

Zentrum für
BrennstoffzellenTechnik gGmbH
Name der Forschungsstelle

15279 N/1
AiF-Vorhaben-Nr.

01.08.2007 bis 31.12.2009
Bewilligungszeitraum

Abschlussbericht

(Forschungsstelle 1 von 2)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema

Systematische Untersuchung des Einflusses von Stromwelligkeit im
hoch- und niederfrequenten Bereich auf Polymer-Elektrolyt-Membrane
in Niedertemperatur-Brennstoffzellen

Duisburg, den 15.5.2010

Unterschrift des Projektleiters

El. Anlagen und Netze (EAN)
Name der Forschungsstelle

15279 N/2
AiF-Vorhaben-Nr.

01.08.2007 bis 31.12.2009
Bewilligungszeitraum

Abschlussbericht

(Forschungsstelle 2 von 2)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema

Systematische Untersuchung des Einflusses von Stromwelligkeit im hoch- und niederfrequenten Bereich auf Polymer-Elektrolyt-Membrane in Niedertemperatur-Brennstoffzellen

Duisburg, den 15/05/2010

J. Kant
Unterschrift des Projektleiters

„Systematische Untersuchung des Einflusses von Stromwelligkeit im hoch- und niederfrequenten Bereich auf Polymer-Elektrolyt- Membrane in Niedertemperatur-Brennstoffzellen “

- Abschlussbericht -

Dieser Abschlussbericht fasst die Ergebnisse des IGF-Vorhabens „Stromwelligkeit an Brennstoffzellen (15279 N)“ zusammen (Laufzeit 01.08.2007 – 31.07.2009). Dieses Projekt des ZVEI - Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e. V. - wurde gefördert mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AIF) aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestages.

Forschungsstellen:

ZBT GmbH, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, Abteilung Brennstoffzellen- und Systemtechnik.

Leitung: Prof. Dr. Angelika Heinzl

Projektleiter: Dr. Peter Beckhaus, 0203-7598-3020, p.beckhaus@zbt-duisburg.de

Wiss. Mitarbeiter: Dipl.-Ing. Sönke Gößling, 0203-7598-1171, s.goessling@zbt-duisburg.de

Universität Duisburg-Essen, Fachgebiet Elektrische Anlagen und Netze

Leitung: Prof. Dr. István Erlich

Projektleiter: Prof. Dr. Gerhard Krost, 0203-379-3222, gerhard.krost@uni-due.de

Wiss. Mitarbeiterin: Msc. Maike Stark, 0203-379-1030, maike.stark@uni-due.de

Im Mai 2010

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung	1
2	Ursachen für die Entstehung von Stromwelligkeiten	2
2.1	Wechselrichter	2
2.2	Entstehung der Stromwelligkeit	4
3	Versuchsaufbauten	6
3.1	Brennstoffzellenstacks	6
3.2	Langzeitversuchsstand	8
3.2.1	Teststand	8
	Elektronische	9
3.2.2	Last	9
3.2.3	Ansteuerung der elektrischen Last	10
3.2.4	Stromregler und Last	10
3.2.5	Spannungsmessung über den Shunt (Messverstärker)	11
3.2.6	Strombegrenzung	11
3.2.7	Temperaturüberwachung	12
3.3	Kurzzeitversuchsstand	14
3.3.1	Teststand	14
3.3.2	Elektronische Last	15
4	In-situ Charakterisierungsmethoden	15
4.1	Strom-Spannungskennlinie (Polarisationskurve)	16
4.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	17
4.2.1	Elemente der Elektrotechnik und der Elektrochemie	19
5	Versuchsdurchführung	22
5.1	Langzeitversuch 1	22
5.2	Langzeitversuch 2	25
	Langzeitversuch 3	30
5.3	Zusammenfassung der Dauerversuche	38
5.4	Kurzzeitversuche	38
5.5	Kurze Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	45
6	Modell der Brennstoffzelle	46
6.1	Modell der Gasräume	46
6.2	Elektrisches Äquivalenzschaltbild der PEM-Brennstoffzelle	47
6.2.1	Mathematisches Simulationsmodell	55
6.2.2	Ergebnisse und Verifikation der Modellierung	57
7	Zusammenfassung und Ausblick	60
8	Quellenverzeichnis	i
9	Aus dem Projekt hervorgegangene Publikationen	ii

1 Einleitung

Für die Wandlung des durch eine Brennstoffzelle erzeugten elektrischen Gleichstromes in Wechselstrom für zu versorgende Verbraucher oder zur Einspeisung in das elektrische Netz werden leistungselektronische Schaltungen verwendet. Durch deren Nichtlinearität wird der Brennstoffzelle zusätzlich zum Gleichstrom ein Wechselstromanteil aufgeprägt, der sich aus mehreren Frequenzanteilen im hoch- und niederfrequenten Bereich zusammensetzt. Diese Stromwelligkeit, aus dem Englischen auch als „Ripple“ bekannt, hat Einfluss auf die Brennstoffzelle, der sich in einer Wirkungsgradverschlechterung direkt messen lässt; weitere diskutierte Phänomene lassen aber zum Beispiel auch auf degradierende Einflüsse schließen.

Nach Stand internationaler Publikationen ist trotz Kenntnis der Existenz solcher Phänomene eine umfassende Analyse der effektiven Auswirkungen der Stromwelligkeit unterschiedlicher Frequenzen und Amplituden auf die Brennstoffzellen nicht existent. Insbesondere Hersteller von leistungselektronischen Schaltungen (Wandlern) - aber auch Entwickler von Brennstoffzellen und ihren Bauteilen - benötigen andererseits belastbare Informationen über die sich ergebenden Konsequenzen für die am Gesamtsystem beteiligten Komponenten und demzufolge einzuhaltende Grenzwerte der Welligkeit. An die Entwickler und Hersteller von Wechselrichtern für Brennstoffzellensysteme werden heute erhebliche Anforderungen hinsichtlich Wirkungsgrad und Produktionskosten gestellt. In Lastenheften für Wechselrichter an Brennstoffzellen geforderte Obergrenzen für die Stromwelligkeit werden auf Basis nicht belastbarer Informationen definiert und erzwingen damit einen großen Aufwand für entsprechende Filtertechniken. Eine Reduzierung dieses Aufwands, die bei im Projekt erlangter Kenntnis der Zusammenhänge möglich erscheint, kann somit erheblich zur Wirkungsgradverbesserung und Kostenreduzierung beitragen.

Die wissenschaftliche Herausforderung im hier vorgestellten Projekt bestand darin, sowohl die Langzeit- als auch die Kurzeitwirkungen der Stromwelligkeit auf PEM-Brennstoffzellen durch Messung und Modellbildung systematisch zu analysieren mit dem Ziel, dass daraus fundierte Vorschläge für zulässige Grenzwerte der Welligkeit erarbeitet werden können. Die besondere Bedeutung der durchgeführten Arbeiten liegt darin, dass die praktische und theoretische Analyse der behandelten Phänomene in Rahmendefinitionen und Vorschläge für konkrete konstruktive und systematische Änderungen für unterschiedliche Bereiche in der Technologiekette von Brennstoffzellensystemen gemündet haben: Die Ergebnisse kommen insbesondere den Herstellern von leistungselektronischen Wandlern zu gute, darüber hinaus werden aber auch System- und Brennstoffzellenentwickler und auch Membranhersteller von den Ergebnissen profitieren.

2 Ursachen für die Entstehung von Stromwelligkeiten

Ursächlich für die Stromwelligkeiten an der Brennstoffzelle sind die Wechselrichter, die die von der BZ gelieferte Gleichspannung in eine Wechselspannung umwandeln. Durch die abwechselnde Ansteuerung der einzelnen IGBT-Brückenzweige ebenso wie durch die Taktfrequenzen der IGBTs wird Einfluss auf die DC-Spannung der Brennstoffzelle genommen. Der schaltungsspezifische Aufbau des Wechselrichters und die daraus resultierende charakteristische Eigenresonanzfrequenz des Wechselrichters liefert gleichspannungsseitig einen hochfrequenten Störeinfluss.

2.1 Wechselrichter

Bei gängigen Wechselrichtertypen werden die IGBTs in den einzelnen Brückenzweigen mittels einer Pulsweitenmodulation (PWM) angesteuert. Hierbei ist die Taktfrequenz von Typ zu Typ unterschiedlich. Ziel der PWM-Ansteuerung ist die Erreichung eines möglichst sinusförmigen Stromverlaufes wechselfspannungsseitig. Die Einspeisung ins Netz kann sowohl einphasig als auch dreiphasig erfolgen. Aufgrund der, im vergleich zur Netzspannung, geringen Stackspannung wird bei Wechselrichtern mit Spannungszwischenkreis ein Hochsetzsteller benötigt, dargestellt in Abbildung 1.

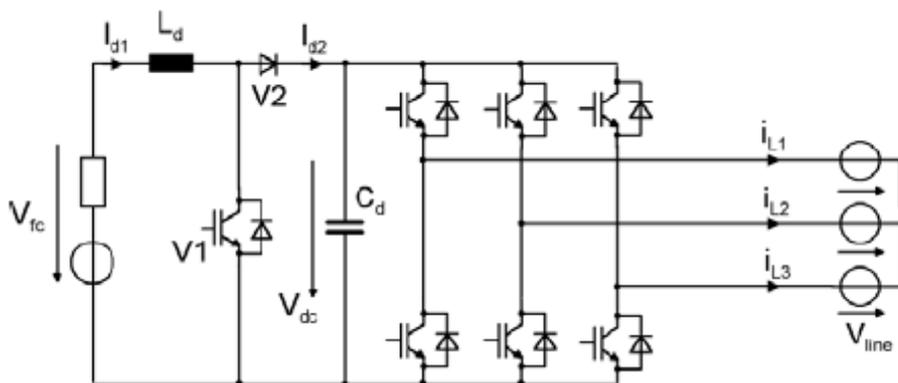


Abbildung 1: Dreiphasiger Wechselrichter mit Spannungszwischenkreis und Hochsetzsteller, [5]

Bei Wechselrichtern mit Stromzwischenkreis kann auf diesen verzichtet werden, da Aufgrund der Selbstinduktion der Spule der Wechselrichter die benötigte Spannung selbstständig erreicht, siehe hierzu Abbildung 2. Des Weiteren kann auch ein Transformator wechselfspannungsseitig für das Hochsetzen der Spannungsebene verwendet werden.

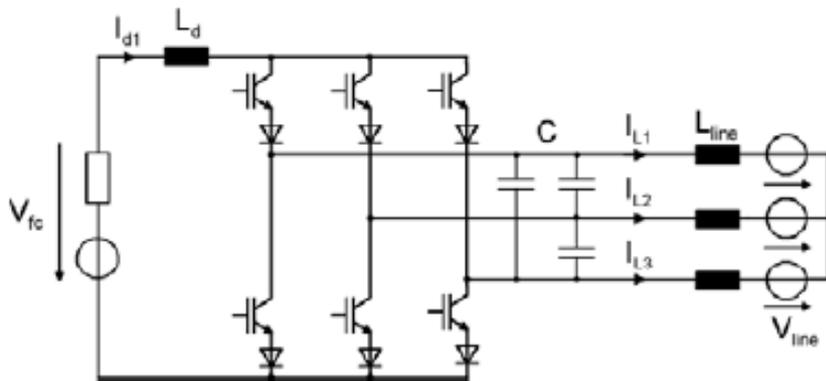


Abbildung 2: Dreiphasiger Wechselrichter mit Stromzwischenkreis, [5]

In den folgenden Abbildungen 3 und 4 sind die Spannungs- und Stromverläufe des einphasigen Wechselrichters sowohl auf der Gleichspannungsseite als auch auf der Wechselspannungsseite skizziert.

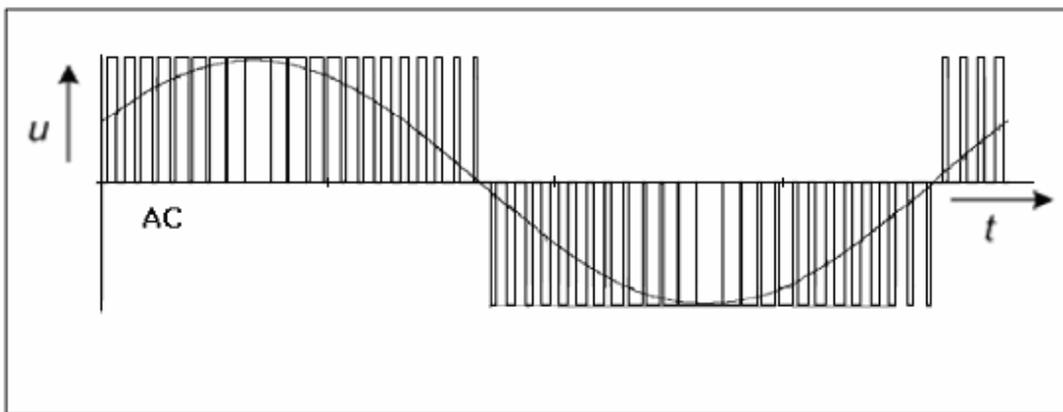


Abbildung 3: Spannungsverlauf auf der Wechselspannungsseite

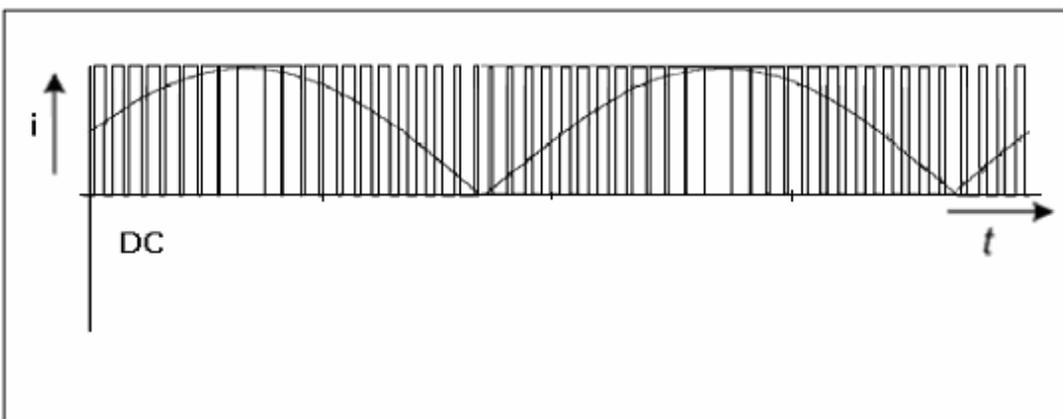


Abbildung 4: Stromverlauf auf der Gleichstromseite

2.2 Entstehung der Stromwelligkeit

Durch das Wechselrichten entstehen sowohl Rückwirkungen auf der Gleich- als auch auf der Wechselspannungsseite. Für die Brennstoffzelle selbst sind nur die Wechselwirkungen auf der Gleichspannungsseite interessant. Die Rückwirkungen auf dieser Seite lassen sich allgemein in drei Gruppen aufteilen:

Niederfrequenter Anteil: Der niederfrequente Anteil entsteht durch Modulations-einflüsse. Durch die abwechselnde Ansteuerung der IGBT-Brückenzeige entsteht auf der AC-Seite eine wechselnde positive und negative Ausgangsspannung; auf der DC-Seite wird dadurch der in der Abbildung 4 dargestellte Stromverlauf hervorgerufen. Es entsteht ein Verlauf der Form $y = |\cos(x)|$, gebildet aus einer Vielzahl von harmonischen Frequenzen wobei die zweite Harmonische (100 Hz) am stärksten auftritt. Die Fourierreihenentwicklung der Funktion gibt den genauen Faktor an, mit dem die jeweilige Harmonische in die Funktion eingeht:

$$f_n(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^n (a_k \cdot \cos(k\omega t) + b_k \cdot \sin(k\omega t)) \quad (1)$$

Da es sich bei der Kosinus-Funktion um eine gerade Funktion handelt, entfällt der Kosinus-Term.

Der Koeffizient b_k ergibt sich wie folgt:

$$b_k = \frac{2}{T} \int_c^{c+T} f(t) \cdot \sin(k\omega t) dt \quad (2)$$

Die Reihenentwicklung für $y=|\cos(x)|$ lautet somit:

$$f(x) = \frac{4}{\pi} \left(\frac{2 \cdot \sin(2x)}{3} + \frac{4 \cdot \sin(4x)}{15} + \frac{6 \cdot \sin(6x)}{35} + \dots \right) \quad (3)$$

Für $\sin(2x)$ ergibt sich ein Faktor von 0,85, für $\sin(4x)$ ergibt sich 0,34 und für $\sin(6x)$ immerhin noch ein Faktor von 0,22.

In der folgenden Abbildung 5, durch Messung der Spannung an den Umrichter-Klemmen auf der Gleichstromseite bei AC-Kopplung gewonnenen ist die zweite Harmonische klar zu erkennen.

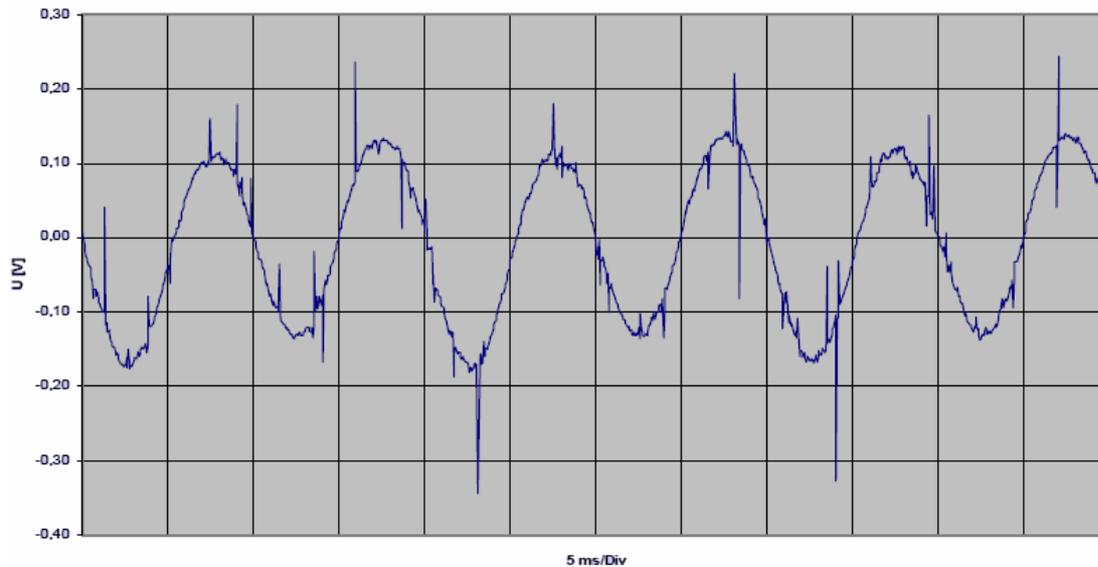


Abbildung 5: 2te Harmonische

Taktfrequenter Anteil: Der taktfrequente Anteil entsteht durch das Taktsignal, mit welchem die IGBTs geschaltet werden. Er liegt mit einigen kHz deutlich über dem niederfrequenten Anteil und ist bereits bei der niedrigen Zeitauflösung in Abb. 4.6 zu ersehen.

Im nachfolgenden, mit höherer Zeitauflösung gemessenen Oszillogramm Abbildung 6 lassen sich die möglichen Amplituden und Frequenzen erkennen, die ein Wechselrichter aufgrund seiner Taktfrequenz (von im vorliegenden Fall etwa 16 kHz) der Gleichstromseite aufprägen kann.

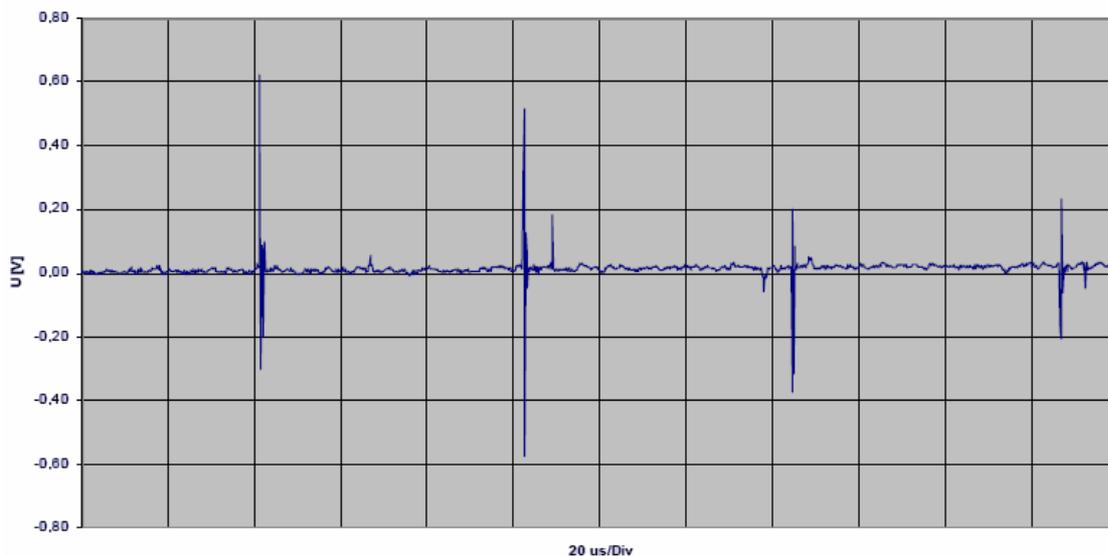


Abbildung 6: Taktfrequenz mit ca. 16,5 kHz

Eigenresonanzanteil: Die Eigenresonanz der Schaltung wird bei jedem Schaltvorgang neu angestoßen. Sie hängt zum einen von der Anordnung der Bauteile des Wechselrichters ab als auch von den verwendeten Bauteilen selbst. Die

Frequenzen der Eigenfrequenz liegen im MHz-Bereich. In Abbildung 7 ist die schaltungsspezifische Eigenresonanz eines betrachteten Wechselrichters dargestellt.

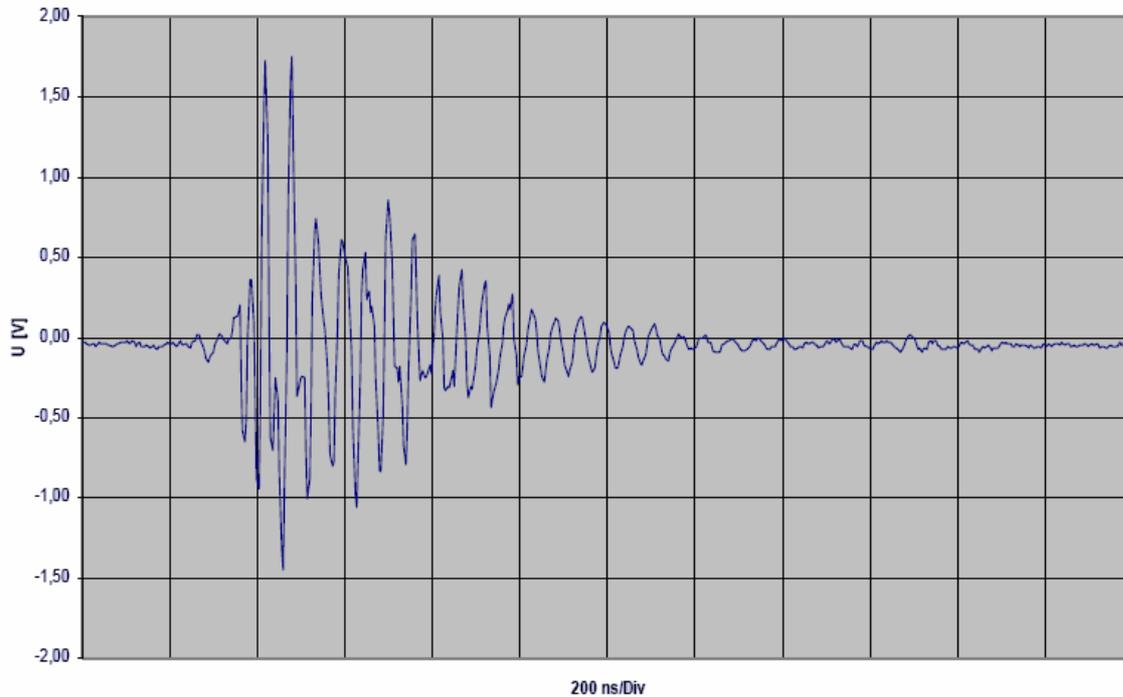


Abbildung 7: Eigenresonanz mit ca. 17,5 MHz

3 Versuchsaufbauten

Während der Projektphase wurde ein Langzeitversuchsstand aufgebaut und ein bestehender Teststand für die Kurzzeitversuche umfangreich modifiziert. Durchgeführt wurden die Versuche an 50 cm² Short-Stacks der FS 1.

3.1 Brennstoffzellenstacks

Aufgrund der Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Messungen mit anderen Betriebsuntersuchungen werden nur Standard-Zellen des ZBT eingesetzt [9]. Die Architektur dieser Zellen besteht aus graphitischen, spritzgegossenen Bipolarplatten, zwischen die Membran-Elektroden-Einheiten und entsprechende Dichtungen eingebracht werden. Abbildung 8 zeigt den Aufbau dieser Stacks. Für die Projektlaufzeit wurden mehrere Zellen benötigt, hierfür wurde zu Beginn eine Charge der entsprechenden Stack-Komponenten (Bipolarplatte, Dichtung, MEA) reserviert. Die Bipolarplatten beinhalten ein Mäander-Flowfield mit einer aktiven Fläche von 50 cm², das identisch auf Anoden- und Kathodenseite verwendet wird. Zur Kühlung ist auf der Rückseite der Halbplatten jeweils ein Flüssigkühlungs-Flowfield integriert (Abbildung 9). Durch entsprechende Temperierung des Kühlmediums ist eine harmonisierte Temperaturverteilung über die einzelnen Zellen gewährleistet. Im Projekt wurden sowohl 5-Zeller als auch 2-Zeller als Short-Stacks verwendet.



Abbildung 8: Die drei Stacks des Langzeitversuches 3



Abbildung 9: ZBT Bipolarplatten mit Flüssigkühlungs-Flowfield

3.2 Langzeitversuchsstand

Im Langzeitversuchsstand werden drei Brennstoffzellenstacks zu je 5 Zellen parallel betrieben. Die gaseitige Konditionierung auf Anoden- und Kathodenseite erfolgt dabei identisch, so dass sich die Versuche nur durch die entsprechenden Stromwelligkeiten der Last unterscheiden.

3.2.1 Teststand

Zur kathodenseitigen Versorgung der Brennstoffzellen werden im Langzeitversuchsstand Luft und VE-Wasser mittels Durchflussregler in einen Verdampfer dosiert. Der Verdampfer überhitzt das Gemisch, so dass das Wasser vollständig verdampft ist. Um weiterhin ein Auskondensieren des Wassers aus der feuchten Luft zu verhindern, wird der Rest der Strecke bis zu der Brennstoffzelle beheizt.

Für die anodenseitige Versorgung wird eine Rezirkulation verwendet. Bei den aktuellen wasserstoffversorgten Systemen mit einer PEM Brennstoffzelle ist Rezirkulation das übliche anodenseitige Versorgungssystem [10]. Im Teststand kann so die Nähe zu den realen Systemen gewahrt werden. Bei einer Rezirkulation wird frischer Wasserstoff über einen Druckminderer in die Brennstoffzelle gegeben. Das am Ausgang der Anode austretende Gas wird über eine Rezirkulationspumpe zusätzlich dem frischen Gas beigemischt. Dadurch wird eine bestimmte Menge Wasserstoff im Kreis gepumpt. Der frische Wasserstoff wird so nur in dem Maße dosiert, in dem er auch verbraucht wird. An der Anode stellt sich durch die Rezirkulation dabei eine hohe Stöchiometrie ein. Der gesamte Kreislauf und auch der frische Wasserstoff werden beheizt, um auch hier eine Kondensation zu vermeiden. Überschüssiges Wasser wird durch einen Wasserabscheider aus dem Kreislauf ausgeschieden. Der hohe Partialdruck des Stickstoffs der Kathodenseite führt zu einer Diffusion von Stickstoff zur Anode. Durch den geschlossenen Kreislauf der Anode bedingt führt das zu einer stetigen anodenseitigen Stickstoffanreicherung. Um die Konzentration gering zu halten wird periodisch das so genannte Purgeventil geöffnet. Dabei strömt stickstoffreiches Gas aus dem Kreislauf und wird durch nachströmenden reinen Wasserstoff ersetzt.

