

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1) Zentrum für Brennstoffzellentechnik ZBT GmbH, Duisburg

2) GFaI Gesellschaft zur Förderung angewandter Informatik e. V., Volmerstr. 3, 12489 Berlin

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16160 BG**

***Entwicklung von modellbasierten und intelligenten Zustandsklassifikatoren zur sensor-  
reduzierten Führung von Brennstoffzellenstacks***

(Bewilligungszeitraum: 01.10.2009 – 29.02.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Informatik / GFaI

Duisburg, 04.07.2012

Ort, Datum

Dr. Peter Beckhaus      Dr. sc. techn. H. M. Voigt  
ZBT GmbH                      GFaI

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Zusammenfassung

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines modellbasierten PEM Brennstoffzellen-Zustandsklassifikators. Der Vergleich einer modellierten idealen Brennstoffzelle mit Messungen an einer real betriebenen Zelle sollten online abgeglichen werden, der Zustand der Brennstoffzelle daraufhin klassifiziert und, in dem Falle eines nicht idealen Betriebes, eine korrigierende Regelung am Brennstoffzellensystem vorgenommen werden. Ein modellbasierter Zustandsklassifikator ermöglicht so intelligentere Regelungen des Brennstoffzellensystems, so dass die Messtechnik im System reduziert werden kann.

Dazu erfolgte im ersten Schritt eine physikalische Modellentwicklung. Das Modell bildet alle wesentlichen in der Literatur beschriebenen Transportprozesse, Reaktionen und Verluste in der Brennstoffzelle ab und arbeitet stabil. Die Parametrierung wurde zunächst an künstlichen Messdaten automatisch und reproduzierbar durchgeführt. Die Validierung des Modells erfolgte dann auf Basis systematischer Tests an einem Zweizeller.

Eine für den Klassifikator ausreichend genaue Parametrierung des eindimensionalen, physikalischen Modells auf Basis realer Daten konnte trotz erheblichem messtechnischen Aufwands nicht erreicht werden. Ursächlich sind dafür reversible Degradationseffekte und dynamisches Verhalten, welche nur mit deutlich komplexeren mehrdimensionalen Modellen beherrschbar sind.

Auf Basis von Messdaten mit begleitenden elektrochemischen Impedanzspektroskopien, die einen detaillierten Blick in das Degradationsverhalten von Brennstoffzellen ermöglichen, wurde ein weiteres Modell entwickelt, das es ermöglicht, das Degradationsverhalten den internen Bereichen der Brennstoffzelle (Anode, Kathode, Membran etc.) zuzuordnen. Das Modell basiert auf einem Ersatzschaltbild und konnte stabil und reproduzierbar parametrierbar werden. Das Degradationsverhalten sollte mathematisch approximiert und gezielt als eine Erweiterung des physikalischen Modells genutzt werden.

Die Entwicklung des physikalischen Modells wurde, trotz des fortgeschrittenen Entwicklungsstandes, nicht weiter verfolgt, da eine Eignung als Online-Zustandsklassifikator hiermit nicht erreichbar ist. Die notwendigen Modelle wären nicht in der für einen Zustandsklassifikator notwendigen Echtzeit ausführbar.

Bei der umfangreichen Messkampagne zur Parametrierung der physikalischen Modelle konnte ein ausgeprägtes dynamisches Antwortverhalten der Zellspannung auf Sprünge der Luftversorgung festgestellt werden. Mittels segmentierter Strommessungen wurde der Effekt als Verschiebung des aktivsten Bereiches der Zelle identifiziert. Es wurde ein mathematisches Modell entwickelt, mit dem das dynamische Antwortverhalten analysiert werden konnte. Das Modell ermöglicht es, anhand einer dynamischen Sprungantwort, einen resultierenden Faktor zu berechnen. Dieser resultierende Faktor beschreibt den allgemeinen Zustand der Zelle und wird als Feel Good Factor (FGF) bezeichnet. Die Parametrierung ist stabil, reproduzierbar und benötigt lediglich einen Datensatz von 30 Sekunden. Nach dieser Zeit kann der FGF berechnet werden. Die Aussage des FGF ist allgemein und ermöglicht keinen gezielten Eingriff in die Systemregelung, weist aber auf einen notwendigen Regelungseingriff hin. Es konnte im Projekt kein Zustandsklassifikator entwickelt werden, der Teil einer Brennstoffzellenregelung ist. Es wurde aber eine Zustandserkennung angewendet, die eine zusammenfassende Aussage zum Zustand der Brennstoffzelle ermöglicht.

**Das Ziel des Projektes wurde damit teilweise erreicht.**

Zusammenfassung .....	2
1 Projektziele .....	4
1.1 Ausgangssituation und Stand der Forschung .....	5
1.1.1 Betriebsführung von BZ.....	5
1.1.2 Sensorik .....	6
1.1.3 Stellgrößen im Brennstoffzellensystem .....	7
1.1.4 Modellbasierte Methoden .....	8
1.1.5 Brennstoffzellen-Modelle .....	9
2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags.....	11
2.1 Vorgehensweise zu Erreichen der Projektziele.....	11
2.2 Methoden und Ergebnisse der Modellbildung.....	12
2.2.1 Physikalische Modellbildung.....	12
2.2.2 Mathematische Modellbildung .....	23
2.2.3 Approximation der Brennstoffzellendegradation.....	31
2.3 Methoden und Ergebnisse der Entwicklung eines Zustandsklassifikators	41
3 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihr innovativer Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	42
4 Literatur .....	42
5 Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen .....	44
6 Verwendung der Zuwendung .....	45
6.1 Durchführende Forschungsstellen:.....	45
6.2 Forschungsstelle 1 (ZBT) .....	45
6.3 Forschungsstelle 2 (GFal e.V.).....	46
7 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	46
8 Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transferkonzeptes.....	46
9 Danksagung und Förderhinweis.....	47

# 1 Projektziele

Für unterschiedlichste Anwendungen werden inzwischen Systeme entwickelt, die Brennstoffzellenstacks mit Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM / PEFC) zur Stromerzeugung nutzen. PEM-Brennstoffzellen arbeiten mit Wasserstoff oder kohlendioxidhaltigem Reformatgas, jedoch kann lediglich die in Wasserstoff chemisch gebundene Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Es handelt sich hierbei um einen elektrochemischen Wandlungsprozess, bei dem zwei Reaktionsgase (Wasserstoff  $H_2$  und Sauerstoff  $O_2$ ) räumlich getrennt zur elektrochemischen Reaktion gebracht werden.

Die Zusammensetzung und Qualität der Medien bestimmt dabei direkt den Betrieb der Brennstoffzelle. Als wichtige Parameter sind dabei zu nennen

- die Konzentration der Hauptreaktionsgase ( $H_2$ ,  $O_2$ ),
- die Feuchte,
- die Temperatur der zugeführten Gase und
- der Anteil bzw. das Vorhandensein den Katalysator hemmender und schädigender Schadgase (z.B.  $CO$ ,  $S$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ , u.a.).

Darüber hinaus bestimmt auch der Zustand der Brennstoffzelle selbst z.B. hinsichtlich

- Feuchte der Zellkomponenten (Diffusionslage, Membran, Gaskanäle)
- Temperatur der Zellen

direkt den aktuellen Betrieb. Eine sichere, komponentenschonende und wirkungsgradoptimierte Betriebsführung benötigt prinzipiell o. g. Zustandsinformationen und muss diese aus entsprechenden zu integrierenden Sensoren erhalten. Zahlreiche dieser sensorischen Daten sind jedoch nur ausgesprochen aufwändig oder gar nicht durch klassische Messtechnik aufzunehmen. Insgesamt ist es zur Kostenreduktion notwendig, die Anzahl von Sensoren im System möglichst gering zu halten bzw., gemessen am heutigen Stand der Technik, deutlich zu reduzieren.

Eine bewährte Alternative ist die Nutzung modellbasierter Methoden zur Zustandserkennung von Systemen. Durch systematische Untersuchung von Ursache-Wirkungs-Zusammenhängen und der modellbasierten Abbildung dieser Vorgänge ist es möglich, auf Basis deutlich reduzierter Sensorik im normalen Betrieb Rückschlüsse auf die Ursachen erkennbarer Ereignisse zu ziehen und damit auch Gegenmaßnahmen ergreifen zu können.

Die Nutzung von entsprechenden Modellen zur Zustandserkennung bietet eine große Chance zur Reduzierung des messtechnischen Aufwands in Brennstoffzellensystemen und gleichzeitig die Option einer sogar besseren und fortdauernden Erkennung von Ereignissen. Die Entwicklung eines geeigneten Modells und eines darauf basierenden Zustandsklassifikators war das Ziel dieses Projektes.

Durch Nutzung einer solchen intelligenten Technologie werden durch Reduktion des Sensorikaufwandes und erhöhte Stabilität der Technologie die Kosten für Brennstoffzellensysteme deutlich gesenkt. Damit wird für die insbesondere mittelständisch ausgerichteten Entwickler und Hersteller von Brennstoffzellensystemen und deren Zulieferer im Bereich der Regelungstechnik ein deutlich erhöhtes Marktpotenzial erschlossen.

Durch die Einführung eines modellbasierten, adaptiven Zustandsklassifikators in den Regelungsprozess soll nachhaltig eine sichere Betriebsführung von Brennstoffzellen-

stacks ermöglicht und gleichzeitig durch Reduzierung der notwendigen Messtechnik eine signifikante Kostenreduktion bei der Installation von Systemen erreicht werden. Die beschriebene Schwierigkeit, mehrere Modellansätze zur Beobachtung eines Prozesses parallel rechnen lassen zu müssen und gleichzeitig noch eine sichere Erkennung der Ursache für ein messbares Ereignis zu ermöglichen, war dabei eine Hauptaufgabe dieses Projektes.

Es wurden zunächst für mehrere Phänomene entsprechende Modelle auf Basis von Vorarbeiten der Forschungsstelle ZBT und weiterer publizierter Ansätze auf ihre prinzipielle Eignung als Stackmodell hin untersucht. Durch Reduktion bzw. Eingrenzung der notwendigen Modell-Parameter sollte eine automatisierte Parametrierung für verschiedene technische Konfigurationen unter Berücksichtigung der Brennstoffzellenarchitektur und auch des Systems ermöglicht werden. Da auch Brennstoffzellen mit identischen technischen Parametern unterschiedliches Verhalten aufweisen können, ist es darüber hinaus erforderlich, die Parameter anhand von individuellen Messwerten anzupassen. Für diese Parameteranpassung mussten auf Grundlage der bei der Forschungsstelle GFal vorhandenen Vorarbeiten modellspezifische Verfahren entwickelt werden, die schnell und zuverlässig arbeiten. Gleichzeitig muss gesichert werden, dass im Falle mehrdeutiger Lösungsmöglichkeiten ein möglichst global gültiger Parametersatz ermittelt wird. Dabei sollten durchaus initial offline und modellbasiert generierte als auch robuste online Verfahren kombiniert werden. Somit war es das Ziel am Ende des Projektes ein Softwaretool zur Verfügung stehen zu haben, das durch eine Mischung aus festen Parametern und automatischen Algorithmen eine ständige Prozessbeobachtung von Brennstoffzellenstacks ermöglicht, ohne aufwändige Hardware installieren zu müssen.

Es ist zu unterscheiden zwischen der Berechnung von inneren Prozessparametern, wie beispielsweise der Feuchte der Membran, und der Erkennung von Ereignissen, wie beispielsweise das kurzfristige Auftreten von erhöhten Schadgaskonzentrationen. Für die modellbasierte Erkennung von besonderen Ereignissen sollte durch Injektion dieser Ereignisse in das/die Modell(e) eine entsprechende Reaktion hervorgerufen werden. Diese Daten sollten experimentell verifiziert und in einer Ereignisdatenbasis abgelegt werden. Mit Hilfe dieser Datenbasis sollten Ereignisklassifikatoren trainiert und verifiziert werden.

