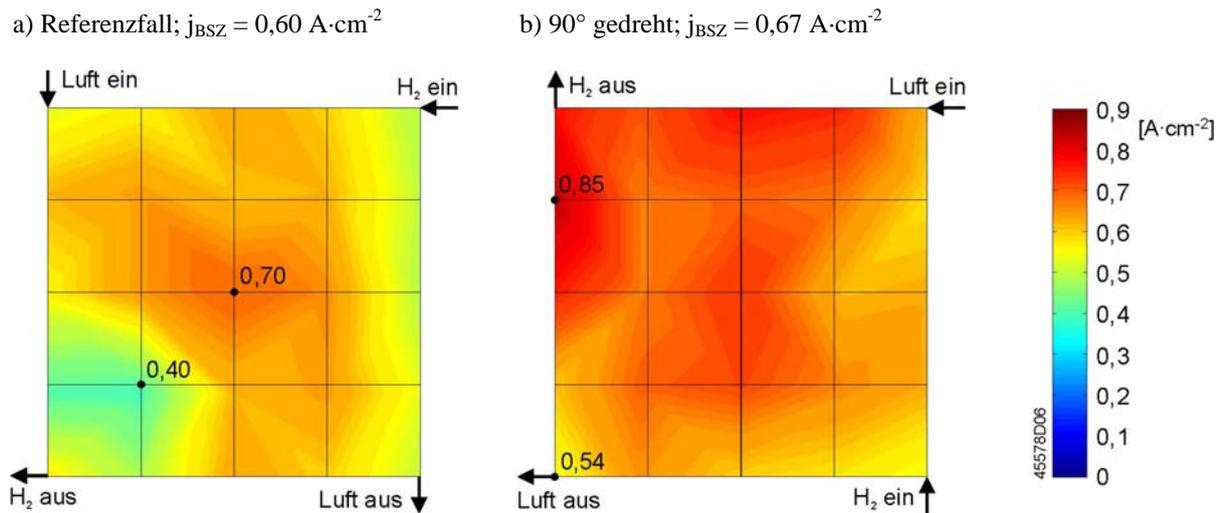


Abbildung 5.33: Stromdichteverteilungen für $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 60/60^\circ\text{C}$, $U_{BSZ} = 0,6 \text{ V}$ und vertikale Orientierung der Versuchszelle

Aus den Stromdichteverteilungen in Abbildung 5.34 lässt sich schließlich folgern, dass im horizontalen Betrieb der Zelle wiederum signifikante Flutungserscheinungen unterhalb der Zelldiagonalen auftreten. Diese sind in der Konfiguration mit der Anode nach unten geringfügig stärker ausgeprägt als im umgekehrten Fall, erreichen jedoch nicht die Ausdehnung wie in den vorausgehenden Experimenten bei $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 50/40^\circ\text{C}$. Die grundsätzlichen Profile der Stromdichteverteilungen stimmen in den Abbildungen 5.34a und 5.34b weitgehend überein. Insgesamt sind somit auch auf lokaler Ebene nur minimale Unterschiede zwischen den beiden horizontalen Lagemöglichkeiten der Zelle zu beobachten und der Einfluss des Kondensats nimmt ab.

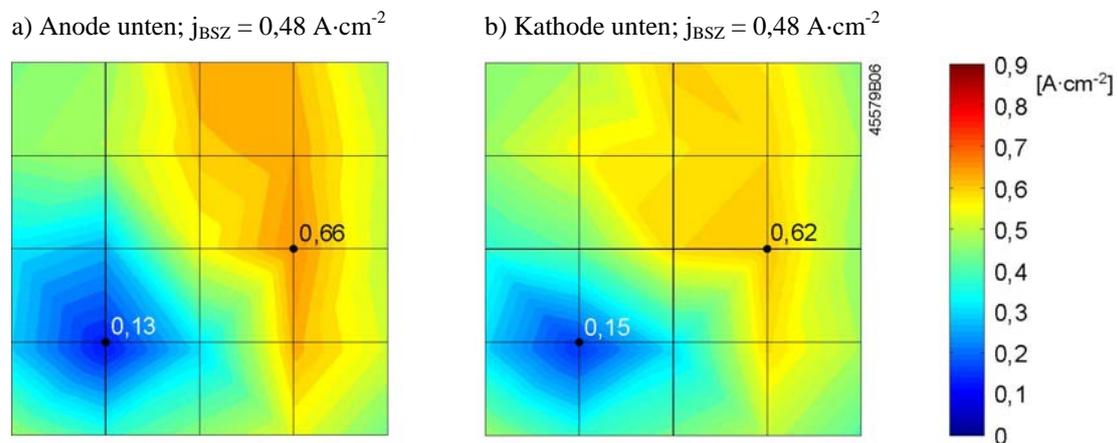


Abbildung 5.34: Stromdichteverteilungen für $\vartheta_{BSZ}/TP_{Luft} = 60/60^\circ\text{C}$, $U_{BSZ} = 0,6 \text{ V}$ und horizontale Orientierung der Versuchszelle

6 Experimentell gestützte Modellierung lokaler Fluidströme in PEFC

Für die Weiterentwicklung der PEFC-Technologie ist es erforderlich, Erkenntnisse und Methoden aus einer Vielzahl von natur- und ingenieurwissenschaftlichen Disziplinen heranzuziehen, u.a. aus der Material- und Grenzflächenforschung, der Elektrochemie und der Thermodynamik. Dabei wird die rechnergestützte Modellierung und Simulation chemisch-physikalischer Phänomene intensiv angewendet, um grundlegende Mechanismen und gegenseitige Wechselwirkungen in unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen zu verstehen, Materialien und Prozesse zu optimieren, sowie Entwurfs- und Konstruktionszyklen zu verkürzen.

Die Grundlagen der mathematischen Modellierung von PEFC wurden im wesentlichen Anfang der 1990er Jahre durch eindimensionale Modelle gelegt, die entweder analytisch oder mit Hilfe einfacher numerischer Methoden gelöst werden konnten. Der Einfluss des Massentransports auf die elektrochemische Stoffumsetzung wird in eindimensionalen Szenarien jedoch nur ungenügend abgebildet, weshalb in der zweiten Hälfte der 1990er Jahre auf mehrdimensionale, gekoppelte Modellbeschreibungen übergegangen wurde. Seit Ende der 1990er Jahre werden für die zwei- und dreidimensionale Analyse von PEFC zunehmend die Methoden der numerischen Strömungssimulation (computational fluid dynamics, CFD) angewendet. Diese basieren auf der Lösung von partiellen Differentialgleichungen, welche die Erhaltung von Masse, Impuls und Energie in einem Strömungsgebiet beschreiben und um die Erhaltungsgleichungen für Spezies und Ladung erweitert werden [116]. In [117] wurde hierfür der Begriff „computational fuel cell dynamics“ (CFCD) eingeführt, der die Kopplung von elektrochemischer Reaktionskinetik mit dem Massen- und Ladungstransport beschreibt und die vier Schwerpunkte Modellentwicklung, numerische Lösungsalgorithmen, Materialcharakterisierung und experimentelle Validierung umfasst.

Gegenstand der Simulationsrechnungen in der vorliegenden Arbeit waren lokale Volumenstromeffekte in den Strömungsverteilern und Gasdiffusionslagen der Zellgeneration S-100-1 bei variablen Betriebsbedingungen. Aufgabe der Gasdiffusionsschicht ist es, die Reaktanden von den Kanälen des Strömungsverteilers aus möglichst gleichmäßig an die aktive Elektrodenfläche heran- und das Reaktionsprodukt Wasser effektiv abzuführen. Aufgrund der porösen Struktur findet der Massentransport innerhalb der Gasdiffusionsschicht nicht nur in senkrechter Richtung, sondern auch in der Ebene der Membran-Elektroden-Einheit statt. Je nach Konfiguration des Strömungsverteilers und der physikalischen Eigenschaften der Gasdiffusionsschicht überlagern sich somit laterale Stoffströme in der porösen Schicht mehr oder minder stark mit den Reaktandenströmen in den Kanälen der Bipolarplatte. Ziel ist es, eine möglichst homogene Fluidverteilung über die aktive Fläche zu gewährleisten und lokale Verarmungs- und Flutungerscheinungen zu unterbinden, um die Leistungsdichte von PEFC zu steigern und den Elektrokatalysator optimal auszunutzen. Gleichzeitig soll der Druckabfall über das Flussfeld vor allem auf der Kathodenseite gering sein, um die Abmessungen und den Leistungsbedarf des Luftkompressors als Zusatzverbraucher in PEFC-Systemen klein zu halten [118].

Im folgenden werden zunächst die Modellgeometrien spezifiziert sowie die Modellannahmen erörtert, die den Simulationen zu Grunde lagen. Anschließend werden die Navier-Stokes-Gleichungen als beschreibendes Gleichungssystem für die behandelten Strömungsvorgänge erläutert. Die numerische

Simulation erfolgte mit Hilfe des kommerziellen CFD-Softwarepakets Ansys CFX[®] (ANSYS Inc., Canonsburg/USA), auf dessen Besonderheiten im Zusammenhang mit der Implementierung der Navier-Stokes-Gleichungen eingegangen wird. Im zweiten Teil des Kapitels werden Simulationsergebnisse präsentiert, die sich zunächst auf die Kanalstrukturen alleine bzw. auf die Durchströmung von Bipolarplatten in Kombination mit Gasdiffusionslagen im Leerlaufbetrieb beschränkten und experimentell verifiziert wurden. Daran anschließend wurden in einem experimentell gestützten Ansatz lokale Volumenstromeffekte für die PEFC unter Last betrachtet. Der Fokus der Analyse war dabei auf die Anodenseite gerichtet, insbesondere auf den Einfluss der Zelltemperatur auf die Speziesverteilung über die aktive Fläche.

6.1 Modellbildung

6.1.1 Modellgeometrien und Modellannahmen

Die geometrischen Eigenschaften der modellierten Zellkomponenten waren an die Zellkonfiguration S-100-1 angelehnt. Als Rechenräume wurden die Gaskanäle der Strömungsverteiler sowie die Gasdiffusionslagen betrachtet, wie sie in Abbildung 6.1 in der Draufsicht dargestellt sind. Die Strömungsquerschnitte der einzelnen Kanäle betrugen $1,0 \times 0,3 \text{ mm}^2$ auf der Anodenseite und $0,8 \times 1,4 \text{ mm}^2$ auf der Kathodenseite. Die Gasdiffusionslagen nahmen eine Fläche von $103 \times 103 \text{ mm}^2$ ein.

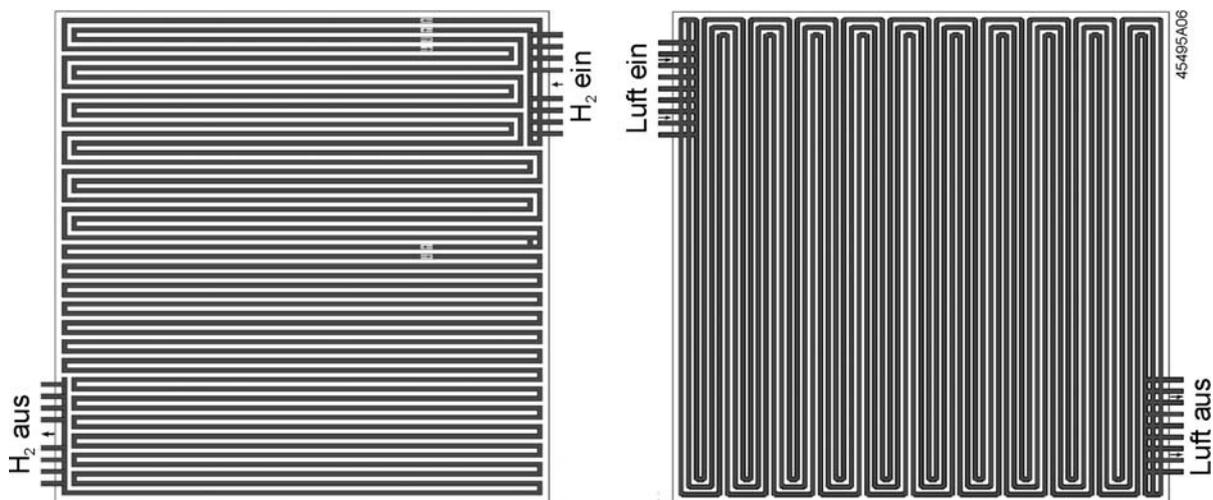


Abbildung 6.1: Kanalstrukturen der anodischen und kathodischen Strömungsverteiler mit Gasdiffusionslagen in der Draufsicht

Da die mikroporöse Beschichtung von Gasdiffusionslagen einen geringen Querschnitt und eine im Vergleich zum Basismaterial deutlich niedrigere Permeabilität aufweist, wurde in den Simulationen davon ausgegangen, dass laterale Stoffströme ausschließlich im Trägermaterial auftreten. Den Modellrechnungen wurde daher vereinfachend das Papiervlies Sigracet[®] GDL 10 BA zu Grunde gelegt, das dem Gasdiffusionsmedium Sigracet[®] GDL 10 BB ohne mikroporöse Lage entspricht. In Abbildung 6.2 sind die relevanten hydraulischen Parameter von GDL 10 BA in senkrechter Richtung (through-plane, TP) in Abhängigkeit von der mechanischen Kompression dargestellt. Die angege-

benen Luftdurchlässigkeiten wurden vom Hersteller direkt gemessen [119], während die Gaspermeabilitäten mit Hilfe des Gesetzes von Darcy aus den Messwerten berechnet wurden. Auf Basis dieser Stützstellen konnte eine exponentielle Regressionskurve ermittelt und die in dem Modell angesetzte through-plane-Permeabilität extrapoliert werden. Bei einer mechanischen Kompression von 17 bar, die in etwa der Flächenpressung in Versuchszellen entspricht (vgl. Kapitel 4.3.3), ergab sich so ein Zahlenwert von $k_{TP} = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$. Als Querschnitt der Gasdiffusionsschicht wurde ein Wert von $300 \text{ }\mu\text{m}$ abgeschätzt, basierend auf dem Kompressionsverhalten von GDL 10 BB abzüglich der typischen Dicke mikroporöser Schichten von etwa $20 \text{ }\mu\text{m}$ [103,120]. Weiterhin wurde angenommen, dass sich die Gasdiffusionsschicht gleichmäßig komprimiert, d.h. es wurde nicht unterschieden zwischen Bereichen unter den Stegen und unter den Kanälen des Gasverteilers. Daraus folgt über die gesamte aktive Fläche eine konstante Dicke sowie eine konstante Gasdurchlässigkeit.