Zur Temperierung der Brennstoffzellen werden diese mit VE-Wasser durchströmt. Das Wasser wird aus einem gemeinsamen temperierten Thermobad gefördert und mittels Stromteiler auf die Zellen verteilt. Die Leitfähigkeit der Kühlflüssigkeit wird dabei online überwacht und kann so nach Bedarf gewechselt werden. Abbildung 10 zeigt das Fließschema des Teststandes.

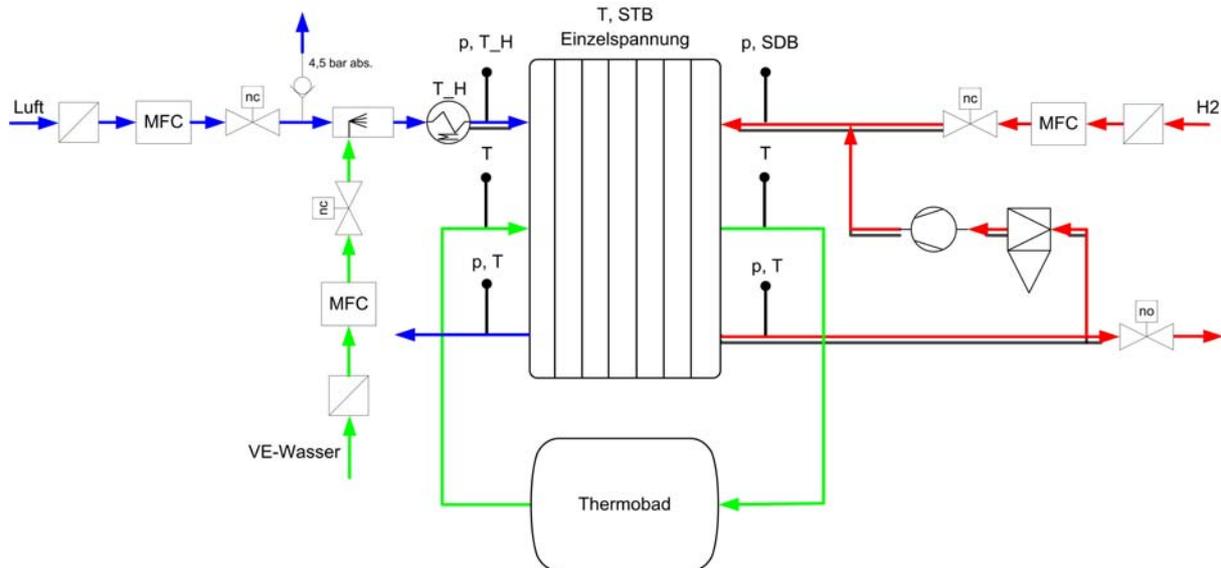


Abbildung 10: Realisierung des Teststands

3.2.2 Elektronische Last

Die eigens für den Versuchsaufbau erstellte, in drei identischen, aber unabhängig voneinander ansteuerbaren Kanälen realisierte elektronische Last besteht jeweils aus einem MOS FET, der über eine entsprechende Ansteuer- und Überwachungsschaltung den jeweils vorgegebenen Strom (getrennt einstellbar nach Gleich- und Wechselanteil) erwirkt, Abbildung 11.

Über den Eingangverstärker werden die Eingangssignale für den Gleich- und Wechselspannungsanteil, die an die Schaltung übergeben werden, miteinander verknüpft und verstärkt. Über die Kalibrierschaltung lassen sich die Kanäle kalibrieren und an das Eingangssignal anpassen. Der Stromregler, der sein Signal vom Eingangverstärker erhält, regelt die elektrische Last, den Power MOS FET. Damit es nicht zu einer thermischen Zerstörung des MOS FETs kommt, ist die Schaltung mit einer Temperaturüberwachung ausgerüstet. Weiterhin ist eine Strombegrenzung notwendig, damit es nicht, z.B. im Fehlerfall, zu einer Überbelastung des Laststromkreises kommt. Der Messverstärker, der sich intern kalibrieren lässt, greift die Spannung über dem Mess-Shunt ab. Aus dieser abgegriffenen Spannung lässt sich auf den Strom im Lastkreis schließen.

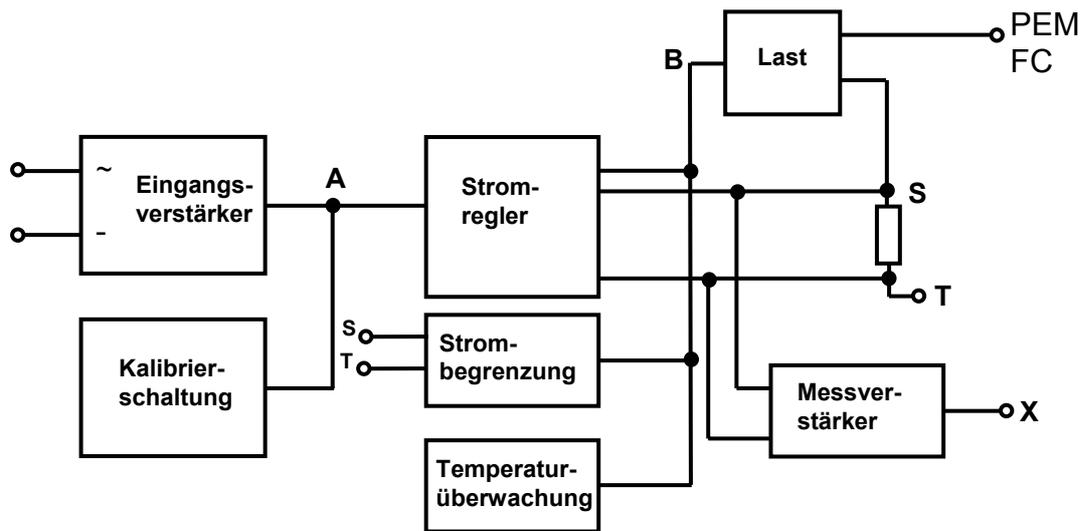


Abbildung 11: Blockdiagramm der Schaltung

3.2.3 Ansteuerung der elektrischen Last

Die Ansteuerung der Schaltung des Eingangsv Verstärkers in Abbildung 11 erfolgt computerunterstützt über eine analoge Ausgabekarte. In Abbildung 12 ist der grobe Schaltplan für die zum Einsatz gekommene Ansteuerung dargestellt.

Die analoge Ausgabekarte liefert ein Signal bestehend aus einem DC-Anteil mit überlagertem AC-Anteil. Das Ausgangssignal lässt sich über das Potentiometer in Abbildung 12 an die Schaltung anpassen und wird von dort aus an den Stromregler übergeben.

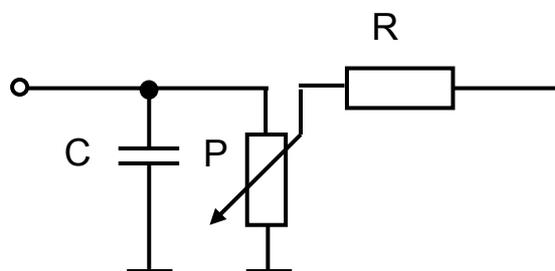


Abbildung 12: Schaltplan für die Ansteuerung der el. Last

3.2.4 Stromregler und Last

Das Signal, das vom Punkt A in Abbildung 11 übergeben wird, gelangt über einen Spannungsteiler auf den nicht-invertierenden Eingang eines Operationsverstärkers, der als Sollwertregler beschaltet ist, Abbildung 13. Der Sollwertregler ist als P-Regler realisiert, wodurch ein schnelles Reagieren aufgrund des fehlenden Zeitverhaltens gewährleistet ist. Die Gegenkopplung erfolgt durch die Spannung, die über dem Shunt abfällt und proportional dem durch ihn fließenden Strom ist.

Über den Punkt B, ebenfalls in Abbildung 13, wird die Temperaturüberwachung und die Strombegrenzung angeschlossen. Löst eine dieser beiden Schaltungen aus, so wird das Gate über einen Bipolartransistor auf Masse gelegt und der MOS FET sperrt.

Dadurch, dass das Gate isoliert ist, fließt im fehlerfreien Fall kein Strom im Zweig OP-MOS FET, wodurch die LED nicht leuchten kann. Tritt nun aber ein Fehler auf, so fließt Strom vom OP über die Bipolartransistoren in den Auslöseschaltungen zur Masse und die LED D2 leuchtet.

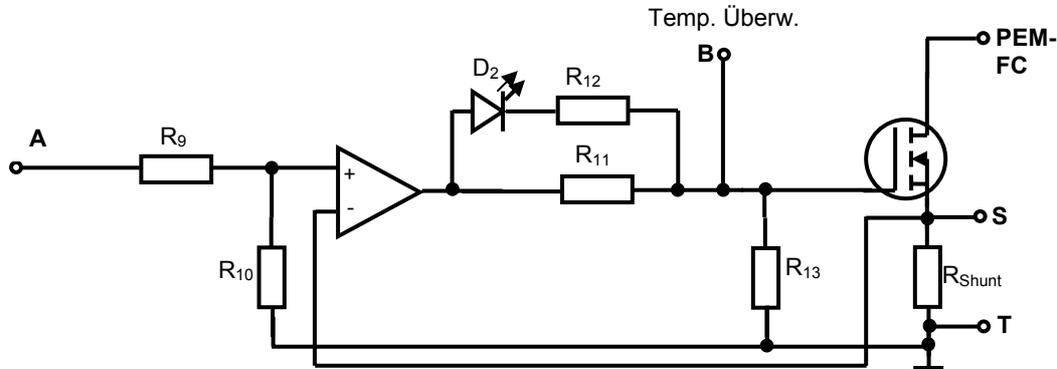


Abbildung 13: Beschaltung des Power MOS FETs

3.2.5 Spannungsmessung über den Shunt (Messverstärker)

Die Messung des Stromes im Lastkreis erfolgt über den Umweg der Spannungsmessung. Die Spannung am Shunt wird mittels eines nicht-invertierenden Verstärkers verstärkt. Der Verstärkungsfaktor wird so gewählt, dass 1 V am Ausgang der Messeinrichtung 10 A im Lastzweig entspricht. Für genaue Messungen ist eine Kalibrierung erforderlich, bei der das Potentiometer P_3 so eingestellt wird, dass der Spannungswert am Ausgang X der Messeinrichtung mit dem entsprechenden Strom übereinstimmt. Hierdurch wird auch die Toleranz des Shunts kompensiert. Um die leichte, temperaturbedingte Veränderung des Shunts zu berücksichtigen, wurde die Kalibrierung im warmen Zustand durchgeführt.

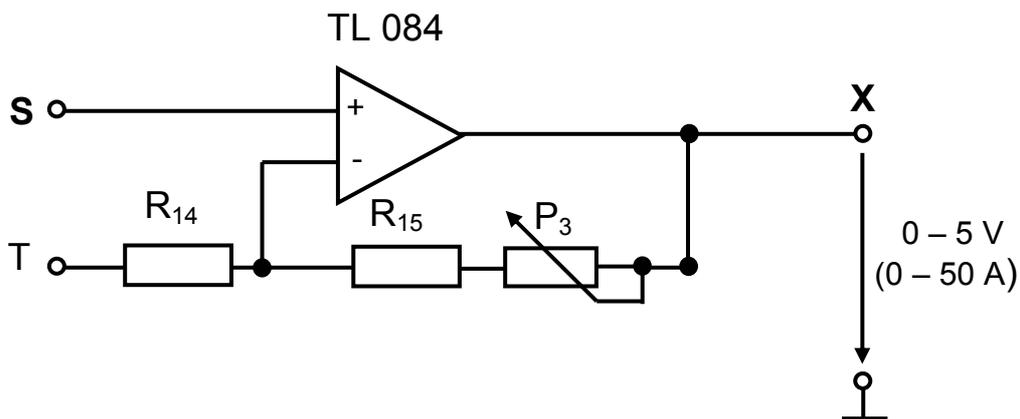


Abbildung 14: Schaltplan für die Spannungsmessung über dem Shunt

3.2.6 Strombegrenzung

Um einer Überlastung des Stromkreises und einer daraus resultierenden Schädigung der Bauteile vorzubeugen, wird der Strom im Lastkreis auf 70 A begrenzt. Die Begrenzung der Ströme erfolgt über den Umweg der Spannungen, Abbildung 15.

Hierfür wird die Spannung, die über dem Mess-Shunt abfällt und dem Strom proportional ist, mit einer Spannung, die 70 A repräsentiert, verglichen. Als Komparator dient der Baustein LM 723, da dieser zusätzlich zur Komparatorfunktion eine definierte Referenzspannung zur Verfügung stellt. Über einen Spannungsteiler wird diese genau auf die Spannung eingestellt, die den 70 A des zu begrenzenden Stroms entsprechen soll.

Übersteigt nun die Spannung, die zwischen den Klemmen S und T des Shunts abfällt, den Wert der Referenzspannung, so gibt der Komparator am Ausgang eine positive Spannung ab, die den internen Transistor durchsteuert. Dadurch liegt an der Basis des Transistors T_1 eine positive Spannung an, die diesen durchsteuert und somit die Gatespannung vom Power MOS FET am Punkt B reduziert.

Bei der Schaltung handelt es sich um eine reine Begrenzerschaltung, bei welcher der Strom auf 70 A begrenzt wird; es erfolgt also keine vollständige Abschaltung. Beim Überschreiten des Stroms erfolgt durch T_1 lediglich eine Begrenzung der Gatespannung.

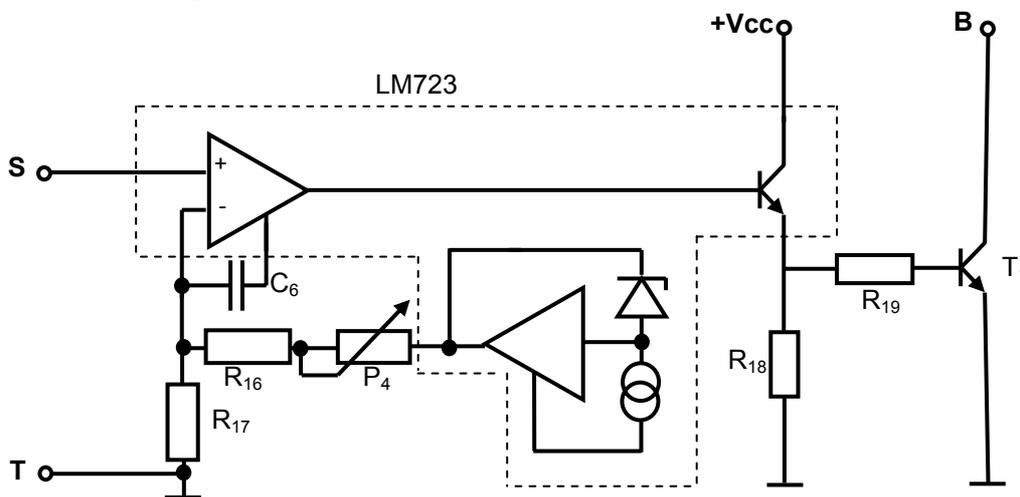


Abbildung 15: Schaltplan der Strombegrenzung

3.2.7 Temperaturüberwachung

Die Leistung, die der Power MOS FET als steuerbarer Widerstand aufnimmt, wird in Form von Wärme abgegeben. Die abgegebene Wärme wird mittels eines Kühlkörpers abgeführt. Gelingt dies nicht, so kann es zu einer Überhitzung des Bausteins kommen. Um eine Überhitzung und die damit verbundene Zerstörung des Power MOS FETs zu vermeiden, ist eine Temperaturüberwachung notwendig, Abbildung 16.

Als Temperaturfühler dient ein NTC-Widerstand des Typs SEMI 833 ET. Dieser wird auf dem Kühlblech direkt neben dem MOS FET befestigt um die Temperatur zu messen, die in unmittelbarer Umgebung des FETs herrscht.

Der NTC ist Teil eines Spannungsteilers, der mit dem nichtinvertierenden Eingang eines Komparators verbunden ist. Der invertierende Eingang ist ebenfalls mit einem Spannungsteiler beschaltet, und zwar so, dass am Eingang 7,4 V anliegen.

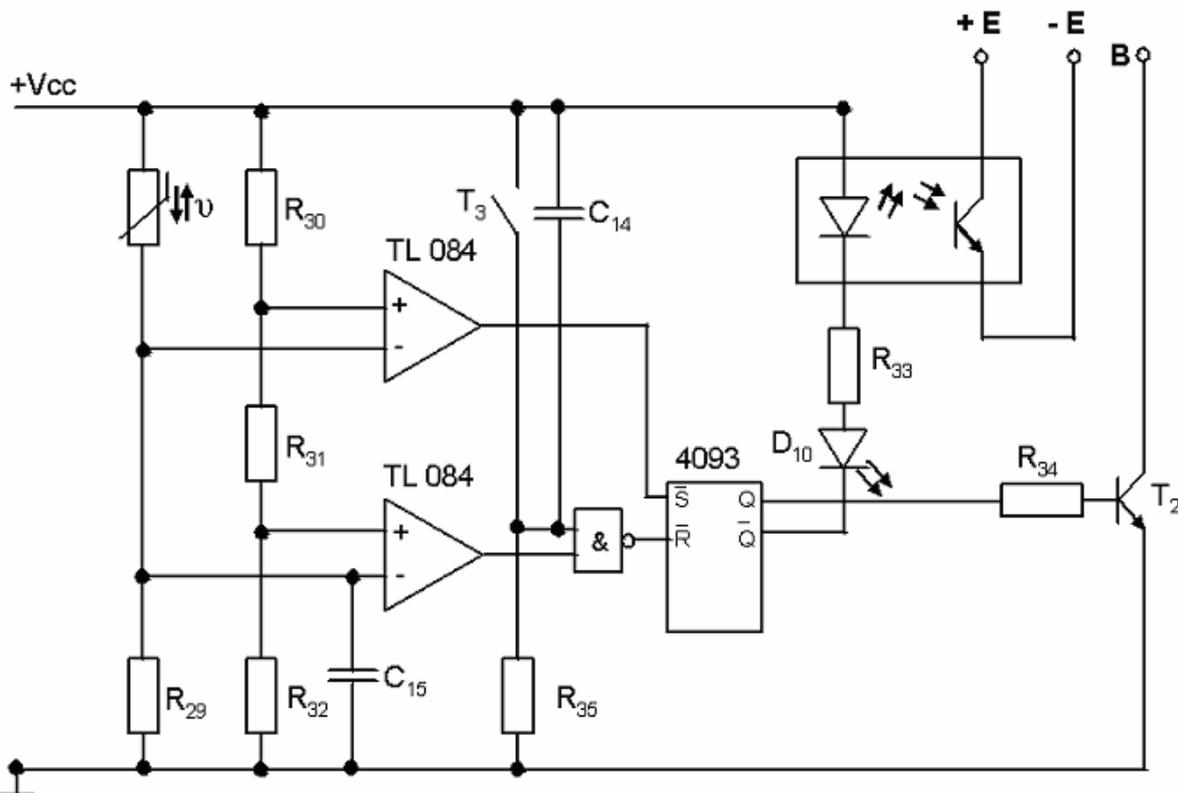


Abbildung 16: Schaltung für die Temperaturüberwachung

Steigt nun die Temperatur, so verringert sich der Widerstand des NTCs und die Spannung am invertierenden Komparatoreingang steigt an. Bei etwas über $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ besitzt der NTC noch einen Widerstandswert von weniger als $6\text{ k}\Omega$ und die Spannung am invertierenden Eingang ist auf über $7,5\text{ V}$ angestiegen. Der Komparator schaltet, und es liegt eine logische 0 am Ausgang an. Durch diese Ausgabe wird das nachfolgende RS-Flipflop gesetzt und der Transistor T_2 durchgesteuert. Hierdurch wird nun das Gate des Power MOS FETs auf Masse gezogen, somit ist die Last komplett abgeschaltet. Gleichzeitig leuchtet die LED auf, die zwischen den „Q-nicht“-Ausgang und $+12\text{ V}$ geschaltet ist. In Reihe mit der Diode ist zusätzlich ein Optokoppler geschaltet, der in diesem Fall ein Signal an den den gesamten Versuchsablauf steuernden Computer übergibt, damit die Gasversorgung der Brennstoffzelle gestoppt wird.

Für das Zurücksetzen des Flipflops müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Die erste Bedingung ist die, dass die Temperatur unter $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinkt. Die Temperaturabfrage erfolgt durch einen zweiten Komparator. Sinkt die Temperatur, so steigt der Widerstand des NTCs an, wodurch die Spannung am invertierenden Eingang des zweiten Komparators abfällt. Fällt sie unter 3 V ab, dies entspricht ungefähr der Temperatur von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, so schaltet der Komparator und am Ausgang liegt eine logische 1.

Die zweite Bedingung ist die, dass der Taster T_3 betätigt wird. Liegen beide Bedingungen gleichzeitig am NAND-Gatter an, so liegt an seinem Ausgang eine logische 0 an und das RS-Flipflop wird zurückgesetzt. Am Ausgang des Flipflops liegt nun eine logische 0 an; dies hat zur Folge, dass der Transistor sperrt und das Gate des Power MOS FETs nicht mehr auf Masse liegt.

Daraus folgt, dass bei Überschreiten einer Temperatur von über 95 °C der Lastkreis selbsttätig abgeschaltet wird, und der MOS FET wieder abkühlt. Bei Unterschreiten einer Temperatur von 50 °C kann der Lastkreis manuell wieder eingeschaltet werden.

3.3 Kurzzeitversuchsstand

Für die Kurzzeitversuche wurde ein bestehender Versuchsstand für maximal zweizellige Stacks modifiziert. Im Vergleich zum Langzeitversuchsstand ist dieser mit deutlich mehr Messstellen ausgestattet. Des Weiteren kann ein integrierter Gaskühler zur Ermittlung des Wasserhaushalts der Brennstoffzelle genutzt werden.

3.3.1 Teststand

Im Folgenden werden nur die für dieses Projekt relevanten Komponenten und Eigenschaften des Kurzzeitversuchsstandes beschrieben.

Die Versorgung der Kathode und Anode erfolgt bei diesem Teststand identisch. Luft und Wasserstoff werden jeweils mittels Massendurchflussregler dosiert. Dabei steht jeweils für den Teillastbereich ein zweiter kleinerer Massendurchflussregler zur Verfügung, was die Genauigkeit in diesem Bereich erhöht. Die Gase strömen von unten in einen so genannten Bubbler, ein mit VE-Wasser gefülltes und beheiztes, senkrecht stehendes Rohr. Der Bubbler ist so dimensioniert, dass sich die Gase im Wasser vollständig sättigen. Dadurch kann mittels der Wassertemperatur der Taupunkt des Gases eingestellt werden. Folgend wird das Gemisch überhitzt und durch beheizte Schläuche auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Gase können so für einen breiten Betriebsbereich unabhängig konditioniert werden.

Die austretenden Gase werden anschließend über einen Gaskühler geführt. Dieser kühlt die Gase auf 2°C ab, wodurch nahezu das gesamte Wasser aus den Gasströmen auskondensiert. Durch ein Auslitern des Kondensates kann so die Feuchte der Gase bestimmt werden. Die zweizelligen Stacks werden mittels VE-Wasser und einem Thermobad temperiert. Abbildung 17 zeigt das Fließbild des Teststandes.

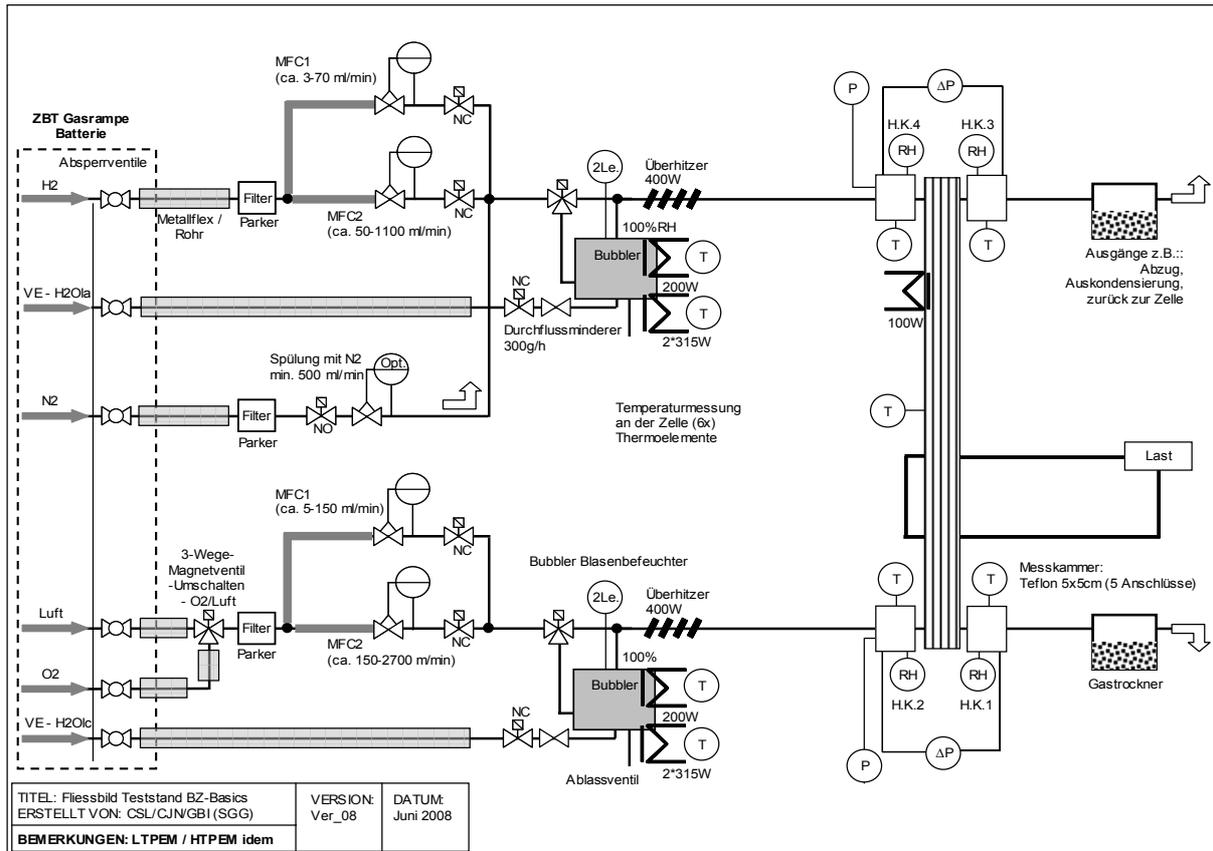


Abbildung 17: Realisierung des Kurzzeitversuchsstands

3.3.2 Elektronische Last

Für den Kurzzeitversuchsstand wurde die elektronische Last *EL 300* der Firma *Zahner* eingesetzt. Mithilfe der *Zahner* Software *Thales* ist es anhand der aus der EIS-Messung gewonnenen Daten möglich, ein Fitten des Ersatzschaltbilds der Brennstoffzelle vorzunehmen.

4 In-situ Charakterisierungsmethoden

Im Rahmen des Projektes wurde sich zwei gängiger Methoden der in-situ Charakterisierung für Brennstoffzellen bedient. Einen schnellen Aufschluss über das stationäre Verhalten der Brennstoffzelle liefert die Polarisationskurve und ermöglicht Einblicke in die limitierenden Prozesse. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie liefert Informationen über das frequenzabhängige Verhalten der Zelle. Versuche nach der Current Interrupt (CI) Methode sind an dem Kurzzeitversuchsteststand in Vorversuchen durchgeführt worden. Aufgrund mangelnder Hardware konnten diese Messungen aber nicht für eine ausgiebige Analyse eingesetzt werden.