## **1.1 Ausgangssituation und Stand der Forschung**

### **1.1.1 Betriebsführung von BZ**

In Systemen ist der Brennstoffzellenstack als Energiewandler integriert und seine Leistungsfähigkeit ist immer von seiner Medienversorgung und den Umgebungsparametern abhängig. Zentrale Herausforderung beim Betrieb einer Membran-Brennstoffzelle ist zum Beispiel das Sicherstellen eines optimalen Feuchtehaushaltes im Brennstoffzellenstack. Zu geringe Feuchtigkeit führt zu einer Austrocknung der Membranen und kann irreversible Schädigungen hervorrufen. Zu hohe Feuchteanteile führen aufgrund lokaler Kondensation zur Verschlechterung der Gasversorgung der Membran.

Ein Brennstoffzellenstack besteht dabei aus mehreren einzelnen Zellen. Jede dieser Zellen wird parallel mit den genannten Medien versorgt und baut somit eine eigene Spannung auf. Strom wiederum wird seriell abgegriffen und somit ergibt sich eine Reaktion, die sich in unterschiedlichen Spannungen und lokal unterschiedlichen

Stromdichten widerspiegeln kann. Bei betriebsrelevanten Stromdichten resultiert diese Abhängigkeit unter anderem vom ohmschen Widerstandsverhalten der Brennstoffzellenkomponenten und der Sauerstoffdiffusionslimitierung [AND] [HAM]. Die Zellspannungen ergeben sich aus dem örtlichen Wasserhaushalt, dem Temperaturniveau der Zelle, der Versorgung mit den benötigten Reaktionsgasen sowie deren individueller Qualität. Zusätzlich beeinflussen eventuelle Defekte in der Membran, mechanische Störungen, Verunreinigungen oder lokale Abnutzungserscheinungen die Zellspannungen. Darüber hinaus wird der Zellzustand auch durch Ausgleichsvorgänge an und in der Membran verursacht [FR1a] [FR1b]. Die bislang noch unzureichende Lebensdauer von PEM-Brennstoffzellen wird durch Degradation der Zellen verursacht. Der Einfluss schädigender, mit den beiden Eduktgasen Wasserstoff und Luft in die Zellen eingebrachter Stoffe wird als eine der Hauptursachen für diese Zelldegradation angesehen [MAT] [DIP] [HEI] [JIM].

Sämtliche aufgezählte Faktoren können somit während des Betriebs zu erheblichen Differenzen der einzelnen Spannungen bzw. einer stark schwankenden Gesamtspannung führen. Zudem kann es vorkommen, dass einige Zellen eine zu geringe Spannung aufweisen, dies aber durch andere Zellen mit höherer Spannung kompensiert wird, sodass der Betrag der Gesamtspannung keine direkte Aussage über das Verhalten einzelner Zellen gibt. Diese Unterspannungen sind das Ergebnis lokaler Störungen und können die einzelnen Zellen irreversibel schädigen.

Somit ist es für den Betrieb eines Brennstoffzellenstacks wichtig, möglichst viele Informationen über seinen aktuellen Zustand zu haben, um dadurch geeignete regelungstechnische Maßnahmen zum effizienten Betrieb und auch zur Lebensdauererlängerung ergreifen zu können.

### 1.1.2 Sensorik

Für eine umfassende Überwachung eines Stacks, unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Anforderungen, ist eine Vielzahl von Sensoren notwendig, wie zum Beispiel

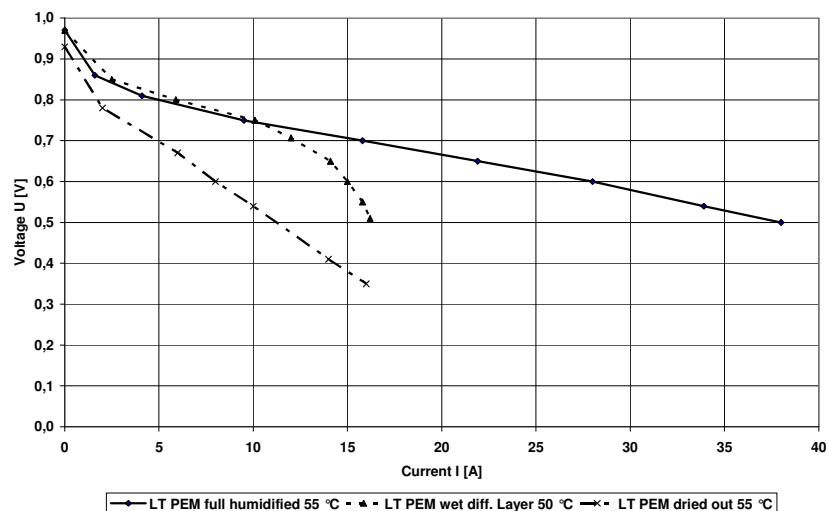
- Überwachung aller einzelnen Zellspannungen,
- Gesamtstrom des Brennstoffzellenstacks,
- Temperatur des Stacks, eventuell an verschiedenen Messstellen,
- Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Anoden- und Kathodengase und
- Feuchte der Anoden- und Kathodengase

Bislang werden Brennstoffzellensysteme jeweils mit zahlreichen der beschriebenen Sensoren ausgestattet, um einen sicheren Systembetrieb zu gewährleisten. Dies führt zu hohen Kosten für die zu integrierende Hardware. Darüber hinaus ist die Sensorik im Bereich der Gase anfällig gegenüber Alterungsmechanismen und weist in der Regel hohe Fehlerquoten im Langzeitbetrieb auf.

Um preisgünstigere Brennstoffzellensysteme aufbauen zu können, die gleichzeitig sicher, zuverlässig und langlebig sind, ist daher die Substitution der Messtechnik durch geeignete Alternativmaßnahmen notwendig. In vereinfachten Systemen wird der Ansatz verfolgt, nur über Strom- und Spannungsmessung des Stacks und zusätzlicher Temperaturmessung an der potenziell heißesten Stelle zu arbeiten. Diese Variante verlangt jedoch große Sicherheitsreserven, so dass bei solchen Brennstoffzellenstacks eher von einem Teillastbetrieb gesprochen werden kann. Bei leistungs-

optimierten Systemen wird insbesondere auf die Einzelspannungsüberwachung nicht verzichtet, da diese sowohl hinsichtlich Betriebsoptimierung als auch Sicherheitsüberwachung zurzeit nicht ersetzbar ist.

Jedoch sind zahlreiche Phänomene wie zum Beispiel eine Austrocknung der Membran und Wasseransammlung im Stack durch äußere Messdaten erkennbar. In Abbildung 1 ist beispielhaft das Verhalten einer Brennstoffzelle anhand von Strom-Spannungs-Kurven in drei verschiedenen Zuständen aufgetragen: Unter optimalen Feuchtigkeitsbedingungen können hohe Ströme bei guten Spannungen erreicht werden, zu viel Feuchtigkeit wiederum führt zur Behinderung des Transports der Reaktionsmedien zu den Katalysatoren und zu einem starken Spannungsabfall bereits bei relativ geringen Stromdichten. Eine zu trockene Umgebung ist durch hohe Membranwiderstände gekennzeichnet, was sich durch einen insgesamt sehr starken Spannungsabfall bei Belastung äußert.



**Abbildung 1: Einfluss des Feuchtehaushaltes auf die Leistungsfähigkeit einer PEM-Brennstoffzelle**

Weitere Phänomene, die durch entsprechende Messungen erkennbar sind, liegen im Bereich der Schadgaszufuhr in den Brennstoffzellenstack und hier insbesondere bezüglich Kohlenmonoxid auf der Anodenseite bei Nutzung von Reformatgasen sowie beim Auftreten von physikalischen Schäden an der Membran. Diese und weitere Ereignisse können für sich genommen durch Einsatz von Sensoren und Beobachtung von Messdaten erkannt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die Umgebungsbedingungen bekannt sind und somit eine eindeutige Erkennung überhaupt möglich ist. Durch aufwändige Messtechnik sind die Phänomene aber letztendlich erkennbar und eine Regelung kann darauf kurzfristig reagieren oder präventive Maßnahmen ergreifen.

### 1.1.3 Stellgrößen im Brennstoffzellensystem

In Tabelle 1 sind mögliche Eingriffsmöglichkeiten der Systemregelung bei erkannten ungewollten Zuständen am Beispiel eines Wasserstoffsystemes skizziert. Alle hier vorgeschlagenen Maßnahmen sind selbstverständlich systemspezifisch anzupassen und werden mit den ohnehin im System integrierten Aktoren (Pumpen, Kompressoren, Ventilen u.a.) umgesetzt. Kursiv geschrieben sind Maßnahmen, die nur bei bestimmten steuerbaren Anwendungen ergreifbar sind.

**Tabelle 1: Reaktionsmöglichkeiten auf ungewollte Zustände im Brennstoffzellensystem**

<b>Zustand des Brennstoffzellenstacks</b>	<b>Kurzfristige Abhilfe durch zeitlich begrenzte Maßnahme</b>	<b>Nachhaltige Verhinderung durch Maßnahme</b>
Zu niedrige Stöchiometrie auf der Kathode	Erhöhen des Luftvolumenstromes (Kathodenpumpe), <i>Reduktion des Stackstromes</i>	Erhöhen des Luftvolumenstromes (Kathodenpumpe)
Zu hoher Stickstoffgehalt im Wasserstoffkreislauf	Purge-Ventile (Anodenausgang) öffnen	Purge-Rate erhöhen, Wasserstoffdruck erhöhen
Kondensation / Wassertropfenbildung auf der Anodenseite	Erhöhen des Umwälzvolumens oder Purge-Ventil öffnen	Erhöhen der Stackbetriebstemperatur, Erhöhen der Wasserstoffumwälzung
Kondensation / Wassertropfenbildung auf der Kathodenseite	Kurzfristiges stoßweise Erhöhen der Luftzufuhr	Erhöhen der Stackbetriebstemperatur, Erhöhen der Kathodenluftzufuhr
Feuchte der Membran zu gering	Kurzfristige Reduktion der Anoden- und Kathodenflussraten, <i>Kurzfristige starke Erhöhung des Stackstromes</i>	Reduktion Stacktemperatur, Reduktion Anoden- und Kathodenflussraten

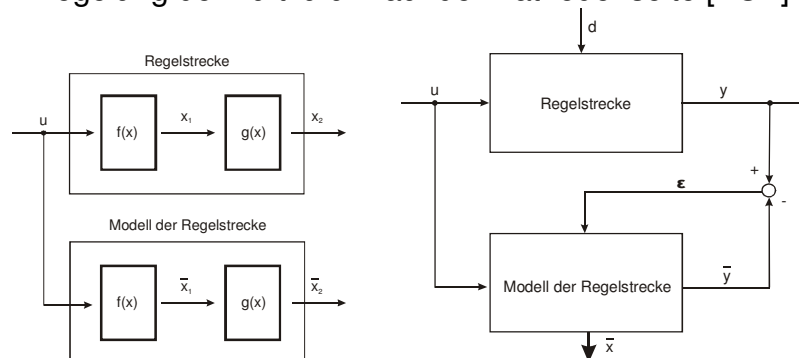
Zusätzlich ergibt sich bei reformerbasierten Systemen, dass der Brennstoffzellenstack erkennbar auf Änderungen der Gaszusammensetzung reagiert. Entsprechend der Aufstellung von Reaktionen im Wasserstoffsystem (Tabelle 1) können dann zusätzlich Maßnahmen mit Hilfe der aktiven Komponenten im Reformersystem (Wasserzudosierung, Brenner) ergriffen werden.