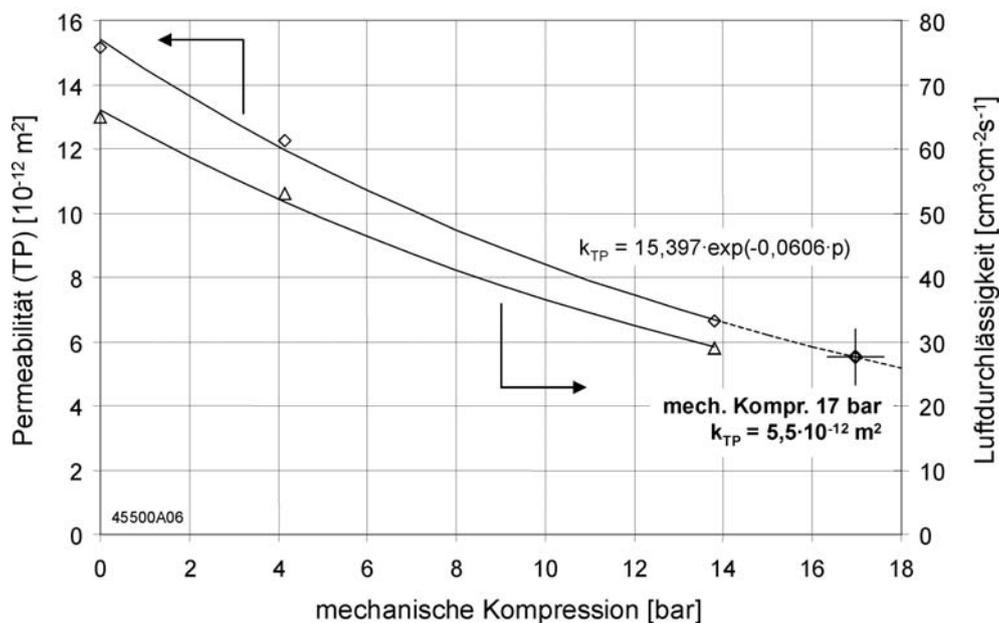


Abbildung 6.2: through-plane-Permeabilität k_{TP} und Luftdurchlässigkeit von GDL 10 BA in Abhängigkeit von der mechanischen Kompression (Symbole – gemessene und berechnete Werte, Linien – Regressionskurven)

Die Simulation von Lastzuständen an der Anode, respektive die Kopplung von wasserstoffseitigem Massentransport und Stoffumsatz, erfolgte in einem experimentell gestützten Modellansatz. Dieser basierte auf gemessenen Stromdichteverteilungen mit 5×5 Segmenten sowie auf der Annahme einer infinitesimal dünnen Elektrodenschicht im direkten Anschluss an die Gasdiffusionslage. Die lokalen elektrochemischen Stoffumsetzungsraten wurden aus den gemessenen Stromdichten mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes berechnet und innerhalb der 25 Segmente als konstante Massensenken für Wasserstoff definiert. Weitere Vereinfachungen betrafen den charakteristischen Wasserhaushalt von PEFC während des Betriebes, insbesondere die Behandlung des Wassertransfers über die Membran durch elektroosmotischen Transport und Rückdiffusion. Zur Nachbildung dieser Mechanismen wurde Wasserdampf zusammen mit dem Wasserstoff in die anodische Halbzellenanordnung eingebracht und der Massenanteil des Wasserdampfs am Zelleingang variiert, um unterschiedlichen Nettowassertransport über die Membran zu simulieren. Es wurde also kein Gesamtmodell der PEFC erstellt, in dem Anode und Kathode durch die Reaktionskinetik sowie durch lateralen Ladungs- und Stoffaustausch über die Membran assoziiert sind, sondern die anodische Halbzelle wurde autonom simuliert. Trotz aller Einschränkungen bietet dieser vereinfachte Ansatz den Vorteil, dass lokale Strömungsphänomene

unter realistischen Randbedingungen über die gesamte aktive Fläche einer Halbzelle mit relativ geringen Rechnerressourcen und innerhalb vertretbarer Rechenzeiten analysiert werden können. Gerade im dreidimensionalen Fall sind für die numerische Simulation komplexer Modelle enorme Rechenleistungen erforderlich [117,121], weshalb sich die in der Literatur dokumentierten Lösungsansätze oft auf einfache Strömungsverteiler mit geraden Kanälen [116,122,123] oder Zellen mit kleiner aktiver Fläche [124] beschränken.

Das Auftreten von flüssigem Wasser während des Betriebs von PEFC ist abhängig vom Wasserdampf-sättigungsdruck, der wiederum eng mit der Zelltemperatur bzw. mit dem Temperaturprofil über die aktive Fläche verbunden ist. In Bezug auf die Simulation des Flüssigwassertransports werden in der Literatur zwei grundsätzliche Vorgehensweisen unterschieden, wobei im einfachsten Fall ein Einphasenmodell angesetzt wird. Gasförmige Spezies und Flüssigwasser werden dabei unter Vernachlässigung der Oberflächenspannung als Fluidgemisch behandelt und durch ein gemeinsames Geschwindigkeitsfeld beschrieben. Mit dem resultierenden Konzentrationsprofil der Gesamtwassermenge kann anschließend wiederum auf zwei unterschiedliche Arten verfahren werden. Die erste Möglichkeit besteht darin, einen Anstieg des Wasserdampfpartialdrucks über den Sättigungsdampfdruck hinaus, respektive Übersättigung, zuzulassen. Alternativ kann der Sättigungszustand als Obergrenze der Wasserkonzentration in der Gasphase definiert und das zusätzlich vorhandene Wasser in einem nachgelagerten Modellierungsschritt als Flüssigkeit behandelt werden. Rigorose Zweiphasenmodelle, in denen sich gasförmige und flüssige Spezies mit jeweils unterschiedlichen Geschwindigkeiten fortbewegen, werden derzeit sowohl modelltheoretisch als auch experimentell intensiv erforscht. Die Komplexität dieser Ansätze, insbesondere im mehrdimensionalen Fall und bei variierenden Temperaturen über die aktive Zellfläche, ist deutlich höher als die von Einphasenmodellen [117,125]. Im Rahmen der Arbeit wurde das relativ einfache Vorgehen ohne Unterscheidung zwischen Gas- und Flüssigphase angewendet, d.h. die Gesamtwassermenge wurde zusammen mit dem Wasserstoff als Einphasenströmung simuliert und Übersättigung bei feuchten Betriebszuständen gebilligt. Darüber hinaus wurden ausschließlich homogene Temperaturprofile über die aktive Fläche der PEFC vorausgesetzt.

6.1.2 Mathematisch-physikalische Grundlagen der Strömungssimulation

Befinden sich die an einem Fluidelement wirkenden Massen- und Druckkräfte nicht im statischen Gleichgewicht, so wird das betroffene Fluidelement in Bewegung versetzt, wodurch zusätzlich noch Reibungskräfte entstehen. Aufgabe der Fluidodynamik ist es, das Verhalten der Zustandsgrößen innerhalb eines definierten räumlichen Strömungsfelds bei beliebigen Bewegungsvorgängen zu untersuchen. Dabei spielen die Randbedingungen eine entscheidende Rolle, da sie den individuellen Charakter einer Strömung festlegen. Als Zustandsgrößen werden die Geschwindigkeit $\vec{v} = (u, v, w)^T$, die Dichte ρ , die Temperatur T und der Druck p bezeichnet [126]. Ausgangspunkt der mathematischen Beschreibung von Fluidströmungen in der Arbeit sind die Navier-Stokes-Gleichungen, welche die grundlegenden physikalischen Beziehungen der Massen-, Impuls- und Energieerhaltung formulieren.

Der Satz von der Erhaltung der Masse besagt, dass die Massenzunahme in einem raumfesten Volumen gleich der Differenz aus Zu- und Abfluss an Masse in das Volumen ist. Dies lässt sich in differentieller Form schreiben als die sogenannte Kontinuitätsgleichung [127]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0. \quad (6.1)$$

Gleichzeitig folgt aus der Kräftebilanz an einem Volumenelement die Impulserhaltungsgleichung in differentieller Form:

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{v} \otimes \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau + \rho\vec{g}. \quad (6.2)$$

Die linken Seiten der Gleichungen (6.1) und (6.2) beschreiben jeweils die zeitliche Änderung der Gesamtmasse bzw. des Gesamtimpulses innerhalb eines Kontrollvolumens und den konvektiven Transport mit der lokalen Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} . Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite der Impulsgleichung berechnen sich aus dem Druckgradienten und der Divergenz des viskosen Spannungstensors τ . Der Term $\rho\vec{g}$ berücksichtigt den Einfluss der Schwerkraft mit der Gravitationskonstanten \vec{g} . Für newtonsche Fluide ist der viskose Spannungstensor definiert durch

$$\tau = \eta(\nabla\vec{v} + (\nabla\vec{v})^T) - \frac{2}{3}\eta(\nabla \cdot \vec{v})\underline{\underline{E}}, \quad (6.3)$$

wobei der stoffspezifische Proportionalitätsfaktor η als dynamische Viskosität bezeichnet wird und $\underline{\underline{E}}$ die Einheitsmatrix darstellt. η ist temperaturabhängig ($\eta \sim T^{1/2}$), während der Druckeinfluss vernachlässigbar ist [105].

Die spezifische Gesamtenergie e eines Kontrollvolumens setzt sich aus der Summe der spezifischen kinetischen Energie, der spezifischen potenziellen Energie und der spezifischen inneren Energie zusammen. Die drei Energiearten können ineinander umgewandelt, in der Summe jedoch weder erzeugt noch vernichtet werden (erster Hauptsatz der Thermodynamik). Aus den drei Komponenten resultiert die Bilanzgleichung der Gesamtenergie zu:

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho e\vec{v}) = \nabla \cdot ((-p\underline{\underline{E}} + \tau)\vec{v}) - \nabla \cdot \vec{j}_q + q_s. \quad (6.4)$$

Dabei repräsentiert die Wärmestromdichte \vec{j}_q den Wärmeaustausch mit der Umgebung durch Wärmeleitung und q_s den Wärmeeintrag pro Zeit- und Volumeneinheit durch Wärmestrahlung.

6.1.3 Implementierung der Modelle in Ansys CFX®

Die numerische Simulation von Strömungsproblemen unter Ansys CFX® basiert auf den im vorausgehenden Kapitel erläuterten physikalischen Zusammenhängen, die durch die Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben werden. Vereinfachungen und Modifikationen betreffen die Gleichungen der Impuls- und Energieerhaltung, die in der folgenden Form implementiert sind [128]:

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{v} \otimes \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\eta(\nabla\vec{v} + (\nabla\vec{v})^T)) + S_M. \quad (6.5)$$

$$\frac{\partial(\rho h_{\text{tot}} - p)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h_{\text{tot}}\vec{v}) = \nabla \cdot (\tau\vec{v}) + \nabla \cdot (\lambda \cdot \nabla T) + S_E. \quad (6.6)$$

Man erkennt, dass der Impulserhaltungssatz nach Gleichung (6.2) bzw. der viskose Spannungstensor nach Gleichung (6.3) durch Vernachlässigung des Terms $\frac{2}{3}\eta(\nabla \cdot \vec{v})\underline{\underline{E}}$ vereinfacht wurde. Dies ist streng genommen nur für inkompressible Fluide zulässig, kann bei niedrigen Reynoldszahlen jedoch auch für Gase angewendet werden.

Weiterhin bedient sich der Energieerhaltungssatz nach Gleichung (6.6) der totalen spezifischen Enthalpie h_{tot} des Systems, die als Summe der spezifischen Enthalpie h und der spezifischen kinetischen Energie e_{kin} definiert ist:

$$h_{\text{tot}} = h + e_{\text{kin}} = h + \frac{1}{2} \vec{v} \cdot \vec{v}. \quad (6.7)$$

Die spezifische Enthalpie h ist bei einem idealen Gas bzw. bei einem idealen Gasgemisch nur von der Temperatur T abhängig und kann mit Hilfe der stoffspezifischen Wärmekapazität $c_p(T)$ berechnet werden:

$$h = h_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p(T) dT. \quad (6.8)$$

Als Referenzzustand wird unter Ansys CFX[®] per Voreinstellung $T_{\text{ref}} = 0 \text{ K}$ und $h_{\text{ref}} = 0 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ angesetzt [128]. Mit der Kontinuitätsgleichung (6.1), den drei Komponenten der Impulserhaltung nach Gleichung (6.5), der Energieerhaltung nach Gleichung (6.6) und der kalorischen Zustandsgleichung (6.8) liegen nun insgesamt 6 Gleichungen für die sieben Unbekannten u , v , w , p , T , ρ und h_{tot} bzw. h vor. Zur Schließung des Systems wird das ideale Gasgesetz herangezogen, das die Dichte des Fluids mit dem Druck und der Temperatur verknüpft:

$$\rho = \frac{M \cdot p}{R \cdot T}. \quad (6.9)$$

Dabei repräsentiert M die molare Masse des Fluids und R die allgemeine Gaskonstante. Unter Kenntnis der Quell- bzw. Senkenterme S_M und S_E ist das resultierende Gleichungssystem somit bestimmt und lösbar. Im Rahmen der Arbeit wurde stets von einer homogenen Fluidtemperatur ausgegangen und in Ansys CFX[®] eine isotherme Modellbeschreibung ausgewählt. Der Einfluss der Schwerkraft auf die Gasströmungen wurde vernachlässigt.

Die Simulation von Gasgemischen erfolgte in der Arbeit durch die Definition von Mehrkomponentenströmungen („multicomponent flow“). Dabei wird unter Ansys CFX[®] vorausgesetzt, dass sich die Bestandteile auf molekularer Ebene durchmischen und die physikalischen Eigenschaften des Gemisches aus den individuellen Eigenschaften und Massenanteilen der Einzelkomponenten resultieren. Eine Lösung des Gleichungssystems wird ausschließlich für das Mehrkomponentenfluid berechnet, d.h. es wird im ersten Ansatz angenommen, dass sich die Bestandteile mit einer einheitlichen Geschwindigkeit fortbewegen. Die jeweiligen Konzentrationen können innerhalb des Gemisches jedoch zeitlich und örtlich variieren, z.B. als Folge des elektrochemischen Stoffumsatzes. Dies wird durch Ansetzen eines Diffusionsmodells bzw. einer Driftgeschwindigkeit nachgebildet, die sich der Bewegung des Mehrkomponentenfluids überlagert und dem Fickschen Gesetz folgt [129].

In Gasdiffusionslagen ist die Anwendung der Gesetze von Navier-Stokes in der Regel nicht möglich, da die Geometrie der Poren zu komplex und numerisch nicht zu bewältigen ist. Zur Lösung dieses Problems wird auf eine exakte Diskretisierung der Struktur verzichtet und diese stattdessen als Kontinuum mit Hilfe von effektiven Transportgleichungen beschrieben. Für den Quellterm S_M in der Impulsgleichung wird dabei angesetzt:

$$S_M = -\eta K^{-1} \cdot \vec{v}. \quad (6.10)$$

K bezeichnet den Permeabilitätstensor des porösen Mediums, der gegebenenfalls eine Anisotropie des Materials, z.B. durch eine Vorzugsrichtung der Fasern, zum Ausdruck bringt. Der Quotient aus dynamischer Viskosität η und Permeabilität K ist als Strömungswiderstand des porösen Mediums zu interpretieren.

Setzt man S_M in die Impulsgleichung (6.5) ein und stellt diese um, so ergibt sich:

$$\frac{\partial(\rho\bar{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\bar{v} \otimes \bar{v}) - \nabla \cdot \left(\eta \left(\nabla\bar{v} + (\nabla\bar{v})^T \right) \right) = -\eta K^{-1} \cdot \bar{v} - \nabla p. \quad (6.11)$$

Für den in Gasdiffusionslagen zutreffenden Grenzfall eines hohen Strömungswiderstandes bzw. einer geringen Permeabilität stellt sich ein hoher Druckgradient ∇p ein. Die beiden Terme auf der rechten Seite von Gleichung (6.11) sind somit groß und besitzen entgegengesetztes Vorzeichen, während die konvektiven und diffusiven Terme auf der linken Seite vernachlässigbar sind. Damit reduziert sich Gleichung (6.11) zu:

$$\bar{v} = -\eta^{-1} K \cdot \nabla p. \quad (6.12)$$

Dieser Ausdruck wird als Gesetz von Darcy bezeichnet, das einen linearen Zusammenhang zwischen dem Vektor der lokalen Strömungsgeschwindigkeit und dem Gradienten des Drucks wiedergibt [117,128].

Während sich die Simulation von anodischen Halbzellen stets auf laminare (geschichtete) Strömungen beschränkte, traten in den kathodischen Verteilerkanälen auch turbulente (wirbelige) Strömungen auf. Aufschluss über den Umschlag von laminarer in turbulente Strömung gibt die Reynoldszahl Re , die definiert ist durch:

$$Re = \frac{d_H \cdot \rho}{\eta} \cdot \bar{v}. \quad (6.13)$$

Darin bezeichnet \bar{v} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Fluids und d_H den hydraulischen Durchmesser des Strömungskanals. Dieser ist definiert als:

$$d_H = \frac{4 \cdot A}{U}, \quad (6.14)$$

wobei A die Querschnittsfläche und U den Umfang des Kanals repräsentieren. Der Übergang von laminarer in turbulente Strömung findet bei $Re \approx 2.320$ statt [130].