4.1 Strom-Spannungskennlinie (Polarisationskurve)

Die Strom-Spannungskennlinie, auch als Polarisationskennlinie bezeichnet, liefert einen groben Überblick über die Charakteristika einer Brennstoffzelle im stationären Zustand. Anhand des Verlaufs der Polarisationskennlinie lassen sich die vier wichtigen Vorgänge / Charakteristika innerhalb der Brennstoffzelle erkennen. Die Kennlinie wird im stationären Zustand der Zelle aufgenommen. Die Stromdichte-Spannungskennlinie lässt sich in drei Bereiche und die Leerlaufspannung einteilen, Abbildung 18.

Leerlaufspannung U_0 ($j=0$): Die sich tatsächlich an den BZ-Klemmen einstellende Ruhespannung liegt unterhalb der theoretischen reversiblen Zellspannung. Ein Grund hierfür liegt in der Güte der Membran, welche die einzelnen Reaktanden von einander separiert. Abhängig vom Durchlässigkeitsgrad, kommt es zu einer Diffusion der einzelnen Reaktanden auf die Gegenseite. Ein Mischpotential entsteht, welches ein Absinken der Leerlaufspannung zur Folge hat. Weiteren Einfluss auf die Leerlaufspannung nehmen die verwendeten Katalysatoren, da es an ihnen zur Bildung von Nebenreaktionen und daraus resultierenden Mischpotentialen kommt. Da die Membran kein idealer Isolator für die Elektronen ist, kommt es zu einem Leckstrom durch die Membran. Auf der Gegenseite reagieren sie zusammen mit den positiven Wasserstoffionen und dem Sauerstoff zu Wasser. Diese Elektronen stehen für den Ladungstransport nicht mehr zur Verfügung.

Bereich I ($j < 100 \text{ mA/cm}^2$): Dieser Bereich ist durch ein schnelles Absinken der Zellspannung gekennzeichnet. Damit es zu einer Reaktion der Reaktanden kommt muss erst die Aktivierungsenergie zugeführt werden. Dieser Bereich der Kennlinie wird durch die Sauerstoffreduktion (ORR) bestimmt. Der exponentielle Spannungsabfall gibt Aufschluss über ORR-Wirksamkeit des Katalysators.

Bereich II ($100 \text{ mA/cm}^2 < j < 600 \text{ mA/cm}^2$): In diesem Abschnitt sinkt die Zellspannung mit steigender Stromdichte j nahezu linear ab. Dieser Spannungsabfall wird durch die ohmschen Verluste der Brennstoffzelle hervorgerufen. Dominierend für die Verluste ist hier vor allen Dingen der Widerstand der Membran, der auf eine begrenzte Ionenleitfähigkeit zurückzuführen ist. Ein weiterer sich hier einstellender Effekt wird in [1] beschrieben. Andreas gibt an, dass mit steigender Stromstärke die aktive Katalysatoroberfläche abnimmt und es somit zu einer Erhöhung der Aktivierungsüberspannung kommt. Es ist folglich nicht möglich den Membranwiderstand aus der Kennlinie abzulesen, da sich die beiden Effekte überlagern.

Bereich III: ($j > 600 \text{ mA/cm}^2$): Ab Stromdichten von 600 mA/cm^2 wird der im oberen Abschnitt dominante ohmsche Anteil der Zellen von der Massentransportlimitierung überlagert. Die fließenden Ströme gelangen in den Bereich des Grenzstromes I_{lim} bzw. der Grenzstromdichte j_{lim} . Die Menge der bei diesen Stromdichten für die Reaktion benötigten Gase kann nicht mehr in ausreichendem Maße zugeführt werden; dies führt zu einem Einbruch der Zellspannung. Des Weiteren kommt es zu einer Erhöhung des ohmschen Spannungsabfalls, da es durch den hohen Gasdurchsatz zu einem Austrocknen der Membran kommen kann, wodurch die Leitfähigkeit dieser abnimmt.

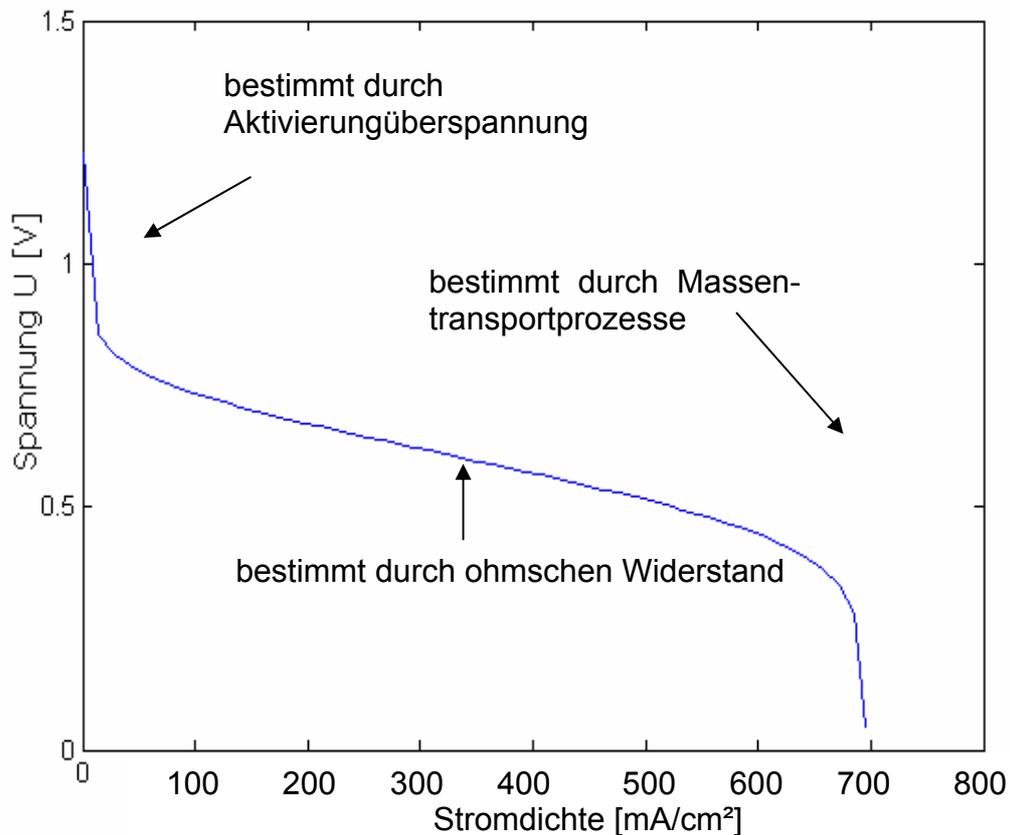


Abbildung 18: UI-Kennlinie der Brennstoffzelle

4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) liefert Informationen über das frequenzabhängige, elektrochemische Verhalten des betrachteten Objektes indem man die Übertragungsfunktion ermittelt. Das System wird mit einem modulierten sinusförmigen Signal beaufschlagt. Handelt es sich um ein lineares System so wird die Systemantwort die gleiche Frequenz besitzen, sich jedoch in Phase und Amplitude vom Eingangssignal unterscheiden, Abbildung 19. Da es unmöglich ist, das System mit allen Frequenzen von $[0 \text{ Hz}, \infty)$ zu beaufschlagen, wird ein sinnvoller Frequenzbereich gewählt, der es ermöglicht, die interessanten Prozesse verfolgen zu können.

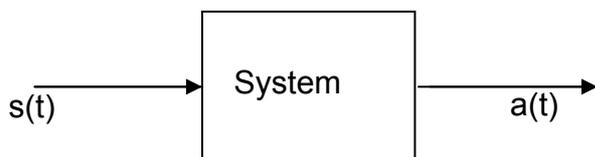


Abbildung 19: Systemverhalten im Zeitbereich

Die Übertragungsfunktion ist definiert als der Quotient der Laplace-Transformierten der Systemantwort zur Laplace-Transformierten des Eingangssignals. Handelt es

sich um einen stationären Prozess so kann die Laplace-Transformation durch die einfachere Fourier-Transformation ersetzt werden.

Wird für die Berechnung der Übertragungsfunktion als Eingangssignal ein Strom angelegt und stellt das Ausgangssignal eine Spannung dar, so ergibt sich als Übertragungsfunktion eine Impedanz. Die Gleichung ergibt sich zu:

$$Z(\omega) = \frac{A(\omega)}{S(\omega)} \quad (4)$$

und

$$h(t) = \mathfrak{Z}^{-1}[Z(\omega)]$$

Das Verfahren lässt sich nicht einfach anwenden, da elektrochemische Vorgänge nichtlinear sind. Linearisiert man sie jedoch in jedem einzelnen Punkt, so lässt sich die angenäherte Übertragungsfunktion mittels der Fourier-Transformierten bestimmen. Weiterhin müssen noch folgende Annahmen getroffen werden, damit aus den gemessenen Impedanzen Rückschlüsse auf das untersuchte System gezogen werden können:

Es muss **Kausalität** vorliegen, das heißt, dass die Systemantwort $a(t)$ ausschließlich von dem Signal $s(t)$ hervorgerufen wird und nicht von anderen Größen wie z.B. Störgrößen oder durch das Gedächtnis des Systems mit beeinflusst wird.

Weiterhin wird die **Linearität** des Systems angenommen, die Impedanz ist unabhängig von der Größe des Eingangssignals $s(t)$.

Ein weiteres Kriterium ist die **Stabilität** des Systems, dies bedeutet, dass das System in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt, sobald kein Eingangssignal mehr anliegt.

Ebenso muss **Endlichkeit und Kontinuität** vorliegen, die Übertragungsfunktion ist als Funktion der Frequenz im gesamten Intervall $[0 \text{ Hz}, \infty)$ endlich und weist keine Sprünge und Singularitäten auf. [8]

Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen, die einen Spezialfall der Hilbert-Transformation darstellen, lassen sich der Real- und Imaginärteil der Funktion, sowie die Phase mit dem Betrag der Amplitude miteinander in Beziehung setzen:

$$\text{Re}(Z(\omega)) - \text{Re}(Z(\infty)) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \text{Im}(Z(x)) - \omega \text{Im}(Z(\omega))}{x^2 - \omega^2} dx \quad (5)$$

$$\text{Im}(Z(\omega)) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}(Z(x)) - \text{Im}(Z(\omega))}{x^2 - \omega^2} dx \quad (6)$$

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\log(|Z(x)|)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (7)$$

Mit diesen Formeln lässt sich die Genauigkeit der Messung überprüfen. Wie oben schon erwähnt wurde ist es messtechnisch unmöglich über den gesamten Frequenzbereich von $[0 \text{ Hz}, \infty)$ zu messen. Eine Möglichkeit, diese mathematischen Beziehungen trotzdem für die Bestimmung der Güte der durchgeführten Messung

verwenden zu können, besteht in der Interpolation der Grenzwerte. Eine weitere Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen, ist die Anwendung der logarithmischen Hilbert-Transformation, die den endlichen Messbereich berücksichtigt.

$$\ln(|Z(\omega)|) \approx \text{const} + \frac{2}{\pi} \int_{\omega_u}^{\omega_o} \phi(\omega) d \ln(\omega) + \gamma \frac{d\phi(\omega)}{d \ln(\omega)}, \quad [8] \quad (8)$$

4.2.1 Elemente der Elektrotechnik und der Elektrochemie

Die Brennstoffzelle lässt sich mit einer Reihe von Elementen der Elektrotechnik und Elektrochemie beschreiben. Das grundlegendste Element stellt der ohmsche oder auch elektrische Widerstand dar. Es handelt sich um ein lineares Bauteil, das heißt, dass der Widerstandswert unabhängig ist von der Spannung, dem Strom und der Frequenz. Für den ohmschen Widerstand gilt:

$$R = \frac{U}{I}.$$

In Abbildung 20 sind verschiedene Widerstände im Nyquistplot dargestellt. Der ohmsche Widerstand besitzt nur einen Realteil $\text{Re}(\underline{Z}) = Z \cdot \cos(\varphi) = R$.

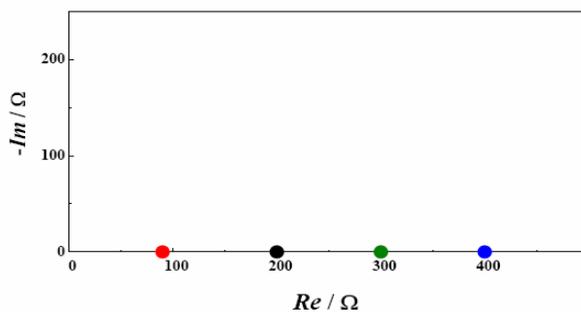


Abbildung 20: Darstellung von Widerständen im Nyquistplot: 100 Ω in rot, 200 Ω in schwarz, 300 Ω in grün, 400 Ω in blau

Ein weiteres Element stellt die Induktivität L dar, für die gilt:

$$u = L \frac{di}{dt} \quad \text{und in komplexer Schreibweise: } \underline{u} = j\omega L \cdot \underline{i}.$$

Hierbei ist ω die Kreisfrequenz. Die Induktivität besitzt nur einen positiven Imaginärteil $\text{Im}(\underline{Z}) = Z \cdot \sin(\varphi) = X$, dargestellt in Abbildung 21 rechts. Es muss beachtet werden, dass der positive Teil der y-Achse nach unten und der negative nach oben abgebildet ist.

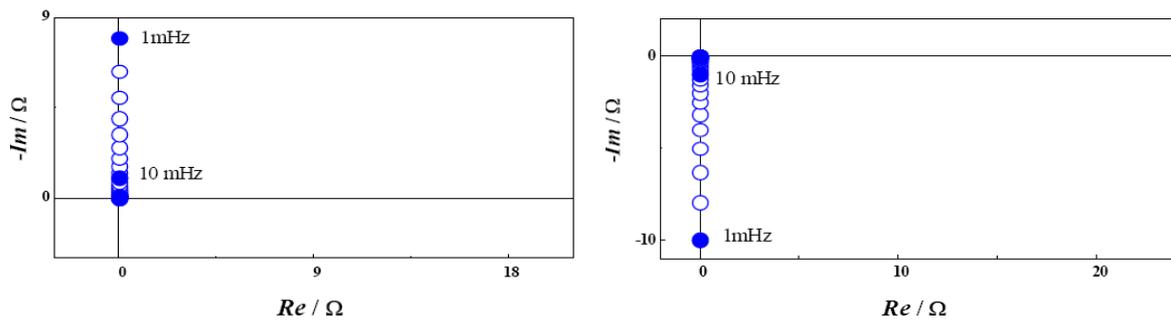


Abbildung 21: Darstellung von Kapazitäten links und Induktivitäten rechts im Nyquistplot, [6]

Die Kapazität C besitzt nur einen positiven Imaginärteil, für sie gilt:

$u = \frac{1}{C} \int idt$ und in komplexer Schreibweise: $\underline{u} = \frac{1}{j\omega C} \cdot \underline{i}$. Die Darstellung im Nyquistplot entspricht der Grafik links in Abbildung 21.

Das Warburg Element sowie das *Constant Phase Element* sind in der Elektrotechnik keine gängigen Elemente, sondern stammen aus der Elektrochemie. Mit Hilfe des Warburg Elements lässt sich der Einfluss eines Wechselstroms ($f > 1\text{Hz}$) auf eine diffusionsbestimmte Reaktion beschreiben. Das Warburg Element kann man sich als eine Reihenschaltung bestehend aus einem frequenzabhängigen Widerstand $R(\omega)$ und einer frequenzunabhängigen Kapazität C vorstellen.

$$Z_{ges} = R(\omega) + \frac{1}{j\omega C}$$

In Abbildung 22 links ist das frequenzabhängige Verhalten im Nyquistplot dargestellt.

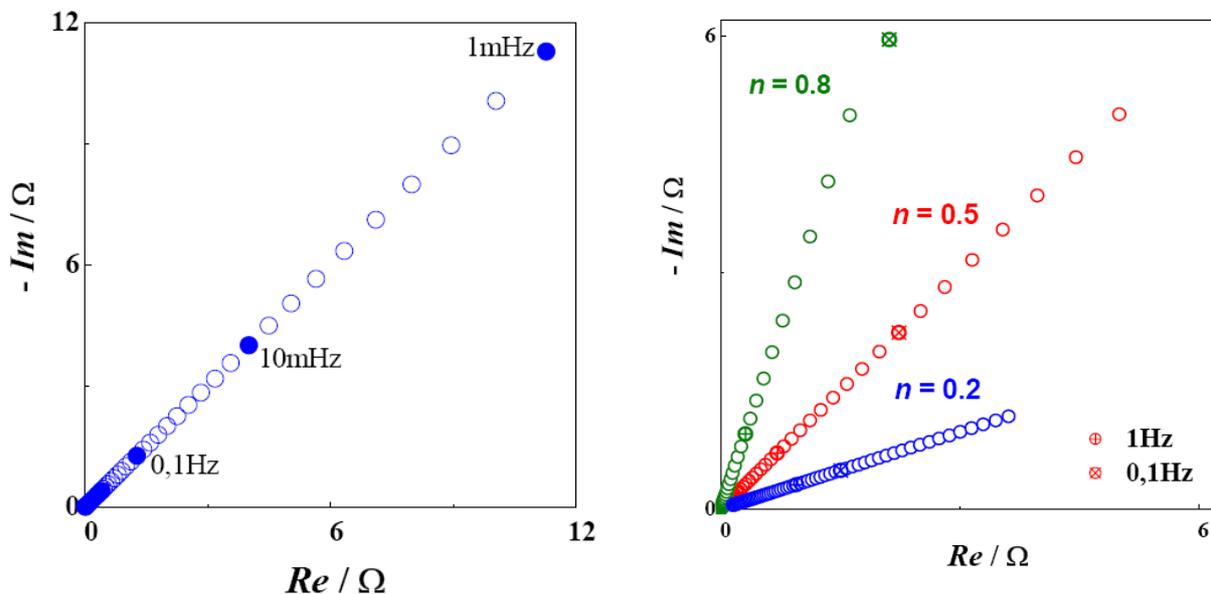


Abbildung 22: Darstellung des Warburg Element links und des „Constant Phase Elements“ rechts, [6]

Das Constant Phase Element (CPE) beschreibt ein nichtideales kapazitives Verhalten. Eine reine Kapazität besitzt nur eine imaginäre Komponente, das CPE

jedoch besitzt zusätzlich noch einen realen Anteil. Hervorgerufen wird so ein nichtideales kapazitives Verhalten z.B. durch ungleichmäßige Stromdichteverteilung verursacht durch inhomogene Oberflächen.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega C_{CPE})^\phi}$$

Beträgt $\Phi = -\pi/2$ so handelt es sich um eine reine Kapazität bei $\Phi > -\pi/2$ besitzt das Element zusätzlich einen Realteil,[1].

In Abbildung 23 ist beispielhaft eine Impedanzkurve einer Brennstoffzelle dargestellt. Der große Bogen beschreibt das frequenzabhängige Verhalten der Kathode und der kleinere Bogen links das Verhalten der Anode. Der kleine Bogen rechts am Kathodenbogen wird durch Diffusionsprozesse hervorgerufen.

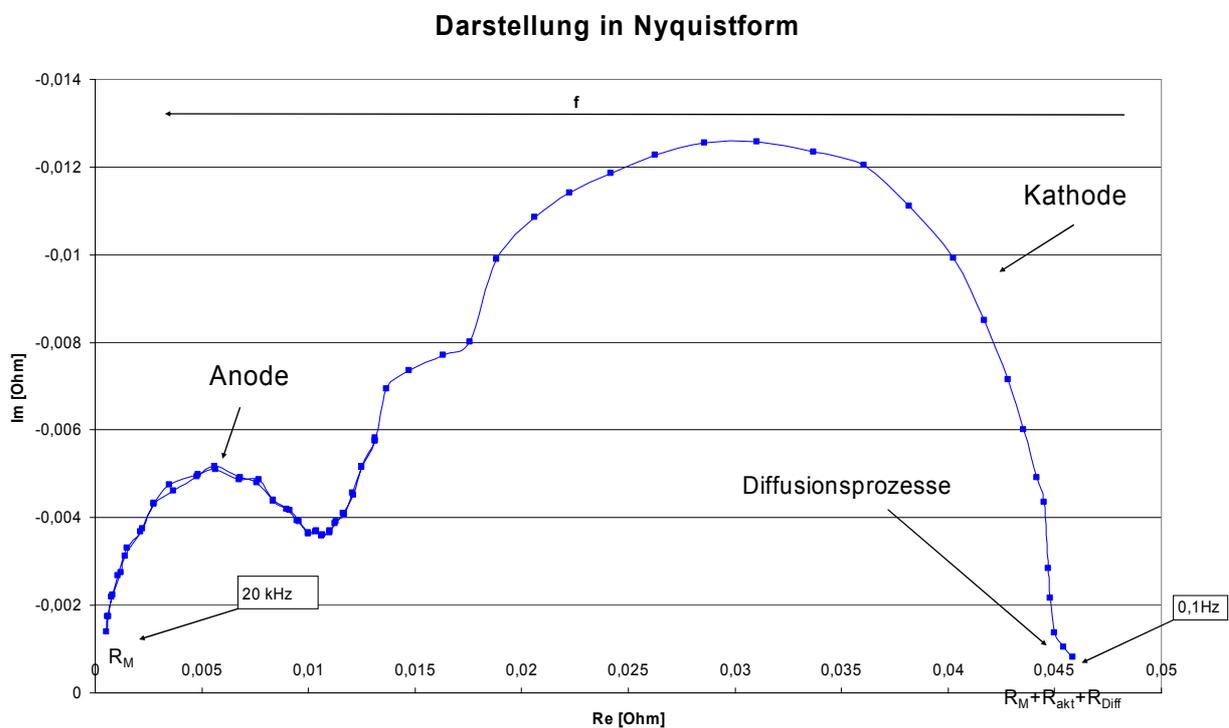


Abbildung 23: EIS einer Brennstoffzelle dargestellt im Nyquistplot

Sowohl für die Lang- und Kurzzeitmessungen im Projekt wurde diese Methode der In-situ Charakterisierung verwendet. Während der einzelnen Messungen wurde in regelmäßigen Abständen eine EIS der Brennstoffzelle durchgeführt. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich auf Veränderungen innerhalb der Brennstoffzelle schließen, da diese sich durch Änderungen ihres Innenimpedanzverhaltens ankündigen. Anhand der Kramers-Kronig-Beziehungen bzw. der logarithmischen Hilbert-Transformation kann dann auf die Güte der durchgeführten Messung geschlossen werden. Stimmt der mathematische Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil bzw. zwischen Phase und dem Betrag der Amplitude nicht, so war die Durchführung der EIS fehlerhaft und muss wiederholt werden.

5 Versuchsdurchführung

Nach einigen Verzögerungen, bedingt durch fehlerhafte gelieferte Kernkomponenten, konnte am 21.08.2008 der erste Langzeitversuch gestartet werden. Nach 600 Betriebsstunden wurde dieser bereits nach einem Monat abgebrochen. Aus diesem ersten Langzeitversuch konnten erste wertvolle Erkenntnisse über den Einfluss der Stromwelligkeit aber auch über den Teststands Aufbau gewonnen werden. Um bestmöglich Resultate zu erzielen wurde im Folgenden der Teststand weiter optimiert. Am 06.11.2008 konnte dann der zweite Langzeitversuch gestartet werden, der insgesamt 2280 Betriebsstunden sammeln konnte. Die Erkenntnisse aus dem zweiten Langzeitversuch dienen wiederum für eine Optimierung des Teststandes. Aus den Erkenntnissen über die Stromwelligkeit folgt schließlich der Betriebspunkt des letzten Dauerversuches, der nach diversen Verbesserungen an der Messanordnung bei nochmals höheren Ripple-Stromamplituden durchgeführt wurde.

5.1 Langzeitversuch 1

Für den ersten Langzeitversuch kamen zwei Stacks mit je fünf Zellen zum Einsatz. Aufgrund einiger unvollständiger Lieferungen konnten zu diesem Zeitpunkt erst zwei der drei Messplätze in Betrieb genommen werden. Die DC-Grundlast betrug für beide Stacks 40 A. Der zweite Stack lief als Referenzstack mit der reinen DC-Last. Der erste wurde zusätzlich mit einem Wechselstromanteil der Frequenz 100 Hz und einer Amplitude von 8 A (20%) belastet. Der Versuch wurde am 21.08.2008 gestartet und lief bis zum 21.09.2008.

	DC- Strom	AC-Strom	Frequenz
Stack 1	40 A	8 A (20%)	100 Hz
Stack 2	40 A	0 A	-

Ziel des Versuches

Ein Strom von 40 A entspricht, bei einer aktiven Membranfläche von 50 cm², einer Belastung von 800 mA/cm². Diese für eine PEM-Brennstoffzelle hohe Belastung wurde unter der Annahme gewählt, dass sich der Einfluss der Stromwelligkeit bei einer hohen Grundlast deutlich zeigen wird. Auch der Anteil der Stromwelligkeit ist mit 8 A, gemessen an realen Belastungszuständen durch DC-AC-Inverter, als hoch zu betrachten und soll so schnelle Ergebnisse hervorbringen.

Messwerte

Sämtliche Messwerte des Teststandes werden in einem 5 Sekunden Takt erfasst und in einer Logdatei gespeichert. Um der hohen Dynamik der Stromwelligkeit gerecht zu werden, wird darüber hinaus stündlich ein 0,1 Sekunden Fenster der hochauflösenden Messkarte (2007 im Rahmen dieses Projektes angeschafft) mit einer Abtastzeit von 100 kHz als so genannte „Dauermessung“ gespeichert.

Zur Charakterisierung der Stacks wird zweimal pro Woche eine EIS (Elektrochemische Impedanzspektroskopie) und eine Polarisationskurve (UI-Kennlinie) aufgenommen.

Dauermessung

In der Abbildung 24 ist der Spannungsverlauf der beiden Stacks über die Zeit für den ersten Langzeitversuch dargestellt. Bei der aufgetragenen Spannung handelt es sich um die jeweilige gesamte Stackspannung, wobei für Stack 1 der Effektivwert und für Stack 2 der Mittelwert aufgetragen ist.

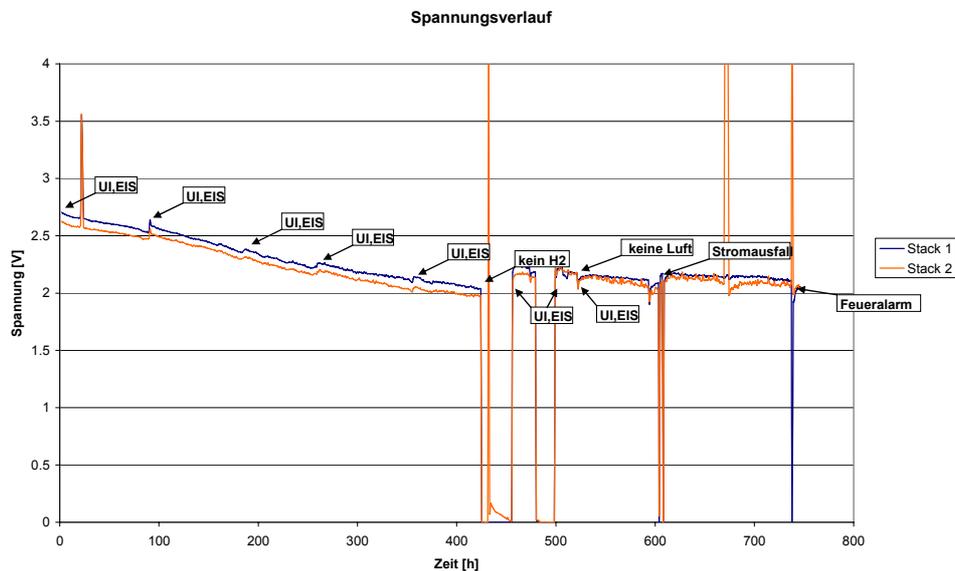


Abbildung 24: Spannungsverlauf der Dauermessung, aufgenommen für den ersten Versuch

Anhand der Dauermessung lässt sich für die ersten 400 Stunden eine sehr starke durchschnittliche Degradation von $300 \mu\text{V/h}$ pro Zelle beobachten. Erst nach laborbedingten Unterbrechungen in der zweiten Versuchshälfte war ein Rückgang der Degradation auf durchschnittlich $100 \mu\text{V/h}$ pro Zelle für den obigen Zeitraum zu beobachten.