#### 1.1.4 Modellbasierte Methoden

Um die Sensorik auf ein notwendiges Minimum zu reduzieren, ist bei den hier beschriebenen komplexen Prozessen der Einsatz intelligenter Algorithmen notwendig. Im Hinblick auf Software-Sensorik (Soft Sensors) [FOR, LIN, WAR, LED, JUU, FAC, LAT] kommen sowohl physikalische Modelle (First Principles) als auch datengetriebene Inferenzmodelle (Black-Box) zum Einsatz. Nach Einschätzung von ABB [ISA] stellen modellbasierte Sensoren einen wichtigen Trend in der Automatisierungstechnik der Papierindustrie dar. In den letzten 10 Jahren wurde an einigen Beispielen mit sehr unterschiedlichen Modellen gearbeitet. Gemischte Modelle (Physikalische Modelle mit Parameteradaptation, Grey-Box) zeigten in diesem Anwendungsgebiet die beste Performanz. Beispiele [FOR] aus anderen Branchen betreffen u.a. Raffinerien (z.B. Schätzung des Gefrierpunktes von leichtem Dieselöl in Destillationskolonnen) und Fermentoren (z.B. online Schätzung der Biomasse-Konzentration, inferentieller Regler für Penicillin Fermentation). Generell werden Zustandsregelungen eingesetzt, um Zustandsgrößen, die nicht oder nur mit großem Aufwand messtechnisch erfasst werden können, aus einfach zu messenden Größen zu rekonstruieren [KIE]. Um die



nicht messbaren Zustandsgrößen eines Prozesses zu rekonstruieren, wird ein Modell der Regelstrecke aufgebaut und dieses mit den Originaleingangsgrößen beaufschlagt. Zur Parametrierung mit klassischen oder meta-heuristischen [MIC, REC, SCHa, SPE, EBE, DOR, GOL, GIA] Verfahren und zur Verifikation werden zusätzlich die Ausgangsgrößen von Prozess und Modell verglichen und das Differenzsignal in das Modell zurückgeführt. Grundlage dieser Vorgehensweise ist die Integration komplexer physikalischer Modelle oder alternativ phänomenologischer Modelle, die über Fittingprozesse generiert werden [BECa]. Im Bereich der Energietechnik sind solche Prozesse zum Beispiel bei der Ladezustandserkennung von Bleibatterien bekannt [BECb]. Im Bereich der Brennstoffzellensysteme ist bereits die Möglichkeit der Erkennung von Wasserstoff-Leckagen publiziert [ING], ebenso wie ein Ansatz zur vorausschauenden Regelung der Luftzufuhr auf der Kathodenseite [PUK].



**Abbildung 2: Modellgestützte Rekonstruktion der von Zustandsgrößen durch ein Modell (links) und Erweiterung zu einem Beobachtermodell (rechts) [KIE97]**

Die größte Schwierigkeit liegt jedoch in der Erkennung und Klassifikation [DUD, STO, CRI, SCHb] einzelner Ereignisse im laufenden Betrieb, wo sich eine Vielzahl gleichzeitig auftretender interner Vorgänge mit sich verändernden Umgebungsbedingungen überlagert.

### 1.1.5 Brennstoffzellen-Modelle

In der Literatur sind verschiedene Modelle zu finden, die das Verhalten einer Brennstoffzelle beschreiben.

Einfache Modelle, wie zum Beispiel die Modelle von L. Guzzella und M. Y. El-Sharkh, beschränken sich ausschließlich auf eine Modellierung der Strom-Spannungskurve. Die Medienversorgung der Zelle wird vernachlässigt und die Spannung wird als Funktion des Stromes berechnet [SIE] [GUZ] [ELS].

Bei den Modellen von J. C. Amphlett und Y. J. Huang wird den Zellen eine Medienversorgung in Form von Partialdrücken der Reaktionsgase vorgegeben. Die Partialdrücke wiederum nehmen Einfluss auf die Zellspannung. Durch die Reaktionen an den Zellen gibt es aber keinerlei Rückwirkungen auf die Medienströme. Das Modell von J. C. Amphlett beschreibt darüber hinaus ein thermisches Verhalten [AMP] [HUA].

In dem Modell von Y. J. Huang gibt es zwar noch kein thermisches Verhalten, aber einen Ansatz, um das Doppelschichtverhalten der Brennstoffzelle zu beschreiben. Dabei wird die für einen stationären Strom berechnete Spannungsantwort durch eine Funktion zweiter Ordnung verzögert (Abbildung 3). Auch die Diffusionsverluste bei hohen Strömen werden berücksichtigt.



Das Hauptaugenmerk ist dennoch bei allen Modellen eine korrekte Abbildung der stationären Strom- und Spannungskurve. Die Modelle sind dafür alle mit entsprechenden empirischen Konstanten parametrisiert, die anhand von Messdaten parametrisiert werden können.

Das Modell von Y. J. Huang ist dabei das einzige Modell, das ansatzweise das dynamische Verhalten der Zelle beschreibt. Auf dieser Basis und unter Berücksichtigung der einzelnen Messdaten, die im weiteren Verlauf des Projektes gewonnen werden, wird im Folgenden schrittweise ein entsprechend detaillierteres Modell zur Abbildung der transienten Vorgänge erstellt.

## **2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags**

### **2.1 Vorgehensweise zu Erreichen der Projektziele**

Die grundsätzliche Herangehensweise zur Entwicklung eines echtzeitfähigen Zustandsklassifikators wurde für alle Modellansätze während der Projektlaufzeit durch folgende Arbeitsschritte festgelegt:

1. Modellbildung
2. Online-Parametrierung des Modelles
  - Initiale Grobkalibrierung
  - Feinkalibrierung über Optimierung im Betrieb
3. Entwicklung zum echtzeitfähigen Zustandsklassifikator
  - Grundlage: Datenbasis aus experimentellen Untersuchungen
  - Klassifikatormodell: Auf Grundlage der Datenbasis entscheidbar
4. Test und Validierung des Klassifikators

Zunächst müssen geeignete detaillierte Modellansätze selektiert werden, welche einerseits das gemessene elektrochemische und verfahrenstechnische Verhalten adäquat wiedergeben und andererseits durch möglichst minimierte Parameteranzahl eine hohe Güte hinsichtlich mathematischer Parametrierungsverfahren aufweisen. Jedes dieser Modelle muss sowohl während der Modellentstehungsphase als auch nach Fertigstellung auf den zu beobachtenden Brennstoffzellenstack parametrisiert werden. Dabei ist zu unterscheiden zwischen einer Initialparametrierung und der Korrektur im laufenden Betrieb (Online-Parametrierung). Initial soll eine Grobparametrierung entwickelt werden die in Abhängigkeit von Test- bzw. Prozessgrößen eine Einstellung der Modellparameter liefert, die in der Nähe von optimalen Parametern liegen. Aufbauend auf ersten Untersuchungen mit ausgewählten Vorgabewerten kann dann sukzessive eine Interpolationsdatenbasis aufgebaut werden. Die Nutzung einer groben anfänglichen Modellparameterschätzung verfolgt insbesondere den Zweck, mit einem anschließenden online Parameteranpassungsverfahren möglichst schnell (schnelle Konvergenz) und zuverlässig (lokales Optimum) die realen Modellparameter zu schätzen. Schlussendlich müssen die einzelnen Modellbausteine, aus denen das Modell der Brennstoffzelle zusammengesetzt wird, wiederum zur Erfüllung des eigentlichen Projektzieles „Beobachtermodell und Ereigniserkennung“ zurückgeführt werden. Die größte Herausforderung hierbei ist die Ereignisinterpretation durch Vergleich von Modellwert und Messwert sowie die sichere Erkennung der Ursache. In den Fällen, in denen die Möglichkeit zur Provozierung von typischen Ereignissen

bzw. Zuständen sowohl im Modell als auch im realen Prozess gegeben ist, soll schrittweise eine Datenbasis mit den entsprechenden Simulationswerten, Messwerten und Ereignis- bzw. Zustandskategorien generiert werden. Diese Datenbasis hat als Referenz zur Beurteilung möglicher Ereignisse oder Zustände eine eigenständige Bedeutung. Darüber hinaus soll sie auch dazu dienen, auf Grundlage dieser Daten Klassifikatoren zu konstruieren, mit denen im laufenden Betrieb solche Ereignisse oder Zustände erkannt werden können.

## **2.2 Methoden und Ergebnisse der Modellbildung**

Bei der Brennstoffzellen-Modellbildung ist grundsätzlich zwischen dem physikalischen und dem mathematischen Ansatz zu unterscheiden. Bei dem physikalischen Ansatz werden die Zusammenhänge innerhalb der Brennstoffzelle auf physikalische Gleichungen zurückgeführt. Voraussetzung hierfür ist ein Verständnis der Zusammenhänge innerhalb der Zelle. Es werden Zwischengrößen wie Partialdrücke und Feuchten berechnet, die dann über physikalische Gleichungen miteinander interagieren (Diffusion, Membran Feuchtegehalt, etc.). Für die mathematische Modellbildung wird die Brennstoffzelle als Blackbox betrachtet. Der Zusammenhang der Eingangs- und der Ausgangswerte wird dabei ohne Kenntnis der Zusammenhänge innerhalb der Zelle modelliert, die Modellierung erfolgt ausschließlich mittels mathematischer Gleichungen. In Kapitel 2.2.1 wird die physikalische Modellbildung mit der dazugehörigen Parametrierung beschrieben. Das Kapitel 2.2.2 befasst sich mit der mathematischen Modellbildung und den entsprechenden Messreihen.

### **2.2.1 Physikalische Modellbildung**

Der Vorteil der physikalischen Modellierung ist die Zusatzinformation der berechneten Zwischengrößen. Bei einem verifizierten Modell, also einem überprüften und richtig funktionierenden Modell, lassen sich diese als zusätzliche „Messwerte“ für eine Analyse der Zelle zu Verfügung stellen. Im Falle einer Echtzeitsimulation des physikalischen Modells, das parallel zum dem Betrieb einer realen Zelle ausgeführt wird, können diese simulierten „Messwerte“ einer Systemregelung zur Verfügung gestellt werden. Aus diesem Grund wird die physikalische Modellbildung angestrebt und in den folgenden Kapiteln beschrieben.

#### **2.2.1.1 Struktur des physikalischen Modells**

Die Struktur des physikalischen Modells ist in Abbildung 6 dargestellt. Das Modell ist in mehrere Submodelle aufgeteilt, die miteinander verknüpft sind. Die wesentlichen Informationsflüsse der Submodelle untereinander und des Modells nach außen werden durch Pfeile dargestellt. Die Gasräume des Kathoden- und des Anodenflowfields werden jeweils mit einem Submodell abgebildet (2.2.1.1.1). Der Verbund aus den Gasdiffusionslagen (GDL), den mikroporösen Schichten (MPL) und den Katalysatoren (Kathode und Anode), wird zusammen mit der Membran im Submodell MEA (2.2.1.1.2) beschrieben. Basierend auf diesen drei Modellen wird im Submodell der Überspannungen (2.2.1.1.3) die Zellspannung berechnet. Die Submodelle werden in den folgenden Kapiteln erklärt.

Für den parallelen Betrieb des Modells und einer realen Brennstoffzelle ist es erforderlich, das Modell so zu entwickeln, dass es in Echtzeit berechnet werden kann. Das bedeutet, dass der zeitliche Verlauf der Simulation dem Realverlauf entspricht; Um eine Sekunde Brennstoffzellenbetrieb zu simulieren hat der Rechner genau eine

Sekunde Zeit. Unter dieser Voraussetzung ist es nicht möglich eine orts aufgelöste Simulation zu nutzen. Orts aufgelöst bedeutet, dass die zweidimensionale Oberfläche der Zelle differenziert betrachtet wird. Eine Ortsauflösung ermöglicht es beispielsweise zwischen den Bereichen zu unterscheiden, in denen das Versorgungsmedium in die Zelle einströmt bzw. das Medium die Zelle wieder verlässt. Diese Auflösung ist mit einer deutlich erhöhten Anforderung an die Rechenkapazität verbunden und mit herkömmlicher Computertechnik bzw. Steuergeräten nicht in Echtzeit zu realisieren. Es erfolgt daher eine Mittelwertbildung über die gesamte Zelle.