Prinzipiell ist die direkte numerische Simulation turbulenter Strömungsprobleme mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichungen ohne zusätzliche Informationen oder Modellannahmen möglich. In der Praxis erfordert dies jedoch extrem feine Rechengitter und Rechenleistungen, welche die verfügbaren Prozessorressourcen um Größenordnungen übersteigen. Aus diesem Grund wurden Turbulenzmodelle entwickelt, die auf modifizierten Transportgleichungen basieren und in der Literatur als statistische Turbulenzmodelle oder Reynolds-gemittelte Navier-Stokes-Gleichungen (Reynolds averaged Navier-Stokes equations, RANS equations) bezeichnet werden. Durch die Einführung gemittelter und fluktuierender Komponenten werden dabei die sogenannten turbulenten Spannungen oder Reynoldsspannungen als zusätzliche Unbekannte erzeugt [128]. Zur Schließung des neuen, erweiterten Gleichungssystems wurde in der Arbeit das häufig genutzte k - ε -Modell verwendet, das sich allgemein durch moderate Rechenzeiten und Hardwareanforderungen sowie durch eine gute numerische Qualität und Stabilität der Rechenergebnisse auszeichnet. Das k - ε -Modell ist ein halbempirisches Zweigleichungsmodell, das jeweils eine Transportgleichung für die turbulente kinetische Energie k und deren Dissipation ε löst. Auf eine mathematische Beschreibung des Ansatzes sowie auf dessen Implementierung unter Ansys CFX[®] wird an dieser Stelle verzichtet und stattdessen auf die Fachliteratur [131,132] und die betreffenden Abschnitte der Softwaredokumentation [128] verwiesen.

Das für die verwendete CFD-Software spezifische Vorgehen bei der Implementierung der Modelle ist in Abbildung 6.3 dargestellt und kann grundsätzlich in zwei Abschnitte unterteilt werden. Mit Hilfe des Softwarepakets Ansys ICEM CFD wurde zunächst die Modellgeometrie erstellt, wobei im vorlie-

genden Fall der Rechenraum auf die Gaskanäle und die Gasdiffusionsschicht reduziert wurde. In die erzeugte Modellgeometrie wurde anschließend ein Rechengitter (mesh) gelegt, d.h. der Rechenraum wurde durch eine finite Anzahl von Volumenelementen diskretisiert. Hierfür wurden Hexaederelemente verwendet, um in den überwiegend rechtwinkligen Strukturen eine optimale Ausfüllung des Raums und eine minimale Anzahl an Netzelementen zu erreichen. Die Struktur des Rechengitters, respektive die lokale Netzdichte und die Gesamtzahl der Elemente, beeinflusst wesentlich die Rechengenauigkeit und die benötigten Rechnerressourcen. Die unter Ansys ICEM CFD erzeugten Daten wurden in eine CFX-kompatible Form konvertiert und in Ansys CFX[®] importiert.

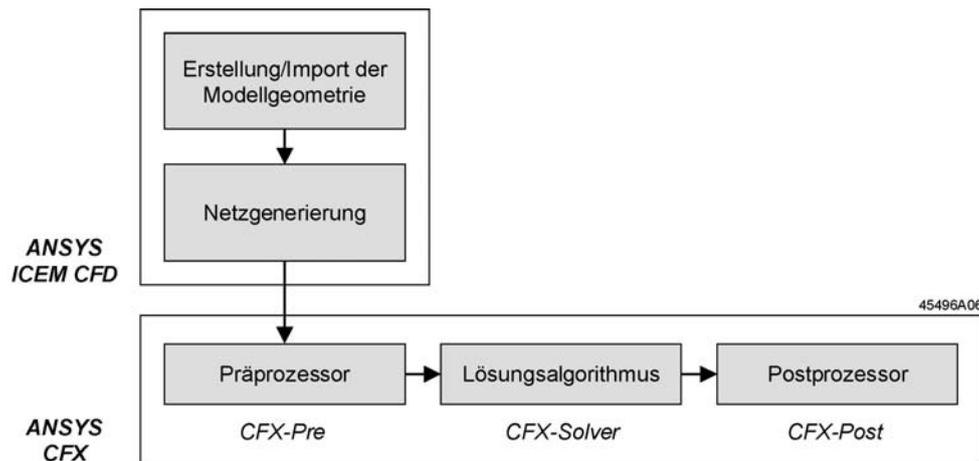


Abbildung 6.3: Einzelschritte der Modellbildung mit Ansys ICEM CFD und CFX[®] [133]

Das Softwarepaket Ansys CFX[®] umfasst einen Präprozessor (CFX-Pre), eine numerische Lösungsroutine (CFX-Solver) und einen Postprozessor (CFX-Post). Im Präprozessor werden zunächst die physikalischen Gesetzmäßigkeiten definiert und anschließend die Randbedingungen zugewiesen. Hierbei wurden in den Gaskanälen „fluid domains“ und in den Gasdiffusionslagen „porous domains“ spezifiziert und damit die Navier-Stokes-Gleichungen bzw. das Gesetz von Darcy implementiert. Die jeweiligen Fluide wurden aus einer Datenbank („fluids list“) ausgewählt, in der auch die spezifischen Stoffwerte hinterlegt sind. Als Randbedingungen wurden unterschieden:

- „inlet“: Definition eines in Normalenrichtung zur begrenzenden Oberfläche in die Geometrie eintretenden Massenstromes.
- „outlet“: Definition eines relativen Druckniveaus an Flächen, über die das Fluid aus der Geometrie austritt.
- „wall – no slip“: Grenzfläche, die für das Fluid undurchlässig ist. Die Geschwindigkeit des Fluids ist gleich der Geschwindigkeit des Randes, in den vorliegenden Modellen gleich Null.
- „wall – continuity source“: Bei Gasgemischen ist es durch „outlet“-Randbedingungen nicht möglich, den Austritt einer einzelnen Mischungskomponente zu modellieren. Massensenken wurden in diesem Fall durch „continuity source“-Randbedingungen spezifiziert.
- „interface“: Um die Stetigkeit von Strömungen zwischen Rechenräumen („domains“) zu gewährleisten, werden auf den Grenzflächen „interface“-Randbedingungen definiert.

Da die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen nur für sehr einfache Probleme analytisch erfolgen kann, sind in der Praxis meist numerische Verfahren anzuwenden und die Gleichungen durch algebraische Näherungen zu ersetzen. Alle Diskretisierungstechniken führen letztendlich auf das Problem,

ein sehr großes und dünn besetztes lineares Gleichungssystem zu lösen. Die in Ansys CFX[®] implementierte Lösungsroutine basiert auf einem Multigrid-Solver, d.h. es wird eine Kaskade von Gittern erzeugt, die sukzessive gröber werden. Numerische Lösungen in gröberen Netzen dienen als Anfangswerte für feinere Netze, wodurch die Lösungsprozedur insgesamt erheblich beschleunigt wird. Die Berechnung erfolgt iterativ, wobei alle fluiddynamischen Systemgleichungen simultan gelöst werden und im Gegensatz zu entkoppelten Lösungsalgorithmen weniger Iterationsschritte bis zur Konvergenz notwendig sind. Kombinationen aus Strömungsverteilern und Gasdiffusionslagen, wie sie im Rahmen der Arbeit modelliert wurden, bestanden aus drei bis vier Millionen Elementen und beanspruchten je nach Qualität der Anfangswerte zwischen acht und 20 Stunden Rechenzeit bei paralleler Ausführung auf zwei Linux-PCs (2,0 GHz AMD Athlon 64 3200+ CPU mit 4 GB DDR-RAM und 1,8 GHz AMD Sempron 3100 CPU mit 3 GB DDR-RAM) [133]. Mit Hilfe des Postprozessors CFX-Post erfolgte schließlich die qualitative und quantitative Auswertung der Simulationsergebnisse sowie die Visualisierung der Daten.

6.2 Simulationsergebnisse

Im ersten Ansatz wurden variable Fluidströme durch die kathodischen Gasverteilerkanäle ohne Gasdiffusionsschicht simuliert und mit Messungen verglichen. Dadurch konnten die im vorausgehenden Kapitel erläuterten Modellannahmen sowie die numerische Qualität und Stabilität der Rechenergebnisse bereits auf Kanalebene validiert werden. Als Vergleichsgröße zwischen Modell und Realität diente der globale Druckabfall über den Strömungsverteiler, der sich für die Luftseite relativ einfach und mit hoher Genauigkeit experimentell bestimmen ließ. Analoge Messungen für die anodische Bipolarplatte lieferten hingegen keine belastbaren Ergebnisse, da eine gasdichte Abdeckung der Mäanderstruktur wegen der geringen Kanaltiefe nicht rückwirkungsfrei realisiert werden konnte. Im Anschluss wurden Gasströmungen über Flowfield-Backing-Kombinationen im Leerlauf simuliert, mit Halbzellenexperimenten verglichen und mit Hilfe eines Parameterfit ein Anisotropiefaktor für die Permeabilität der Gasdiffusionsschicht ermittelt. Für die Analyse von Lastzuständen wurden die Modelle schließlich um Massensenken für Wasserstoff erweitert und der Einfluss variabler Zelltemperaturen auf den anodenseitigen Wasserhaushalt untersucht.

6.2.1 Durchströmung der kathodischen Mäanderstruktur

Zur Simulation des Druckabfalls über den kathodischen Strömungsverteiler wurde der Luftdurchsatz über eine „inlet“-Randbedingung bis maximal $1,94 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $9 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ variiert. Bei einem kathodenseitigen Umsetzungsgrad von 30 %, wie er für die experimentellen Untersuchungen in Kapitel 5 angesetzt wurde, entspricht diese maximale Luftmenge einem Zellstrom von 163 A, respektive einer durchschnittlichen Stromdichte von $1,63 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Am Ausgang des Strömungsverteilers wurde ein konstanter Druck von $0 \text{ bar}_{\text{rel}}$ durch eine „outlet“-Randbedingung definiert, die übrigen Ränder waren für das Fluid undurchlässig („wall – no slip“). Der Referenzdruck wurde auf 1.013 mbar, die Lufttemperatur auf 20°C festgelegt. Unter der Annahme, dass sich der gesamte Luftstrom gleichmäßig auf die drei parallelen Kanäle des Mäanderflowfields verteilt, tritt in den geraden Kanalstücken der Übergang von laminarer in turbulente Strömung bei einer Durchsatzrate von etwa $7 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ auf ($\text{Re} \approx 2.320$). Da im vorliegenden Fall jedoch auch der Einfluss von Wirbeln, Strömungsablösungen und Sekundärströ-

mungen an den Umlenkungen zu berücksichtigen ist, wurde für die Anwendung des k - ε -Turbulenzmodells ein relativ weiter Durchflussbereich bis herab auf $2 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ gewählt.

Die experimentelle Bestimmung des Druckabfalls über das Flowfield bei variablen Durchsatzraten erforderte zunächst eine luftdichte Abdeckung der Kanalstruktur über die gesamte aktive Fläche, wozu eine selbstklebende Kunststoffolie verwendet wurde. Anschließend wurde die Bipolarplatte mit Dichtungen zwischen den Stromkollektor- und Endplatten der Versuchszelle montiert, wobei eine zusätzlich eingelegte Gummischicht mit 1 mm Dicke für den Ausgleich von Unebenheiten und Montagetoleranzen sorgte. Der mechanische Anpressdruck wurde durch vier Zugstäbe aufgebracht. Im Rahmen von Vorversuchen wurde hierfür ein Anzugsdrehmoment von jeweils 12 Nm als optimal ermittelt, d.h. es konnte gleichermaßen Dichtigkeit gewährleistet als auch ein zu starkes Eindringen der Dichtungsfolie in die Kanäle und damit eine signifikante Veränderung der Kanalquerschnitte ausgeschlossen werden. Der Luftstrom durch das Flowfield wurde mit Hilfe eines Durchflussreglers von 0 bis $8,5 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ variiert und der Luftdruck am Einströmfitting gemessen (Genauigkeit $\pm 0,015 \text{ bar}$). Am Ausgang des Strömungsverteilers lag stets Umgebungsdruck vor und sämtliche Versuche wurden bei einer Raumtemperatur von etwa 20°C durchgeführt. Die Ergebnisse der Simulationen sowie die gemessenen Werte des globalen Druckabfalls sind in Abbildung 6.4 über den Luftdurchsatz dargestellt.

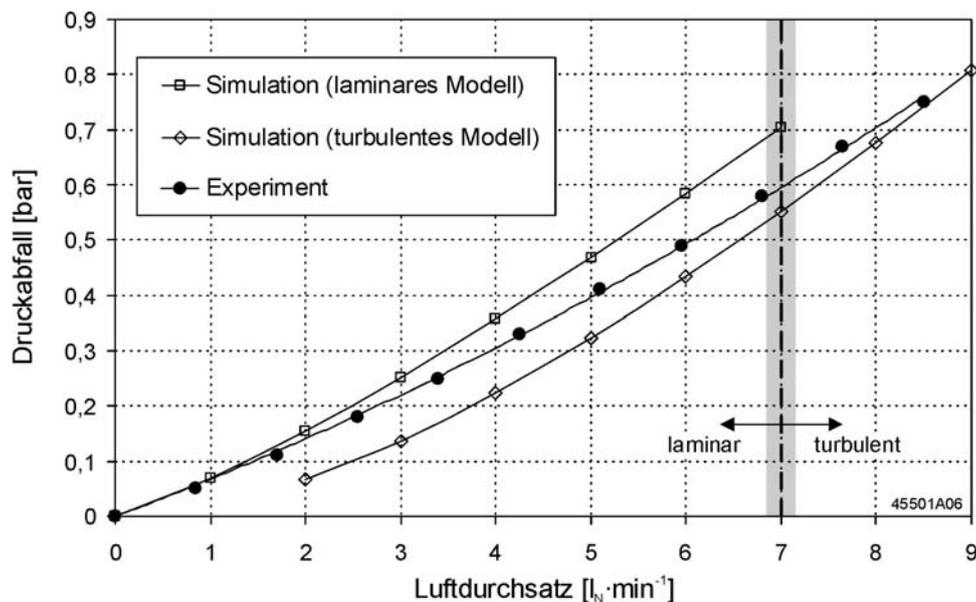


Abbildung 6.4: Messung und Simulation des Druckabfalls über das kathodische Flowfield S-100-1-05-BPK bei variablem Luftdurchsatz mit theoretischer Grenze zwischen laminarem und turbulente Strömungsverhalten

Es zeigt sich, dass das laminare Modell bei niedrigen, das turbulente k - ε -Modell bei hohen Luftdurchsätzen sehr gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen liefert. Generell wird der Druckabfall in dem betrachteten Durchflussbereich durch das laminare Modell zu hoch und durch das turbulente Modell zu niedrig wiedergegeben. Berücksichtigt man jedoch die Tatsache, dass der Übergang von laminarer in turbulente Strömung nicht schlagartig, sondern eher kontinuierlich über den mittleren Durchflussbereich vonstatten geht, so kann insgesamt die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment als sehr gut bewertet werden. Darüber hinaus ist aus der graphischen Darstellung ersichtlich, dass der gemessene Druckabfall eine quadratische Abhängigkeit vom Volumenstrom aufweist, die im wesentlichen auf die Umlenkungen der Mäanderkanäle zurückzuführen ist [134]. Diese Charakteristik wird durch die Modelle ebenfalls korrekt wiedergegeben.

6.2.2 Durchströmung von Halbzellen im Leerlaufbetrieb

Die experimentelle Bestimmung des Druckabfalls über Flowfield-Backing-Kombinationen bei variablen Durchsatzraten erfolgte an den Halbzellen einer betriebsbereiten PEFC im Leerlauf, wodurch sowohl für die Kathode als auch für die Anode belastbare Druckabfall-Durchfluss-Charakteristiken ermittelt werden konnten. Analog zu den Versuchen im vorausgehenden Kapitel wurden hierfür die Fluidströme mit Hilfe von Durchflussreglern eingestellt und die resultierenden Drücke an den Einströmfittingen gemessen (Genauigkeit $\pm 0,015$ bar). Die maximalen Durchsatzraten betragen $3,0 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ Wasserstoff, respektive $8,5 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ Luft. Bei Umsetzungsgraden von 50 % auf der Anoden- und 30 % auf der Kathodenseite (vgl. Kapitel 5.2) korrespondieren diese Gasströme mit durchschnittlichen Stromdichten von 2,2 bzw. $1,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. An den Medienausgängen der Strömungsverteiler lag stets Umgebungsdruck vor und sämtliche Versuche wurden bei einer Raumtemperatur von etwa 20°C durchgeführt.