Der Versuch wurde bei einer durchschnittlichen Zellspannung von 400 mV beendet.

UI-Kennlinie

Die grundlegenden, statischen Charakteristika von Brennstoffzellen lassen sich anhand der UI-Kennlinie erkennen und grobe Aussagen über die Aktivierungsgegenspannung, den ohmschen Widerstand und die Massentransportprozesse treffen (4). In Abbildung 25 sind die UI-Kennlinien der zwei Stacks zu Beginn und zum Ende des Langzeitversuches dargestellt. Beide Stacks zeigen zu Anfang eine nahezu identische, statische Charakteristik. Lediglich im Bereich der Transportprozesse (Diffusion) ist eine geringfügige Abweichung zu beobachten, die aufgrund leicht unterschiedlicher Temperaturen, Feuchten und Abweichungen der jeweiligen Lastströme zustande kommen kann. Zum Ende des Versuchs haben sich die beiden Kennlinien noch weiter angenähert, so dass der Stromwelligkeit in diesem Fall keinen erkennbaren Einfluss auf das statische Verhalten der Brennstoffzelle zugeschrieben werden kann.

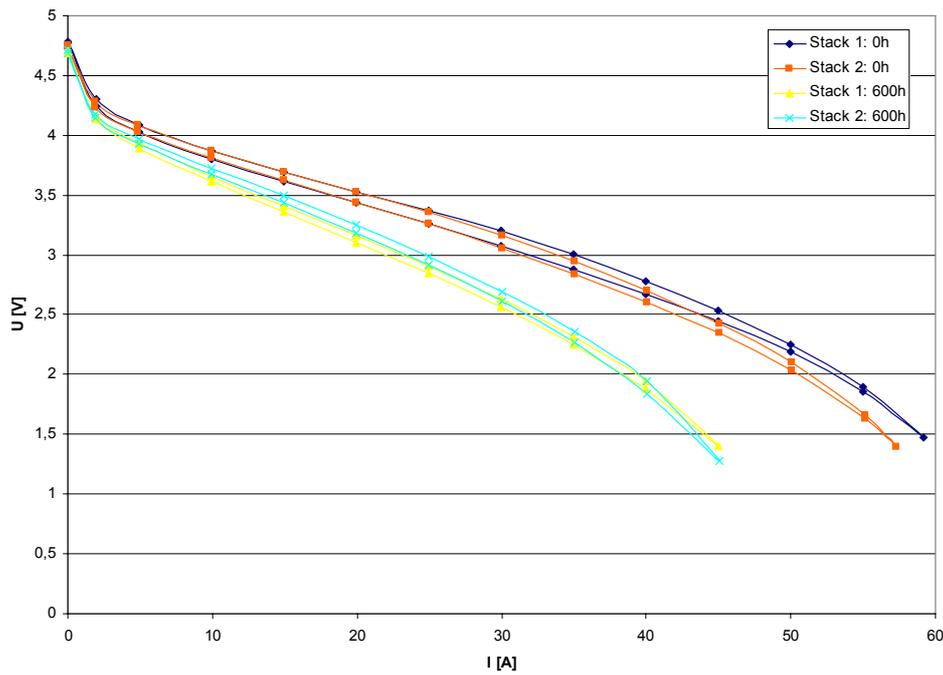


Abbildung 25: UI-Kennlinien der zwei Stacks zu Versuchsbeginn und am Ende

EIS-Messungen

Basierend auf der grundlegenden Methode der Übertragungsfunktion liefert die EIS-Messung Informationen über das frequenzabhängige, elektrochemische Verhalten der Brennstoffzelle. Ebenso wie bei der UI-Kennlinie ist auch hier die Degradation zu beobachten, auffällig sind hier die kathodenseitigen Veränderungen, Abbildung 26.

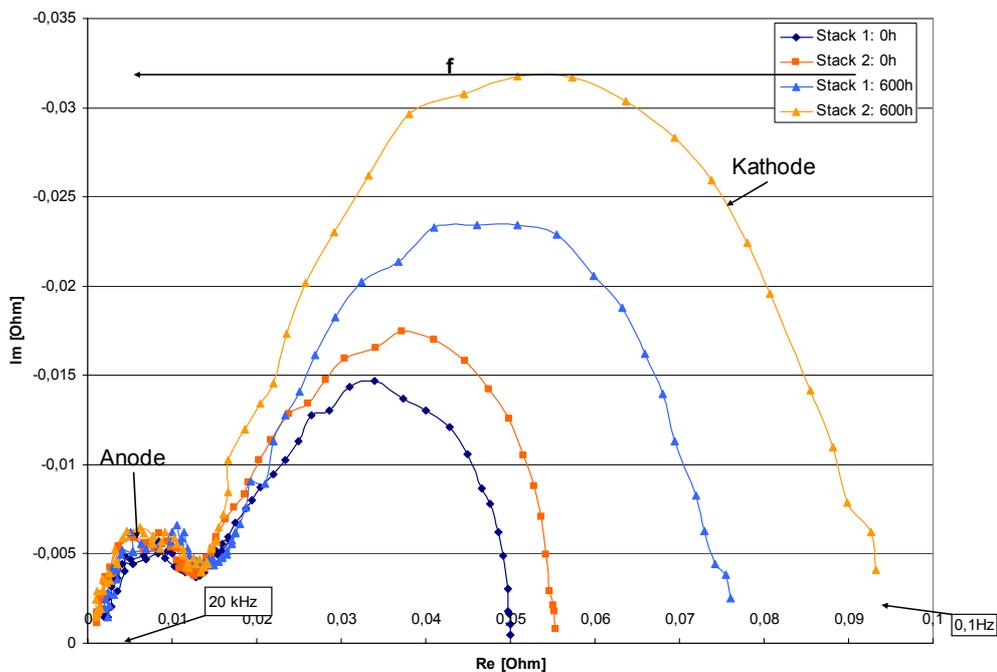


Abbildung 26: Anfangs- und Endzustand der Stacks, dargestellt im Nyquist-Plot

Zusammenfassung des ersten Dauerversuchs

Beide Stacks weisen mit 284,3 $\mu\text{V/h}$ eine Degradation auf, die deutlich über den erwarteten Werten liegt. Als mögliche Ursache hierfür kommt eine Verunreinigung der Anode in Betracht. Im Rezirkulationskreislauf der Anodenversorgung sind bestimmte Edelstahlkomponenten aufgrund mangelnder Passivierung oxidiert und haben so den Kreislauf verunreinigt.

Die Abweichungen der Stacks untereinander sind vermutlich auf leichte Unterschiede der Medienversorgungen und der Strombelastungen zurückzuführen. Es konnte auch bei einer Demontage der Stacks beobachtet werden, dass sich einzelne Kanäle der Bipolarplatten durch kleine Teflonstücke verschlossen hatten (Abbildung 27). Zu beobachten ist, dass die Messung der Impedanzspektroskopie und der Polarisationskurve einen Einfluss auf den Verlauf der Zellspannungen hat. Für die Messung der Polarisationskurve werden die Stacks im gesamten Bereich der Stromdichte betrieben. Bei den hohen Stromdichten erwärmt sich der Stack dabei an den Reaktionszonen, bei niedrigen kühlt er ab. Auch die Zellspannungen variieren in einem weiten Bereich. Diese Veränderungen können mögliche Beladung des Katalysators und allgemein Verunreinigungen der Zelle reduzieren. Des Weiteren verändert sich der Feuchtehaushalt der Zelle. Diese Effekte können eine Erklärung für den Versatz der Spannungen sein.

Mit den so gegebenen Randbedingungen lässt sich kein Einfluss der Stromwelligkeit auf die Performance und die Degradation der Brennstoffzellen erkennen.

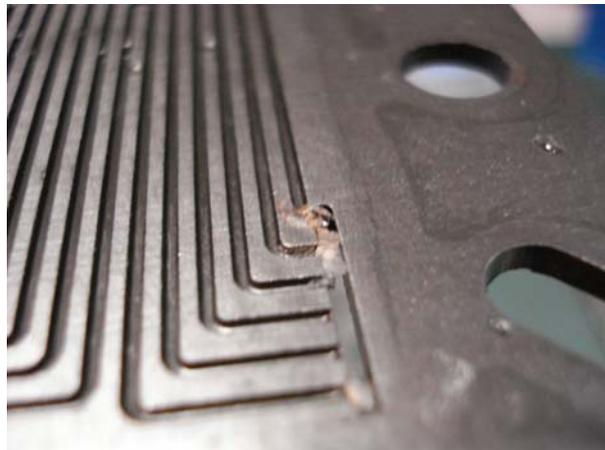


Abbildung 27: Teflon-Ablagerungen am Anodeneinlass der fünften Zelle des zweiten Stacks

5.2 Langzeitversuch 2

Aufgrund der in dem Langzeitversuch 1 gesammelten Erfahrungen wurde der Teststand an verschiedenen Stellen durch Beseitigung der oben beschriebenen Störeinflüsse weiterentwickelt. Auch der dritte Messplatz konnte in Betrieb genommen werden. Der zweite Langzeitversuch wurde am 06.11.2008 gestartet.

Ziel des Versuches

Da im ersten Langzeitversuch keine Einflüsse durch die Stromwelligkeit erkennbar waren, wurden die Betriebsbedingungen wie folgt verändert: Die Grundlast der Stacks ist von 40 A auf 20 A DC-Strom halbiert worden. Gleichzeitig ist der Anteil der Stromwelligkeit von 8 A auf 15 A erhöht und somit fast verdoppelt worden. Anteilig entspricht das einer Erhöhung von 20 % auf 75 % Stromwelligkeit. Neben dem Referenzstack und dem durch 100 Hz belasteten Stack konnte an dem dritten Messplatz auch noch ein dritter Stack hinzugefügt werden, der mit einer 20 kHz Belastung beaufschlagt wurde. Die nachfolgende Tabelle zeigt die gewählten Betriebspunkte.

	DC- Strom	AC-Strom	Frequenz
Stack 1	20 A	0 A (0%)	
Stack 2	20 A	15 A (75%)	100 Hz
Stack 3	20 A	15 A (75%)	20 kHz

Beide Maßnahmen sollten eventuelle Degradationseffekte der Stromwelligkeit gegenüber der allgemeinen Degradation hervorheben.

Messwerte

Das Messprinzip entspricht dem des ersten Langzeitversuchs. Da die Aufnahme der Polarisationskurve nicht ohne Rückwirkung auf den Dauerversuch bleibt, wird diese nur noch 14-tägig aufgenommen. Bei der Messung der Impedanzspektroskopie ist die Störung des Betriebspunktes wesentlich geringer.

Dauermessung

Der Spannungsverlauf der Stacks im zweiten Langzeitversuch ist, relativ zueinander betrachtet, wesentlich homogener. Es weichen lediglich einzelne Zellen des Referenzstacks vom allgemeinen Trend ab. Leider sind auch bei diesem Versuch wieder einige labor- und teststandsbedingte Unterbrechungen aufgetreten. Diese Unterbrechungen haben häufig ein ΔU der einzelnen Zellen, das sowohl positiv als auch negativ sein kann, zur Folge. Allgemein ist die Degradation der Zellen wesentlich geringer, so dass der Versuch über einen längeren Zeitraum betrieben werden konnte.

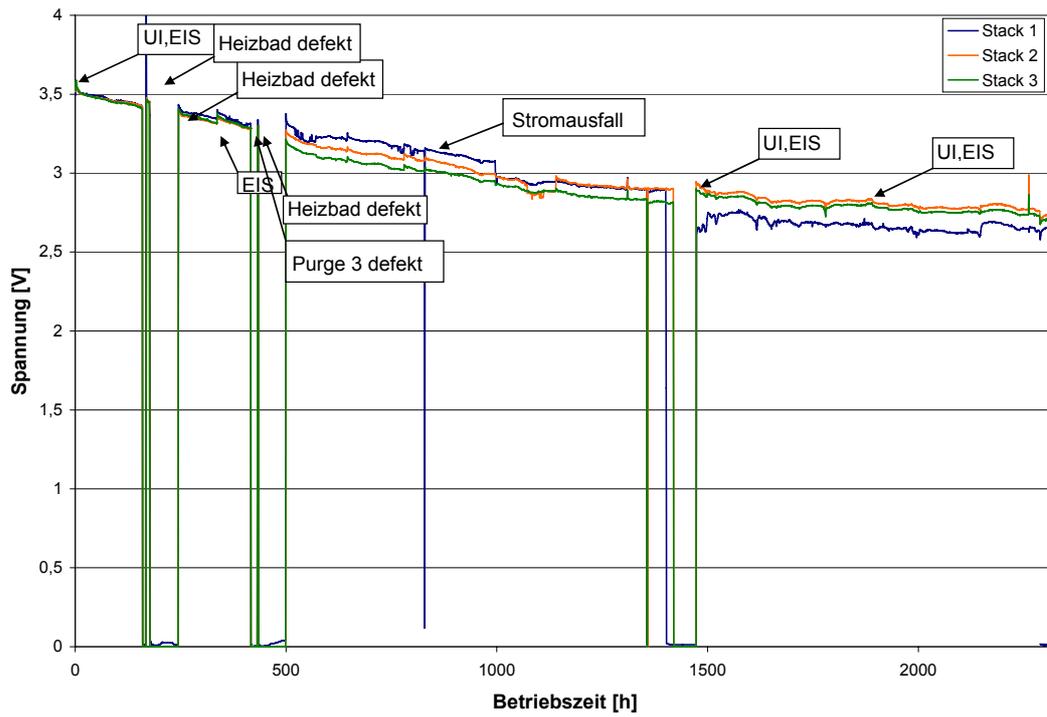


Abbildung 28: Spannungsverlauf der zweiten Dauermessung

UI-Kennlinie

Die Polarisationskurven der Stacks sind bei diesem Langzeitversuch relativ zueinander nahezu deckungsgleich, Abbildung 29. Die Abweichungen der Einzelzellen des Stack 1 sorgen hierbei wieder für die größten Abweichungen. Bei Start des Langzeitversuches haben sie noch eine durchweg höhere Spannung, am Ende die niedrigste.

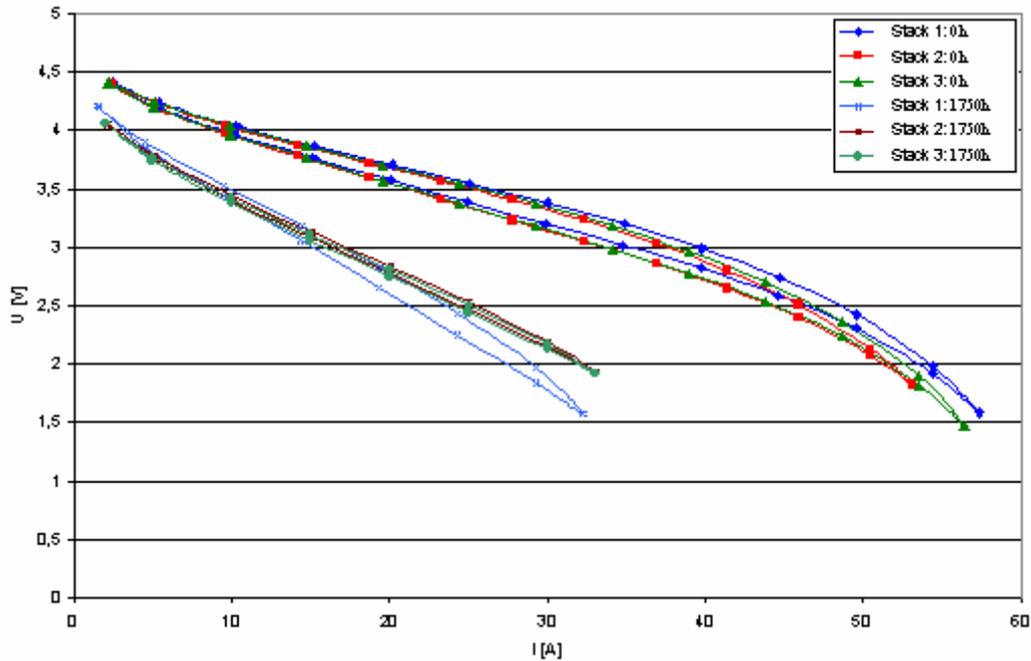


Abbildung 29: UI-Kennlinien der drei Stacks zu Versuchsbeginn und am Ende

EIS-Messungen

In Abbildung 30 sind die EIS-Kurven der drei Stacks dargestellt. Sie wurden zu Beginn des Versuchs und zum Ende aufgenommen. Ebenso wie im ersten Versuch lässt sich auch hier die Degradation erkennen, die sich durch die Zunahme der reellen und imaginären Komponente bemerkbar macht. Der Einfluss der schlechteren Zellen des Stack 1 spiegelt sich in der EIS besonders stark wieder.

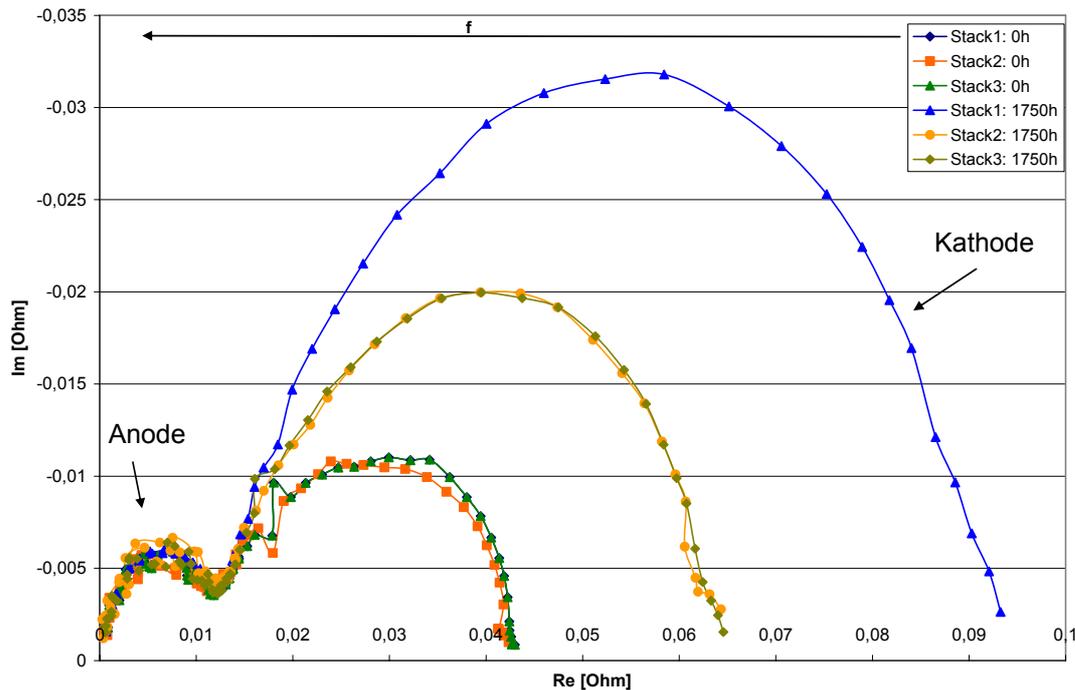


Abbildung 30: Anfangs- und Endzustand der Stacks, dargestellt im Nyquist-Plot

Zusammenfassung des zweiten Dauerversuchs

Die Optimierungen des Teststandes und die verringerte Grundlast führten bei diesem Langzeitversuch mit $75,4 \mu\text{V/h}$ zu einer allgemein geringeren Degradation. Des Weiteren ist eine wesentlich bessere Vergleichbarkeit der drei Messplätze möglich. Trotz dieser Optimierungen und des wesentlich größeren Anteils der Stromwelligkeit an der Belastung der Stacks kann auch bei diesem Langzeitversuch noch kein Einfluss der Stromwelligkeit erkannt werden. Als größte Störgröße sind bei diesem Langzeitversuch die zahlreichen Teststandsausfälle und die Abweichung einzelner Zellen des ersten Stacks zu betrachten.

Bei der Demontage der Stacks zeigt sich ein weiteres Optimierungspotenzial für den dritten Langzeitversuch. Es konnten metallische Ablagerungen zwischen den Kühlkanälen und den Gasräumen gefunden werden. Die verwendeten Dichtungen haben die Flexibilität verloren und sind bei der Demontage zerfallen.

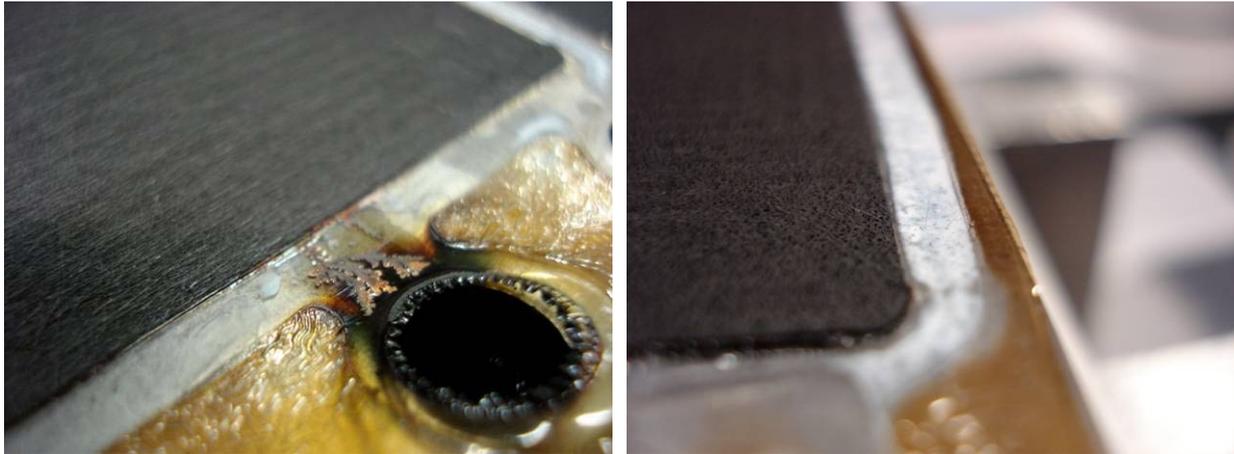


Abbildung 31: Ablagerungen zwischen den Kühlkanälen (links) und Versprödung der Silikondichtung (rechts)

Langzeitversuch 3

Aufgrund der in den Langzeitversuchen 1 und 2 gesammelten Erfahrungen wurde der Teststand an verschiedenen Stellen weiterentwickelt. Der Aufbau einer hauseigenen Beizanlage an der FS1 ermöglichte es, sämtliche nachbehandelten Edelstahlkomponenten zu veredeln.

Ergebnisse auf weiteren Forschungsfeldern zeigen einen hoch sensiblen Einfluss flüssigen Wassers, das von außen in die Zellen eingetragen wird. Um dieses zu vermeiden, sind sämtliche Bereiche, in denen flüssiges Wasser auftreten kann, mit einer Heizung versehen worden. Um an dem Mischpunkt des frischen Wasserstoffes mit dem rezirkulierten Gasgemisch eine Kondensation zu vermeiden, wird zusätzlich der frische Wasserstoff vorgeheizt. Das Fließbild des so veränderten Teststandes zeigt Abbildung 32. Die schwarz schattierten Bereiche markieren die beheizten Strecken.

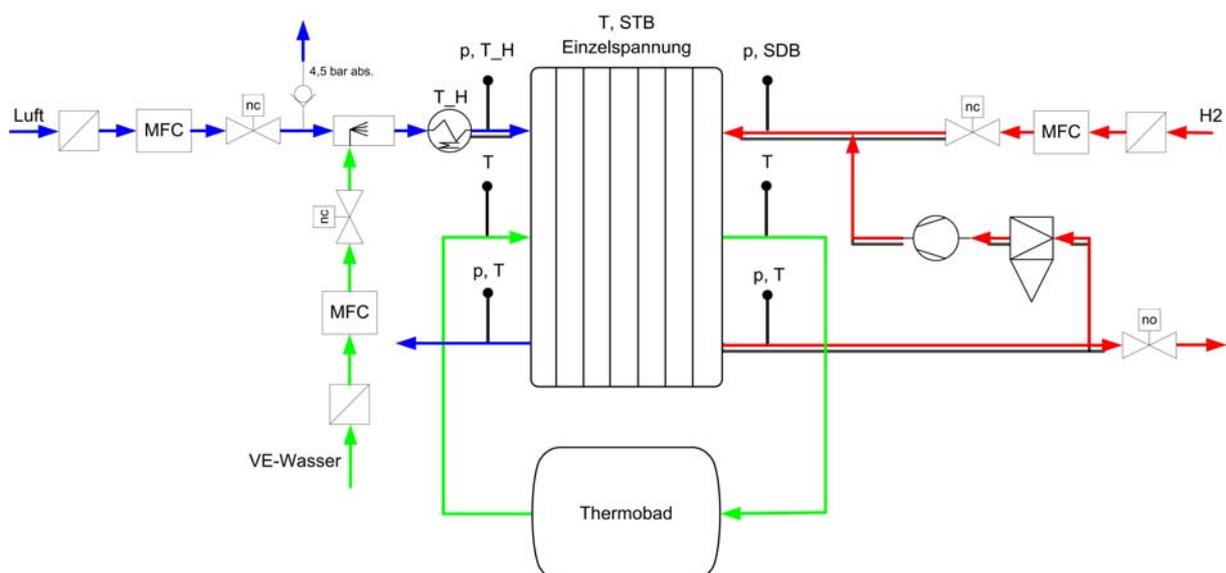


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Weiterentwicklung des Teststands

Eine intensive Analyse der Lastsenke hat gezeigt, dass die Induktivitäten der Verkabelung und die Anordnung ihrer Komponenten zueinander einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf den Lastkreis selber und die Strommessung haben. Die Verkabelung der Senke ist so auf ein notwendiges Minimum reduziert worden, die Komponenten sind neu angeordnet und geschirmt worden.

Trotz der Korrekturen bleiben Restabweichungen des Messsystems vorhanden. Der Mess-Shunt, über den sich der Strom im Lastkreis ermitteln lässt, besitzt eine Induktivität von ca. 200 nH und nimmt damit, besonders im höherfrequenten Bereich, Einfluss auf die Phasenverschiebung zwischen den gemessenen Strömen und Spannungen (siehe Abbildung 32). Induktives Verhalten von realen Bauelementen lässt sich nicht vermeiden, jedoch können die gemessenen Ströme und Spannungen bei genauer Kenntnis der Induktivität rechnerisch korrigiert werden, wie es in diesem Fall erfolgt ist.

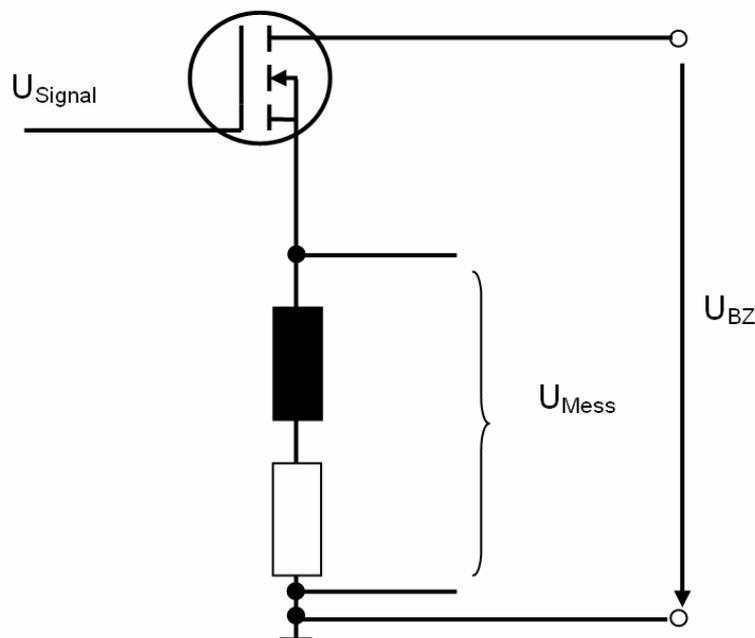


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Leistungskreis der Lastschaltung

Ziel des Versuches

Durch die Weiterentwicklung des Teststands wurde versucht, die allgemeine Degradation möglichst gering zu halten. Aus diesem Grund wurde die Grundlast von 20 A wie im Versuch 2 belassen und nicht wieder auf 40 A angehoben. Für den Stack mit der AC-Frequenz von 100 Hz wurde die Welligkeits-Amplitude auf 75 % erhöht. Für den Stack mit der AC-Frequenz von 20 kHz wurde die mit der Last maximal mögliche Amplitude von 37,5% eingestellt. Um den Einfluss der Stromwelligkeit weiter zu erhöhen, wurde die Stöchiometrie auf 1,7 gesenkt, so dass sich die Brennstoffzelle im Amplitudenmaximum bei 35 A mit einer Stöchiometrie von 0,97 theoretisch in der Unterversorgung befindet. Um eine Verunreinigung des Kühlwassers und eine damit verbundene Verschmutzung der Brennstoffzelle zu vermeiden, wird das VE-Wasser in regelmäßigen Abständen erneuert.