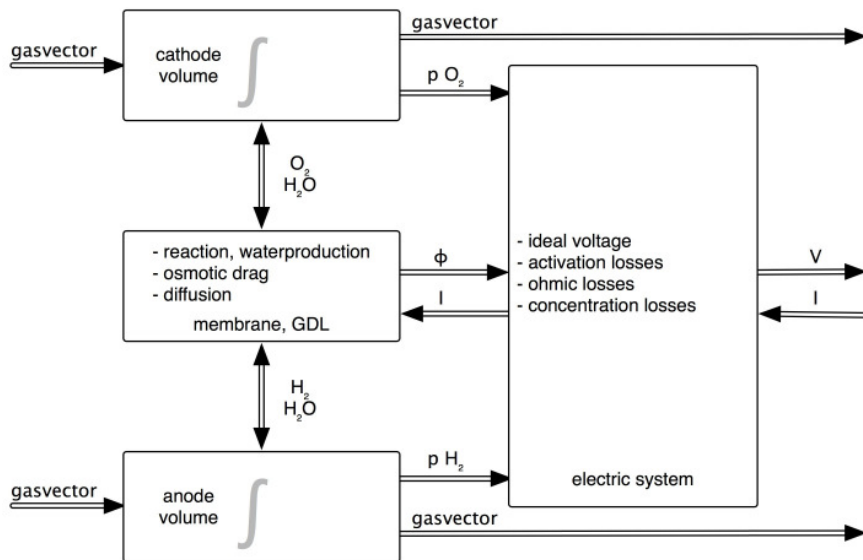


Abbildung 6: Skizze des physikalischen Modells

### 2.2.1.1.1 Kathoden & Anoden Volumen

Die Medien, die sich im Flowfield der Kathode und der Anode befinden, sind die versorgenden Medien der Brennstoffzellenreaktion. Die Gasvolumina der Kathode und der Anode werden jeweils über ein Gasraummodell abgebildet. Die Volumina werden mittels des Gesetzes für ideale Gase abgebildet (Gl. (2-1)), wobei das Gasvolumen  $V_{Ff}$  dem Volumen der Flowfields entspricht.

$$p \cdot V_{Ff} = n \cdot R \cdot T \quad \text{Gl. (2-1)}$$

Die einströmenden Medien sind definiert hinsichtlich Massenanteil der Bestandteile, Gesamtmassenstrom und Temperatur und werden durch den Gasvektor beschrieben. Diese einströmenden Massen und Energien werden von dem Gasraummodell integriert. Aus dem Integral der Massen, Energien und dem definierten Volumen  $V_{Ff}$  lassen sich Druck, Temperatur und Massenzusammensetzung des Volumens berechnen.

Die Gaszusammensetzung und die Temperatur des ausströmenden Mediums entsprechen den Eigenschaften des berechneten Volumens. Der Volumenstrom  $\dot{V}$  des ausströmenden Mediums wird durch die Berechnung eines Strömungswiderstandes definiert. Der Strömungswiderstand wird anhand eines bekannten Betriebspunktes ( $V_{fac}, \Delta p_{fac}$ ) und eines charakteristischen Verlaufes durch  $Exp$  definiert. (Gl. (2-2))

$$\Delta p = \Delta p_{fac} \cdot \left( \frac{\dot{V}}{\dot{V}_{fac}} \right)^{Exp} \quad \text{Gl. (2-2)}$$

Die Gasvolumen-Submodelle sind mit dem Submodell der MEA und dem Submodell zur Spannungsberechnung verbunden.

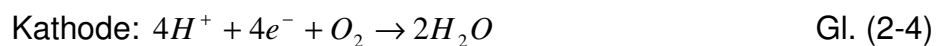
### 2.2.1.1.2 MEA

Der Verbund der GDLs, MPLs, der Katalysatoren und der Membran wird als eine Einheit betrachtet. Das Submodell berechnet

- die Umsätze durch die elektrochemische Reaktion der Brennstoffzelle,
- den Wassergehalt der Membran
- und den Wassertransport durch die Membran getrieben durch
  - den osmotischen Druck
  - und Diffusion.

#### 2.2.1.1.2.1 Elektrochemische Reaktion

Durch die elektrochemische Reaktion der Brennstoffzelle wird Wasserstoff der Anodenseite (Gl. (2-3)) mit dem Sauerstoff der Kathodenseite an der Kathode zu Wasser kombiniert (Gl. (2-4)). Die Protonen des Wasserstoffs werden dabei durch die Membran transportiert, während die Elektronen durch einen geschlossenen Stromkreis zur Kathode gelangen.



Die Reaktion ist proportional zum Brennstoffzellenstrom. Das ermöglicht eine Berechnung der umgesetzten Gase in Abhängigkeit des Brennstoffzellenstromes mittels der Faraday-Konstante  $F$ , welche die elektrische Ladung der beteiligten Reaktanten beschreibt (Gl. (2-5)), wobei  $Q$  die Ladungsmenge,  $n$  die Stoffmenge und  $z$  die Ladungszahl beschreibt.

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad \text{Gl. (2-5)}$$

An der Anode wird im Gasvolumen die berechnete Wasserstoffmenge subtrahiert, im Kathodenvolumen die berechnete Sauerstoffmenge subtrahiert und Wasser hinzugefügt.

#### 2.2.1.1.2.2 Diffusion

Die Wasser-Partialdruckdifferenz zwischen Anode und Kathode treibt einen Diffusionsstrom des Wassers durch die Membran. Je nach Betriebspunkt kann ein resultierender Wasserstrom  $\dot{n}_{H_2O,Diff}$  von der Anode zur Kathode oder umgekehrt entstehen (Gl. (2-6)). Die treibende Kraft ist dabei die Partialdruckdifferenz bzw. die Differenz der Konzentrationen des Wassers an der Anode und der Kathode ( $\Delta c_{H_2O}$ ). Die Diffusionskonstante  $D_l$  ist wiederum abhängig vom Wassergehalt der Membran und wird nach Springer [PUK, PUKb, SPR] berechnet.

$$\dot{n}_{H_2O,Diff} = -D_l \Delta c_{H_2O} \quad \text{Gl. (2-6)}$$

Ist der Wasser-Partialdruck an der Kathode größer als der Wasser-Partialdruck der Anode, so wird Wasser von der Kathode zur Anode transportiert. Dieser besondere Fall wird Rückdiffusion genannt. Ist die Rückdiffusion größer als der Wassertransport

durch Elektroosmose, so ergibt sich für die Anode in der Summe eine Anreicherung mit Wasser. Dieses ist die einzige Kombination, in der eine Anreicherung der Anode mit Wasser erfolgen kann.

### 2.2.1.1.2.3 Elektroosmose

Die Dipoleigenschaft des Wassers hat zur Folge, dass Wassermoleküle als Hydrathüllen mit Protonen in Richtung des Protonenflusses durch die Membran transportiert werden. Es entsteht ein Wasserstrom  $\dot{n}_{H_2O, Osmose}$  von der Anode zur Kathode Gl. (2-7), wobei  $\alpha_d$  der Elektroosmose Faktor ist und von der Feuchte der Membran  $\lambda_w$  abhängt (Gl. (2-8)). [FUL]

$$\dot{n}_{H_2O, Osmose} = \alpha_d \frac{I}{F} \quad \text{Gl. (2-7)}$$

$$\alpha_d = 2,5 \frac{\lambda_w}{22} \quad \text{Gl. (2-8)}$$

### 2.2.1.1.2.4 Wassergehalt der Membran

Für die Berechnung des Wassergehaltes der Membran  $\lambda_w$  werden die Ergebnisse von Sukkee Um genutzt [UM]. Die Berechnung des Faktors  $a$  entspricht dabei der Berechnung der relativen Feuchte, wobei  $a$  auch größer als 1 sein kann und die relative Feuchte maximal den Wert 1 annimmt. Die Temperatur wird bei den Berechnungen vorgegeben und  $P_{H_2O}$  aus dem mittleren Wassergehalt der Anode und Kathode berechnet.

$$\begin{aligned} \lambda_w &= 0,043 + 17,18a - 39,85a^2 + 36a^3 & a < 1 \\ \lambda_w &= 14 + 1,4(a - 1) & a > 1 \\ \lambda_w &= 22 & a > 3 \end{aligned} \quad \text{Gl. (2-9)}$$

$$a = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}} \quad \text{Gl. (2-10)}$$

### 2.2.1.1.3 Überspannungen

Die Spannung einer Brennstoffzelle kann nach der freien Gibbs Energie mit 1,229 V berechnet werden. Im realen Betrieb wird die nutzbare Spannung durch drei wesentliche Verluste, die Überspannungen  $U_{Aktivierung}$ ,  $U_{Ohm}$  und  $U_{Diffusion}$ , verringert.

$$U_{Brennstoffzelle} = U_{Gibbs} - U_{Aktivierung} - U_{Ohm} - U_{Diffusion} \quad \text{Gl. (2-11)}$$

Die Reaktion der Median am Katalysator ist in Ihrer Geschwindigkeit begrenzt. Die daraus resultierenden Spannungsverluste werden Durchtrittsspannung oder auch Aktivierungsspannung  $U_{Aktivierung}$  genannt und können mit der Tafel-Gleichung berechnet werden Gl. (2-12):

$$U_{\text{Aktivierung}} = \frac{R \cdot T_{BZ}}{\alpha_{\text{Tafel}} \cdot F} \cdot \frac{I}{I_0} \quad \text{Gl. (2-12)}$$

Die Feuchte der Membran, die in dem Submodell der MEA (2.2.1.1.2) berechnet wird, ist maßgeblicher Faktor für die Berechnung des ohmschen Widerstandes  $U_{\text{Ohm}}$  der Brennstoffzelle Gl. (2-13):

$$U_{\text{Ohm}} = (\lambda_w \cdot \Delta M + \Omega_0) \cdot A_{\text{akt}} \cdot I_{BZ} \quad \text{Gl. (2-13)}$$

Die Reaktanden gelangen aus dem Flowfield durch Diffusion getrieben an den Katalysator. Die elektrochemische Reaktion führt dazu, dass der Reaktant am Katalysator umgesetzt wird und dieser somit dort in einer geringeren Konzentration als im Flowfield vorhanden ist. Diese Konzentrationsdifferenz treibt den Diffusionsprozess, der die Reaktanden vom Flowfield durch die GDL und MPL zum Katalysator transportiert. Dieser Diffusionsprozess ist in seiner Geschwindigkeit begrenzt und führt so zu einer Diffusionsüberspannung  $U_{\text{Diffusion}}$ , die nach den Fick'schen Gesetzen berechnet werden kann Gl. (2-14).

$$U_{\text{Diffusion}} = \frac{R \cdot T_{BZ}}{2 \cdot F} \cdot \log \left( 1 - \frac{I \cdot \Delta y}{2 \cdot F \cdot D_{12} \cdot p_{O_2}} \right) \quad \text{Gl. (2-14)}$$

Das Submodell der Überspannungen enthält keinerlei dynamische Elemente. Es können demnach keine dynamischen Spannungsreaktionen oder Degradationen berechnet werden. Dynamisches Spannungsverhalten kann nur dadurch entstehen, dass sich die Randbedingungen des Spannungsmodells dynamisch verändern. Dynamisch veränderte Medienströme können beispielsweise in den Submodellen der Kathoden bzw. Anoden zu einer dynamischen Veränderung der Partialdrücke der Reaktanden führen, die Grundlage der Spannungsberechnung sind. Dies führt wiederum dazu, dass sich auch das Spannungsmodell gemäß dieser Dynamik verändert.

Diese dynamischen Effekte sind aber nur aufgrund äußerer Störeinflüsse möglich und beschränken sich auf ein kurzes (wenige Sekunden) dynamisches Antwortverhalten. Im stationären Betrieb können keine Veränderungen der Spannung berechnet werden.