In den Simulationsrechnungen wurde der Wasserstoffdurchsatz über „inlet“-Randbedingungen bis maximal $4,49 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ($3,0 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$) variiert, der Luftdurchsatz bis $1,94 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ($9,0 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$). Die Medienausgänge der Strömungsverteiler wurden als „outlet“ spezifiziert und jeweils ein konstanter Druck von $0 \text{ bar}_{\text{rel}}$ angegeben. Grenzflächen zwischen den Kanälen und der Gasdiffusionsschicht wurden „interface“-Randbedingungen zugewiesen („fluid – porous“), die übrigen Ränder waren für die Gase undurchlässig („wall – no slip“). Der Referenzdruck wurde auf 1.013 mbar und sämtliche Medientemperaturen auf 20°C festgelegt. Da die maximalen Strömungsgeschwindigkeiten im Vergleich zum vorausgehenden Kapitel durch das Hinzufügen der Gasdiffusionsschicht stark abnehmen, konnte in allen Simulationsrechnungen von laminarer Strömung ausgegangen werden.

Das Strömungsverhalten in den Gasdiffusionslagen wurde durch das Gesetz von Darcy beschrieben, das nach Gleichung (6.12) einen linearen Zusammenhang zwischen der lokalen Strömungsgeschwindigkeit und dem Druckgradienten zum Ausdruck bringt. Als Stoff- bzw. Materialparameter gehen die temperaturabhängige dynamische Viskosität des Fluids und der Permeabilitätstensor der porösen Gasdiffusionslage in die Berechnung ein. In Kapitel 6.1.1 wurde in senkrechter Richtung eine Gasdurchlässigkeit von $k_{\text{TP}} = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ aus Herstellerangaben extrapoliert, die für die folgenden Simulationen als gesichert angenommen wurde. Je nach Materialtyp, Herstellungsverfahren und Hydrophobisierung weisen Gasdiffusionsmedien darüber hinaus jedoch eine mehr oder minder ausgeprägte Anisotropie der Gasdurchlässigkeit in die jeweiligen Raumrichtungen auf, welche über die Komponenten des Permeabilitätstensors zu berücksichtigen ist [135]. Messungen von Ihonen et al. [136] haben gezeigt, dass die als k_{IP} bezeichnete in-plane-Permeabilität von Sigracet® GDL 10 BA wie die through-plane-Permeabilität von der mechanischen Kompression abhängig ist. Zahlenwerte für k_{IP} sind in [136] bis zu einer Flächenpressung von etwa 10 bar angegeben, jedoch keine korrespondierenden Werte für k_{TP} und die Probendicke. Die für die Arbeit relevante in-plane-Permeabilität bei einer Kompression von 17 bar wurde daher nicht aus Literaturangaben abgeleitet, sondern mit Hilfe eines Parameterfit aus Simulationsrechnungen und Messungen an Flowfield-Backing-Kombinationen erschlossen. Unter der Voraussetzung, dass in der Ebene keine richtungsabhängige Gasdurchlässigkeit vorzufinden ist (orthotropes Material), wurde die in-plane-Permeabilität zunächst parametrisiert und bei konstanten Gasdurchsätzen der jeweilige Druckabfall über die anodische bzw. kathodische Halbzelle simuliert. Aus den Messreihen ist bekannt, welcher Druckabfall dem vorgegebenen Durchfluss in der Realität entspricht, d.h. der gesuchte Wert für k_{IP} ergibt sich aus den Schnittpunkten der gemessenen Druckverluste, dargestellt als Parallelen zur Abszisse, mit den simulierten Kennlinien (Abbildung 6.5). Die Volumenströme betragen $2,0 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ auf der Anodenseite und $3,0 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ auf der Kathodenseite, die korrespondierenden Druckabfälle $0,11$ bzw. $0,14 \text{ bar}$.

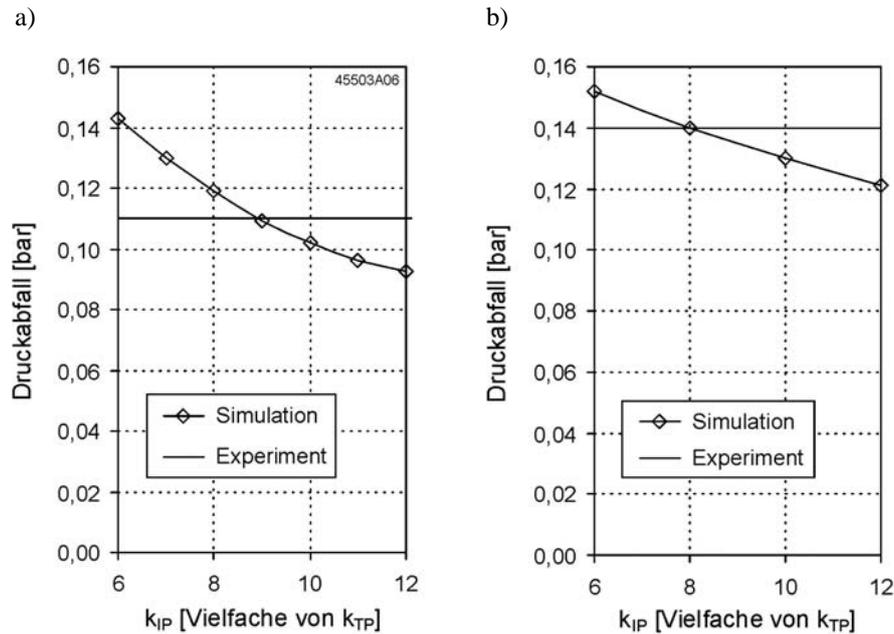


Abbildung 6.5: gemessene und simulierte Druckverluste über Flowfield-Backing-Kombinationen in Abhängigkeit von der in-plane-Permeabilität k_{IP} , a) anodische Halbzelle mit $2,0 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ Wasserstoffdurchsatz, b) kathodische Halbzelle mit $3,0 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ Luftdurchsatz

Aus den Simulationen ist ersichtlich, dass der jeweilige Druckverlust über Flowfield-Backing-Kombinationen mit steigender in-plane-Permeabilität der Gasdiffusionsschicht abnimmt. Ein Anstieg von k_{IP} ist gleichbedeutend mit einem Rückgang des Strömungswiderstands in der Ebene, d.h. Druckdifferenzen zwischen benachbarten Kanälen oder Kanalabschnitten werden zunehmend durch laterale Fluidströme ausgeglichen. Die effektiven Strömungswege zwischen Einström- und Ausströmfitting werden somit verkürzt und der globale Druckabfall sinkt. Als Schnittpunkt der simulierten Kennlinie mit der durch die Messung definierten Achsenparallelen ergibt sich auf der Anodenseite etwa der neunfache, auf der Kathodenseite der achtfache Wert von k_{TP} . Die geringe Differenz lässt auf eine beidseitig hohe Rechengenauigkeit sowie auf die prinzipielle Gültigkeit des entwickelten Modells schließen. Für die weiteren Simulationen wurde stets der arithmetische Mittelwert der beiden Parameterfits verwendet:

$$k_{IP} = 8,5 \cdot k_{TP} = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2. \quad (6.15)$$

Im drucklosen Zustand beträgt das Verhältnis von k_{IP} zu k_{TP} etwa zwei [136]. Sigracet[®] GDL 10 BA weist demnach in den jeweiligen Raumrichtungen unterschiedliche Abhängigkeiten der Gaspermeabilität von der mechanischen Kompression auf, wobei die through-plane-Permeabilität mit steigender Druckbelastung stärker abnimmt als die in-plane-Permeabilität. Aufgrund der getroffenen Modellannahmen (homogene Kompression, orthotropes Material) ist jedoch darauf hinzuweisen, dass es sich bei dem ermittelten Wert für k_{IP} um einen Modellparameter handelt, mit dessen Hilfe sich lediglich das makroskopische Strömungsverhalten unter den vereinfachten Randbedingungen korrekt abbilden lässt. Um physikalisch exakte Aussagen bzw. echte Materialparameter zu erhalten, ist die inhomogene mechanische Kompression unter den Kanälen und Stegen zu berücksichtigen und im Modell geometrisch darzustellen. In diesem Fall resultiert eine Abhängigkeit der Permeabilität sowohl von den in-plane- als auch von den through-plane-Koordinaten und darüber hinaus eine Verringerung der Kanalquerschnitte durch das Eindringen der Gasdiffusionslage.

Unter Verwendung der extrapolierten bzw. durch den Parameterfit ermittelten Permeabilitäten ergeben sich die in Abbildung 6.6 dargestellten Simulationsergebnisse für den globalen Druckabfall in Abhän-

gigkeit vom Volumenstrom durch die jeweiligen Halbzellen. Vergleicht man die Simulationen mit den ebenfalls aufgetragenen Versuchsergebnissen, so lässt sich auf der Anodenseite bis zu einem Durchsatz von etwa $2,5 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ und auf der Kathodenseite bis etwa $7 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment erkennen. Die Kennlinie für Wasserstoffgas weist einen nahezu linearen Verlauf auf, was im wesentlichen auf laterale Fluidströme durch die Gasdiffusionsschicht zurückzuführen ist. Der Druckabfall über die kathodische Halbzelle hat sich im Vergleich zu Abbildung 6.4 (Strömungsverteiler ohne Backing) fast halbiert, weist aber nach wie vor einen quadratischen Verlauf auf.

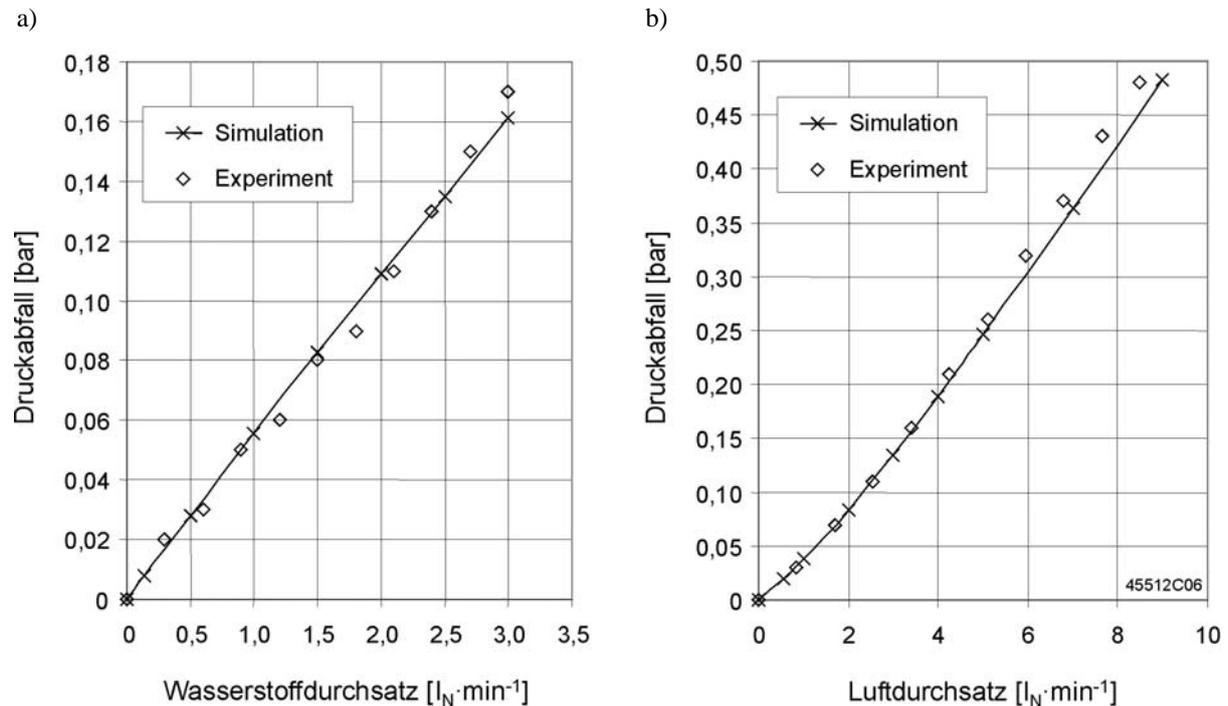


Abbildung 6.6: gemessene und simulierte Druckverluste über Flowfield-Backing-Kombinationen in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz, a) anodische Halbzelle, b) kathodische Halbzelle

Eine Möglichkeit zur Veranschaulichung der lokalen Strömungsverhältnisse bieten sogenannte Stromlinienbilder, wie sie in Abbildung 6.7 dargestellt sind. Als Durchsatzraten liegen der Abbildung $0,14 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ Wasserstoff bzw. $0,55 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ Luft zu Grunde, welche die minimalen Durchflussraten der Experimente in Kapitel 5.2 darstellten. Unter Stromlinien versteht man diejenigen Kurven in einem Strömungsfeld, die an jeder Stelle mit der Richtung des Geschwindigkeitsvektors übereinstimmen. In Abbildung 6.7a ist zu erkennen, dass sich der anodenseitige Fluidstrom nur zum Teil an den Kanälen der Bipolarplatte orientiert. Da der Wasserstoff eine niedrige Viskosität aufweist und die Kanalquerschnitte relativ klein dimensioniert sind, treten insbesondere im Bereich des 1-Kanal-Mäanders signifikante Querströmungen über die Gasdiffusionsschicht auf. Im Gegensatz hierzu folgt der kathodenseitige Luftstrom aufgrund der höheren Viskosität und der größeren Kanalquerschnitte überwiegend dem 3-Kanal-Mäander (Abbildung 6.7b). Eine gleichmäßig gute Versorgung der gesamten aktiven Fläche mit Reaktanden ist trotz der lateralen Strömungswege in beiden Fällen gegeben, d.h. aus den Ergebnissen im Leerlaufbetrieb der Zelle kann nicht auf lokale Effekte unter Last geschlossen werden [133]. Zu diesem Zweck sind die örtlich variierenden Stoffumsetzungsraten sowie das Produktwasser zu berücksichtigen, worauf im folgenden Kapitel detaillierter eingegangen wird.

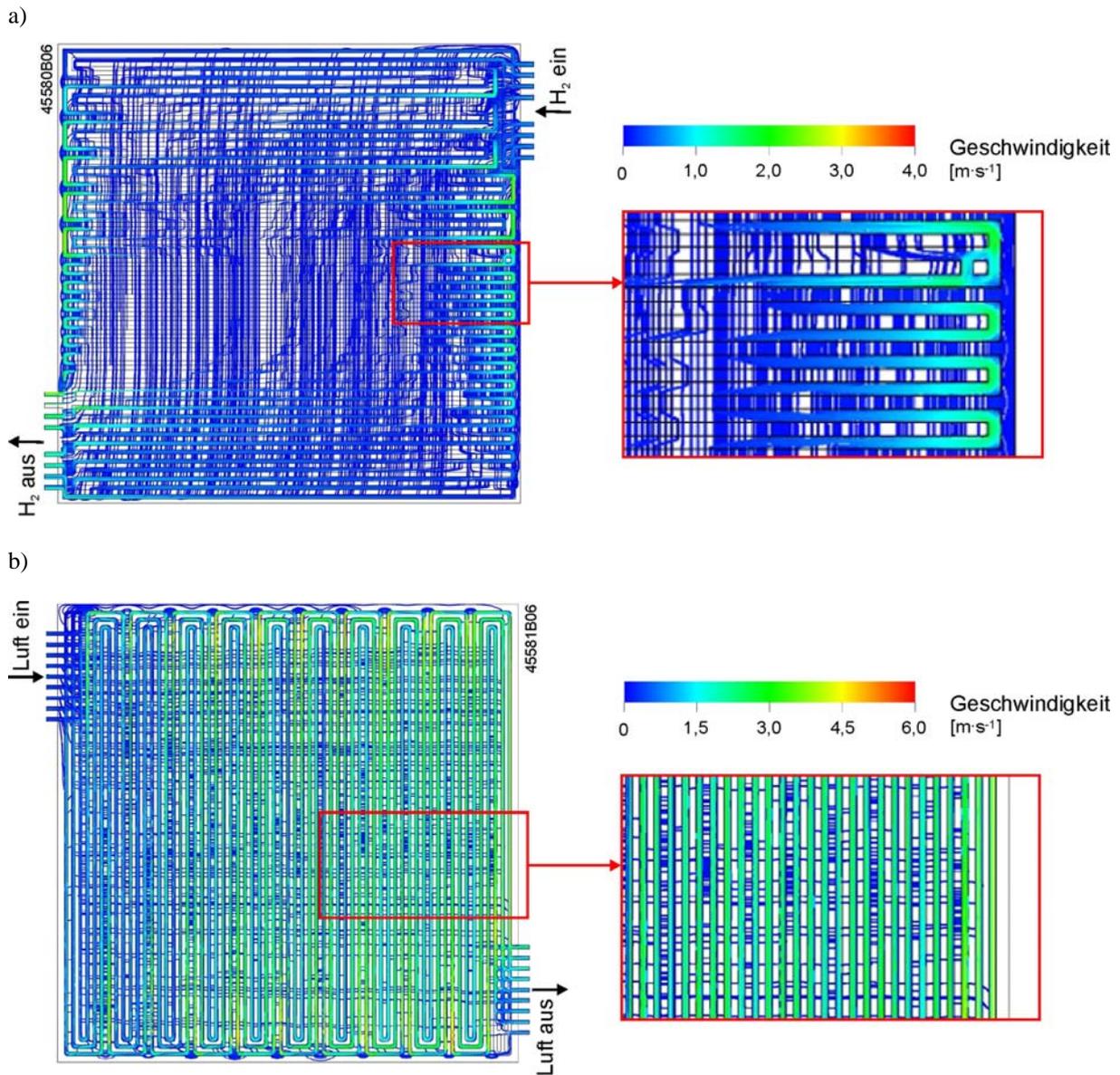


Abbildung 6.7: Stromlinienbilder im Leerlaufbetrieb der Halbzellen, a) Anode bei $0,14 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ Wasserstoff, b) Kathode bei $0,55 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ Luft