Die getroffenen Maßnahmen sollen eventuelle Degradationseffekte durch die Stromwelligkeit gegenüber der allgemeinen Degradation hervorheben.

Die eingestellten Parameter für die Lastkreise der drei parallel untersuchten Stacks sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

	DC- Strom	AC-Strom	Frequenz
Stack 1	20 A	0 A (0%)	
Stack 2	20 A	15 A (75%)	100 Hz
Stack 3	20 A	7,5 A (37,5%)	20 kHz

	Feuchte	Stöchiometrie
Kathode	Mittel: 61,5% (74°C) Einlass: 36%, Auslass: 85%	1,7
Anode	70% (100% bei 66°C)	-

Der dritte Langzeitversuch wurde nach Realisierung der beschriebenen Teststandverbesserungen am 19.09.2009 gestartet.

Messwerte

Das Messprinzip entspricht dem der ersten beiden Langzeitversuche. Die Aufnahme der Polarisationskurve und die EIS-Messung erfolgten in einem mehrwöchigen Abstand.

Dauermessung

In Abbildung 34 ist der Verlauf der Stack-Spannungen im Messzeitraum dargestellt.

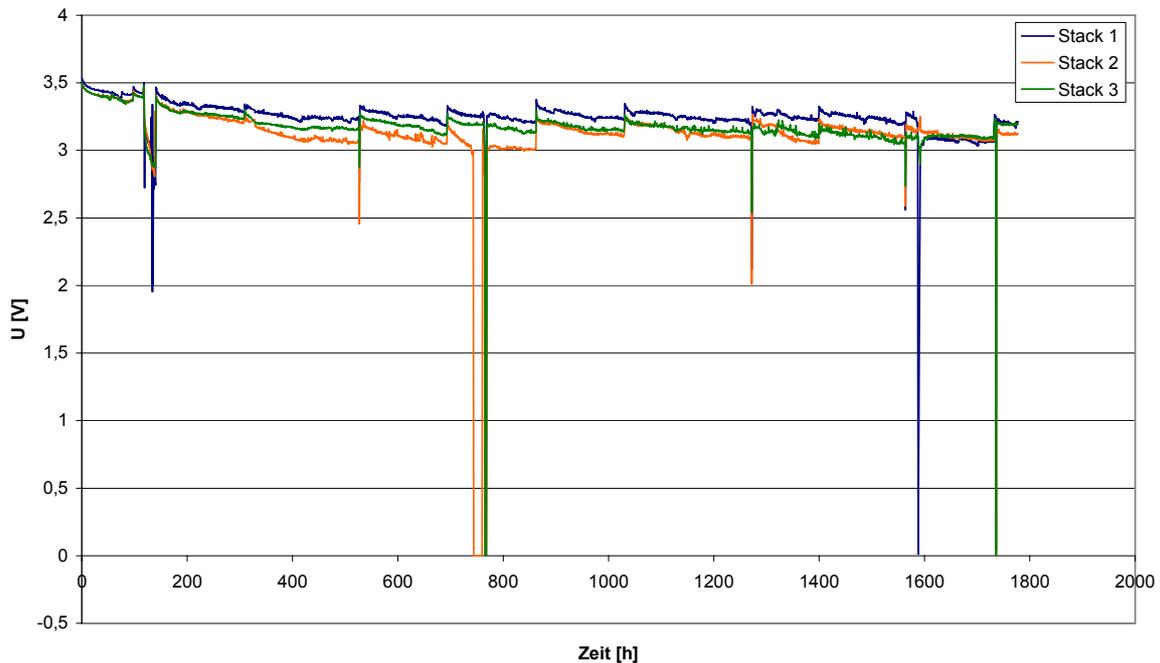


Abbildung 34: Spannungsverlauf der Dauermessung, aufgenommen für den dritten Versuch

UI-Kennlinie

Die Gaskonditionierung des Teststandes ist für den stationären Betrieb optimiert worden. Schnelle Lastsprünge mit einer gleichzeitigen Mediennachführung sind zum derzeitigen Stand noch nicht realisierbar. Demnach kann auch für die Polarisationskurven die Gasversorgung nicht angepasst werden. So sind die maximalen Ströme stark durch die geringe Stöchiometrie begrenzt. Zum Start des Langzeitversuches konnten die Zellen bis zu einer Stöchiometrie von 1,4, was einem Strom von 24 A entspricht, betrieben werden. Nach 1750 Stunden waren noch 21 A (Stöchiometrie 1,6) möglich.

Die drei Stacks sind, abgesehen von einzelnen Zellen, sehr symmetrisch. Wie zu erwarten ist die Polarisationskurve nach 2500 Stunden am 18.01.2010 niedriger, entspricht aber der allgemeinen Degradation, siehe Abbildung 35.

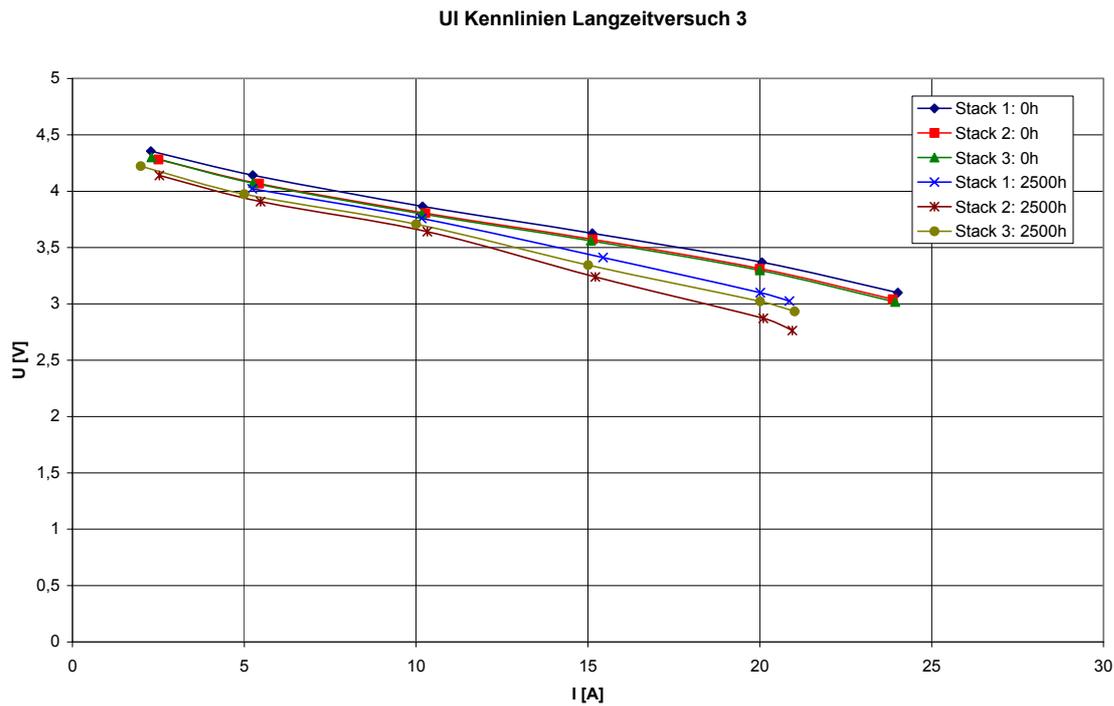


Abbildung 35: UI-Kennlinie des Ausgangszustandes der Stacks

EIS-Messungen

In Abbildung 36 sind die EIS-Messergebnisse der Stacks, aufgenommen zu Beginn des Langzeitversuchs, dargestellt. Im Vergleich zu den vorangegangenen EIS-Messungen der letzten Versuche ist zu erkennen, dass die Störeinflüsse auf die Messergebnisse deutlich zugenommen haben. Dies lässt sich auf den Umbau der Last zurückführen, bei dem das abschirmend wirkende Metallgehäuse entfernt werden musste. Eine vergleichbare Abschirmung konnte trotz verschiedener Maßnahmen nicht erreicht werden.

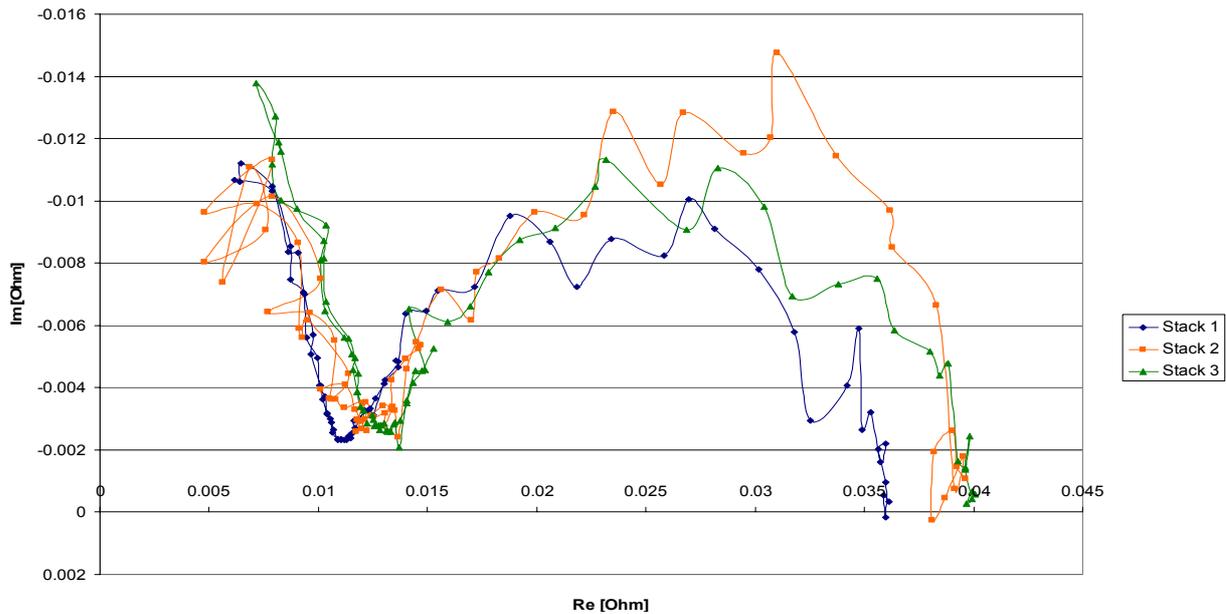


Abbildung 36: EIS-Messungen im Anfangszustand der Stacks

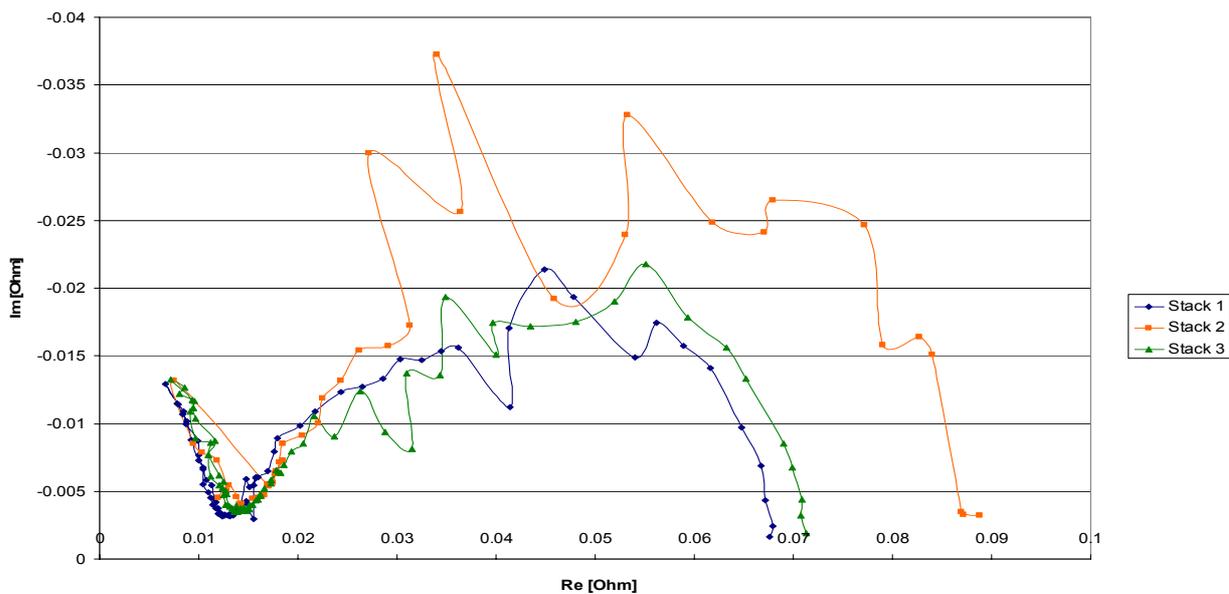


Abbildung 37: EIS-Messung nach ca. 2000 Betriebsstunden

In Abbildung 37 ist die EIS-Kurve der drei Stacks nach einem Betrieb von ca. 2000 Stunden dargestellt. Auch hier lässt sich wieder die Degradation der Zellen erkennen, da vor allem der Kathodenbogen im Vergleich zu den Anfangsmessungen deutlich größer geworden ist.

Wasserwechsel

Der Kühlwasserkreislauf wurde geschlossen und ohne Filter betrieben. Jegliche Formen der Verunreinigung wie auch ausgewaschene Ionen reichern sich so in dem Kühlmedium an. So steigt der Leitwert pro Woche um ca. 2 μS . Durch eine elektrische Leitfähigkeit des Kühlmediums kommt es zu einem ungünstigen elektrischen Fluss zwischen den einzelnen Membranen. Um das Niveau der

Leitfähigkeit in einem Bereich zu halten, in dem der Einfluss auf den Brennstoffzellenbetrieb bedeutungslos ist, wird das Kühlmedium wöchentlich im laufenden Betrieb erneuert. Dafür wird parallel das alte VE-Wasser abgelassen und frisches nachgefüllt. Das frische VE-Wasser hat dabei Umgebungstemperatur und kühlt so den gesamten Kreislauf auf ca. 40 °C herunter. Der Temperaturunterschied bedingt eine drastische Veränderung des Feuchtehaushaltes, die Zellen werden sehr feucht. Als erste Reaktion bricht die Spannung ein und die einzelnen Zellen haben einen – durch Tröpfchenbildung bedingten – un stetigen Spannungsverlauf. In der weiteren Folge erreichen die Zellen ein Spannungsniveau, das über dem vorherigen liegt. Abbildung 38 zeigt den Spannungsverlauf sämtlicher Zellen und eine gemittelte Stacktemperatur an einem exemplarischen Wasserwechsel.

Ein möglicher Erklärungsansatz für dieses Verhalten ist, dass sich an dem Katalysator abgelagerte Anionen lösen und dem Katalysator so wieder mehr Reaktionsoberfläche zur Verfügung steht.

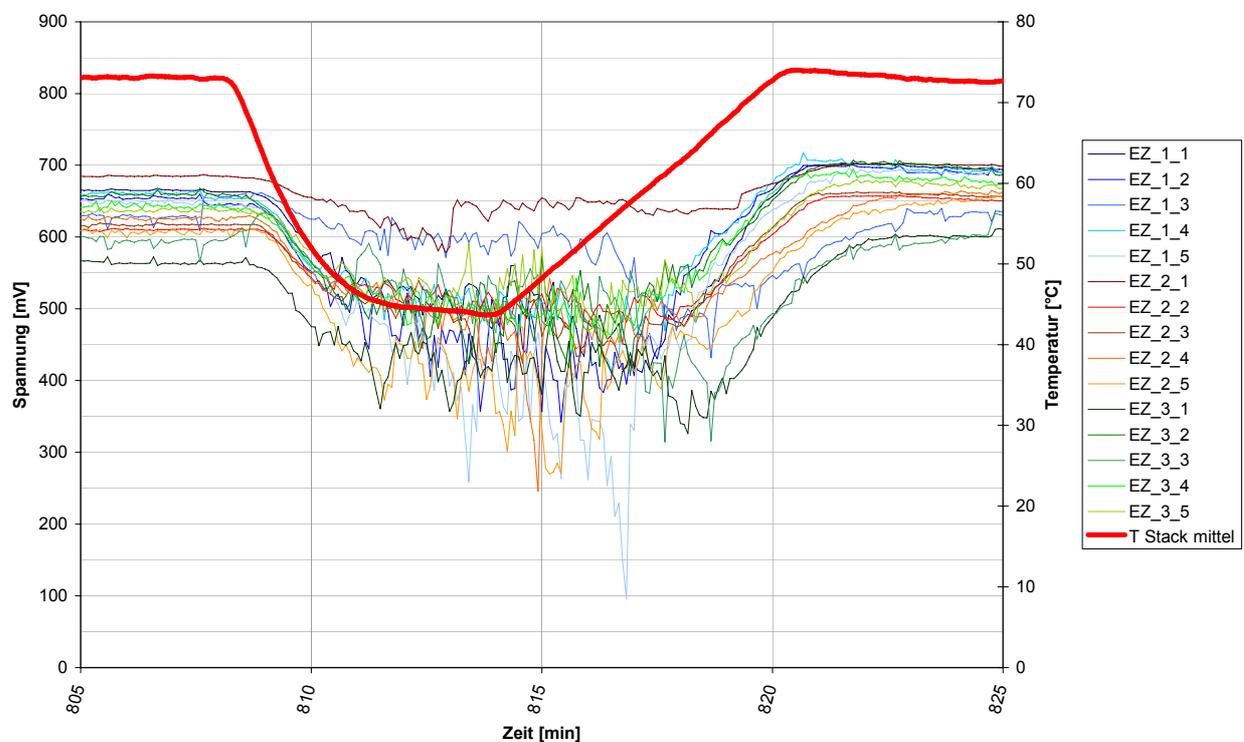


Abbildung 38: Spannungsverlauf der Einzelzellen während eines Wasserwechsels

Degradation

Die Degradation des dritten Langzeitversuches konnte durchschnittlich auf aktuell 32,9 $\mu\text{V/h}$ gesenkt werden. Dabei kann der Verlauf in drei wesentliche Bereiche eingeteilt werden.

- Bereich 1 (0 – 430 h): Die Zellen degradieren mit 110 $\mu\text{V/h}$ recht stark. Der Wasserwechsel scheint keinen besonderen Einfluss auf den Spannungsverlauf zu haben.
- Bereich 2 (430 – 1581 h): Die Zellen verlieren im stationären Betrieb konstant etwa 70 $\mu\text{V/h}$. Durch die Wasserwechsel erholen sich die Zellspannungen so

stark, dass sich so über einen Betrieb von ca. 7 Wochen eine „negative Degradation“ von $-6,5 \mu\text{V/h}$ errechnen lässt.

- Bereich 2 (1581 – 2505 h): Der allgemeine wöchentliche Verlauf setzt sich unverändert fort, zwei Unterbrechungen haben aber zu starken Spannungsversätzen geführt, so dass sich für den dritten Bereich eine mittlere Degradation von $44,2 \mu\text{V/h}$ ergibt

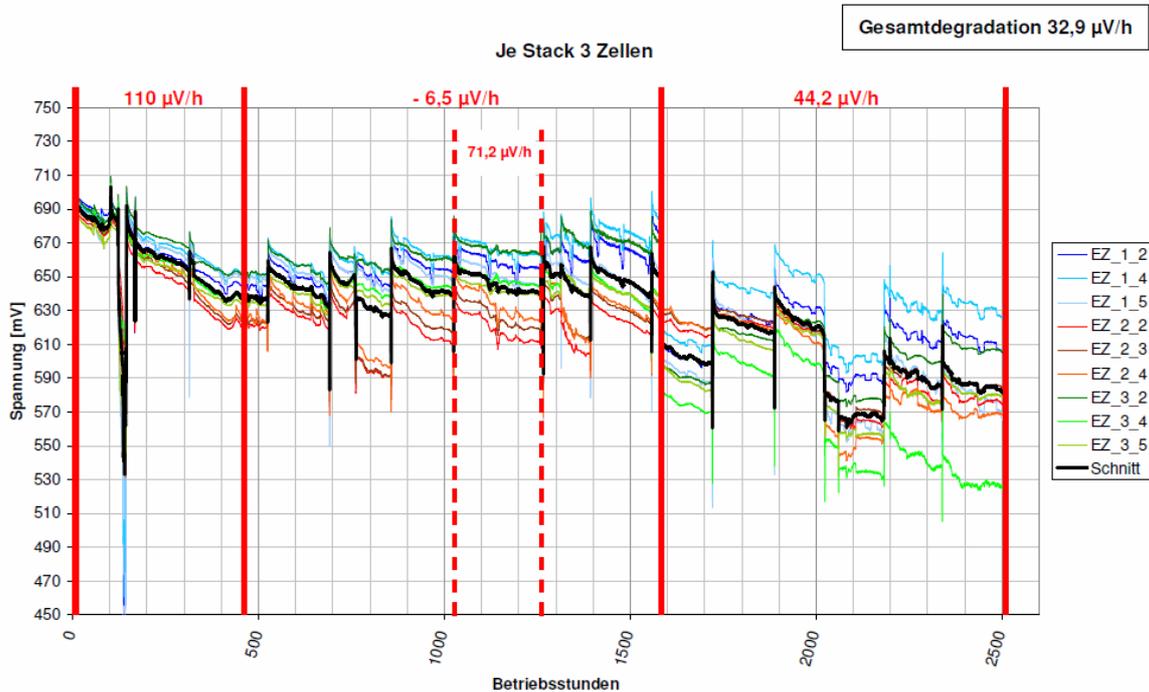


Abbildung 39: Degradationsverlauf der einzelnen Zellen

Zusammenfassung des dritten Dauerversuchs

Der Teststand hat sich im dritten Langzeitversuch als sehr stabil erwiesen. Ein Bedienfehler und ein Absturz des Teststand-PC haben jeweils zu einer Abschaltung geführt, ansonsten gab es von dieser Seite keinen Ausfall. Der Versuch selber musste zweimal (Betriebsstunde 762 & 1581) unterbrochen werden um einzelne Zellen zu wechseln. Bei dem zweiten Wechsel konnten die einzelnen Zellen leider die alten Spannungen nicht mehr ganz erreichen. Darüber hinaus ist der Versuch durch sieben Laborausfälle gestört worden. Die teststandseitigen Verbesserungen bezüglich einer Laborabschaltung konnten den Einfluss auf die Versuche dabei aber minimieren.

Die Degradation konnte weiter reduziert werden. Einen wesentlichen Anteil daran haben die Wasserwechsel. Die genaueren Vorgänge dieser Regeneration bleiben zu untersuchen. Ein Einfluss der Stromwelligkeit kann aber auch mit dem dritten Langzeitversuch nicht erkannt werden.

5.3 Zusammenfassung der Dauerversuche

Während der drei Dauerversuche wurden insgesamt folgende Teststandsveränderungen vorgenommen:

- Erhöhung des Stromwelligkeits-Anteils nachdem kein Stromwelligkeits-Einfluss erkennbar war
- Integration der Messstellen in die Stackanschlüsse
- Veredelung sämtlicher Teststandskomponenten
- Beheizung sämtlicher Bereiche, die mit Wasser in Berührung kommen können
- Vorwärmung des frischen Anodengases, um Kondensatbildung zu minimieren
- Teststandskomponenten bezüglich Ausfallverhalten verbessert
- automatisierte Notabschaltung
- Reduzierung der Induktivitäten der Senke
- Optimierung der Strommessung an der Senke
- Option zur Online-Kalibration der Senke

Dabei konnten folgende Resultate erzielt werden:

- Verringerung der Degradation auf ein Niveau wie aus der allgemeinen Brennstoffzellenliteratur bekannt.
- Es konnte kein Einfluss der Stromwelligkeit auf die Degradation der Brennstoffzellen erkannt werden.

5.4 Kurzzeitversuche

Im Rahmen der Kurzzeittests wurde eine Reihe unterschiedlicher Messungen durchgeführt, um verschiedene Effekte der Brennstoffzelle zu untersuchen.

Einfluss der Stromwelligkeit auf die Leistung

Wie schon [3] zeigte, hat die Stromwelligkeit Einfluss auf die abgegebene elektrische Leistung der Brennstoffzelle. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, wurden eine Reihe von Messungen durchgeführt. Hierbei wurde die Amplitude der Stromwelligkeit bei verschiedenen Arbeitspunkten variiert.

Zeitverhalten der Brennstoffzelle

Um das zeitliche Verhalten der Brennstoffzelle näher zu untersuchen und gegebenenfalls die Parametrisierung des Brennstoffzellenmodells vorzunehmen, wurden Stromsprünge an der Brennstoffzelle aufgenommen sowie eine Reihe von EIS-Messungen vorgenommen, die im Anschluss für die Parametrierung des Modells mit der am ZBT vorhandenen *Thales* Software von *Zahner* verarbeitet wurden.

Versuchsdurchführung

Für die durchgeführten Versuche lag die Feuchte an der Kathode bei max. 25% bei einer Temperatur von 60°C.

Kurzzeitmessungen mit Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) und Polarisationskurve

Um die Vergleichbarkeit zwischen Lang- und Kurzzeitmessungen herzustellen, wurde zunächst mit der *Zahner*-Senke eine statische Polarisationskennlinie - Abbildung 40- sowie eine galvanostatische EIS-Kurve bei einer Anregungsamplitude von 2 A -Abbildung 41 - aufgenommen.