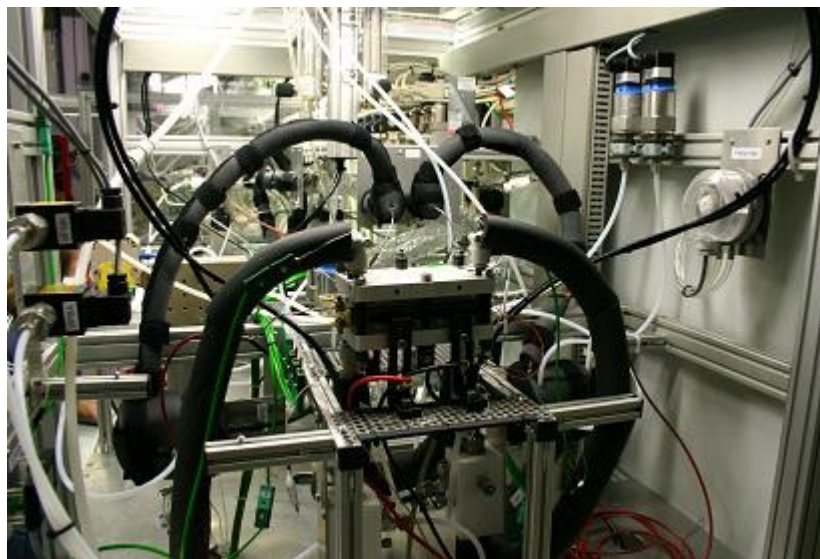
### 2.2.1.2 Feuchtescreening zur Modellparametrierung

Das Modell basiert auf physikalischen Gleichungen, die vom Grundgedanken her ohne empirische Adaption genutzt werden können. Im realen Brennstoffzellenbetrieb existieren jedoch zahlreiche Parameter (Geometrien, Materialien, Umgebungsbedingungen), die den Betrieb jeder Brennstoffzelle individualisieren. Die Gleichungen können dafür durch entsprechende empirische Parameter in gewissen Grenzen angepasst werden (2.2.1.1.2). Dafür werden die Parameter in einem ersten Schritt durch Werte der Literatur abgeschätzt. In einem zweiten Schritt erfahren die Parameter eine Feinanpassung, basierend auf Messdaten der individuellen Brennstoffzelle, die modelliert werden soll.



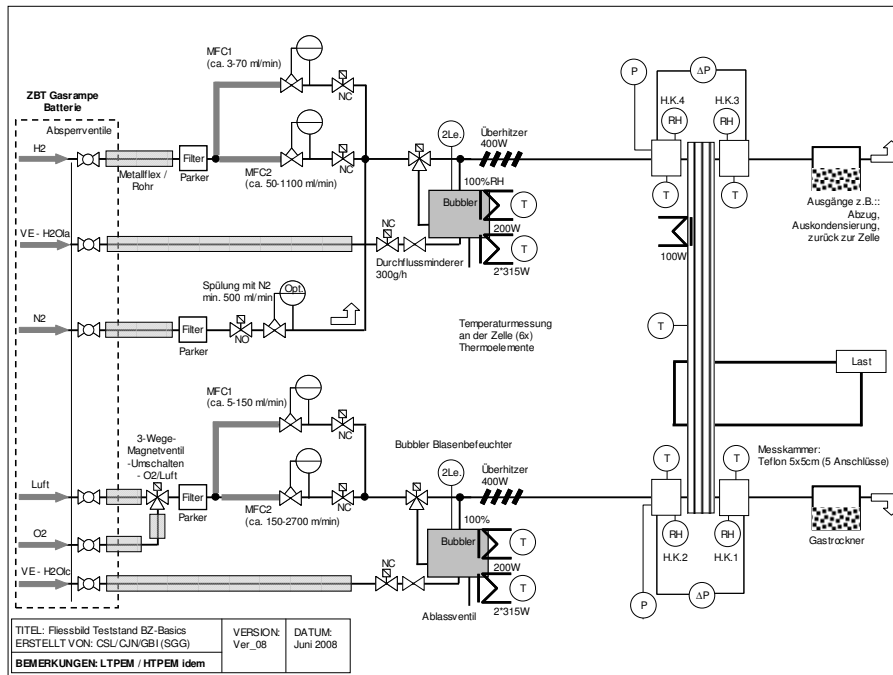
Der Feuchtehaushalt ist von zentraler Bedeutung für die Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle (NT-PEM). Flüssiges Wasser ist erforderlich, um den Katalysator mit der Membran und dem MPL zu kontaktieren. Die Leitfähigkeit der Membran ist stark von Ihrer Feuchte abhängig. Flüssiges Wasser kann aber auch Kanäle und Poren der GDL blockieren, was zu einer Unterversorgung der Reaktionsschichten führt.

Aufgrund der großen Bedeutung des Feuchtehaushaltes für die Brennstoffzelle wurden umfangreiche entsprechende Messreihen durchgeführt, die für eine Anpassung der Parameter genutzt werden. Fokus der Messungen ist die Bestimmung des absoluten Wassertransportes innerhalb der Brennstoffzelle. Dieses „Feuchtescreening“ wurde an einem Teststand mit einer 2-zelligen Brennstoffzelle im 50 cm<sup>2</sup> Design des ZBT durchgeführt. Die Zelle wird im Gegenstrom betrieben. Abbildung 7 zeigt ein Foto der Testzelle im Teststand.



**Abbildung 7: Foto der 2-zelligen Brennstoffzelle im Teststand**

Die Befeuchtung der versorgenden Medien erfolgt über Blasenbefeuchter. Die Funktion der Blasenbefeuchter wurde in mehreren Messreihen für den Betriebsbereich der durchgeführten Messungen verifiziert. Diese ermöglichen es einen definierten Taupunkt der versorgenden Medien und somit einen definierten Wassermassenstrom ( $\dot{W}_{K,in}$ ,  $\dot{W}_{A,in}$ ), einzustellen. Die ausströmenden Medien der Brennstoffzelle werden jeweils durch einen Gaskühler geführt, in dem diese auf 3 °C abgekühlt werden. In Abbildung 8 ist ein Fließschema des Teststandes dargestellt. Das dabei kondensierende Wasser wird abgeleitet, gesammelt und gewogen. Für den verbleibenden Gasvolumenstrom kann ein Taupunkt von 3 °C angenommen werden.



**Abbildung 8: Fließschema des Teststandes**

Der so im Gasstrom verbleibende Wassermassenstrom und das gesammelte Wasser ergeben in der Summe den Wassermassenstrom, der aus der Brennstoffzelle auströmt ( $\dot{W}_{K,out} + \dot{W}_{A,out}$ ). Das von der Brennstoffzelle produzierte Wasser kann somit mittels der Zellzahl und des Belastungsstromes berechnet werden ( $\dot{W}_{ec}$ , Gl. (2-5)). Für eine Kontrolle der Messergebnisse wird die Gesamtbilanz über alle Wassermassenströme festgestellt:

$$\dot{W}_{K,in} + \dot{W}_{A,in} + \dot{W}_{ec} = \dot{W}_{K,out} + \dot{W}_{A,out} \quad \text{Gl. (2-15)}$$

Ziel der Messungen ist es, den durch Diffusion und Elektroosmose getriebenen Wassertransport innerhalb der Brennstoffzelle zu ermitteln. Dafür wird die Bilanz für Anode und Kathode getrennt betrachtet. Der interne Wassertransport  $\dot{W}_{int}$  kann als Differenz der beiden Seiten berechnet werden:

$$\dot{W}_{int} = \dot{W}_{K,out} - (\dot{W}_{K,in} + \dot{W}_{ec}) = \dot{W}_{A,in} - \dot{W}_{A,out} \quad \text{Gl. (2-16)}$$

Um einen breiten Bereich der möglichen Brennstoffzellenbetriebspunkte mit dem Feuchtescreening abzudecken, werden für dieses die Betriebsparameter der versorgenden Medien und der Strom in den folgenden Bereichen variiert:

**Tabelle 2: Variationsbereiche der Betriebsparameter**

	Stöch Kathode	rH Kathode [%]	Stöch Anode	rH Anode [%]	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]
min	1.5	0	1.2	30	200
max	3	90	2	90	1000

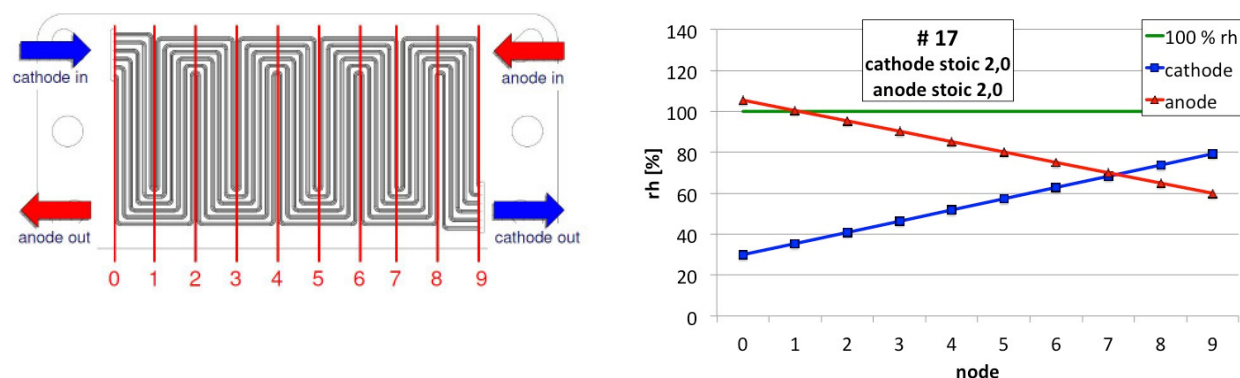
Eine Analyse der ersten Messwerte zeigt einen starken Wassertransport in der Brennstoffzelle von der Kathode zur Anode (Spalte „water transport anode -> catho-

de [g/h]<sup>4</sup>). Bei den Betriebspunkten # 2, 3, 4, 5, 9, 10 und 11 stellt sich ein resultierender Wassermassenstrom von der Kathode zur Anode ein. Es liegt somit offensichtlich eine Rückdiffusion vor, die größer als die Elektroosmose ist. Grundvoraussetzung für die Rückdiffusion ist aber ein höherer Partialdruck des Wassers an der Kathode als an der Anode. Dieses ist aber bei keinem der Messwerte im Mittel über die Zelle der Fall. Die relative Feuchte (average humidity cathode [%] & average humidity anode [%]) ist bei sämtlichen Messungen an der Anode höher als an der Kathode. Die relative Feuchte beschreibt den Anteil des Wasser-Partialdruckes am Sättigungsdampfdruck. Bei identischen Temperaturen kann so direkt der Feuchtgradient abgelesen werden (Gl. (2-10)).