6.2.3 Einfluss der Zelltemperatur auf den anodenseitigen Wasserhaushalt unter Last

Die Untersuchung von Lastzuständen bei variabler Zelltemperatur erfolgte in einem experimentell gestützten Ansatz, der auf gemessenen Stromdichteverteilungen mit 5×5 Segmenten basierte. Lokale Stoffumsetzungsraten wurden dabei mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes aus den gemessenen Stromdichten berechnet und in dem Modell als konstante Massensenken für Wasserstoff angesetzt („wall – continuity source“-Randbedingungen). Das Auftreten von Wasserdampf als zusätzliche Spezies auf der Anodenseite wurde durch die Definition einer Mehrkomponentenströmung („multicomponent flow“) aus Wasserstoff und Wasserdampf nachgebildet. Wie im vorausgehenden Kapitel wurden die Medienzuführungen als „inlet“, die Grenzflächen zwischen den Kanälen und der Gasdiffusionsschicht als „interface“ und die Medienausgänge als „outlet“ mit $0 \text{ bar}_{\text{rel}}$ spezifiziert (Referenzdruck 1.013 mbar). Alle übrigen Ränder waren für die Gase undurchlässig („wall – no slip“-Randbedingungen).

In den Experimenten wurde die Versuchszelle (Zellkonfiguration S-100-1) potentiostatisch bei einer Spannung von 0,4 V betrieben. Die Ausrichtung der Strömungsverteiler entsprach dem Kreuzstromschema nach Kapitel 5.2 bzw. nach Abbildung 6.1. Die Umsetzungsgrade betragen 50 % auf der Anoden- und 30 % auf der Kathodenseite. Während der Wasserstoff stets unbefeuchtet in die PEFC strömte, passierte die Luft vor dem Eintritt in die Zelle einen Befeuchter (Taupunkt konstant 40°C). Stationäre Stromdichteverteilungen wurden bei Zelltemperaturen von 50 und 60°C gemessen.

Gegenstand der Untersuchungen war zunächst der relativ feuchte Betrieb bei 50°C Zelltemperatur mit einer durchschnittlichen Stromdichte von $0,91 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die zugeführte Wasserstoffmenge betrug $1,3 \text{ l}_N\cdot\text{min}^{-1}$ bzw. $1,9\cdot 10^{-6} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$. In Abbildung 6.8a sind die gemessenen Stromdichten der 25 Segmente in Matrixform, in Abbildung 6.8b als Konturdiagramm dargestellt. Abbildung 6.8c zeigt die lokalen Massensenken für Wasserstoff, wie sie im Finite-Elemente-Modell als Randbedingungen angesetzt wurden. Deutlich erkennbar ist ein signifikanter Rückgang der elektrochemischen Aktivität unterhalb der Zelldiagonalen, insbesondere im Bereich der Segmente 41, 42 und 43. Die aus den Messungen in Kapitel 5.2 abgeleiteten Schlussfolgerungen und der relativ hohe Feuchtegrad in der Zelle bei 40°C Befeuchtertemperatur legen die Vermutung nahe, dass lokale Flutungseffekte für diese Inhomogenität verantwortlich sind. Da der Luftstrom im wesentlichen dem Verlauf des 3-Kanal-Mäanders folgt (vgl. Abbildung 6.7b), ist auf der Kathodenseite mit einer Anreicherung von Produktwasserstromabwärts, d.h. im rechten Bereich der aktiven Fläche, zu rechnen. In der Realität geht die Stromdichte jedoch links unten, d.h. in der Nähe des Austritts von Restwasserstoff, deutlich zurück. Mit Hilfe von Modellrechnungen wurde deshalb die Vermutung überprüft, ob durch Rückdiffusion auf die Anodenseite gelangendes Wasser für die inhomogene Stromdichteverteilung verantwortlich ist.

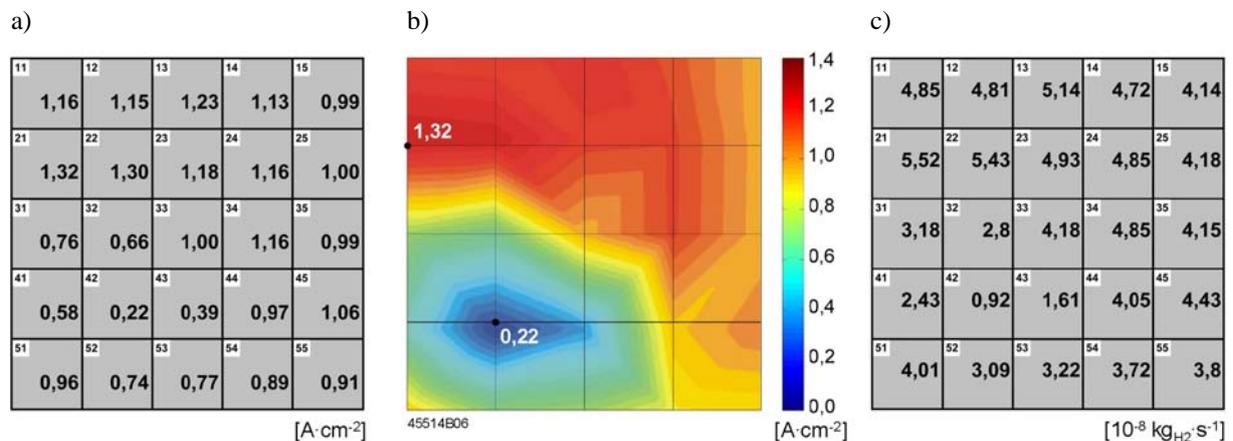


Abbildung 6.8: a) gemessene durchschnittliche Stromdichten in den 25 Segmenten, b) Konturdiagramm der Stromdichteverteilung, c) lokale Massensenken für Wasserstoff ($\vartheta_{\text{BSZ}} = 50^\circ\text{C}$, $j_{\text{BSZ}} = 0,91 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Um unterschiedlichen Nettowassertransport über die Membran zu simulieren, wurde der Massenanteil des Wasserdampfs w_D am Eingang der anodischen Halbzelle in 5 %-Schritten von 20 bis 50 % variiert. In Tabelle 6.1 sind die korrespondierenden relativen Feuchten φ_{ein} angegeben, die sich aus dem Quotienten des Wasserdampfpartialdrucks am Eingang der Halbzelle und dem temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck ergeben. Im allgemeinen wird der Wassertransport über die Membran durch einen effektiven Transportkoeffizienten x_{eff} quantifiziert, der die durchschnittliche Anzahl der transportierten Wassermoleküle pro umgesetztes Proton angibt. Im Rahmen der Simulationen wurde für die Berechnung von x_{eff} die in die anodische Halbzelle einströmende Wassermenge durch die zum Zellstrom proportionale Protonenzahl dividiert. Zahlenwerte von x_{eff} , die den Parameterwerten von w_D entsprechen, sind ebenfalls in Tabelle 6.1 angeben, wobei ein negatives Vorzeichen die Richtung des

Nettowassertransports von der Kathode zur Anode zum Ausdruck bringt. Effektive Transportkoeffizienten bis etwa $-0,1$ repräsentieren realistische Werte und wurden beispielsweise für Nafion[®]-Membrane in Kombination mit unterschiedlichen Elektroden von Janssen et al. [50] bestimmt. Analog zu den einfachen Bilanzrechnungen in Kapitel 5 ist bei diesem Vorgehen zu beachten, dass die verwendeten Transportkoeffizienten experimentelle Durchschnittswerte über die gesamte aktive Fläche von Versuchszellen repräsentieren. Trotz der Verfeinerung der Modellrechnungen mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode stellt die Ableitung von lokalen Aussagen somit nach wie vor eine Annäherung an die realen Verhältnisse dar (vgl. Kapitel 5.1.1).

w_D	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
φ_{ein}	0,21	0,32	0,43	0,54	0,65	0,75	0,86
x_{eff}	-0,027	-0,035	-0,043	-0,053	-0,062	-0,073	-0,083

Tabelle 6.1: Parameterwerte des Wasserdampf-Massenanteils w_D und daraus resultierende relative Feuchten φ_{ein} und effektive Transportkoeffizienten x_{eff} ($\vartheta_{\text{BSZ}} = 50^\circ\text{C}$, $j_{\text{BSZ}} = 0,91 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Abbildung 6.9 zeigt für vier unterschiedliche Parameterwerte von w_D die simulierten relativen Feuchten φ an der aktiven Schicht. Übersättigte Bereiche sind dabei durch rote Flächen dargestellt und in der Legende mit $\varphi \geq 100\%$ gekennzeichnet. Die Abbildungen 6.9a und 6.9b repräsentieren geringe und mittlere Rückdiffusion ($x_{\text{eff}} = -0,027$ bzw. $-0,053$), die Abbildungen 6.9c und 6.9d jeweils hohen Nettowassertransport von der Kathode zur Anode ($x_{\text{eff}} = -0,073$ bzw. $-0,083$).

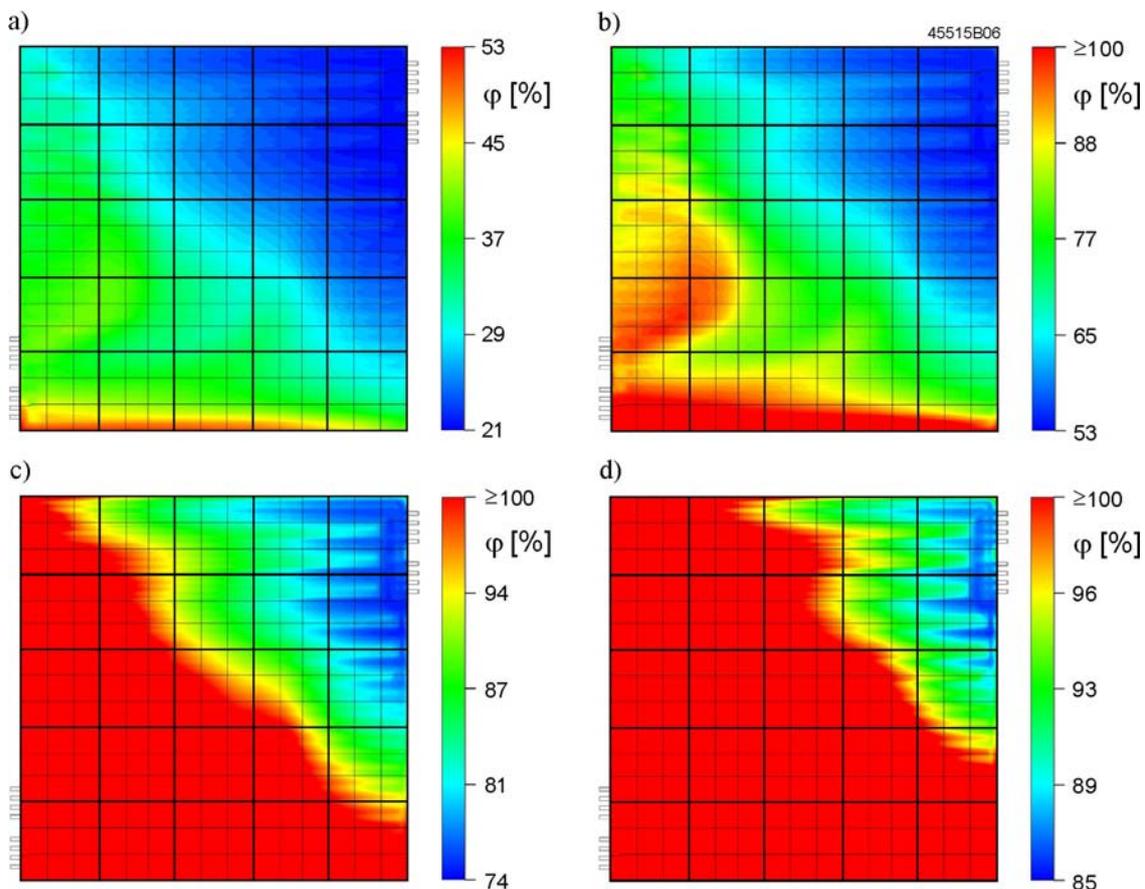


Abbildung 6.9: Simulationsergebnisse der relativen Feuchte φ an der aktiven Schicht bei variablem Wasserdampf-Massenanteil, a) $w_D = 20\%$, b) $w_D = 35\%$, c) $w_D = 45\%$, d) $w_D = 50\%$ ($\vartheta_{\text{BSZ}} = 50^\circ\text{C}$, $j_{\text{BSZ}} = 0,91 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Um eine Veränderung der Kondensationsraten in der Zelle herbeizuführen, wurde die Zelltemperatur in einem zweiten Experiment auf 60°C erhöht. Die Umsetzungsrate der Reaktanden sowie die Befeuchtertemperatur blieben unverändert und die Versuchszelle wurde weiterhin bei $0,4\text{ V}$ potentiostatisch betrieben. Dabei stellte sich eine durchschnittliche Stromdichte von $0,99\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und eine stationäre Stromdichteverteilung nach Abbildung 6.10a bzw. 6.10b ein. Die zugeführte Wasserstoffmenge betrug $1,4\text{ l}_\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$ bzw. $2,1\cdot 10^{-6}\text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$.

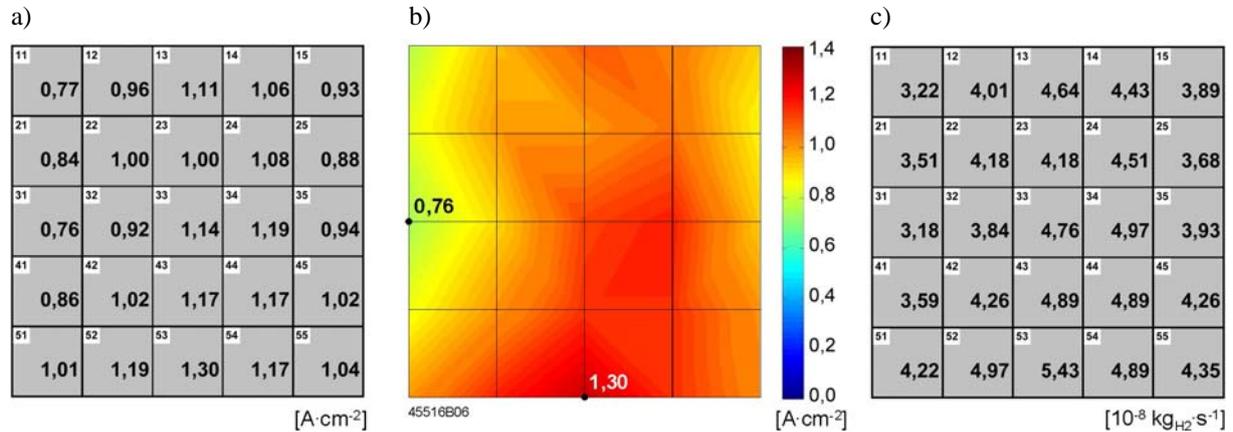


Abbildung 6.10: a) gemessene durchschnittliche Stromdichten in den 25 Segmenten, b) Konturdiagramm der Stromdichteverteilung, c) lokale Massensenken für Wasserstoff ($\vartheta_{\text{BSZ}} = 60^\circ\text{C}$, $j_{\text{BSZ}} = 0,99\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Vergleicht man die Abbildungen 6.8 und 6.10, so ist offensichtlich, dass eine Erhöhung der Zelltemperatur um 10°C sowohl zu einer Erhöhung der integralen Zelleistung als auch zu einer deutlichen Homogenisierung der Stromdichteverteilung führt. Die ausgeprägte Senke um das Segment 42 ist bei 60°C Zelltemperatur nicht mehr zu beobachten, dafür jedoch ein leichter Rückgang der elektrochemischen Aktivität im Bereich der Einströmung von Reaktionsluft am linken Rand. Dieser Effekt ist im wesentlichen auf lokale Austrocknung von der Kathodenseite her zurückzuführen und wird im folgenden nicht weiter analysiert.