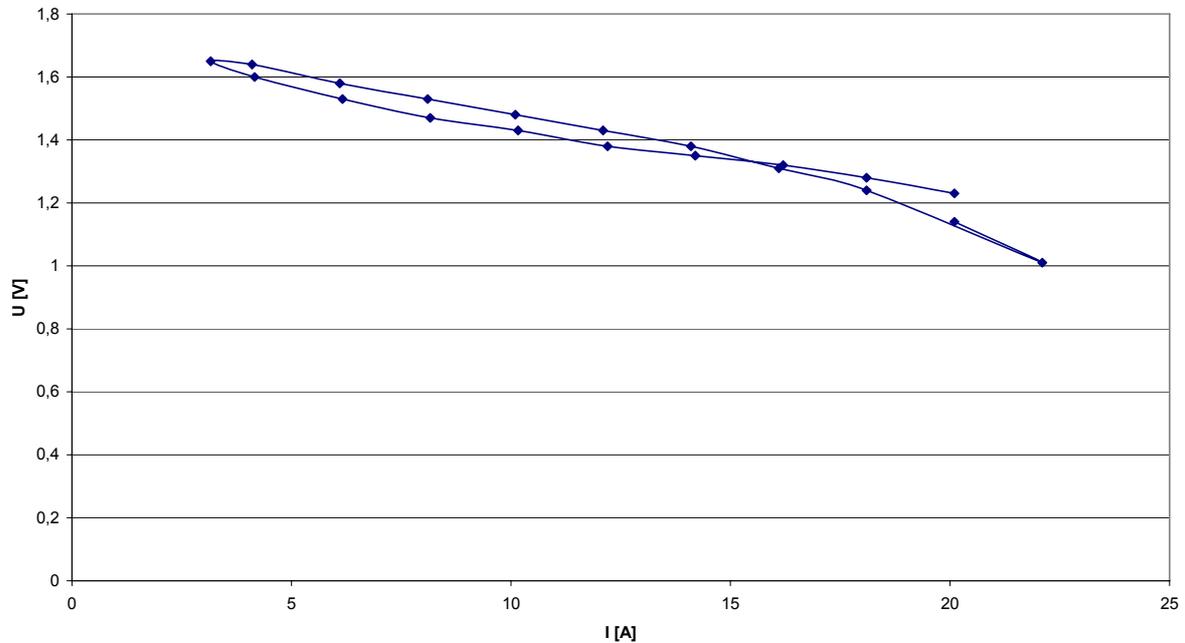


Abbildung 40: Polarisationskurve des verwendeten Zweizellers

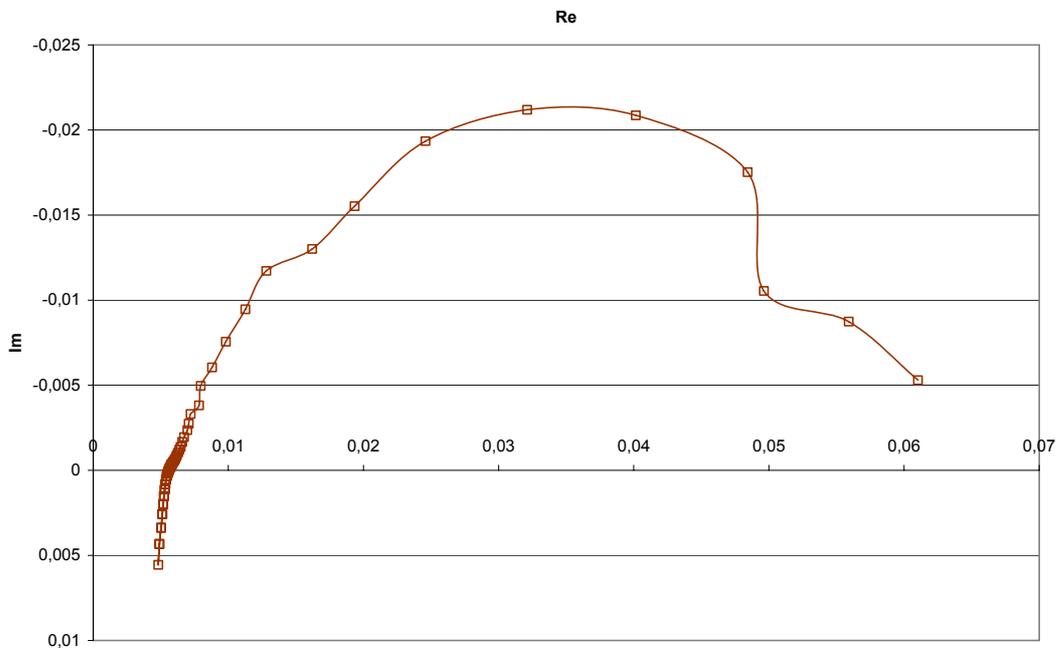


Abbildung 41: EIS-Kurve des Zweizellers

Kurzzeitmessung bei verschiedenen Stromwelligkeits-Amplituden

Aufgrund der Erfahrungen, die während der Langzeitversuche gewonnen worden waren, wurde für die ersten Messungen eine DC-Belastung der Brennstoffzelle von 20 A gewählt. Nach Erreichen eines stabilen Betriebspunktes wurde die Stromwelligkeit mit einer Amplitude von 100 mA bei einer Frequenz von 100 Hz überlagert und 5 Minuten angelegt. Nachdem sich wiederum ein stabiler Arbeitspunkt eingestellt hatte, wurde die Messung vorgenommen. Dieses Vorgehen wurde mit den weiteren Stromwelligkeiten wiederholt, wobei mit der geringsten Amplitude begonnen und mit der höchsten geendet wurde. An der verwendeten Stromsenke von *Zahner* konnten die folgenden Stromwelligkeits-Amplituden eingestellt werden: 0,1 A, 0,5 A, 1 A, 2 A, 5 A, 10 A.

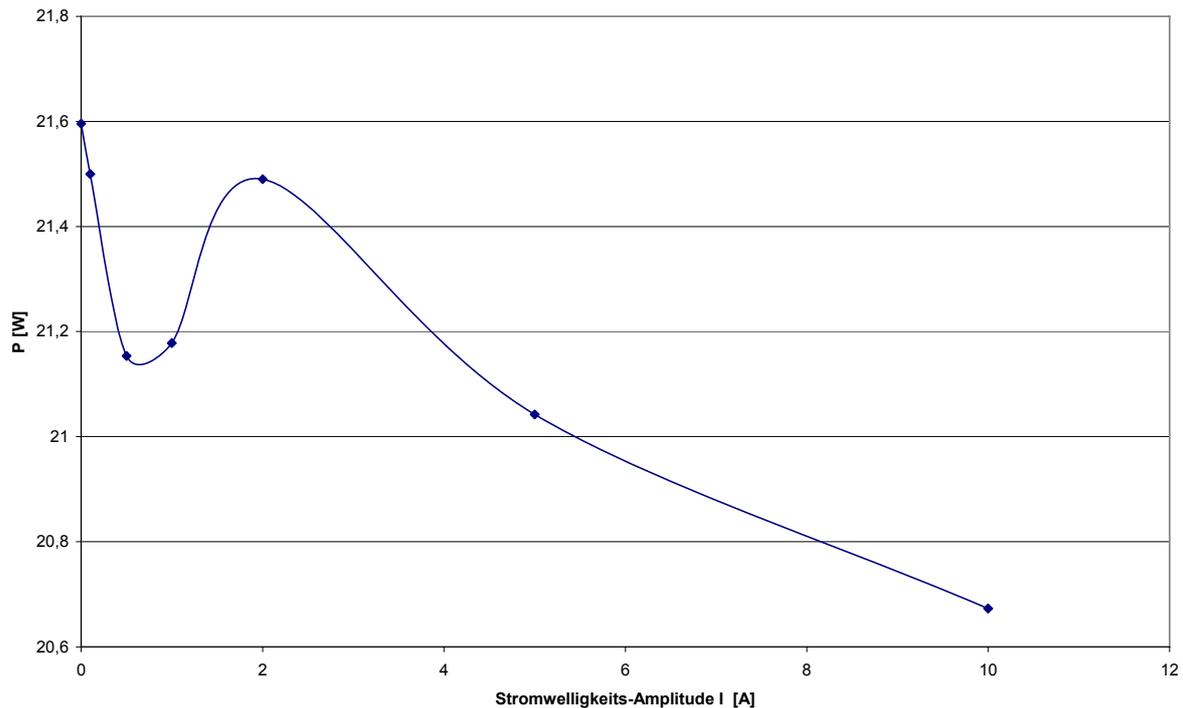


Abbildung 42: Leistungsabgabe der Brennstoffzelle bei einer Belastung mit unterschiedlichen Stromwelligkeits-Amplituden bei einer Frequenz von 100 Hz

In Abbildung 43 ist der in diesen Versuchen ermittelte Verlauf der abgegebenen elektrischen Leistung der Brennstoffzelle abhängig von der eingestellten Stromwelligkeits-Amplitude zu sehen. Auffällig hierbei ist der Leistungseinbruch bei Amplituden zwischen 0,1 A und 2 A, bzw. ein auftretendes Maximum bei einer Stromwelligkeits-Belastung von 2 A.

Um eine Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leistung zu überprüfen, wurde die oben beschriebene Messung zusätzlich bei Stromwelligkeitsfrequenzen von 10 Hz und 1 kHz durchgeführt. In Abbildung 43 ist zu erkennen, dass der Effekt des starken Leistungseinbruchs bei kleinen Stromwelligkeitsamplituden auch bei 10 Hz und 1 kHz auftritt.

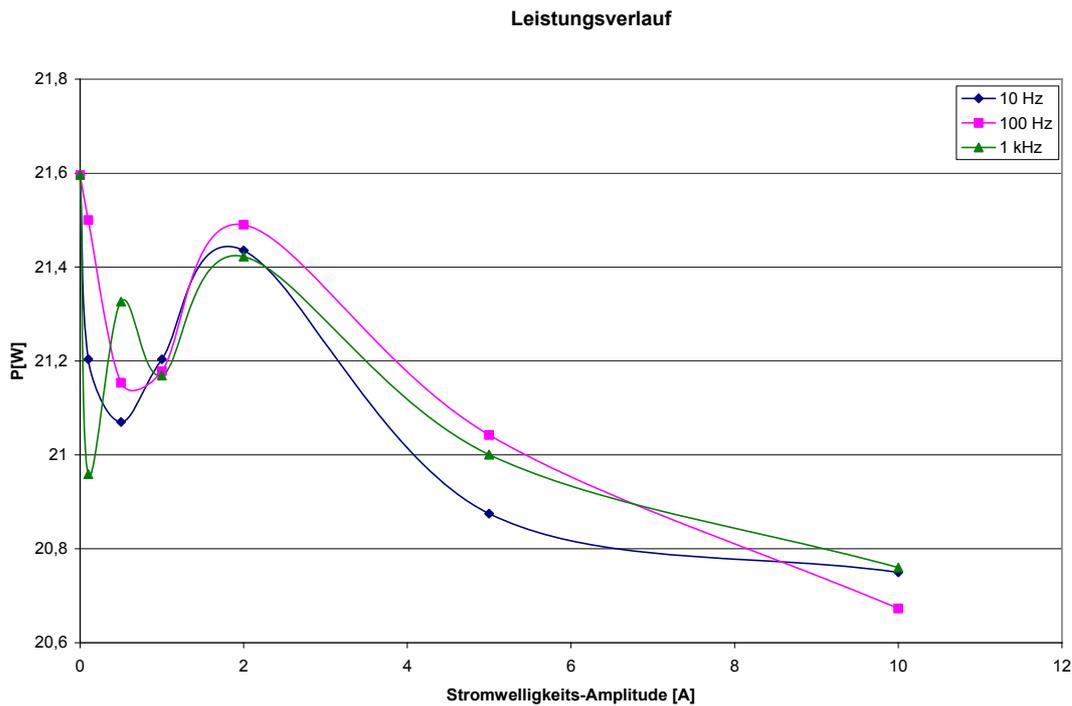


Abbildung 43: Leistungsabgabe der Brennstoffzelle bei einer Belastung mit unterschiedlichen Stromwelligkeits-Amplituden und -frequenzen

Des Weiteren wurde die Messung bei einem niedrigeren Arbeitspunkt von 10 A durchgeführt. In Abbildung 44 sind zum Vergleich die Kurven der Messungen bei einem DC-Strom von 20 A und 10 A bei einer AC-Frequenz von 100 Hz dargestellt.

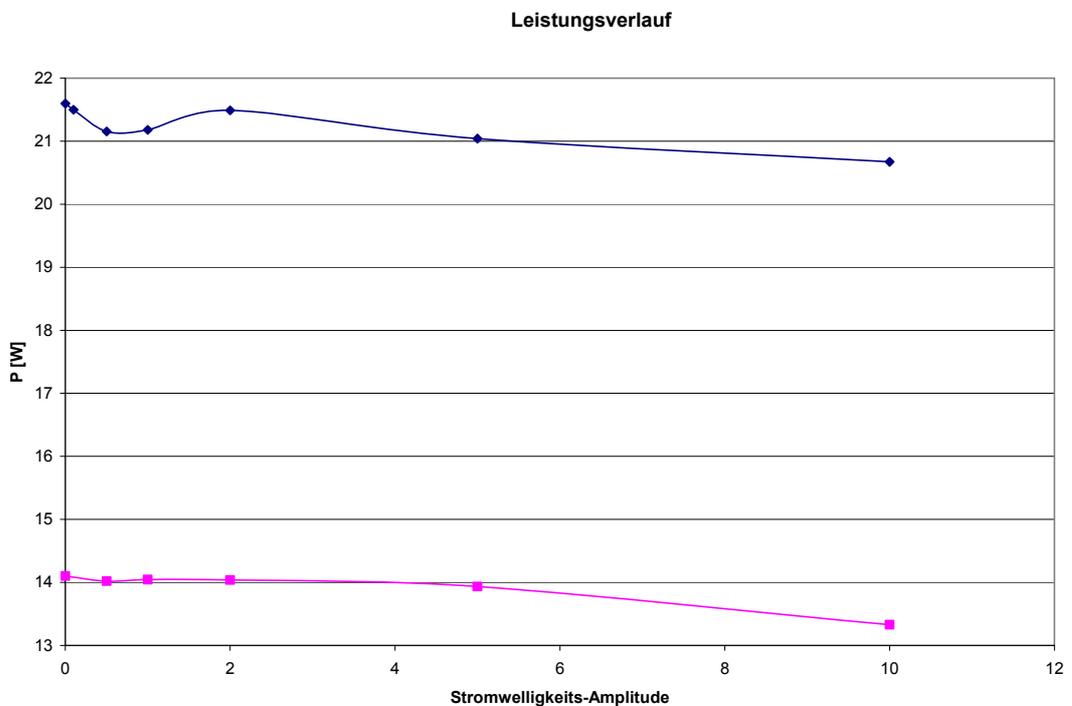


Abbildung 44: Leistungsabgabe der Brennstoffzelle bei Belastungen mit unterschiedlichen Stromwelligkeits-Amplituden bei zwei verschiedenen Arbeitspunkten

Zur weiteren Klärung des Verhaltens der Brennstoffzelle bei kleinen Stromwelligkeitsamplituden wurde der zuerst beschriebene Versuch wiederholt, wobei dieses mal jedoch nicht mit dem kleinsten Amplitudenwert begonnen wurde, sondern mit dem größten; der kleinste Amplitudenwert stellte somit den Endwert dar. In Abbildung 45 sind beide Versuchsergebnisse gegenübergestellt, wobei die blaue Kurve die Messergebnisse wiedergibt, bei welchen mit der kleinsten Amplitude begonnen wurde, und die pinkfarbene diejenige bei fallenden Amplitudenwerten. Zu erkennen ist, dass bei der Messung mit zunehmenden Ripple-Amplituden das Maximum in dem Bereich liegt, in dem bei den Messungen mit fallenden Amplituden die Minima lagen.

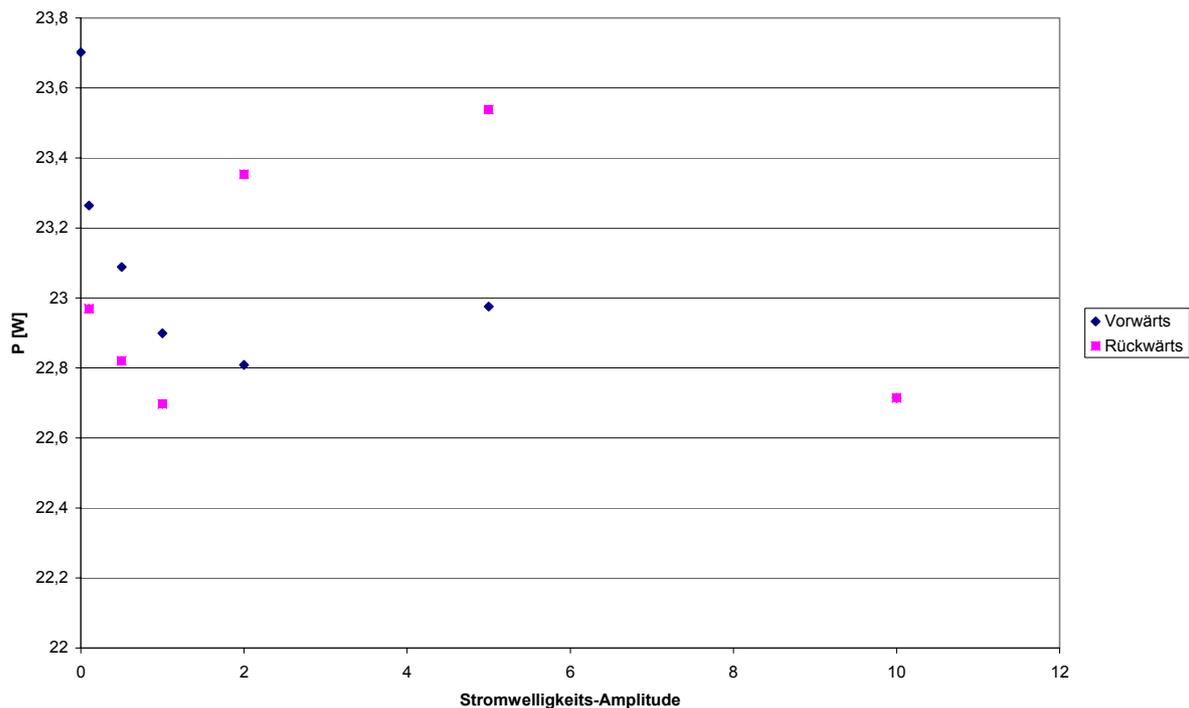


Abbildung 45: Leistungsverlauf

Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt liegt darin, dass durch den höheren Effektivwert des Stromes bei hohen Stromwelligkeits-Amplituden der Gasumsatz steigt, wodurch mehr Produktwasser entsteht. Das zusätzliche Produktwasser wird zeitkonstantenabhängig von der Membran aufgenommen und ihre Leitfähigkeit steigt, wodurch der ohmsche Widerstand der Zelle abnimmt. Damit liegen bei einem Beginn der Messreihe mit höheren Stromwelligkeiten (Messpunkte „Rückwärts“ in Abbildung 45) die Leistungswerte über denen der Messung bei Beginn mit kleinen Amplituden (Messreihe „Vorwärts“), was zu einer Verschiebung der Kurve führt. In Abbildung 46 sind die EIS-Kurven des Zweizellers bei verschiedenen Anregungs-Amplituden dargestellt. Abbildung 47 stellt einen kleinen Ausschnitt um den Frequenzbereich von 100 Hz dar (die vorangehend beschriebenen Messungen sind bei 100 Hz durchgeführt worden). Hier ist zu erkennen, dass die Realteile der EIS-Kurven tatsächlich dann etwas geringer sind, wenn mit einer hohen Stromwelligkeits-Amplitude begonnen wurde, was die getroffene Annahme untermauert.

Das Auftreten der in Abbildung 42, Abbildung 43, Abbildung 44 und Abbildung 45 gleichermaßen ersichtlichen Leistungsminima in Bereich geringer Welligkeitsamplituden ist damit jedoch nicht erklärlich; es ist allerdings aber reproduzierbar in der verwendeten Teststands-Umgebung.

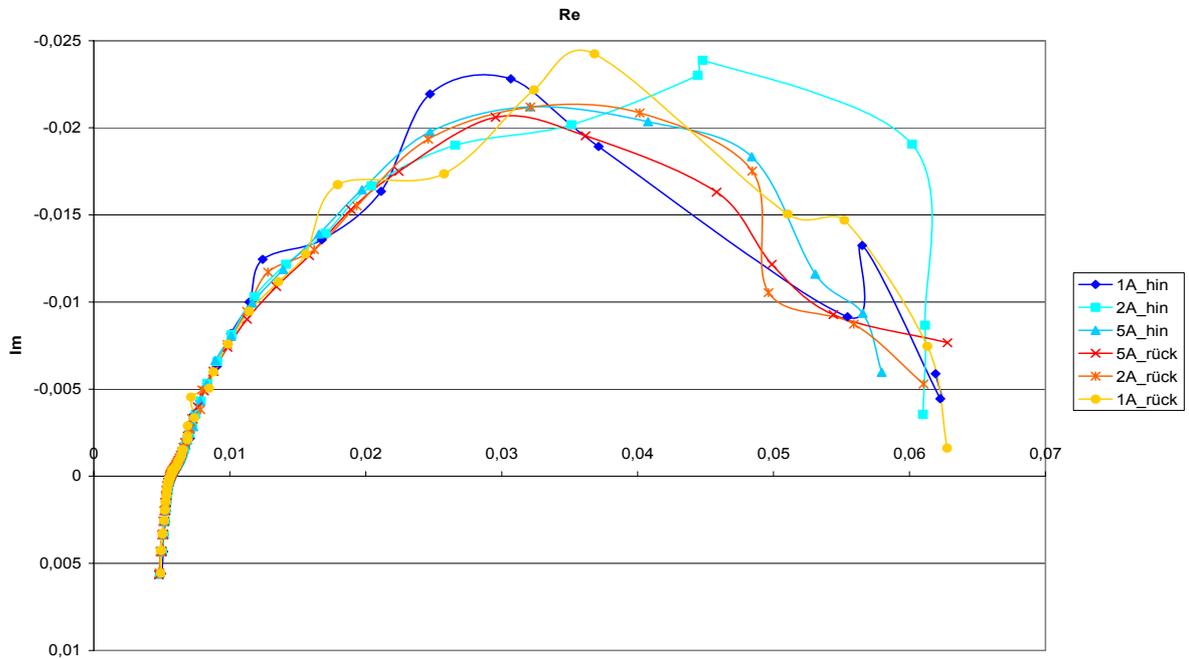


Abbildung 46: EIS-Kurve des Zweizellers durchgeführt bei verschiedenen Anrege-Amplituden

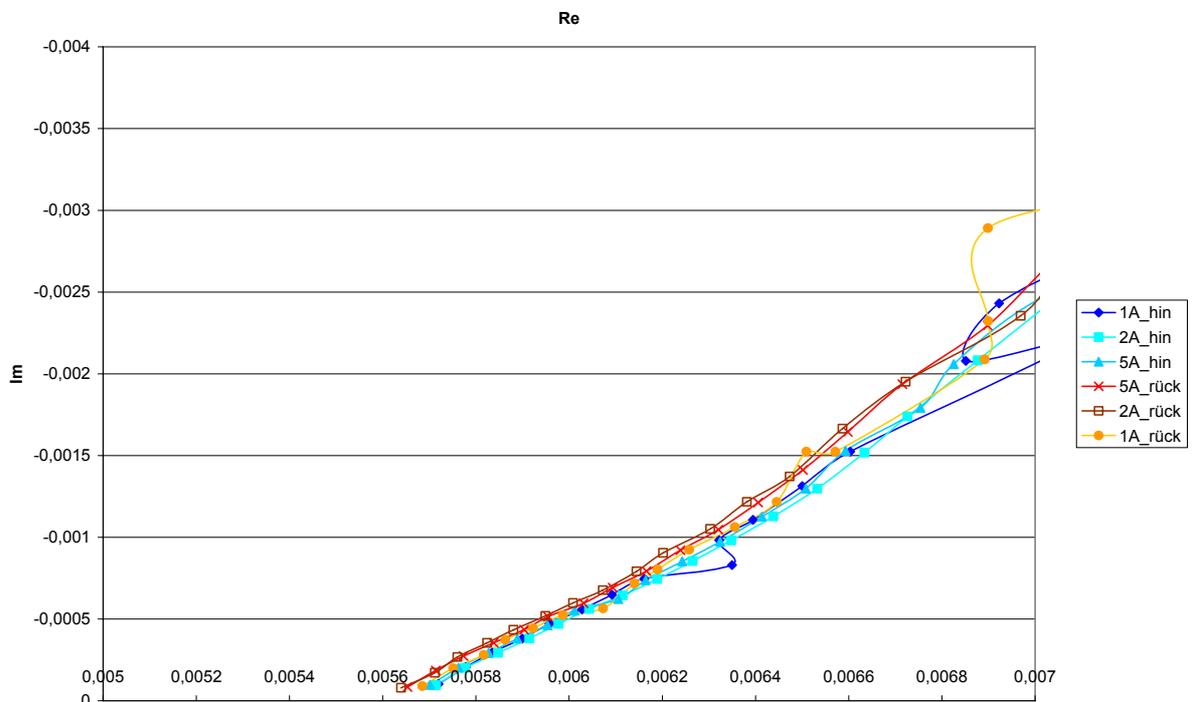


Abbildung 47: Ausschnitt aus der EIS-Kurve

Das bei allen Messreihen beobachtete starke Absinken der abgegebenen elektrischen Leistung der Brennstoffzelle bei Stromwelligkeitsamplituden größer 2 A

bestätigt das in [3] beschriebene und erklärte Phänomen, dass die Stromwelligkeit eine zusätzliche Erwärmung in der Brennstoffzelle durch die Differenz zwischen P_{-} und P_{+} hervorruft.

Kurzzeitmessung mit der Current Interrupt Method

Als weitere Analyse­methode wurde die *Current Interrupt Method* (CI) angewandt. Dabei wird den Zellen ein definierter Stromsprung aufgeprägt und die Sprungantwort der Spannung der Zelle gemessen. Der Verlauf der Antwort ist dabei abhängig von dem Zustand der Zelle. Einen starken Einfluss übt dabei die Feuchte der Zellen aus.

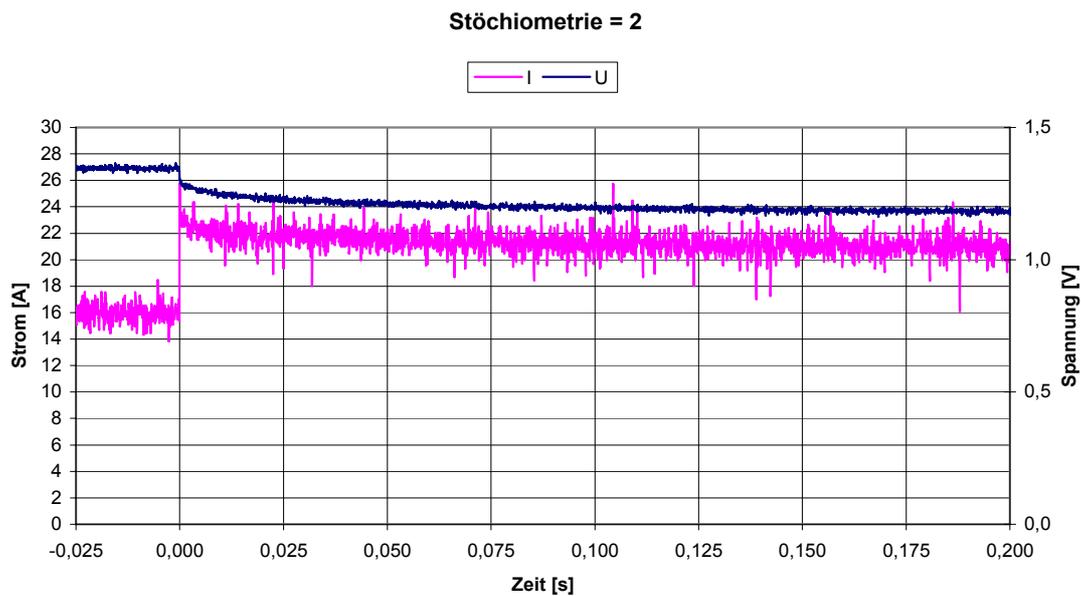


Abbildung 48: Sprungantwort einer Zelle bei unterschiedlichen Stöchiometrien und Feuchten

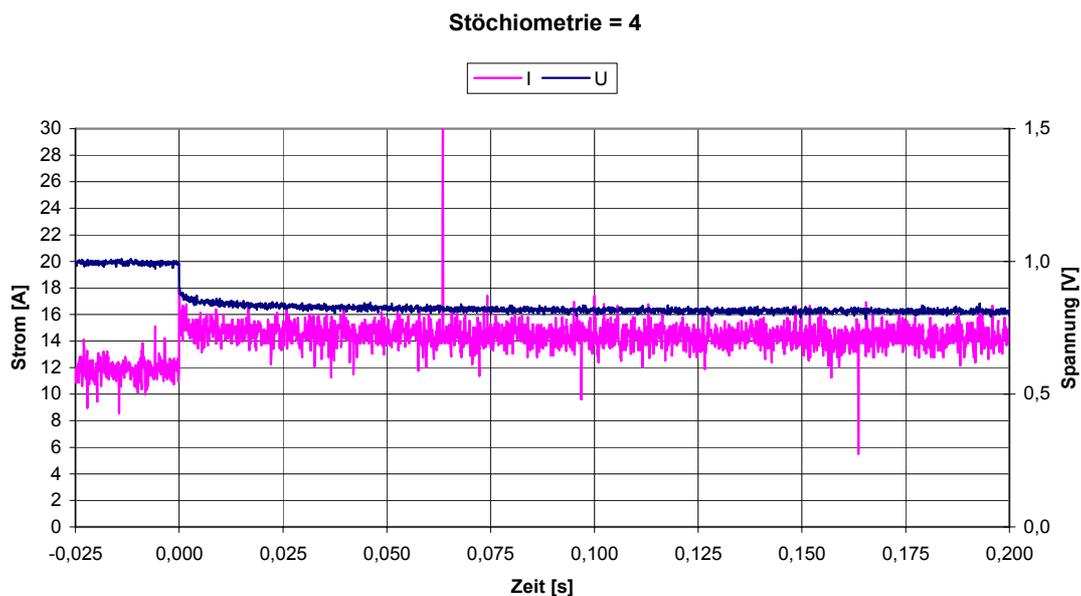


Abbildung 49: Sprungantwort einer Zelle bei unterschiedlichen Stöchiometrien und Feuchten

Flüssiges Wasser wirkt in der Zelle als Dielektrikum und verändert damit ihre Kapazität. Es wurden verschiedene Messreihen unterschiedlich starker Sprünge aufgenommen. Abbildung 48 und Abbildung 49 zeigen Stromsprünge an einer Zelle mit unterschiedlichen Stöchiometrien. Die Zellen sind nicht befeuchtet, mit einer Stöchiometrie von 4 ergibt sich so eine sehr trockene Membran. Die Kapazität der Zelle sinkt, und sie erreicht so wesentlich schneller einen stationären Betriebspunkt.