**Tabelle 3: Ergebnisse des Feuchtescreenings**

#	operation point					measurement data						
	stoic cathode	stoic anode	humidity air [%]	humidity H2 [%]	current density [mA/cm <sup>2</sup> ]	humidity cathode off [%]	humidity anode off [%]	average humidity cathode [%]	average humidity anode [%]	water transport anode -> cathode [g/h]	error [%]	
1	1.5	1.2	30	90	600	98.6	218.9	64.3	154.5	0.82	2.2	
2	1.5	1.2	70	45	600	102.9	245.0	86.5	145.0	-8.43	6.3	
3	1.5	1.2	30	30	800	84.1	206.7	57.0	118.3	-6.05	-2.2	
4	1.5	1.2	50	60	800	98.0	234.2	74.0	147.1	-6.36	2.5	
5	1.5	1.2	50	75	1000	101.5	235.4	75.8	155.2	-5.29	-0.7	
6	1.5	2	0	60	200	81.1	91.4	40.6	75.7	0.46	4.8	
7	1.5	2	0	75	400	84.2	105.1	42.1	90.0	1.58	2.5	
8	2	1.2	10	90	200	85.5	35.2	47.8	62.6	2.83	5.9	
9	2	2	70	30	200	88.1	147.1	79.0	88.6	-4.20	8.4	
10	2	2	30	60	400	79.1	105.7	54.6	82.8	-0.54	1.4	
11	2	2	90	75	800	101.5	176.8	95.7	125.9	-16.46	4.8	
12	3	1.2	10	30	400	51.2	41.9	30.6	36.0	1.24	-10.3	
13	3	2	10	75	600	57.7	78.8	33.9	76.9	5.98	-7.3	

Es ist nicht möglich diese Messwerte mit einem physikalischen Modell ohne Ortsauflösung abzubilden. Eine Ortsauflösung könnte den Wassertransport differenziert für die trockenen und feuchten Regionen der Brennstoffzelle abbilden und entsprechende Resultate bringen. Abbildung 9 zeigt eine orts aufgelöste Ansicht der Feuchteverläufe. Für die Betrachtung wurde die Feuchte zwischen dem Ein- und Auslass der Kathode und Anode jeweils näherungsweise linear interpoliert. Zu erkennen ist, dass im Bereich von node 8 & 9 die relative Feuchte der Kathode höher als die der Anode ist. In diesem Bereich kann es demnach theoretisch zu einer Rückdiffusion kommen. In den übrigen Bereichen ist dieses auch durch eine segmentierte Betrachtung nicht möglich. Ein derartiges Modell kann aber für dieses Projekt, aufgrund der erforderlichen Echtzeitfähigkeit nicht genutzt werden (2.2.1.1).



**Abbildung 9: Linear interpolierte und segmentierte Feuchteverläufe in der Zelle für Messung # 17, in der Tabelle unter # 10 aufgelistet**

### 2.2.1.3 Stationäre Betriebspunkte zur Modellparametrisierung

Für jeden Betriebspunkt, der in Tabelle 3 dargestellt ist, wurde die Brennstoffzelle mehrere Stunden stationär betrieben. Die Messreihen sollten demnach für eine Anpassung der Parameter des Submodells der Überspannungen genutzt werden können (2.2.1.1.3). Allerdings weisen die Messreihen innerhalb der ersten 12 Stunden einen Spannungsverlust von bis zu 5 % auf. Ein exemplarischer Spannungsverlauf ist in Abbildung 10 dargestellt.

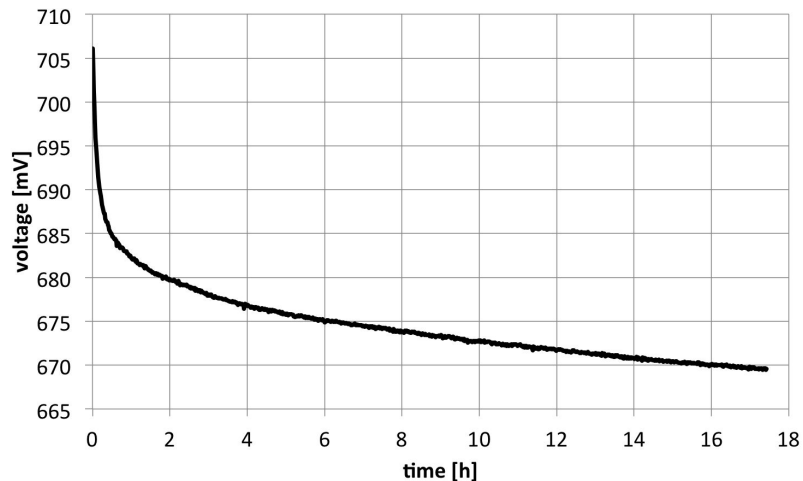


Abbildung 10: Exemplarische reversible Degradation

(400 mA/cm<sup>2</sup>, 70 °C; cathode : rh 0%, stoic 1.7; anode rh 76 %, stoic 4.9)

Die Degradation wird durch eine interne und externe Verunreinigung sowie durch eine Austrocknung der Brennstoffzelle verursacht. Die Auswirkung der reversiblen Degradation auf die Zellspannung ist wesentlich stärker als zum Beispiel der Einfluss durch eine Partialdruckvariation der Reaktanten oder Veränderungen des Wassergehaltes der Membran in normalen Betriebsbereichen. Die reversible Degradation kann somit nicht vernachlässigt werden.

Es ist zwar bekannt, welche Ursachen die reversible Degradation hervorruft, aber es ist nicht bekannt, wie die anteilige Aufteilung der Ursachen an der Degradation sind und welchen zeitlichen Verlauf diese jeweils haben. So transportiert beispielsweise ein trockener Kathodenstrom aus einer sehr feuchten Brennstoffzelle wesentlich mehr Wasser ab als aus einer bereits getrockneten Brennstoffzelle und wirkt sich somit unterschiedlich stark auf die Zellspannung aus. Sollen die Degradationsmechanismen in einem Modell abgebildet werden, so ist es zwingend erforderlich den zeitlichen Verlauf bzw. die Historie mit zu betrachten. Das bedeutet auch, dass ein zeitlicher Abgleich zwischen der Simulation und der realen Brennstoffzelle erfolgen muss. Das kann durch einen reproduzierbaren Startpunkt realisiert werden oder es erfolgt eine Synchronisation der Simulation mit der laufenden Brennstoffzelle. Ein reproduzierbarer Startvorgang ist für mobile Anwendungen, die ständig wechselnden äußeren Bedingungen und wechselnden Belastungen ausgesetzt sind, nicht realisierbar. Eine Synchronisation kann dann verlässlich durchgeführt werden, wenn genau ein Parameter angepasst werden muss. Die Überlagerung verschiedener Degradationseffekte macht es aber beliebig komplex, eine gezielte Anpassung der verschiedenen Parameter durchzuführen. Sämtliche Degradationseffekte bewirken eine Veränderung der Zellspannung. Umgekehrt ist die Zellspannung aber die einzige Re-

ferenz für die Synchronisation und es ist nicht möglich zu unterscheiden welcher Degradationseffekt welchen Anteil an der Spannungsveränderung hat.

Da in dem Submodell der Überspannungen keine reversible Degradation enthalten ist, können die Messdaten nicht für die Anpassung der Parameter genutzt werden. Die starke reversible Degradation verhindert so die Realisierung einer belastbaren physikalischen online Simulation. Die Betrachtung solcher Degradationsprozesse erfolgt in dem Projekt Lebensdauerprognose (Förderkennzeichen: 03ET2007A).

#### **2.2.1.4 Parametrierung des physikalischen Modells**

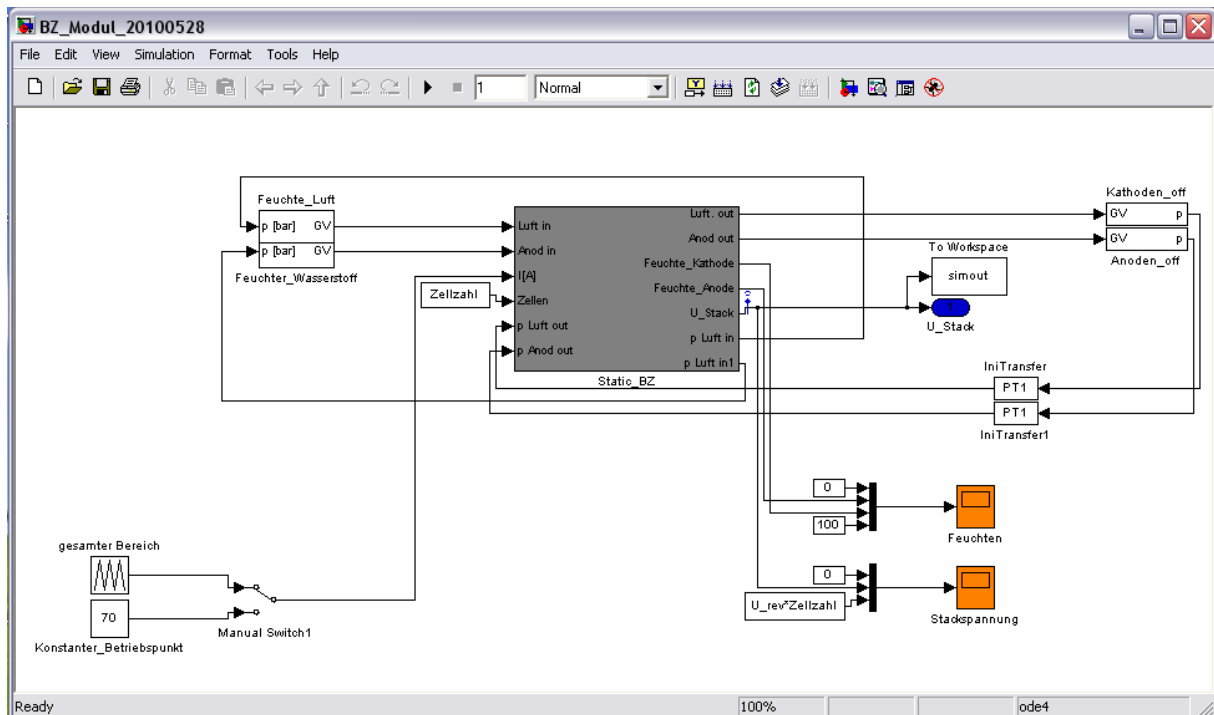
Die Aufteilung der Arbeiten in diesem Bereich wurde so gewählt, dass die Forschungsstelle ZBT federführend die Modellentwicklung übernimmt. Die Optimierung der Modelle (hinsichtlich der Laufzeit) und die Parametrisierung, also das Identifizieren geeigneter Variablen zur Parametrierung, erfolgte unter Federführung der GFal. Aufgrund der im Projektverlauf gewechselten Modellierungsansätze (siehe 2.2.1.2, 2.2.1.3 & 2.2.2) waren nacheinander mehrere Parametrierungsaufgaben zu bearbeiten. Da diese Modellierungsansätze große Unterschiede in den Anforderungen (linear vs. Nicht-lineare Modellfunktionen, Berücksichtigung bzw. Nichtberücksichtigung von Variablenrestriktionen etc.) an die Parameterschätzung hatten, wurden verschiedene Varianten von Optimierungsverfahren zur Parameterschätzung evaluiert und auf die jeweilige Problemstellung angewendet. Dies betrifft insbesondere die Parametrierung des physikalischen statischen Modells in den Entwicklungszyklen, der 1D-EIS Ersatzschaltung in unterschiedlichen Ausprägungen und die Parametrierungsaufgaben für das mathematische Modell. Die jeweiligen Resultate waren in allen Fällen robust und reproduzierbar und waren sehr wesentlich zur Weiterentwicklung und Bewertung der eingesetzten Modellierungsansätze.

Zu Projektbeginn wurde die Synchronisierung mit den verfügbaren Modellansätzen vom ZBT und mit den Anforderungen der Zustandsklassifikation durchgeführt. Es wurde insbesondere die softwaretechnische Unterstützung für die Modellierung und die Parameteranpassung durch MATLAB / Simulink<sup>®</sup> untersucht.

##### **2.2.1.4.1 Modellsynchronisierung**

Während der Modellentwicklung wurden weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der Laufzeiteigenschaften und der späteren Parametrisierungsfähigkeit der Modelle durchgeführt. Des Weiteren konnte das ZBT bei der Entwicklung der Modelle programmiertechnisch unterstützt werden.

Für die Verbesserung der Laufzeiteigenschaften des Modelles wurden Analysen in den Simulink-Modellen mit Hilfe von Profilertools vorgenommen. Weiterhin wurden programmiertechnische Optimierungsempfehlungen für Simulink bzw. Matlab durchgängig beachtet (Vermeidung von algebraischen Schleifen, Zusammenfassung von algebraischen Blöcken, Erstellung von Wertetabellen für mathematisch aufwendige Funktionen u.a.). Durch die Integration und die Implementierung von Multithreading Techniken konnte die Laufzeit nochmals deutlich verbessert werden. Durch diese Maßnahmen wurde die Laufzeit des physikalischen Brennstoffzellenmodells deutlich reduziert. Abbildung 11 zeigt einen Screenshot des physikalischen Simulink Modells.