In dem Finite-Elemente-Modell wurden die Wasserstoff-Massensenken nach Abbildung 6.10c angesetzt und wie bei den vorausgehenden Simulationen der Massenanteil des Wasserdampfs am Eingang der Halbzelle in 5 %-Schritten von 20 bis 50 % variiert. Tabelle 6.2 zeigt die korrespondierenden relativen Feuchten an der Einströmung sowie die effektiven Transportkoeffizienten für den Nettowassertransfer über die Membran. Während die Werte von x_{eff} aufgrund der stöchiometrischen Gaszufuhr unverändert sind, haben die Werte von φ_{ein} infolge des höheren Sättigungsdampfdrucks abgenommen ($p_{\text{sat}} = 0,12$ bzw. $0,20\text{ bar}$ bei 50 bzw. 60°C Zelltemperatur).

w_D	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
φ_{ein}	0,12	0,18	0,24	0,30	0,36	0,42	0,48
x_{eff}	-0,027	-0,035	-0,043	-0,053	-0,062	-0,073	-0,083

Tabelle 6.2: Parameterwerte des Wasserdampf-Massenanteils w_D und daraus resultierende relative Feuchten φ_{ein} und effektive Transportkoeffizienten x_{eff} ($\vartheta_{\text{BSZ}} = 60^\circ\text{C}$, $j_{\text{BSZ}} = 0,99\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

In Abbildung 6.11 sind für Wasserdampf-Massenanteile von 35 und 50 %, d.h. für mittlere und hohe Rückdiffusion, die simulierten relativen Feuchten φ an der aktiven Schicht dargestellt. Im Vergleich mit Abbildung 6.9 fällt auf, dass sich der Anstieg der relativen Feuchte ebenfalls in diagonaler Rich-

tung vom Reaktandeneingang zum -auslass vollzieht. Areale mit Wasserdampfsättigung beschränken sich jedoch auf den unteren Rand der aktiven Fläche, d.h. Kondensatbildung und lokale Flutung in zentralen Bereichen der Zelle können auch bei hoher Rückdiffusion ausgeschlossen werden. Die Folge des ausgeglichenen Wassermanagements unterhalb der Zelldiagonalen ist eine wesentlich homogenere Stromdichteverteilung als bei 50°C Zelltemperatur.

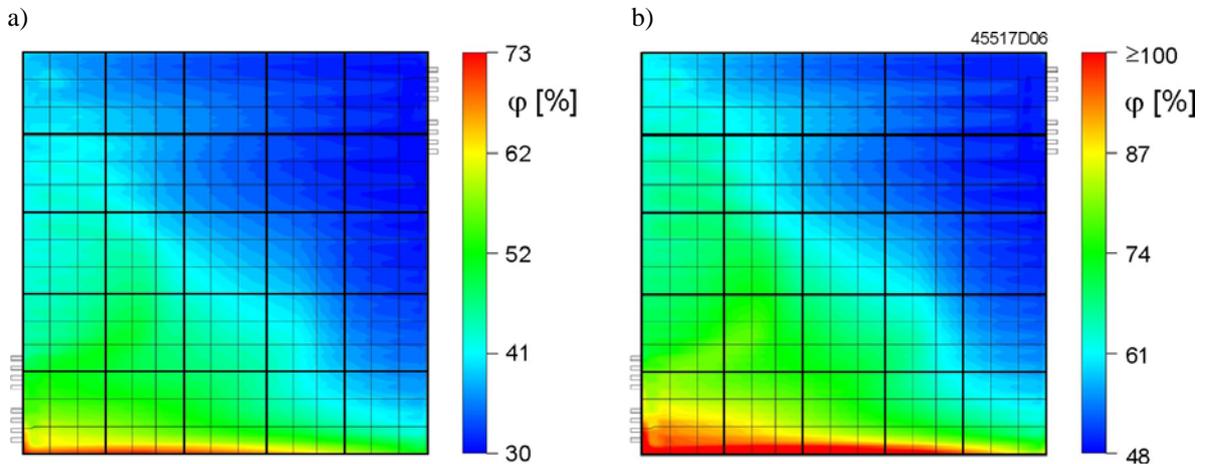


Abbildung 6.11: Simulationsergebnisse der relativen Feuchte φ an der aktiven Schicht bei variablem Wasserdampf-Massenanteil, a) $w_D = 35\%$, b) $w_D = 50\%$ ($\Theta_{BSZ} = 60^\circ\text{C}$, $j_{BSZ} = 0,99 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Für den Fall einer hohen Rückdiffusion mit $w_D = 50\%$ bzw. $x_{\text{eff}} = -0,083$ sind weitere Simulationsergebnisse in Abbildung 6.12 dargestellt. Das Stromlinienbild in Abbildung 6.12a verdeutlicht, dass ein signifikanter Anteil des Gasgemisches senkrecht zur Hauptrichtung der Kanäle über die Gasdiffusionsschicht strömt. Dies führt dazu, dass der Rückgang des Wasserstoff-Massenanteils w_{H_2} im Gasgemisch nicht ausschließlich entlang der Kanäle, sondern im wesentlichen in diagonaler Richtung über die aktive Fläche erfolgt (Abbildung 6.12b). Die ortsabhängige relative Feuchte resultiert letztendlich aus dem lokalen Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff und Wasserdampf und weist daher ebenfalls den bereits charakterisierten diagonalen Verlauf auf.

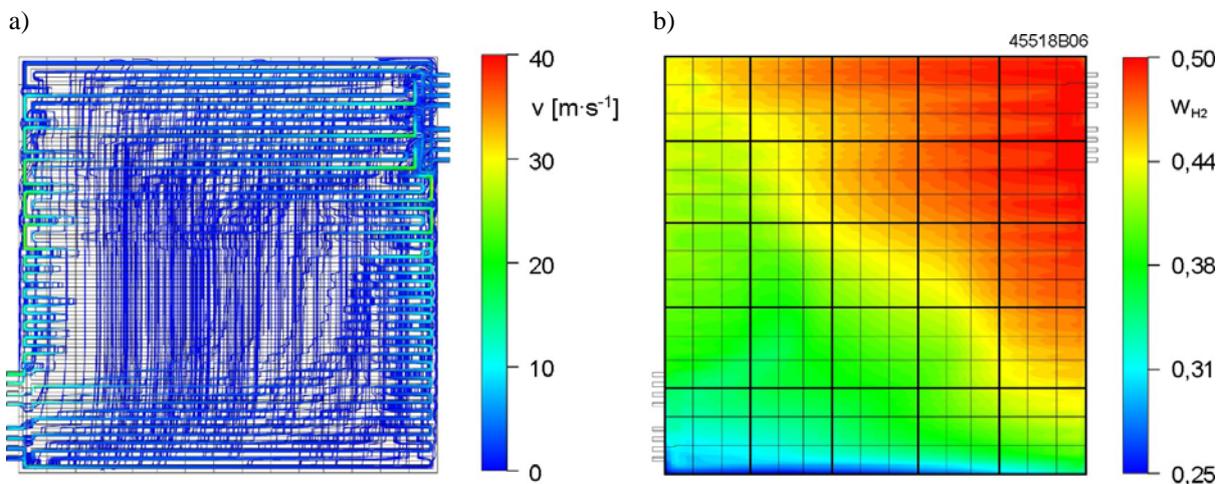


Abbildung 6.12: Simulationsergebnisse für $w_D = 50\%$, a) Stromlinienbild der Halbzelle unter Last, b) Wasserstoff-Massenanteil w_{H_2} an der aktiven Schicht ($\Theta_{BSZ} = 60^\circ\text{C}$, $j_{BSZ} = 0,99 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

7 Zusammenfassung und Ausblick

Auf der Grundlage von bekannten und in der Literatur dokumentierten Ansätzen wurde in der Arbeit eine neue Methode zur Messung von Stromdichteverteilungen in PEFC entwickelt, die aus einer unsegmentierten Bipolarplatte in Kombination mit einer Multilayer-Sensorplatte besteht. Als Vorteile dieses Messprinzips gegenüber konventionellen Verfahren lassen sich hervorheben:

- Die Sensorplatte kann in beliebigen Mustern hergestellt bzw. mit unterschiedlichen konstruktiven Eigenschaften versehen werden, um Kompatibilität zu den Strömungsverteilern einer Einzelzelle bzw. zu den Bipolarplatten eines Brennstoffzellenstapels zu gewährleisten.
- Die Signalleitungen der Shuntwiderstände können in eine oder mehrere Zwischenlagen integriert und am Rand der Sensorplatte mit der Datenerfassung verbunden werden, d.h. die Integration der Sensorplatte in einen Brennstoffzellenstapel ist an beliebigen Stellen möglich.
- Aufgrund des modularen Aufbaus ist eine hohe Flexibilität der Messmethode gegeben, d.h. es können unterschiedliche Strömungsverteiler mit einer Sensorplatte kombiniert werden, solange geometrische Rahmenparameter wie Zellquerschnitt und interne Gasführung unverändert bleiben.
- Die fluiddynamischen Eigenschaften sowie die elektrischen und thermischen Parameter der Brennstoffzelle bleiben weitgehend unverändert.
- Die Fertigung von Sensorplatten ist mit Hilfe industrieller Standardprozesse und ohne den Einsatz besonderer Materialien schnell und kostengünstig möglich.

Einen wesentlichen Einflussfaktor auf die erreichbare Messgenauigkeit bei der Stromdichtemessung stellt das Auftreten von Lateralströmen dar. Dies gilt insbesondere dann, wenn wie im vorliegenden Fall auf eine Segmentierung des Strömungsverteilers komplett verzichtet wird. Mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode wurde ein Vorgehen entwickelt, das sich der numerischen Durchschnittsbildung über Volumenelemente sowie der Dünnschicht-Approximation bedient und eine quantitative Analyse von Lateralströmen ermöglicht. Im Experiment wurde nachgewiesen, dass sich die Querströme mit Hilfe dieses Vorgehens und der verwendeten Simulationsparameter korrekt berechnen lassen. Unter der Annahme einer stark inhomogenen Stromdichteverteilung konnte eine Obergrenze der Messunsicherheit definiert und die wesentlichen Einflussparameter untersucht werden. Es lässt sich festhalten, dass das Messverfahren umso genauer wird, je mehr man sich dem Entwicklungsziel einer homogenen Stromdichteverteilung über die aktive Fläche annähert und je kleiner der Messkreiswiderstand realisiert werden kann. Im Vergleich zu segmentierten Bipolarplatten treten bei unsegmentierten Strömungsverteilern inhärent höhere Messunsicherheiten auf, welche die Anwendungstauglichkeit der entwickelten Methode jedoch nicht grundsätzlich ausschließen. Vor allem im Hinblick auf die Anwendung in technisch relevanten PEFC und in Brennstoffzellenstapeln ist das Vorgehen mit unsegmentierten Bipolarplatten eindeutig vorzuziehen. Eine Abschätzung der dabei auftretenden Lateralströme ist anhand des Finite-Elemente-Modells möglich und gegebenenfalls für die korrekte Interpretation gemessener Stromdichteverteilungen heranzuziehen.

Die praktische Umsetzung des Messverfahrens erfolgte in zwei Schritten, wobei die Sensorplatten jeweils an die in Kapitel 3 spezifizierten Zellkonfigurationen S-100-1 bzw. S-100-10 des ZSW Ulm

angepasst wurden. Im ersten Schritt wurde eine Matrix aus 3×3 Shuntwiderständen realisiert, womit die Praxistauglichkeit des entwickelten Ansatzes unter Beweis gestellt und die Finite-Elemente-Simulationen zur Querstromproblematik verifiziert werden konnten. Systematische Messungen erfolgten mit einer optimierten Generation von Sensorplatinen, deren Aufbau detailliert in Kapitel 4.2 beschrieben ist. Die lokale Auflösung wurde zu diesem Zweck auf 5×5 Segmente erweitert.

Schwerpunkte der experimentellen Untersuchungen in Kapitel 5 der Arbeit waren der charakteristische Wasserhaushalt der Versuchszellen im stationären und transienten Betrieb sowie das Leistungsverhalten bei variablen Umsetzungsgraden der Reaktanden. Zur Quantifizierung der Homogenität bzw. Inhomogenität von Stromdichteverteilungen wurden die maximale Spannweite und die Streuung als Kenngrößen aus der beschreibenden Statistik adaptiert. Die wesentlichen Ergebnisse der Experimente lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Niedrige Feuchtezustände der Reaktanden vor dem Eintritt in die Zelle führen aufgrund lokaler Dehydration zu stark inhomogenen Stromdichteverteilungen. Der Einfluss der Reaktionsluft ist dabei signifikanter als der Einfluss des Wasserstoffs und die Effekte nehmen mit steigender Zelltemperatur zu.
- Experimentelle Untersuchungen und Bilanzrechnungen zum Wassermanagement auf Basis effektiver Transportkoeffizienten haben gezeigt, dass unter den gegebenen Betriebsparametern lokale Flutung eher auf der Anodenseite als auf der Kathodenseite auftritt. Lokale Flutung ist auch möglich, wenn gleichzeitig in einem Teilbereich der aktiven Fläche Dehydration vorherrscht.
- In transienten Messungen bei variablen Feuchtezuständen wurde festgestellt, dass es sich bei den resultierenden Ausgleichsmechanismen um sehr langsame Vorgänge handelt. Typische Zeitspannen bis zum Erreichen echt stationärer Endzustände liegen zwischen zwei und drei Stunden.
- Lokale Flutungseffekte lassen sich durch geeignete Temperaturgradienten über die aktive Fläche kompensieren, die durch variable Kühlmitteldurchsatzraten eingestellt werden. Durch einen lokalen Temperaturanstieg können jedoch auch Austrocknungserscheinungen hervorgerufen oder verstärkt werden.
- Bei feuchten Betriebszuständen wirkt sich die Orientierung der Zelle bzw. der Strömungskanäle wesentlich auf die Abfuhr von flüssigem Produktwasser aus. Die horizontale Lage von Versuchszellen erwies sich dabei insgesamt als ungünstiger für das Leistungsverhalten als die vertikale Stellung.
- Sauerstoffverarmung bei hohen Umsetzungsgraden der Reaktionsluft führt stromabwärts zu einem Rückgang der lokalen Stromdichten und resultiert in einem ausgeprägten Minimum der elektrochemischen Aktivität am Ausgang der Restluft. Exzessive Sauerstoffverarmung führt zu einem Einbruch der Zellspannung.
- Hohe Umsetzungsgrade bis nahezu 100 % auf der Anodenseite wirken sich bei reinem Wasserstoff als Oxydant weniger gravierend aus. Die resultierenden Stromdichteverteilungen deuten jedoch darauf hin, dass die Ansammlung von Kondensat auf der Anodenseite einen kontinuierlichen Betrieb im sogenannten Dead-End-Modus behindert.