5.5 Kurze Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

- Durch eine Stromwelligkeit wird zusätzliche Wärme in den Zellen umgesetzt.
- Es konnten keine weiteren signifikanten Einflüsse durch die Stromwelligkeit identifiziert werden im Hinblick auf
 - Degradation
 - Feuchtigkeitshaushalt
 - mechanische Belastung der Membran

6 Modell der Brennstoffzelle

Um eine Interpretation und theoretische Auswertung von Versuchsergebnissen zu ermöglichen, wurde parallel zu den tatsächlichen Betriebsversuchen ein mathematisches Brennstoffzellenmodell entwickelt, das insbesondere transiente Vorgänge abbildet. Das Brennstoffzellenmodell setzt sich aus einem Modell für die Gasströme in der Anode und Kathode, einem Modell für den Wasserhaushalt der Membran und einem elektrischen Zellspannungsmodell zusammen. Die einzelnen Teilmodelle tauschen die berechneten Parameter untereinander aus, dargestellt in Abbildung 50.

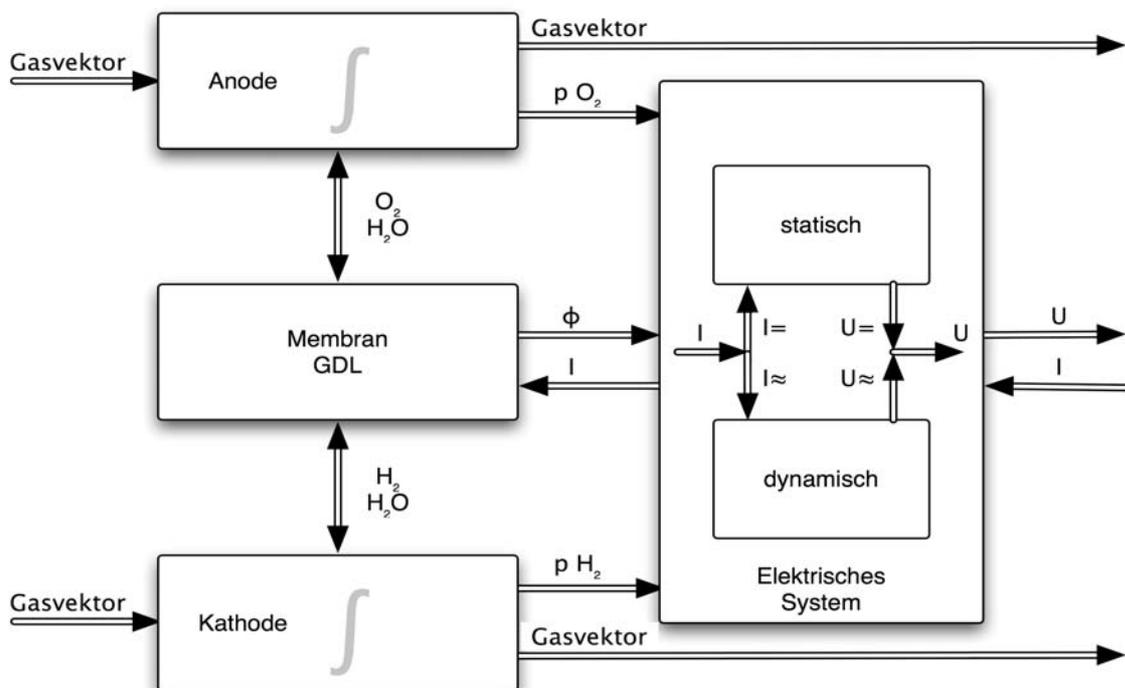


Abbildung 50: Struktur des Gesamtmodells

6.1 Modell der Gasräume

Als Modell der Gasräume wird ein eindimensionaler Ansatz genutzt. Die einströmenden Gase sind als Massenströme bestehend aus Wasserstoff, gasförmigem Wasser, Sauerstoff und Stickstoff einer bestimmten Temperatur und eines bestimmten Druckes definiert. In den Modellen der Anode und der Kathode werden ein Volumen- und ein Energieintegral berechnet. In Abhängigkeit der integrierten Massen und der über die Energie berechneten Temperatur ergibt sich so der Druck innerhalb des Volumens. Der Druck führt wiederum über die Berechnung eines Strömungswiderstandes zu einem Abfluss aus dem Volumen. Für das

ausströmende Gas wird eine Stoffkonzentration angenommen, die der Verteilung in dem Volumen entspricht.

Die Stoffkonzentrationen in den Volumen dienen als Ausgangsgrößen für die Berechnung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA). In der MEA werden zwei Wassertransportprozesse abgebildet. Mit dem „osmotic drag“ wird das Wasser berechnet, was in Verbindung mit den einzelnen Wasserstoffprotonen von der Anode zur Kathode transportiert wird. Es gilt:

$$\dot{n}_{H_2O, Osm} \left[\frac{mol}{m^3 s} \right] = \alpha_d \frac{j}{F} \quad (9)$$

dabei ist α_d der so genannte „drag-coefficient“ und berechnet sich folgendermaßen:

$$\alpha_d = 2,5 \frac{\lambda_W}{22} \quad (10)$$

In der umgekehrten Richtung entsteht durch eine Partialdruck-Differenz des Wassers eine Rückdiffusion von der Kathode zur Anode. Neben den Wassertransportvorgängen beschreibt das Modell der MEA den Wassergehalt der Membran. Der Wassergehalt wird wiederum dem Spannungsmodell der Zelle als Parameter übergeben. Es gilt:

$$D_l = \begin{cases} 3,1 \cdot 10^{-7} \lambda_W (e^{0,28\lambda} - 1) e^{-\frac{2346}{T}} & 0 < \lambda_W \leq 3 \\ 4,17 \cdot 10^{-8} \lambda_W (1 + 161e^{-\lambda}) e^{-\frac{2346}{T}} & \lambda_W > 3 \end{cases} \quad (11)$$

mit

$$\dot{n}_{H_2O, Diff} \left[\frac{mol}{m^3 s} \right] = -D_l \nabla c_{H_2O, mem} \quad (12)$$

Dabei gilt für den Wassergehalt der Membran:

$$c_{H_2O, mem} = \lambda_W \frac{p_{mem}}{M_{mem}} \quad (13)$$

Das Model der Membran berechnet darüber hinaus die Umsetzung des Sauerstoffs und Wasserstoffs zu Wasser.

6.2 Elektrisches Äquivalenzschaltbild der PEM-Brennstoffzelle

Thermodynamische Grundlagen

Die elektrische Arbeit, die maximal von der Brennstoffzelle abgegeben werden kann, entspricht der freien Gibbs'schen Enthalpie ΔG . Diese ergibt sich aus der Reaktionsenthalpie ΔH abzüglich des Entropie-Anteils $T\Delta S$, der aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik nicht in elektrische Arbeit umgewandelt werden kann. Im stromlosen Gleichgewichtszustand ergibt sich unter Standardbedingungen folgende Beziehung:

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S = -zFU_{rev} \quad (14)$$

Hierbei ist F die Faraday-Konstante, z die Anzahl von an der Reaktion beteiligten Elektronen und U_{rev} die reversible Zellspannung. Die Reaktionsenthalpie ergibt sich aus der Summe der inneren Energie und Volumenänderungsarbeit und ist somit temperatur- und druckabhängig. Aus dieser Abhängigkeit ergibt sich eine Variation der reversiblen Zellspannung.

$$H = U + pV \quad (15)$$

Die reversible Zellspannung ergibt sich nun zu:

$$U_{rev} = \frac{1}{zF}(\Delta U - T\Delta S + p\Delta V) \quad (16)$$

Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie ist die Energie, die dem System zugeführt werden muss um eine exotherme Reaktion in Gang zu setzen. Sobald die Reaktion abläuft wird soviel Energie freigesetzt, dass sie sich selbst erhalten kann. Der Einsatz von Katalysatoren kann die Aktivierungsenergie herabsetzen oder erhöhen. In Abbildung 51 ist die Aktivierungsenergie schematisch aufgetragen.

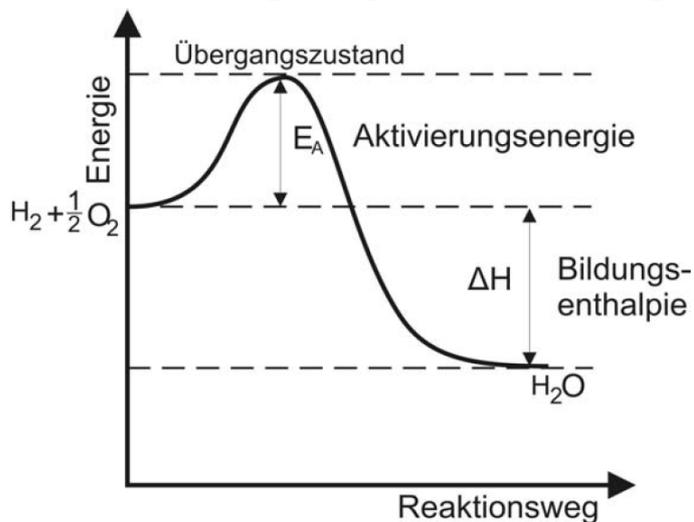


Abbildung 51: Schematische Darstellung der Aktivierungsenergie, [2]

Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung lässt sich der Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Temperatur beschreiben:

$$E_a = -RT \cdot \ln\left(\frac{k}{A}\right)$$

- mit A = Häufigkeitsfaktor
 k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
 R = universelle Gaskonstante

Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung

Die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung ergibt sich durch Differenzieren der Gleichung (16) nach der Temperatur T unter Konstanthaltung des Druckes p:

$$\left(\frac{U_{rev}}{dT}\right)_p = \left(-\frac{1}{zF} \frac{d\Delta G}{dT}\right) = \left(-\frac{1}{zF} \frac{d(\Delta U - T\Delta S + p\Delta V)}{dT}\right) = \frac{\Delta S}{zF} \quad (17)$$

Nach anschließender Integration ergibt sich für die reversible Zellspannung:

$$U_{rev,(T)} = U_{rev,(T_0)} + \frac{\Delta S}{zF}(T - T_0) \quad (18)$$

Druckabhängigkeit der Leerlaufspannung

Die Druckabhängigkeit der Leerlaufspannung ergibt sich durch das Differenzieren der Gleichung (16) nach dem Druck bei konstanter Temperatur T:

$$\left(\frac{U_{rev}}{dp}\right)_T = \left(-\frac{1}{zF} \frac{d\Delta G}{dp}\right) = \left(-\frac{1}{zF} \frac{d(\Delta U - T\Delta S + p\Delta V)}{dp}\right) = \frac{\Delta V}{zF} \quad (19)$$

Nernstgleichung

Über die Nernstgleichung kann der Einfluss des Drucks und der Temperatur beschrieben werden:

$$U_{Nernst} = U_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right) + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}}\right) \quad (20)$$

Gasdiffusion in den Elektroden

Um die Nernstspannung bestimmen zu können, werden die einzelnen Partialdrücke der Anoden- und Kathodengase benötigt. Diese lassen sich, wie in [7] beschrieben, unter Zuhilfenahme der Stefan-Maxwell Diffusion bestimmen:

$$\nabla x_i = \frac{RT}{P} \sum_{j=1}^N \frac{x_i N_j - x_j N_i}{D_{i,j}} \quad (21)$$

mit x_i = Stoffmengengehalt der Spezies i

N_i = gemittelter oberflächlicher Gasstrom der Spezies i

P = Gesamtdruck

D = Diffusionskoeffizient

Anodenseite: Das Anodengas setzt sich aus Wasserstoff und Wasserdampf zusammen. Geht man von der Annahme aus, dass der Gastransport eindimensional von Anode zu Kathode abläuft, lässt sich Gleichung (21) vereinfachen zu (Index A für die Anodenseite):

$$\frac{dx_{H_2O}}{dx} = \frac{RT}{P_A} \left(\frac{x_{H_2O} N_{H_2} - x_{H_2} N_{H_2O}}{D_{H_2O,H_2}} \right) \quad (22)$$

mit $N_{H_2} = i/(2F)$.

Nach Integration und mit $N_{H_2O}=0$ ergibt sich:

$$x_{H_2O}^e = x_{H_2O}^{Kanal} \cdot \exp\left(\frac{RT \cdot i \cdot l_A}{2F \cdot P_A \cdot D_{H_2O,H_2}}\right) \quad (23)$$

Da die Beziehung $x_{H_2} + x_{H_2O} = 1$ gilt, kann der Partialdruck des Wasserstoffs wie folgt bestimmt werden:

$$p_{H_2}^e = \frac{P_{H_2O}}{x_{H_2O}} \cdot (1 - x_{H_2O}) \quad (24)$$

Geht man davon aus, dass der Partialdruck über die gesamte Anodenfläche gleich ist und auf $0,5 p_{H_2O}^{Sat}$ festgelegt, so erhält man:

$$p_{H_2}^e = \frac{1}{2} p_{H_2O}^e \cdot \left[x_{H_2O}^{Kanal} \cdot \exp\left(\frac{RT \cdot i \cdot l_A}{2F \cdot P_A \cdot D_{H_2O,H_2}}\right) \right]^{-1} \quad (25)$$

Kathodenseite: Die der Kathode zugeführte Luft enthält neben Sauerstoff große Anteile an Stickstoff, Wasserdampf und zu geringen Teilen Kohlendioxid: Analog zur Anodenseite ergibt sich (Index K für Kathodenseite):

$$\frac{dx_{H_2O}}{dx} = \frac{RT}{P_K} \left(\frac{x_{O_2} N_{H_2O} - x_{H_2O} N_{O_2}}{D_{H_2O,O_2}} \right) \quad (26)$$

Nach Integration und mit $N_{H_2O}=0$ ergibt sich:

$$x_{H_2O}^e = x_{H_2O}^{Kanal} \cdot \exp\left(\frac{RT \cdot i \cdot l_K}{2F \cdot P_K \cdot D_{H_2O,H_2}}\right) \quad (27)$$

$$x_{N_2}^e = x_{N_2}^{Kanal} \cdot \exp\left(\frac{RT \cdot i \cdot l_K}{2F \cdot P_K \cdot D_{N_2,O_2}}\right) \quad (28)$$

$$x_{CO_2}^e = x_{N_2}^{Kanal} \cdot \exp\left(\frac{RT \cdot i \cdot l_K}{2F \cdot P_K \cdot D_{CO_2,O_2}}\right) \quad (29)$$

Der molare Massenstrom des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs ergibt sich zu:

$$x_{O_2}^e = 1 - x_{H_2O}^e - x_{N_2}^e - x_{CO_2}^e$$

Damit lässt sich der Partialdruck des Sauerstoffs wie folgt berechnen:

$$p_{O_2}^e = \frac{P_{H_2O}^e}{x_{H_2O}^e} \cdot x_{O_2}^e = \frac{P_{H_2O}^e}{x_{H_2O}^e} (1 - x_{H_2O}^e - x_{N_2}^e - x_{CO_2}^e) \quad (30)$$

Durchtrittsüberspannung bzw. Aktivierungsverluste

Das schnelle Absinken der Zellspannung bei kleinen Stromdichten ist auf die Durchtritts- und Aktivierungshemmungen zurückzuführen. Befindet sich die Zelle im Leerlauf so besteht ein Elektrodengleichgewicht, bei dem die kathodischen und anodischen Teilreaktionen gleich schnell in entgegengesetzter Richtung ablaufen. Bei dem sich einstellenden dynamischen Gleichgewicht wird die Austauschstromdichte i_0 umgesetzt. Bei kleinen Stromdichten müssen die Ladungsträger die kapazitive Doppelschicht, die sich an der Phasengrenze Elektrolyt/ Elektrode bildet, überwinden. Der Zusammenhang zwischen Durchtrittsüberspannung und Stromdichte lässt sich über die Butler-Volmer-Gleichung beschreiben.

$$j = j_0 \cdot \left(\underbrace{\exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} U_{Akt}\right)}_{\text{anodische Teilstromdichte}} - \underbrace{\exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} U_{Akt}\right)}_{\text{kathodische Teilstromdichte}} \right) \quad (31)$$

Da die Oxidation des Wasserstoffs an der Anode im Vergleich zur Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode deutlich schneller abläuft, kann die Aktivierungsspannung an der Anode vernachlässigt werden. Bei der Verwendung von Platin als Katalysator beträgt $\alpha = 0,5$.

Mit $\sinh = \frac{e^z - e^{-z}}{2}$ lässt sich die Formel wie folgt umformen:

$$U_{akt} = \frac{RT}{0,5 \cdot zF} \cdot \operatorname{ar\,sinh}\left(\frac{0,5 \cdot j}{j_0}\right) \quad (32)$$

$$j_0^A \approx 200 \text{ mA / cm}$$

$$j_0^K \approx 0,02 \text{ mA / cm}$$

Ohmsche Gegenspannung

In der ohmschen Gegenspannung oder Widerstandsgegenspannung sind die ohmschen Verluste zusammengefasst. Die Verluste ergeben sich aus dem Widerstand der protonenleitenden Membran, der Graphitplatten, der Elektroden, der Gasdiffusionsschichten und den Leitungswiderständen. Der vorherrschende Spannungsabfall wird vorwiegend durch den Ionentransport durch die Membran verursacht, wobei der Widerstand der Membran von der Temperatur und dem Wassergehalt abhängt. Der Zusammenhang zwischen Wassergehalt λ_{Mem} und Widerstand ist linear, die Leitfähigkeit σ_{Mem} lässt sich mit folgender empirischer Gleichung beschreiben:

$$\sigma_{Mem} = (b_{11} \lambda_{Mem} - b_{12}) \exp\left[b_2 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (33)$$

Hierbei sind b_{11} , b_2 und b_{12} Konstanten, die Temperatur wird in Kelvin angegeben. Der flächenbezogene Widerstand ergibt sich nun durch die Division der Membrandicke durch die Leitfähigkeit.

$$R_{Mem} = \frac{t_{Mem}}{\sigma_{Mem}} \quad (34)$$

Gegenüber dem Membranwiderstand können die anderen ohmschen Widerstände vernachlässigt werden.

Diffusionsüberspannung (Konzentrationsüberspannung)

Die für die Reaktion benötigten Reaktanden gelangen durch Diffusionsprozesse zum Dreiphasenpunkt und müssen dort im ausreichenden Maße zur Verfügung stehen. Gleichzeitig wird hier das Produktwasser über Diffusion abgeführt. Bei hohen Stromdichten kommt es – aufgrund abnehmender Reaktandenkonzentration und daraus resultierender Stofftransporthemmung – zu einem starken Absinken der Zellspannung. Die Transporthemmung kommt vor allen Dingen bei der Wasserstoff/Luft-betriebenen Brennstoffzelle an der Kathode zum Tragen. Zum einen besteht die zugeführte Luft nur zu ca. 21% aus Sauerstoff, und zum anderen kann es aufgrund des kathodenseitig produzierten Wassers zur Verstopfung der Gaskanäle kommen. Die Diffusionsgegenspannung U_{Diff} leitet sich aus der Nernst-Gleichung ab.

$$U_{Diff} = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(1 - \frac{j}{j_{Grenz(p,T)}} \right) \quad (35)$$

Potentialverlauf in der Brennstoffzelle

In der nachfolgenden Abbildung 52 ist der Potentialverlauf in der Brennstoffzelle dargestellt.

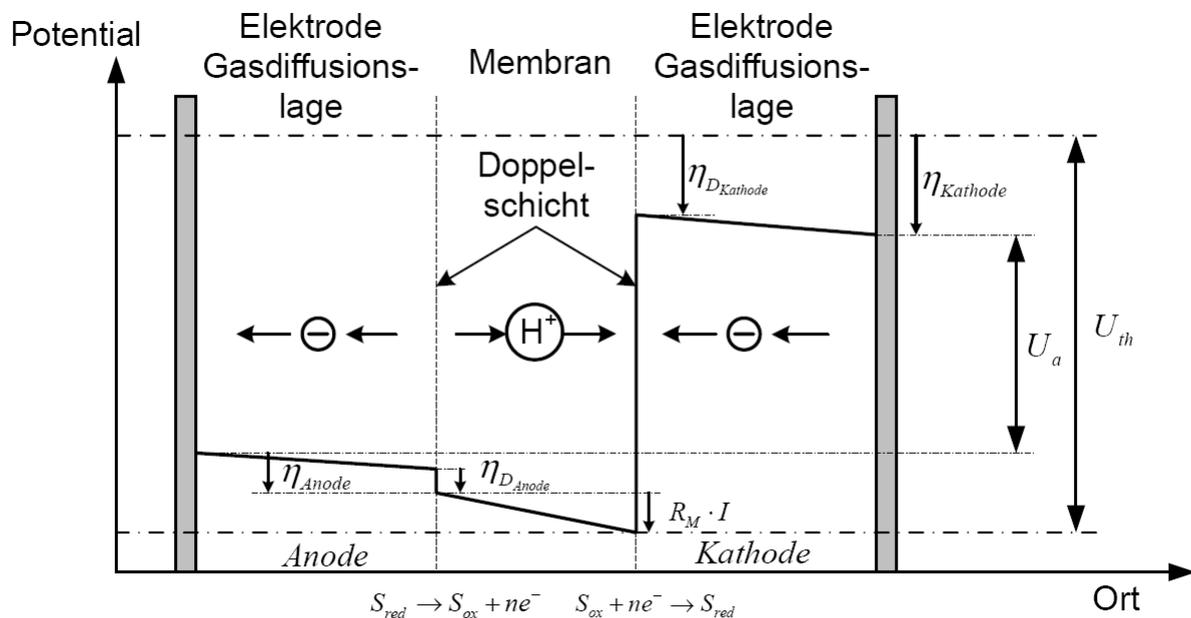


Abbildung 52: Potenzialverlauf in der PEM-Brennstoffzelle, [3]

Doppelschichtkapazität

Zwischen den Elektroden und dem ionenleitenden Elektrolyten (Membran) bildet sich eine Doppelschicht aus, die mit einem Kondensator vergleichbar ist.

Die Überschussladungen sammeln sich nur am Übergang Elektrode/Elektrolyt an der Elektrodenoberfläche an, da sich im Innern der Elektrode aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung keine Raumladungen ausbilden können. Die Ionen im Elektrolyten werden nun von der elektrisch entgegengesetzten Elektrodenoberfläche angezogen und versuchen sich dieser so weit es geht zu nähern: es bildet sich eine Doppelschicht aus. Für die Kathode sind es die Elektronen, die sich in der Elektrodenoberfläche anlagern und von denen die H^+ -Ionen angezogen werden. Der Schichtabstand zwischen Elektrodenoberfläche und H^+ -Ionen entspricht dem halben Durchmesser der solvatisierten H^+ -Ionen (äußere Helmholtz-Fläche), siehe Abbildung 53.

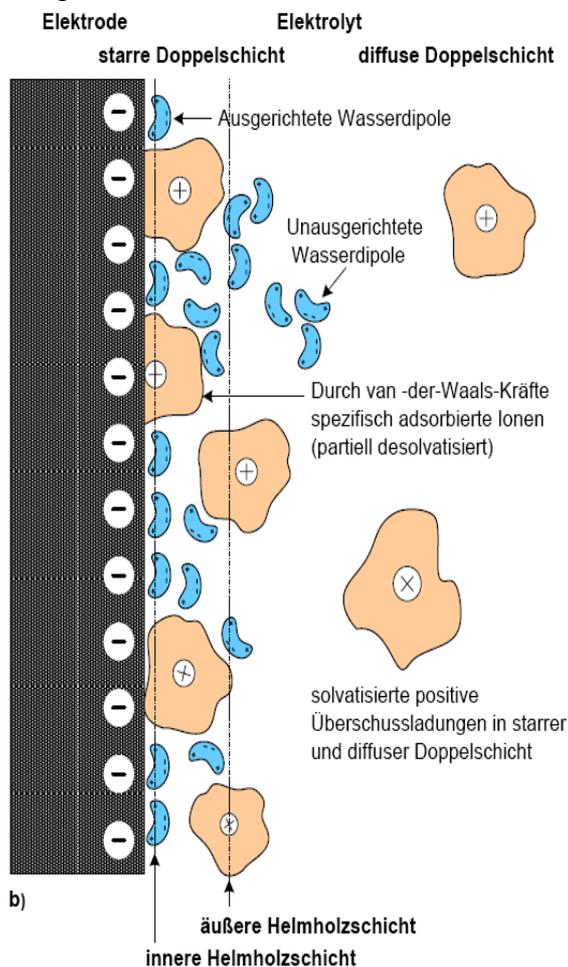


Abbildung 53 :Darstellung einer elektrolytischen Doppelschicht, [4]

Die Adsorption erfolgt jedoch nicht nur über Coulomb'sche Wechselwirkungen sondern auch durch van der Waals'sche Wechselwirkungen, bei denen die Solvathülle auf der Seite der Elektrode abgestreift wird. Der Bereich, in dem sich die Schwerpunkte der durch die van der Waals-Kräfte adsorbierten Ionen befinden, wird als innere Helmholtz-Fläche bezeichnet. Diese innere Helmholtzschicht kann als starr angenommen werden und entspricht dem Verhalten eines Plattenkondensators.

Es kann jedoch nicht von einer konstanten Doppelschicht C_D ausgegangen werden, da durch Potentialveränderungen eine Umorientierung der Wasserdipole und die Ad- und Desorption von Ionen erfolgen kann. Aus diesem Grund wird in [4] an Stelle der sonst üblichen integralen Doppelschichtkapazität die differentielle Doppelschichtkapazität verwendet:

$$C_d = \frac{dQ}{d\varphi} \quad C_d = \frac{dQ}{d\varphi} \quad (36)$$

Durch das Anlegen einer Wechselgröße an die Brennstoffzelle kann ein Wechselstrom fließen, ohne dass es zu einem Phasendurchtritt an den Phasengrenzen Elektrode/Elektrolyt bzw. Elektrolyt/Elektrode kommt. Dies bedeutet, dass das Ersatzschaltbild aus einer Parallelschaltung von C_D und R_{Akt} bestehen muss.

Massentransportdynamik

Im Fall, dass die Brennstoffzelle mit einem Wechselstrom belastet wird, kann sich nur noch ein quasistationärer Zustand einstellen. Die Konzentration der Reaktanden an den Elektroden ist nun nicht mehr konstant, sondern sie schwankt; dies wird als Konzentrationsschwingung bezeichnet. Die Konzentrationsschwingungen haben Einfluss auf die Diffusionsvorgänge und setzen sich als gedämpfte Welle im Elektrolyten fort. Aufgrund der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit eilen die Konzentrationsänderungen dem Wechselstrom nach. Bei hohen Frequenzen ändert sich die Reaktionsrichtung an den Elektrodenflächen jedoch so schnell, dass keine Konzentrationsänderungen mehr auftreten; in der Folge geht die Diffusionsüberspannung gegen Null. Dieser Diffusionsvorgang lässt sich durch die Warburg-Impedanz beschreiben, die im Hochfrequenzbereich sehr gering ist und mit abnehmender Frequenz ansteigt.

$$Z_w = \text{Re} + \text{Im} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{2}{c^0 \sqrt{2D\omega}} - j \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{2}{c^0 \sqrt{2D\omega}} \quad (37)$$

Die Warburg-Impedanz lässt sich als Reihenschaltung von Widerstand und Kondensator darstellen:

$$Z_w = R_K + \frac{1}{j\omega C_K} \quad (38)$$

Damit entspricht R_K dem Realteil in Gl. 24, und die von der Frequenz abhängige

Kapazität C_K ergibt sich dann zu $C_K = \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{c^0 \sqrt{2D}}{2\sqrt{\omega}}$.

mit c^0 = Stoffmengenkonzentration

D = Diffusionskoeffizient

Im Gegensatz zum Durchtrittswiderstand und dem ohmschen Widerstand ist der Konzentrationswiderstand frequenzabhängig.