**Abbildung 11: Simulink-Screenshot des physikalischen BZ-Modell**

#### 2.2.1.4.2 Offline-Parametrierungsalgorithmen

Für die Parametrierung des Modells wurden zwei unterschiedliche Softwarepakete, die eine Synchronisation mit dem entwickelten Simulinkmodell erlauben, in Matlab implementiert. Es erfolgte die Implementation und Integration von geeigneten Optimierungsalgorithmen in die jeweiligen Softwaretools. Darauf aufbauend fand eine vollständige Evaluation der Optimierungssoftware im Zusammenhang mit den jeweiligen Modellen statt.

Durch den Einsatz dieser Softwareumgebungen parallel zur Modellentwicklungsphase konnten aufgrund der Parametrisierungsergebnisse wesentliche Veränderungen in den Modellen erfolgen. Für die Entwicklung des statischen Brennstoffzellenmodells wurden Vorabuntersuchungen zu den Eigenschaften einzelner Parameter (z.B. Membrandicke u.a.) mit unterschiedlichen Konfigurationen und Optimierungsverfahren durchgeführt.

Die Möglichkeit zur vollständigen Parametrierung des statischen Modells ist durch die komplett implementierte und getestete Software gegeben, wurde aber aufgrund von unerwarteten Effekten im physikalischen Modell (siehe 2.2.1.2, 2.2.1.3 & 2.2.2) nicht durchgängig angewendet, da die auftretenden Effekte nicht mehr durch ein physikalisches Modell beschreibbar waren und somit eine darauf aufbauende vollständige Parametrierung nicht notwendig war. Es sei aber darauf hingewiesen, dass bei Untersuchungen von einzelnen Teilmodellen stabile Parametrisierungsergebnisse festzustellen waren (Einsatz von folgenden Parametrisierungsverfahren: Least-Squares Verfahren, z.B. Levenberg-Marquardt Algorithmus), Gradientenverfahren, Verfahren aus dem Bereich lineare und nichtlineare Regression, stochastische Suchverfahren). Im Gegensatz dazu konnte für das dynamische Modell eine vollständige Parametrierung für unterschiedliche Ausprägungen und Parameterkonfigurationen durchgeführt werden (Kapitel 2.2.3.3).

### 2.2.1.4.3 Online-Parametrierungsalgorithmen

Da eine vollständige Parametrierung des gesamten Brennstoffzellenmodells aufgrund von unerwarteten Effekten hinsichtlich der Simulation (physikalisches Modell) und der Realität nicht möglich ist, wurde eine Online-Parameterschätzung nur vorbereitet und konnte nicht auf ein fertiges Modell angewendet werden.

Die entsprechenden Online-Optimierungsalgorithmen (u.a. Least-Squares Verfahren (z.B. Levenberg-Marquardt Algorithmus), Gradientenverfahren, Verfahren aus dem Bereich lineare und nichtlineare Regression, stochastische Suchverfahren) liegen vor und wurden in Voruntersuchungen für Teilkomponenten des physikalischen Modells getestet. Über die endgültige Auswahl eines Online-Parametrierungsverfahrens für das gesamte physikalische Modell konnte nicht entschieden werden, da kein finales physikalisches Modell erstellt werden konnte.

## 2.2.2 Mathematische Modellbildung

Die unter 2.2.1.2 und 2.2.1.3 beschriebenen Zusammenhänge sind nicht mit einem echtzeitfähigen physikalischen Modell abzubilden. Der Einfluss der beschriebenen Effekte ist aber signifikant und entspricht der Brennstoffzellenreaktion auf viele Störungen, die mit dem Modell erkannt werden sollten. Es kann demnach kein physikalisches Modell mit einer ausreichenden Genauigkeit für einen Zustandsklassifikator erstellt werden kann. Für das Projekt wurde der im Folgenden beschriebene alternative Ansatz gewählt.

### 2.2.2.1 Sprungantworten auf stöchiometrische Sprünge

Bei den Messreihen zur physikalischen Modellbildung konnten starke Zellspannungsreaktionen auf Sprünge der kathodenseitigen Stöchiometrie beobachtet werden (Abbildung 12).

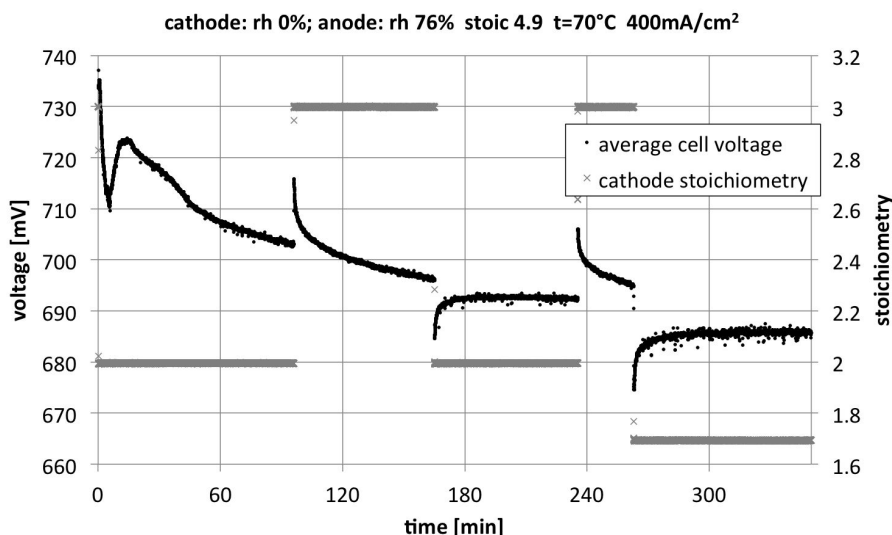


Abbildung 12: Spannungsreaktionen auf Sprünge der kathodenseitigen Stöchiometrie

Eine Veränderung der Stöchiometrie bewirkt eine Veränderung des mittleren Partialdruckes des jeweiligen Reaktanten. Ein kathodenseitiger Sprung von einer Stöchiometrie 2 auf 3 steigert beispielsweise den Partialdruck des Sauerstoffs von 8 % auf

14,3 % des Kathodenausgangsdruckes. Der Partialdruck des Sauerstoffs ist Ausgangswert für die Berechnung der Aktivierungs- und Diffusionsverluste (2.2.1.1.3). Die Aktivierungsverluste verändern die Zellspannung im Bereich kleiner Stromdichten, bei größeren Stromdichten sind die Aktivierungsverluste dagegen konstant. Spannungsverluste durch die Diffusionsüberspannung spielen nur bei hohen Stromdichten eine signifikante Rolle. Die in Abbildung 12 dargestellten Spannungsreaktionen wurden bei mittleren Stromdichten ( $400 \text{ mA/cm}^2$ ) beobachtet. Eine derartig starke Spannungsreaktion kann nicht durch die Veränderung des Partialdruckes berechnet werden.

Die Spannungsreaktionen werden, wie im folgenden Abschnitt beschrieben, eingehender untersucht.

### 2.2.2.2 Technischer Hintergrund der Sprungantworten

Eine weitere Messreihe wurde zur Untersuchung der Sprungantworten durchgeführt. Eine Brennstoffzelle mit einer segmentierten Strommessung wurde mit entsprechenden stöchiometrischen Sprüngen betrieben. Die aktive Fläche der Zelle ( $5 \times 10 \text{ cm}$ ) wird in  $8 \times 16$  Segmente aufgeteilt; in jedem Segment wird der Strom einzeln und gleichzeitig gemessen. Diese Methode ermöglicht es, die Verteilung des Stromes über die aktive Fläche zu ermitteln.

Die Anodenversorgung ist über die Messung konstant auf eine Stöchiometrie von 4,9 und einer relativen Feuchte von 76 % bei einer konstanten Brennstoffzellentemperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt. Der Strom der Zelle ist konstant  $20 \text{ A}$  (mittel  $400 \text{ mA/cm}^2$ ).

Sämtliche Randzellen der segmentierten Messplatte haben eine Größe, die sich von den mittleren Zellen unterscheidet. Da die Messwerte nicht in Stromdichten umgerechnet sind, ist ein Vergleich der Randzellen mit den mittleren Zellen nicht optisch durchführbar. Eine Betrachtung der mittleren Zellen reicht aber für ein Verständnis der Sprungantwort der Brennstoffzelle aus (Abbildung 13).

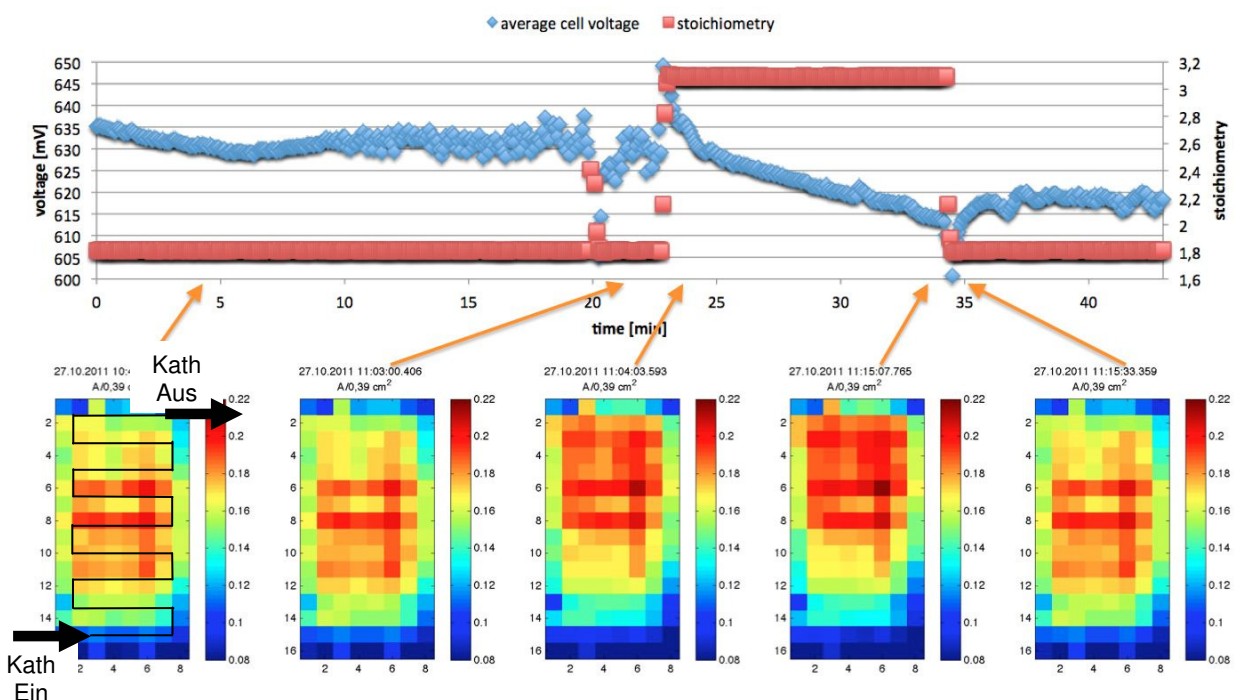


Abbildung 13: segmentierte Strommessungen - Verschiebung des Bereichs höchster Aktivität



Die sprungartige Variation der kathodenseitigen Stöchiometrie führt zu einer spontanen Verschiebung des Bereichs höchster Aktivität in der Brennstoffzelle. Bis zu dem ersten Sprung wird die Zelle mit trockener Luft und einer Stöchiometrie 2 betrieben. Dabei hat das einströmende Gas am Eingang (unten) eine relative Feuchte von 0 % und am Ausgang (oben) eine relative Feuchte von näherungsweise 65 %. Die Zelle ist unten demnach am trockensten und wird zum Ausgang hin feuchter. Die Verarmung des Sauerstoffs durch die elektrochemische Reaktion entlang der Zelle führt dazu, dass der Bereich höchster Aktivität nicht am feuchten Ausgang der Zelle liegt sondern nach ca. 60 % der Strecke. Nach 23 min wird die Stöchiometrie sprungartig von 2 auf 3 angehoben. Die höhere Stöchiometrie bewirkt einen geringeren Partialdruckverlust des Sauerstoffes, so dass am Austritt der Zelle jetzt noch 14,3 % statt vorher 8 % Sauerstoff vorhanden sind; der Bereich höchster Aktivität verschiebt sich mit dem höheren Sauerstoff Partialdruck weiter zum Ende der Zelle hin. Dieser Bereich ist durch den vorherigen Betriebspunkt gut befeuchtet, so dass der aktivste Bereich hier mit einer sehr feuchten Membran zusammenfällt, es geringere ohmsche Verluste gibt und die Zellspannung steigt. Die höhere Stöchiometrie hat aber auch eine geringere mittlere Feuchte des Gasstromes zur Folge, was wiederum eine Austrocknung der Brennstoffzelle bewirkt. Das führt dazu, dass die Zellspannung in den folgenden Minuten kontinuierlich sinkt. Nach 34 min wird die Stöchiometrie wieder auf 2 gesenkt und die Reaktionen sind genau gegenläufig. Der jetzt wieder geringere Partialdruck des Sauerstoffes trifft auf eine ausgetrocknete Zelle und die Zellspannung sinkt. Durch die geringere Stöchiometrie wird jetzt aber wieder weniger Wasser aus der Brennstoffzelle transportiert und sie kann sich wieder besser durch das eigene Produktwasser befeuchten; die Zellspannung steigt wieder an.