Insgesamt haben die Untersuchungen gezeigt, dass der Idealfall einer homogenen Zelle im praktischen Betrieb nur schwer zu realisieren ist. Vielmehr ist ein Kompromiss zwischen einer hohen integralen Leistungsdichte, einer möglichst gleichmäßigen Ausnutzung der aktiven Fläche und einer langen Lebensdauer der Brennstoffzelle zu suchen. Die Messung lokaler Stromdichten sowie deren Auswertung

mit Hilfe statistischer Kenngrößen stellen hierfür effektive Werkzeuge dar, die das grundlegende Verständnis der chemisch-physikalischen Mechanismen fördern. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse und unter Berücksichtigung der spezifischen Vorteile des entwickelten Messverfahrens lassen sich als zukünftige Schwerpunkte für experimentelle Arbeiten die folgenden Anwendungsfelder und Einsatzbereiche identifizieren:

- Weiterführende Untersuchungen bei variablen Betriebsparametern, z.B. Befeuchtung des Anodengases, selbstbefeuchtender Betrieb von Versuchszellen, Variation der Gasdrücke, etc.
- Analyse unterschiedlicher Kombinationen von Membran-Elektroden-Einheiten, Gasdiffusionslagen und Strömungsverteilern, die für verschiedene Einsatzbedingungen optimiert sind.
- Betrieb von Versuchszellen mit Reformatgasen als Oxydant und orts aufgelöste Analyse von Massentransportvorgängen und CO-Vergiftung.
- Untersuchung lokaler Degradationsmechanismen in Langzeitversuchen oder beschleunigten Lebensdauertests, unter Umständen ergänzt durch Post-Mortem-Analysen der Zellkomponenten.
- Detaillierte Analyse lokaler Phänomene durch die kombinierte Anwendung unterschiedlicher Diagnosemethoden in Verbindung mit der orts aufgelösten Stromdichtemessung (vgl. Kapitel 4.1).
- Grundlegende Untersuchungen zur Fortpflanzung und Kopplung von Inhomogenitäten zwischen den Einzelzellen eines Brennstoffzellenstapels und der Beeinflussung des Stackbetriebs (fluidodynamisch, thermisch, elektrisch) durch die Integration einer Sensorplatine.
- Stackintegration von Sensorplatinen an neuralgischen Stellen und quasi-dreidimensionale Analyse im stationären und dynamisch Betrieb bzw. unter realen Lastprofilen.

Im Hinblick auf die kombinierte und simultane Anwendung mehrerer Diagnosemethoden wurde in weiterführenden Versuchen bereits eine zusätzliche Matrix aus 4×4 Temperatursensoren in die Multilayer-Platine integriert, um Wechselwirkungen zwischen Temperatur- und Stromdichteverteilungen effektiver analysieren zu können. Hierfür wurde die Temperaturabhängigkeit des Kupfers ausgenutzt, indem äquidistante Widerstände in einer Zwischenlage herausgeätzt und im Betrieb von einem definierten Konstantstrom durchflossen wurden. Die Spannungsabfälle wurden gemessen und über Kalibrierkurven die lokalen Temperaturen ermittelt. Im Gegensatz zu thermographischen Verfahren bieten Widerstandstemperaturfühler die Möglichkeit, Temperaturprofile in situ und in Echtzeit zu erfassen. Schwierigkeiten bereitete in der praktischen Anwendung dieses Konzeptes jedoch die an den Shuntwiderständen anfallende Verlustwärme, die insbesondere bei hohen Segmentströmen die Messergebnisse verfälschte. Darüber hinaus wird mit diesem Ansatz nicht die Temperaturverteilung an der aktiven Schicht gemessen, sondern im wesentlichen das Temperaturprofil im Kühlmedium. Neben der Optimierung des Messaufbaus durch eine geeignete Anordnung der Widerstände sind daher numerische Verfahren zu entwickeln, mit deren Hilfe die Temperaturverteilungen in den relevanten Schichten aus gemessenen Randwerten bestimmt werden können.

Wesentlich unterstützt wurden die experimentellen Ergebnisse der Arbeit schließlich durch die Simulationsrechnungen in Kapitel 6, mit deren Hilfe Massentransportvorgänge in den Strömungsverteilern und Gasdiffusionslagen der Zellkonfiguration S-100-1 analysiert wurden. Hierfür wurden die Methoden der numerischen Strömungssimulation angewendet, die auf der Lösung von partiellen Differentialgleichungen für die Massen-, Impuls- und Energieerhaltung basieren (Navier-Stokes-Gleichungen). Als Simulationswerkzeuge dienten die kommerziellen Softwarepakete Ansys ICEM CFD (Erstellung

der Modellgeometrie, Netzgenerierung) und Ansys CFX[®] (numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen, Prä-/Postprozessor).

Um die Qualität des Rechengitters und die numerische Stabilität der Rechenergebnisse bereits auf Kanalebene zu validieren, wurde zunächst der globale Druckabfall über den kathodischen Strömungsverteiler bei unterschiedlichen Luftdurchsatzraten simuliert und mit Messergebnissen verglichen. Die Modellansätze waren sowohl laminarer als auch turbulenter Natur, wodurch über den gesamten Durchflussbereich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment erreicht wurde. Für die anschließende Modellierung von Flowfield-Backing-Kombinationen im Leerlaufbetrieb wurden vereinfachende Annahmen getroffen, die im wesentlichen die Gasdiffusionslage betrafen. Unter der Voraussetzung, dass der Einfluss der mikroporösen Beschichtung auf die untersuchten Transportphänomene zu vernachlässigen ist, wurde der geometrische Rechenraum auf das Trägermaterial Sigracet[®] GDL 10 BA beschränkt. Weiterhin wurde unterstellt, dass sich die Gasdiffusionsschicht gleichmäßig komprimiert, d.h. es wurde nicht unterschieden zwischen Bereichen unter den Stegen und den Kanälen des Gasverteilers. Innerhalb der Gasdiffusionslage wurden die Fluidströme durch das Gesetz von Darcy beschrieben, das einen linearen Zusammenhang zwischen dem Druckgradienten und der lokalen Strömungsgeschwindigkeit zum Ausdruck bringt. Als Stoff- bzw. Materialparameter gehen dabei die temperaturabhängige dynamische Viskosität des Fluids und der Permeabilitätstensor des porösen Mediums in die Berechnungen ein. Die Gasdiffusionsschicht wurde als orthotropes Material modelliert, d.h. es wurden unterschiedliche Gasdurchlässigkeiten in der Ebene und senkrecht zur Ebene angesetzt. Während die through-plane-Permeabilität von GDL 10 BA aus Herstellerangaben zu $k_{TP} = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ extrapoliert werden konnte, war für die Ermittlung der in-plane-Permeabilität k_{IP} unter mechanischer Kompression ein differenzierteres Vorgehen notwendig. Bei konstanten Durchsatzraten wurde hierfür die in-plane-Permeabilität variiert und jeweils der globale Druckabfall über die anodische und kathodische Halbzelle simuliert. Anschließend wurde ein sogenannter Parameterfit durchgeführt, indem die simulierten Druckabfälle mit Versuchsergebnissen an realen Halbzellen verglichen und der Parameterwert mit der größten Korrelation zwischen Modell und Experiment zu $k_{IP} = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ ermittelt wurde. Unter den getroffenen Annahmen ließen sich mit diesen Ergebnissen lokale Fluidströme auf makroskopischer Ebene korrekt abbilden.

Die Simulation von Lastzuständen an der Anode erfolgte unter Verwendung der ermittelten Gasdurchlässigkeiten in einem experimentell gestützten Modellansatz, der auf gemessenen Stromdichteverteilungen mit 5×5 Segmenten basierte. Dabei wurde der elektrochemische Stoffumsatz durch Massensenken nachgebildet, die mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes aus den lokalen Stromdichten berechnet und als Randbedingungen angesetzt wurden. Weitere Modellannahmen betrafen den charakteristischen Wasserhaushalt von PEFC, insbesondere die Rückdiffusion von Wasser auf die Anodenseite infolge eines Konzentrationsgefälles über die Membran. Zur Nachbildung dieses Wassertransfers wurde Wasserdampf zusammen mit dem Wasserstoff als Gasgemisch in die anodische Halbzellengeometrie eingebracht. Der Massenanteil des Wasserdampfs am Zelleingang wurde variiert, um unterschiedliche Rückdiffusionsraten bzw. effektive Transportkoeffizienten zu simulieren. Zusätzlich wurde stets von Einphasenströmungen ausgegangen und Übersättigung bei feuchten Betriebszuständen zugelassen. Mit Hilfe dieses Modells wurden zwei unterschiedliche Lastzustände simuliert, um den Einfluss der Zelltemperatur auf den anodenseitigen Wasserhaushalt zu untersuchen. Bei einer niedrigen Betriebstemperatur von 50°C und einem Taupunkt der Luft von 40°C konnte aus den Simulationsergebnissen abgeleitet werden, dass lokale Wasserdampfkondensation bzw. Flutung an der Anode für die stark inhomogene Stromdichteverteilung verantwortlich ist. Bereiche, die im Modell bereits bei mäßiger Rückdiffusion einen hohen Feuchtezustand aufwiesen, stimmten gut mit lokalen Stromdichtesenken im Experiment überein. Aussagen hinsichtlich lokaler Flutung auf der Anodenseite der Zellgeneration

S-100-1, die in Kapitel 5.2 auf der Basis von Experimenten und einfachen Bilanzrechnungen getroffen wurden, konnten durch die Simulationen somit gestützt werden. Im Vergleich zu dem relativ feuchten Betriebszustand war die Stromdichte nach der Erhöhung der Zelltemperatur von 50 auf 60°C wesentlich gleichmäßiger verteilt. In den Modellrechnungen waren von der Anodenseite her ebenfalls keine signifikanten Inhomogenitäten mehr zu erkennen, die auf lokale Flutung oder Verarmung an Reaktanden hingedeutet hätten. Lokale Austrocknung, die sich im Experiment nahe des Lufteintritts abzeichnete, konnte mit dem implementierten Simulationsmodell jedoch nicht dargestellt werden.

Zusammenfassend ist der in der Arbeit entwickelte Modellansatz dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Reaktionskinetik als auch der Stoffaustausch über die Membran implizit über die Randbedingungen des Finite-Elemente-Modells berücksichtigt waren. Dadurch konnten lokale Strömungsphänomene in einer technisch relevanten Halbzelle mit relativ geringen Rechnerressourcen und innerhalb vertretbarer Rechenzeiten simuliert und im Hinblick auf gemessene Stromdichteverteilungen analysiert werden. Die Simulationsergebnisse bei variablen Feuchtezuständen ließen jedoch auch die Grenzen des Ansatzes erkennen, die im wesentlichen auf die stark vereinfachte Betrachtung des Wasserhaushalts zurückzuführen sind. Differenziertere Modelle für lokale Wasserdampfkondensation, Austrocknung und echt lateralen Wassertransfer über die Membran würden die Genauigkeit signifikant erhöhen und zudem eine entsprechende Analyse der kathodischen Halbzelle unter realistischen Randbedingungen ermöglichen. Letztendlich führen solche erweiterten Ansätze hin zu vollständigen PEFC-Modellen, in denen die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Energie, Spezies und Ladung mit den Gleichungen der elektrochemischen Reaktionskinetik gekoppelt sind.

Quellenverzeichnis

- [1] B. Höhle, T. Grube, D. Stolten, Strategien einer zukünftigen Energiewirtschaft – Brennstoffzellensysteme und Wasserstoff als Energieträger, *BWK* **56**(1/2) (2004) S4-S7.
- [2] B. Höhle, Wasserstoff und Brennstoffzellensysteme – Optionen für eine zukünftige Energiewirtschaft, *ew* **103**(10) (2004) 57-62.
- [3] J. Schmid, T. Meyer, L. Jörissen, Netzmanagement und Integration von Brennstoffzellen, Forschungsverbund Sonnenenergie (FVS) Themen 2004, 16-22, Berlin 2004.
- [4] J. Nitsch, P. Viebahn, B. Höhle, C. Hebling, Wasserstoffnutzung – Ökobilanzen, Kosten und Endenergiestrukturen, Forschungsverbund Sonnenenergie (FVS) Themen 2004, 41-48, Berlin 2004.
- [5] L. Jörissen, J. Scholta, W. Lehnert, J. Garcke, Brennstoffzellen – eine allgemeine Einführung, Internationaler Deutscher Wasserstoff-Energietag, Essen 2004.
- [6] V. Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, The Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Electrochem. Soc. Interface* **13**/3 (2004) 17-19.
- [7] M.L. Perry, S. Kotso, A backup power solution with no batteries, Proceedings INTELEC 2004, 210-217, Chicago, 2004.
- [8] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 587-599.
- [9] M. Ciureanu, S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy, *Catalysis Today* **82** (2003) 195-206.
- [10] B. Andraus, Die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle: Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie, Dissertation Nr. 2598, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne 2002.
- [11] F. Richter, C.-A. Schiller, N. Wagner, Current interruption technique – measuring low impedances at high frequencies, ZAHNER-elektrik GmbH & Co. KG Electrochemical Applications **1** (2002) 1-6.
- [12] F.N. Büchi, A. Marek, G.G. Scherer, In situ membrane resistance measurements in polymer electrolyte fuel cells by fast auxiliary current pulses, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1895-1901.
- [13] F.N. Büchi, A.B. Geiger, R.P. Neto, Dependence of current distribution on water management in PEFC of technical size, *J. Power Sources* **145** (2005) 62-67.
- [14] M.L. Perry, T.F. Fuller, A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) S59-S67.
- [15] D.S. Scott, Fuelcells: chip of the future?, *Int. J. Hydrogen Energy* **29** (2004) 1089-1093.

- [16] Fuel Cell Handbook (fifth edition), U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown/West Virginia 2000.
- [17] A. Heinzl, F. Mahlendorf, J. Roes, J. Garcke, Tutorial Brennstoffzellentechnologie - Thermodynamik, Aufbau und Funktionsprinzip von Brennstoffzellen, Deutscher Wasserstoff-Energetag, Essen 2002.
- [18] J.M. Corrêa, F.A. Farret, L.N. Canha, M.G. Simões, An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach, *IEEE Trans. Industr. Electronics* **51** (2004) 1103-1112.
- [19] J.J. Baschuk, X. Li, Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding, *J. Power Sources* **86** (2000) 181-196.
- [20] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie* (Wiley-VCH), Weinheim 1998.
- [21] C. He, S. Desai, G. Brown, S. Bollepalli, PEM fuel cell catalysts: Cost, performance, and durability, *Electrochem. Soc. Interface* **14/3** (2005) 41-44.
- [22] C. Wieser, Stromdichteverteilung und Leistungsverhalten der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, *VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 6, Nr. 454*, 2002.
- [23] K. Kordes, G. Simader, *Fuel cells and their applications* (VCH Verlagsgesellschaft mbH), Weinheim 1996.
- [24] G. Squadrito, G. Maggio, E. Passalacqua, F. Lucrano, A. Patti, An empirical equation for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) behaviour, *J. Appl. Electrochem.* **29** (1999) 1449-1455.
- [25] D. Dunwoody, J. Leddy, Proton exchange membranes: the view forward and back, *Electrochem. Soc. Interface* **14/3** (2005) 37-39.
- [26] M. Hogarth, X. Glipa, High temperature membranes for solid polymer fuel cells, DTI/Pub URN 01/893, UK Department of Trade and Industry 2001.
- [27] V. Mehta, J. Smith Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *J. Power Sources* **114** (2003) 32-53.
- [28] S. Cleghorn, J. Kolde, W. Liu, Catalyst coated composite membranes, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications* **3** (John Wiley & Sons), Chichester 2003.
- [29] M.F. Mathias, R. Makharia, H.A. Gasteiger, J.J. Conley, T.J. Fuller, C.J. Gittleman, S.S. Kocha, D.P. Miller, C.K. Mittelstaedt, T. Xie, S.G. Yan, P.T. Yu, Two fuel cell cars in every garage?, *Electrochem. Soc. Interface* **14/3** (2005) 24-35.
- [30] S. Thomas, M. Zalbowitz, *Fuel cells – green power*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos/New Mexico 1999.
- [31] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, *J. Power Sources* **130** (2004) 61-76.
- [32] M. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert, Diffusion media materials and characterisation, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications* **3** (John Wiley & Sons), Chichester 2003.