Dynamisches Äquivalentschaltbild der Brennstoffzelle

In der folgenden Abbildung 54 ist das Ersatzschaltbild der Brennstoffzelle dargestellt. Mit diesem Modell lässt sich sowohl das statische als auch das dynamische Verhalten der Brennstoffzelle simulieren. Die im elektrischen Äquivalentschaltbild enthaltenen Elemente entsprechen denen, die im voran gegangenen Abschnitt beschrieben wurden. Die zusätzlich hinzu kommende Induktivität L_{st} bildet die Stackinduktivität nach, die durch das in-Reihe-Schalten der einzelnen Zellen zustande kommt.

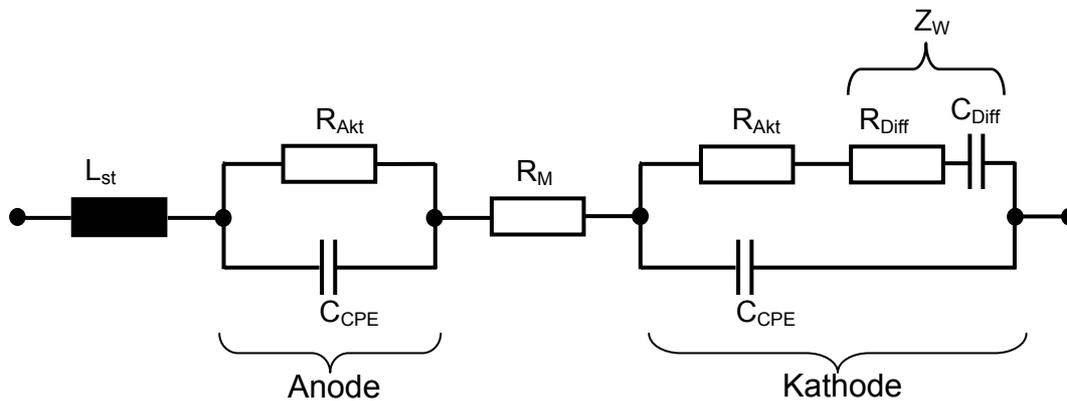


Abbildung 54: Elektrisches Äquivalentschaltbild der Brennstoffzelle

6.2.1 Mathematisches Simulationsmodell

Das elektrische Äquivalentschaltbild wurde in ein statisches und ein dynamisches Modell aufgeteilt und in *Matlab Simulink*® umgesetzt.

Im ersten Block -Abbildung 55- wird aus den einzelnen Partialdrücken, der Temperatur und der Zellenzahl die Nernstspannung der Brennstoffzelle ermittelt. Von dieser Spannung wird die Aktivierungsspannung der Anode und der Kathode, die von der Temperatur und dem fließenden Gleichstrom abhängt, abgezogen. Einen weiteren Spannungsabfall verursacht der Membranwiderstand, der von der Temperatur, dem Wassergehalt der Membran und der Membrandicke abhängig ist.

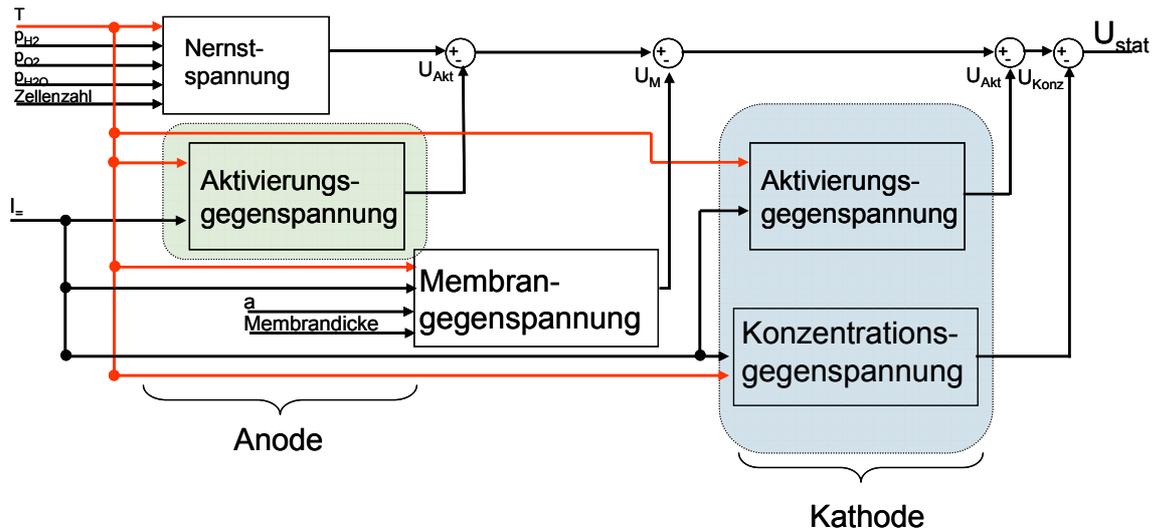


Abbildung 55: Statisches Klemmspannungsmodell der Brennstoffzelle

Im dynamischen Modellteil -Abbildung 56- werden alle zeitabhängigen Größen behandelt. Die Anode wird durch den Aktivierungswiderstand parallel zur Doppelschichtkapazität nachgebildet. In Reihe dazu befindet sich der Membranwiderstand. Der Unterschied zwischen Anode und Kathode liegt in der zusätzlichen Warburg-Impedanz, die die Massentransportdynamik nachbildet. Für die Berechnungen wird nur der Wechselstromanteil der Stromlast verwendet.

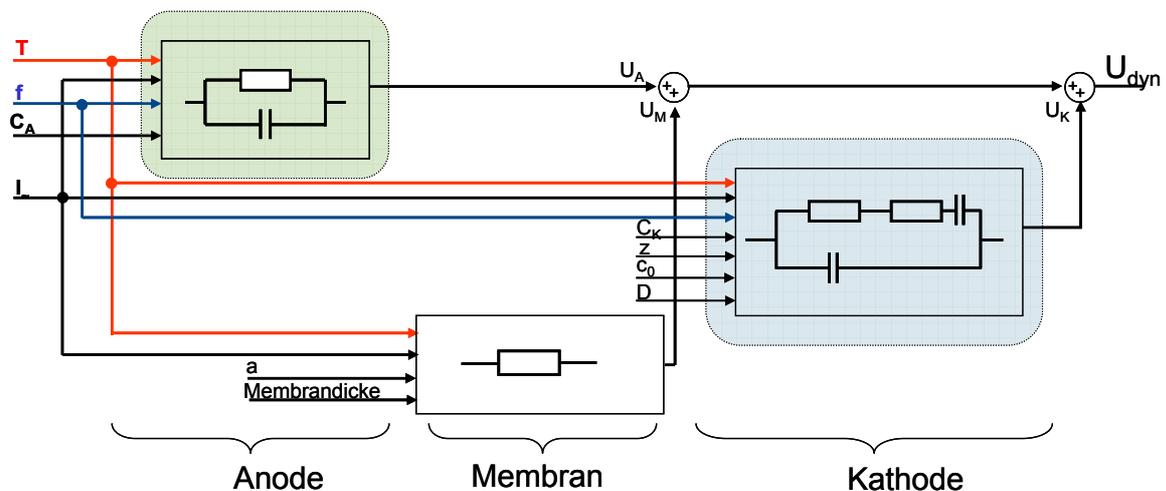


Abbildung 56: Dynamisches Klemmspannungsmodell der Brennstoffzelle

Die Ergebnisse der beiden Modelle werden überlagert und liefern das Gesamtergebnis. In den folgenden Abbildung 59 und Abbildung 60 sind die Polarisationskurve und Eis-Kurve als Beispiel für die Modellberechnungen dargestellt.

6.2.2 Ergebnisse und Verifikation der Modellierung

Abbildung 57 zeigt als Beispiel für ein Ergebnis der Simulation die Spannungsantwort eines Stacks bei Stromänderungen, ermittelt mit dem oben skizzierten dynamischen Modell. Bei einer konstanten Gasversorgung werden die simulierten Zellen nacheinander mit 5, 20, 60 und 10 A (50 cm^2 aktive Fläche) belastet. Wie erwartet und aus der Praxis bekannt folgt die Spannung den Stromänderungen verzögert.

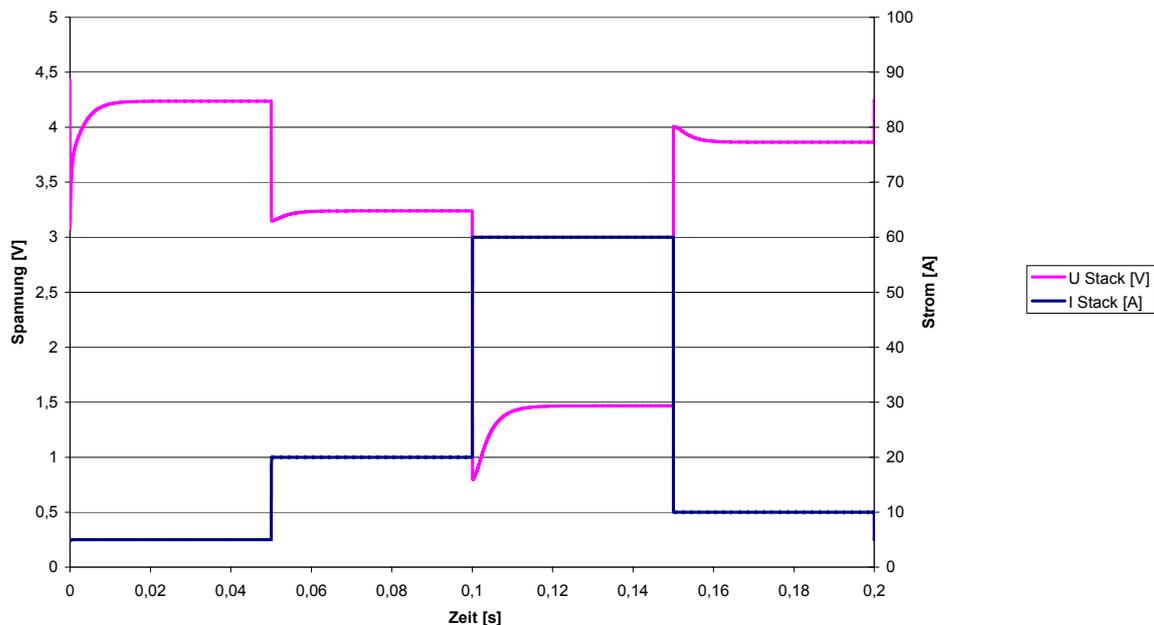


Abbildung 57: Statische Spannungsreaktion auf das dynamische Volumen und Feuchtemodell

Die Erhöhung des Stromes hat eine erhöhte Wasserproduktion und einen größeren „osmotic drag“ zur Folge. Mit der erhöhten Wasserproduktion steigt die Feuchte der Kathode, was auch vom Simulationsmodell wiedergegeben wird, Bild 58. Der Effekt des erhöhten Wassertransports von der Anode zur Kathode ist größer als die Rückdiffusion durch die entstandene höhere Partialdruckdifferenz des Wassers, und die Anode wird trockener, was ebenfalls aus Bild 58 zu entnehmen ist. Bei der Verringerung des Stromes auf 10 A treten wieder die genau rückläufigen Effekte auf.

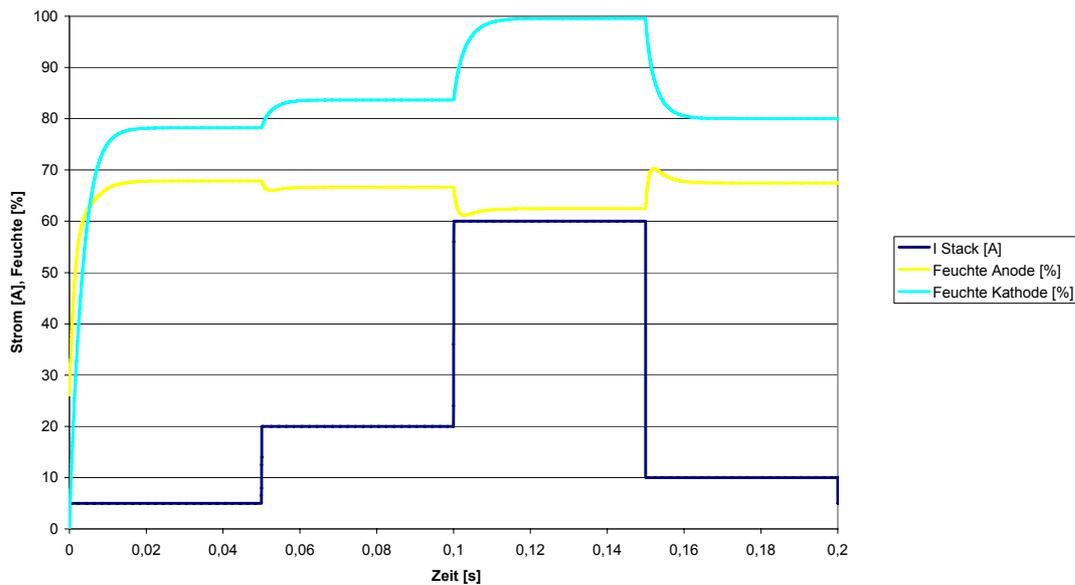


Abbildung 58: Dynamisches Verhalten der Volumina und des Feuchtemodells

Das hier zugrundeliegende Modell des Feuchte-Haushaltes und der Volumina konnte nur mittels konstruktionstechnischer Daten und Literaturwerte parametrisiert werden. Eine Validation war wegen fehlender Messdaten nicht möglich, denn die anodenseitige Rezirkulation im verwendeten Langzeitversuchsstand hatte zur Folge, dass der Volumenstrom, die Feuchte und auch der Stickstoffanteil des Anodengases nicht erfasst wurden und daher auch nicht für die Validation der Modellierung genutzt werden konnten.

In Bild 59 ist die mit dem Modell ermittelte statische Polarisationskennlinie des o.g. Stacks der im Labor gemessenen gegenübergestellt. Es zeigt sich im für den praktischen Betrieb relevanten Bereich eine recht gute Übereinstimmung.

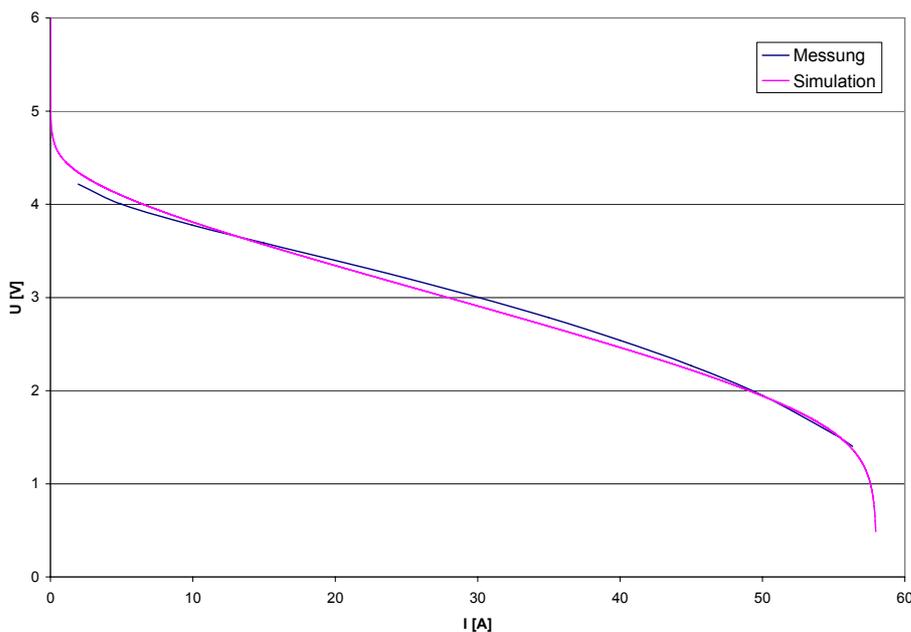


Abbildung 59: Polarisationskurve des Modells

Entsprechendes gilt auch für den Vergleich der simulierten mit den gemessenen EIS-Kurven für den gleichen Stack, dargestellt in Bild 60: Sowohl der Anoden- wie insbesondere auch der Kathodenbogen werden vom Modell mit brauchbarer Genauigkeit wiedergegeben. Das bedeutet, dass das verwendete Modell im hier betrachteten Frequenzbereich von 0 bis 20 kHz die zugrundeliegenden elektrischen und elektrochemischen Effekte offensichtlich hinlänglich gut beschreibt.

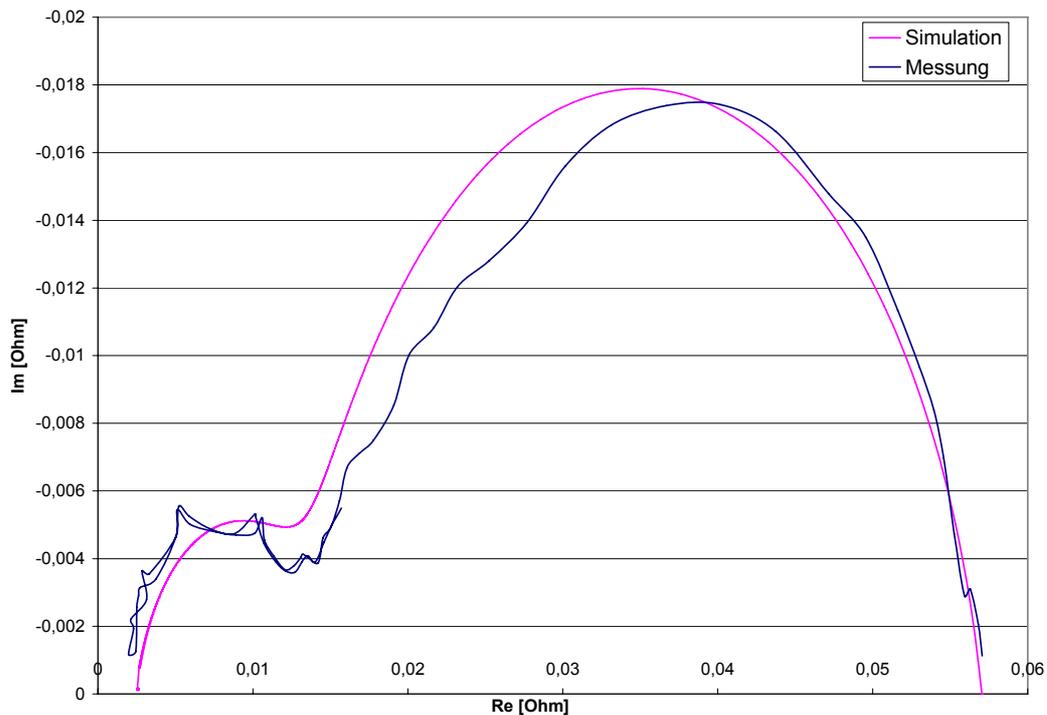


Abbildung 60: EIS-Kurve des Modells

Die für die Modellierung verwendeten elektrischen Ersatzschaltbild-Elemente und Eingabegrößen (siehe Bilder 59 und 60) liegen für die gezeigten Beispiele in plausiblen Bereichen, die für die entsprechenden Teilmodelle auch in der Literatur genannt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Projekt ist das Verhalten von PEM Niedertemperatur-Brennstoffzellen auf Stromwelligkeiten unterschiedlicher Amplituden und Frequenzen in Langzeit- und Kurzzeitversuchen untersucht worden; hierfür wurden zunächst jeweils spezielle Teststände aufgebaut bzw. angepasst.

Im Laufe der vergangenen 2,5 Jahre wurden drei Langzeitversuche durchgeführt. Im Langzeitversuchsstand, aufgebaut um drei Stacks parallel unter den gleichen äußeren Bedingungen testen zu können, wurden zunächst zwei Fünzfeller mit einer Grundlast von 40 A DC getestet, von diesen Stacks wurde einer zusätzlich mit einer Stromwelligkeit von 20 A (8%) AC beaufschlagt. Zu beobachten war eine starke Degradation von 284,3 $\mu\text{V}/\text{h}$, die vor allen Dingen auf Rost und Teflonablagerungen im System zurückgeführt werden konnte, nicht jedoch auf die Stromwelligkeit. Um die allgemeine Degradation zu verringern, wurden im Anschluss an den Versuch verschiedene Maßnahmen zur Verbesserung der Betriebsbedingungen für die Brennstoffzelle unternommen; so wurden z. B. die Wasserabscheider gebeizt und die Teflonablagerungen, verursacht durch die Schnellverbinder, entfernt.

Für den zweiten Versuch wurden drei Stacks mit einer verringerten Grundlast von 20 A DC belastet, um die strombedingte Degradation zu verringern. Zusätzlich wurden Stack 2 und 3 mit einer Stromwelligkeit von 15 A (75%) beaufschlagt, wobei die Stromwelligkeits-Frequenz für Stack 2 100 Hz und für Stack 3 20 kHz betrug. Der Versuch dauerte ca. 2500 Stunden, wobei die Degradation über den Zeitraum auch dieses mal bei relativ hohen 75,4 $\mu\text{V}/\text{h}$ lag. Wieder konnte kein Einfluss der Stromwelligkeit auf die Degradation beobachtet werden. Um die allgemeine Degradation zu verringern, wurden erneut zusätzliche Maßnahmen zur Verbesserung der Betriebsbedingungen für die Brennstoffzelle unternommen; so wurden z.B. alle Bereiche, in denen flüssiges Wasser auftreten könnte, beheizt, um ein Auskondensieren zu verhindern.

Für den dritten Langzeitversuch wurde die Grundlast von 20 A DC beibehalten. Für den 100 Hz-Stack wurde die Welligkeits-Amplitude auf 75% erhöht. Für den 20 kHz-Stack wurde die Last auf die maximal mögliche Amplitude von 37,5% eingestellt. Um einen möglichen Einfluss der Stromwelligkeit auf die Degradation zu verstärken, wurde die Medienversorgung auf eine Stöchiometrie von 1,7 reduziert, wodurch es bei der durch die Stromwelligkeit entstehenden kurzzeitigen Spitzenlast von 35 A zu einer theoretischen Unterversorgung (Stöchiometrie von 0,97) kommen musste.

Durch die verschiedenen Maßnahmen am Versuchsstand konnte die Degradation deutlich auf 32,9 $\mu\text{V}/\text{h}$ gesenkt werden und liegt nun auf einem Niveau, wie es aus der allgemeinen Brennstoffzellenliteratur bekannt ist. Auch bei diesem Versuch konnte keinerlei Einfluss der Stromwelligkeit auf die Degradation der Brennstoffzelle beobachtet werden.

Die Kurzzeitversuche wurden auf einem separaten Teststand mit unterschiedlicher Ausstattung durchgeführt um den Einfluss der Stromwelligkeit auf die Leistung und das zeitabhängige Verhalten der Brennstoffzelle zu untersuchen. Während die aus der Literatur bekannte Leistungsdegradation im Betrieb bei vorliegender

Stromwelligkeit bestätigt werden konnte, war auch hier ein Einfluss der Stromwelligkeit auf den Zustand der Zellen nicht zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass trotz einer Belastung der untersuchten Stacks mit Stromwelligkeiten, die deutlich über denjenigen Werten lagen, die durch übliche Umrichterschaltungen verursacht werden, eine durch die Stromwelligkeit bedingte Degradation nicht nachgewiesen werden konnte. Das ist für die Hersteller von Brennstoffzellen Peripheriekomponenten, insbesondere die Inverterhersteller, ein sehr positives Ergebnis. **Das Projekt konnte so erfolgreich abgeschlossen werden.**

Die parallel zu den Versuchen erfolgte Modellierung der Brennstoffzelle führte zu einem komplexen Simulationsmodell, welches die elektrischen wie auch die gasdynamischen Zusammenhänge berücksichtigt und gemeinsam wiedergibt, so dass auch dynamische Vorgänge detailliert simuliert werden können.

Es wäre weiterhin denkbar, dieses Modell auch um eine Nachbildung der unterschiedlichen Degradationsmechanismen zu erweitern, wie sie sich im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen gezeigt haben; diese Modellierung könnte dann auch mit den vorliegenden Messreihen verifiziert werden.

8 Quellenverzeichnis

- [1] B. Andreaus,
Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle – Charakterisierung
ausgewählter Phänomene durch elektrochemische
Impedanzspektroskopie; Dissertation, École Polytechnique Fédérale
de Lausanne, 2002
- [2] T. Kaz,
Herstellung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten
für Niedertemperatur Brennstoffzellen, Dissertation, Universität
Stuttgart, 2008
- [3] L. Schindele,
Einsatz eines leistungselektronischen Stellglieds zur Parameter-
identifikation und optimalen Betriebsführung von PEM-Brennstoff-
zellensystemen; Dissertation, Universität Karlsruhe, 2006
- [4] C.H. Hamann, W. Vielstich,
Elektrochemie, 3., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, 1998
- [5] Malte Mohr, Friedrich W. Fuchs
Comparison of Three Phase Current Source Inverters and Voltage
Source Inverters Linked with DC to DC Boost Converters for Fuel Cell
Generation Systems
- [6] D. Vladikova,
The technique of the differential impedance analysis
Part I: Basics of the impedance spectroscopy
- [7] J. Haubrock,
Parametrierung elektrischer Äquivalentschaltbilder von PEM
Brennstoffzellen; Dissertation, Universität Magdeburg, 2008
- [8] H. Kuhn,
Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen mittels
Elektrochemischer Impedanzspektroskopie;Dissertation; Universität
Karlsruhe, 2006
- [9] C. Kreuz, PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten
aushochgefülltem Graphit-Compound; Dissertation, 2008
- [10] P. Beckhaus, S. Souzani, T. Notthoff, M. Schoemaker, A. Heinzl, L.
Frahm,
Nutzung des Kathodenabgases aus Brennstoffzellen für medizinische
und sportliche Anwendungen; Brennstoffzelle - Forschung -
Demonstration - Anwendung - VDI-Berichte 2036 - ISBN 978-3-18-
092036-8

9 Aus dem Projekt hervorgegangene Publikationen

- [a] S. Gößling, P. Beckhaus, G. Krost, M. Stark, A. Heinzl,
Physical and empirical fuel cell model with the main focus on the
current ripple effect; Posterbeitrag und Vortrag auf dem „5th
Symposium on Fuel Cell Modelling and Experimental Validation“,
Winterthur (CH) 11.-12.03.2008
- [b] M. Stark, G. Krost, S. Gößling, P. Beckhaus,
Systematic assay of the influence of current ripples on polymer
electrolyte membrane(s) in low-temperature fuel cells; accepted for
“World Hydrogen Energy Congress 2010” (WHEC), Essen, Germany
- [c] "Systematische Untersuchung des Einflusses von Stromwelligkeit auf
PEM in NT-BZ" - Sönke Gößling (ZBT, Duisburg), Maik Stark (Uni
DuE, EAN), Posterbeitrag zum 3. Workshop AiF -
Brennstoffzellenallianz Zentrum für BrennstoffzellenTechnik - Duisburg
4. + 5. Mai 2010
- [d] "Elektrotechnik: Leistungselektronik, Sensorik, Steuerung", Dr. Peter
Beckhaus, Vortrag im Arbeitskreis Elektrotechnik des
Kompetenznetzwerks Brennstoffzelle und Wasserstoff, 05.06.2008,
Dortmund
- [e] "Elektrotechnik: Leistungselektronik, Sensorik, Steuerung", Dr.-Ing.
Peter Beckhaus, Vortrag zum Workshop "AiF -
Brennstoffzellenallianz", 14.02.2008 im Zentrum für
BrennstoffzellenTechnik Duisburg