- [33] M.V. Williams, E. Begg, L. Bonville, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Characterization of gas diffusion layers for PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* **151** A1173-A1180 (2004).
- [34] A. Wagner, Bipolarplatten für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen: Stand der Technik und zukünftige Entwicklungen, Studienarbeit, Lehrstuhl für Energiewirtschaft und Anwendungstechnik, Technische Universität München 2004.
- [35] E.-A. Cho, U.-S. Jeon, H.-Y. Ha, I.-H. Oh, Characteristics of bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* **125** (2004) 178-182.
- [36] E. Middelmann, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen, E. de Waal, Bipolar plates for PEM fuel cells, *J. Power Sources* **118** (2003) 44-46.
- [37] A. Heinzl, F. Mahlendorf, O. Niemzig, C. Kreuz, Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells, *J. Power Sources* **131** (2004) 35-40.
- [38] J. Wind, R. Späth, W. Kaiser, G. Böhm, Metallic bipolar plates for PEM fuel cells, *J. Power Sources* **105** (2002) 256-260.
- [39] H. Wang, M.-A. Sweikart, J. Turner, Stainless steel as bipolar plate material polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* **115** (2003) 243-251.
- [40] S.-J. Lee, C.-H. Huang, J.-J. Lai, Y.-P. Chen, Corrosion-resistant component for PEM fuel cells, *J. Power Sources* **131** (2004) 162-168.
- [41] H. Wang, J.-A. Turner, Ferritic stainless steels as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* **128** (2004) 193-200.
- [42] A. Kumar, R.-G. Reddy, Materials and design development for bipolar/enplates in fuel cells, *J. Power Sources* **129** (2004) 62-67.
- [43] M. Hayase, T. Kawase, T. Hatsuzawa, Miniature 250 μm thick fuel cell with monolithically fabricated silicon electrodes, *Electrochem. Solid-State Letters* **7** (2004) A231-A234.
- [44] A. Heinzl, R. Nolte, K. Ledjeff-Hey, M. Zedda, Membrane fuel cells – concepts and system design, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 3817-3820.
- [45] M.D. Ruge, Entwicklung eines flüssigkeitsgekühlten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels mit einer Leistung von 6,5 kW, Dissertation No. 14901, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 2003.
- [46] U. Dewald, Membran, Katalysator oder Elektroden? Was Brennstoffzellen heute noch teuer macht, Initiative Brennstoffzelle – Nachrichten, <http://www.initiative-brennstoffzelle.de/de/ibz/live/nachrichten/detail/109.html>, 2004.
- [47] B.D. James, G.D. Ariff, R.C. Kuhn, D.B. Myers, DFMA Cost Estimates of Fuel-Cell/Reformer Systems at Low/Medium/High Production Rates, Annual Progress Report for the Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Directed Technologies Inc. 2003.
- [48] B. Geyer, Model breaks down cost of PEMFC system, *Fuel Cell Catalyst* **2**(3) (2002) 2.
- [49] F.N. Büchi, S. Srinivasan, Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases – fundamental aspects, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 2767-2772.

- [50] G.J.M. Janssen, M.L.J. Overvelde, Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient, *J. Power Sources* **101** (2001) 117-125.
- [51] K. Tüber, Analyse des Betriebsverhaltens von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen für portable Systeme, Dissertation, Universität Duisburg-Essen 2004.
- [52] T. Smolinka, Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen PEM-Brennstoffzelle, Dissertation, Universität Ulm 2005.
- [53] R. Eckl, W. Zehntner, C. Leu, U. Wagner, Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack, *J. Power Sources* **138** (2004) 137-144.
- [54] J. Zhang, D. Kramer, R. Shimoi, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging Part B. Material variations, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 2715-2727.
- [55] A. Glüsen, D. Stolten, Membranen für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, *Chemie Ingenieur Technik* **75** (2003) 1591-1597.
- [56] W.L. Gore & Associates, Inc., Primea[®] Series 56 MEAs for stationary PEM fuel cells datasheet, www.gore.com/fuelcells, 2005.
- [57] persönliche Mitteilung von O. Teller, W.L. Gore & Associates GmbH, Putzbrunn 2005.
- [58] SGL Technologies GmbH, Sigracet[®] GDL 10, 30 & 31 series gas diffusion layer, http://www.sglcarbon.com/sgl_t/fuelcell/index.html, 2005.
- [59] M. Franzler, Untersuchung des Wasserhaushalts einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle mittels ortsaufgelöster Strommessung, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Energiewirtschaft und Anwendungstechnik, TU München 2005.
- [60] S. Cleghorn, Technical data – Primea[®] series MEAs, W.L. Gore & Associates, Inc. 2000.
- [61] persönliche Mitteilung von M. Grünerbel, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Ulm 2004.
- [62] J. Kim, S.M. Lee, S. Srinivasan, C.E. Chamberlin, Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2670-2674.
- [63] G. Squadrito, G. Maggio, E. Passalacqua, F. Lucrano, A. Patti, An empirical equation for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) behaviour, *J. Appl. Electrochem.* **29** (1999) 1449-1455.
- [64] A.Z. Weber, J. Newman, Modelling transport in polymer-electrolyte fuel cells, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4679-4726.
- [65] L. Råde, B. Westergren, *Springers Mathematische Formeln* (Springer-Verlag), Berlin/Heidelberg 1996.
- [66] L. Gubler, G.G. Scherer, A. Wokaun, Effects of cell and electrode design on the CO tolerance of polymer electrolyte fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 325-329.
- [67] R. Grinzinger, Bestandsaufnahme und numerische Simulation von Methoden zur ortsaufgelösten Strommessung in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Energiewirtschaft und Anwendungstechnik, Technische Universität München 2003.

- [68] A. Hakenjos, K. Tüber, J.O. Schumacher, C. Hebling, Characterising PEM fuel cell performance using current distribution measurement in comparison with a CFD model, Proceedings 2nd European PEFC Forum, 209-217, Luzern, 2003.
- [69] M. Noponen, T. Mennola, M. Mikkola, T. Hottinen, P. Lund, Measurement of current distribution in a free-breathing PEMFC, *J. Power Sources* **106** (2002) 304-312.
- [70] Z. Liu, Z. Mao, B. Wu, L. Wang, V.M. Schmidt, Current density distribution in PEFC, *J. Power Sources* **141** (2005) 205-210.
- [71] Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, T.-H. Yang, G.-G. Park, C.-S. Kim, Current distribution in a single cell of PEMFC, *J. Power Sources* **118** (2003) 193-199.
- [72] G. Bender, M.S. Wilson, T.A. Zawodzinski, Further refinements in the segmented cell approach to diagnosing performance in polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* **123** (2003) 163-171.
- [73] A.B. Geiger, R. Eckl, A. Wokaun, G.G. Scherer, An approach to measuring locally resolved currents in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A394-A398.
- [74] M.M. Mench, C.Y. Wang, M. Ishikawa, In situ current distribution measurements in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A1052-A1059.
- [75] N. Rajalakshmi, M. Raja, K.S. Dhathathreyan, Evaluation of current distribution in a proton exchange membrane fuel cell by segmented cell approach, *J. Power Sources* **112** (2002) 331-336.
- [76] C. Wieser, A. Helmbold, E. Gülzow, A new technique for two-dimensional current distribution measurements in electrochemical cells, *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 803-807.
- [77] C. Wieser, A. Helmbold, Verfahren zur Bestimmung des Stoffumsatzes bei elektrochemischen Reaktionen und elektrochemische Einheit, Patentschrift DE 197 50 738 C 1, Deutsches Patent- und Markenamt 1999.
- [78] A. Geiger, Characterization and development of direct methanol fuel cells, Dissertation Nr. 14872, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 2002.
- [79] J. Stumper, S.A. Campbell, D.P. Wilkinson, M.C. Johnson, M. Davis, In-situ methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 3773-3783.
- [80] S.A. Freunberger, M. Reum, J. Evertz, A. Wokaun, F.N. Büchi, Measuring the current distribution in PEFCs with sub-millimeter resolution – I. Methodology, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A2158-A2165.
- [81] S.J.C. Cleghorn, C.R. Derouin, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, A printed circuit board approach to measuring current distribution in a fuel cell, *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 663-672.
- [82] D.J.L. Brett, S. Atkins, N.P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, A.R. Kucernak, Measurement of current distribution along a single flow channel of a solid polymer fuel cell, *Electrochem. Commun.* **3** (2001) 628-632.
- [83] S. Schönbauer, T. Kaz, H. Sander, E. Gülzow, Segmented bipolar plate for the determination of current distribution in polymer electrolyte fuel cells, Proceedings 2nd European PEFC Forum, 231-237, Luzern 2003.

- [84] T. Kaz, H. Sander, Gasverteilungselement und Brennstoffzellensystem, Offenlegungsschrift DE 101 51 601 A 1, Deutsches Patent- und Markenamt 2003.
- [85] R. Kraume, Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Stromdichteverteilung, Temperaturverteilung und Druckverteilung über den Querschnitt eines Leiters, Patentschrift DE 102 13 479 A 1, Deutsches Patent- und Markenamt 2003.
- [86] xcellvision GmbH (heute TomoScience GbR), Magnetotomographie bei Brennstoffzellen - Kurzbeschreibung der Technik, <http://www.xcellvision.com/german/technik/technik.html>, 2005.
- [87] K.-H. Hauer, R. Potthast, T. Wüster, D. Stolten, Magnetotomography – a new method for analysing fuel cell performance and quality, *J. Power Sources* **143** (2005) 67-74.
- [88] A. Hakenjos, H. Münter, U. Wittstadt, C. Hebling, A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution and flow field flooding, *J. Power Sources* **131** (2004) 213-216.
- [89] D.J.L. Brett, S. Atkins, N.P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, A. Kucernak, Localized impedance measurements along a single channel of a solid polymer fuel cell, *Electrochem. Solid-State Letters* **6** (2003) A63-A66.
- [90] I.A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, Fast locally resolved electrochemical impedance spectroscopy in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A2092-A2103.
- [91] M. Noponen, T. Hottinen, T. Mennola, M. Mikkola, P. Lund, Determination of mass diffusion overpotential distribution with flow pulse method from current distribution measurements in a PEMFC, *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 1081-1089.
- [92] X.-G. Yang, N. Burke, C.-Y. Wang, K. Tajiri, K. Shinohara, Simultaneous measurements of species and current distributions in a PEFC under low-humidity operation, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A759-A766.
- [93] Q. Dong, J. Kull, M.M. Mench, Real-time water distribution in a polymer electrolyte fuel cell, *J. Power Sources* **139** (2005) 106-114.
- [94] D. Kramer, J. Zhang, R. Shimoï, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging Part A. Experimental, data treatment, and quantification, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 2603-2614.
- [95] Isola AG, Datenblatt IS410, www.isolaAG.com, 2003.
- [96] E. Schrüfer, Elektrische Messtechnik (Carl Hanser Verlag), München 1995.
- [97] persönliche Auskunft von M. Dreisbach, EXAD Electronic GmbH, München 2005.
- [98] D. Natarajan, T. van Nguyen, Effect of electrode configuration and electronic conductivity on current density distribution measurements in PEM fuel cells, *J. Power Sources* **135** (2004) 95-109.
- [99] R. Kröger, R. Unbehauen, Elektrodynamik (B.G. Teubner Verlag), Stuttgart 1993.
- [100] A.J. Schwab, Begriffswelt der Feldtheorie (Springer-Verlag), Berlin/Heidelberg 1990.

- [101] FEMLAB user's guide and introduction, COMSOL AB, Stockholm 2003.
- [102] Datenblatt [®]SIGRACET Bipolar Plate BMA 5, persönliche Mitteilung von P. Kauranen, SGL Technologies, Meitingen 2003.
- [103] Datenblatt [®]SIGRACET Gas Diffusion Media GDL 10 BB, persönliche Mitteilung von M. Mändle, SGL Technologies, Meitingen 2003.
- [104] FEMLAB support knowledge base, Solution number 902 - Thin film approximation, <http://www.euro.comsol.com/support/knowledgebase/902.php?highlight=902>, 2003.
- [105] M. Roos, E. Batawi, U. Harnisch, Th. Hocker, Efficient simulation of fuel cell stacks with the volume averaging method, *J. Power Sources* **118** (2003) 86-95.
- [106] R. Eckl, R. Grinzinger, W. Lehnert, Current distribution mapping in polymer electrolyte fuel cells – A finite element analysis of measurement uncertainty imposed by lateral currents, *J. Power Sources* **154** (2006) 171-179.
- [107] R. Eckl, Klebeversuche an Graphitmaterialien, internes Versuchsprotokoll, Lehrstuhl für Energiewirtschaft und Anwendungstechnik, TU München 2003.
- [108] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, Physik für Ingenieure (VDI-Verlag), Düsseldorf 1995.
- [109] H. Kuchling, Taschenbuch der Physik (Carl Hanser Verlag), München/Wien 1999.
- [110] A.A. Kulikovskiy, A. Kucernak, A.A. Kornyshev, Feeding PEM fuel cells, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 1323-1333.
- [111] G.J.M. Janssen, A phenomenological model of water transport in a proton exchange membrane fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A1313-A1323.
- [112] S.A. Freunberger, A. Wokaun, F.N. Büchi, In-plane effects of large-scale PEFCs – II. The influence of cooling strategy on cell performance, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A909-A913.
- [113] M. Wang, H. Guo, C. Ma, Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed, *J. Power Sources* **157** (2006) 181-187.
- [114] S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC, *J. Power Sources* **127** (2004) 127-134.
- [115] Z. Liu, L. Yang, Z. Mao, W. Zhuge, Y. Zhang, L. Wang, Behaviour of PEMFC in starvation, *J. Power Sources* **157** (2006) 166-176.
- [116] S. Mazumder, J.V. Cole, Rigorous 3-D mathematical modelling of PEM fuel cells – I. Model predictions without liquid water transport, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) 1503-1509.
- [117] C.-Y. Wang, Fundamental models for fuel cell engineering, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4727-4766.
- [118] H. Dohle, R. Jung, N. Kimiaie, J. Mergel, M. Müller, Interaction between the diffusion layer and the flow field of polymer electrolyte fuel cells – experiments and simulation studies, *J. Power Sources* **124** (2003) 371-384.

- [119] P.M. Wilde, M. Mändle, M. Murata, N. Berg, Structural and physical properties of GDL and GDL/BPP combinations and their influence on PEMFC performance, Proceedings 2nd European PEFC Forum, Luzern, 2003.
- [120] SGL Carbon Group – Fuel Cell Components, ®SIGRACET GDL 10, 30 & 31 series gas diffusion layer, http://www.sgllcarbon.com/sgl_t/fuelcell/index_d.html, 2006.
- [121] H. Ju, C.-Y. Wang, Experimental validation of a PEM fuel cell model by current distribution data, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A1954-A1960.
- [122] T. Berning, D. Lu, N. Djilali, Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell, *J. Power Sources* **106** (2002) 284-294.
- [123] S. Um, C.-Y. Wang, Computational study of water transport in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* **156** (2006) 211-223.
- [124] P.-W. Li, L. Schaefer, Q.-M. Wang, T. Zhang, M.K. Chyu, Multigas transportation and electrochemical performance of a polymer electrolyte fuel cell with complex flow channels, *J. Power Sources* **115** (2003) 90-100.
- [125] Y. Wang, C.-Y. Wang, A nonisothermal, two-phase model for polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A1193-A1200.
- [126] W. Kümmel, Technische Strömungsmechanik – Theorie und Praxis (B.G. Teubner GmbH), Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden 2001.
- [127] K. Hutter, Fluid- und Thermodynamik (Springer-Verlag), Berlin/Heidelberg 1995.
- [128] CFX-5 Solver Theory, Ansys, Inc., Canonsburg/PA 2004.
- [129] CFX-5 Solver Modelling, Ansys, Inc., Canonsburg/PA 2004.
- [130] H. Recknagel, E. Sprenger, E.-R. Schramek, Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik (Oldenbourg Industrieverlag), München 2001.
- [131] W.P. Jones, B.E. Launder, The prediction of laminarization with a two-equation model of turbulence, *Int. J. Heat Mass Transfer* **15** (1972) 301-314.
- [132] B.E. Launder, G.J. Reece, W. Rodi, Progress in the development of a Reynolds stress turbulence closure, *J. Fluid Mech.* **68** (1975) 537-566.
- [133] K. Badstieber, Finite-Elemente-Modellierung von Gasströmungen in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Energiewirtschaft und Anwendungstechnik, Technische Universität München 2006.
- [134] I.E. Idelchik, Handbook of hydraulic resistance (Hemisphere Publishing Corporation), Washington/New York/London 1986.
- [135] J.G. Pharoah, On the permeability of gas diffusion media used in PEM fuel cells, *J. Power Sources* **144** (2005) 77-82.
- [136] J. Itonen, M. Mikkola, G. Linbergh, Flooding of gas diffusion backings in PEFCs – Physical and electrochemical characterization, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A1152-A1161.