### 2.2.2.3 Messreihen mit stöchiometrischen Sprüngen

Um die Sprungantwort der Zellspannung auf stöchiometrische Sprünge systematisch zu untersuchen, wurde eine weitere Messreihe durchgeführt. Dabei wird nach einem festen Zeitplan die trockene Versorgung der Kathode zwischen den Stöchiometrien 2 und 3 variiert. Vor der Messung wird die Zelle mehrere Stunden konstant mit einer Stöchiometrie von 2 betrieben. Anschließend wird die Zelle mit einer Stöchiometrie von 3 für 1, 5, 15 und schließlich 90 Minuten versorgt. Zwischen diesen Schritten wird die Zelle jeweils für 5 Minuten auf eine Stöchiometrie von 2 geschaltet (Abbildung 15). Nach ca. 3:30 Stunden wird die Schrittfolge umgekehrt. Nach jetzt längerem Betrieb mit einer Stöchiometrie 3 wird die Zelle mit einer Stöchiometrie von 2 für 1, 5, 15 und schließlich 90 Minuten versorgt. Zwischen diesen Schritten wird die Zelle jeweils für 5 min auf eine Stöchiometrie 2 geschaltet. Die Anodenversorgung wird für jede Messung gemäß Abbildung 14 verändert, ist dann aber während der Messung konstant.

dew point	56.0		X	
	62.5	X	X	X
	69.0		X	
		1.7	2.0	3.0
		stoichiometry		

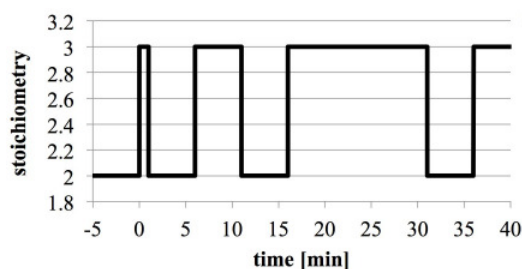


Abbildung 14: Messplan Anode

Abbildung 15: Stöchiometrische Schritte der Kathodenversorgung

Die Ergebnisse der Messreihe sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Messungen mit einem anodenseitigen Taupunkt von 62,5 °C wurden zwischendurch gestoppt. Für die zweite Hälfte der Messung wurde die Zelle mehrere Stunden mit einer kathodenseitigen Stöchiometrie von 3 versorgt und die Messungen entsprechend synchronisiert.

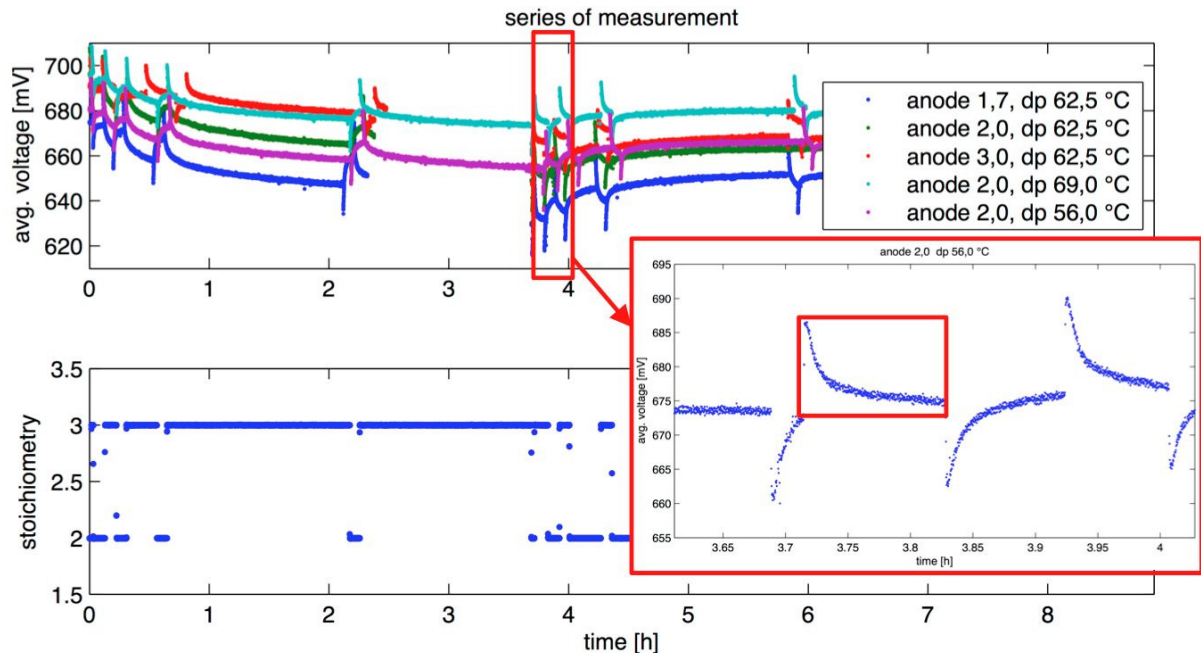


Abbildung 16: Messreihe mit jeweils konstanter Anodenversorgung und stöchiometrischen Sprüngen an der Kathode

### 2.2.2.4 Mathematische Analysen der Sprungantworten

Eine Analyse sämtlicher Sprungantworten wird folgendermaßen durchgeführt. Die Sprungantworten gleichen sich in ihrem allgemeinen Verlauf, unterscheiden sich aber in ihrer individuellen Ausprägung (Abbildung 17).

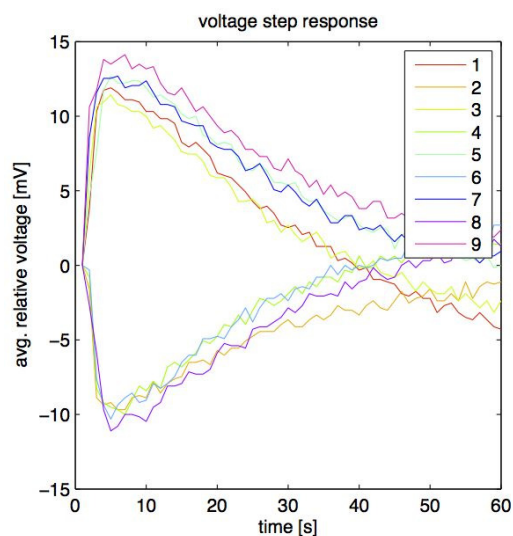


Abbildung 17: Sprungantworten der Messung mit folgender Anodenversorgung: stoic 2.0; dp 62.5 °C

Eine eingehende Analyse der Sprungantworten wird mittels mathematischer Funktionen durchgeführt. Dabei werden die Parameter der Funktion  $f_{st}$  so angepasst, dass die Funktion ein möglichst gutes Abbild der Sprungantwort darstellt. Die Funktion  $f_{st}$  ist die Summe der Funktionen  $f_a$  und  $f_b$ .

$$f_{st}(t) = f_a(t) + f_b(t) \quad \text{Gl. (2-17)}$$

$$f_a(t) = A(1 - e^{-\frac{t}{a}}) \quad \text{Gl. (2-18)}$$

$$f_b(t) = B(1 - e^{-\frac{t}{b}}) \quad \text{Gl. (2-19)}$$

Für die Anpassung der Funktion werden die Faktoren A, B, a und b so gewählt, dass die Funktion  $f_a$  die Degression nach dem Sprung der Spannung beschreibt und  $f_b$  den Sprung selber. A und B beschreiben die Amplituden der beiden Funktionen. Da der Sprung und die Degression gegenläufige Funktionen sind, müssen A und B entgegengesetzte Vorzeichen haben. Die Faktoren a und b beschreiben die Geschwindigkeit der Veränderung. Der Faktor a muss näherungsweise 25-fach größer als der Faktor b gewählt werden (Abbildung 18). Die automatisierte Anpassung der Parameter wurde von der GFal durchgeführt (Kapitel 2.2.2.6).

Es ist schwer möglich anhand der Parameter eine direkte Aussage über den Zustand der Brennstoffzelle zu definieren. Nur in Ihrer Gesamtheit ist eine belastbare Aussage denkbar. Dafür wird eine Kurvendiskussion der jeweils angepassten Funktion  $f_{st}$  durchgeführt (Abbildung 18). Es wird das lokale Extremum  $Y_{max}$  der Funktion  $f_{st}$  und die Degression  $Y_{deg,60}$  der Funktion  $f_a$  nach 60 Sekunden bestimmt. Das entspricht der minimalen Messintervalllänge (Abbildung 15).

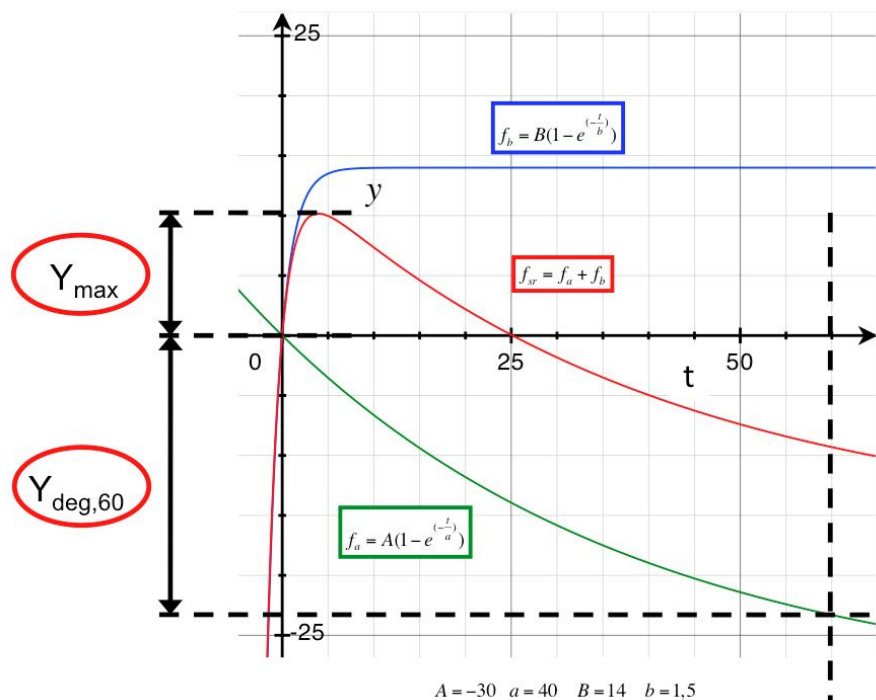
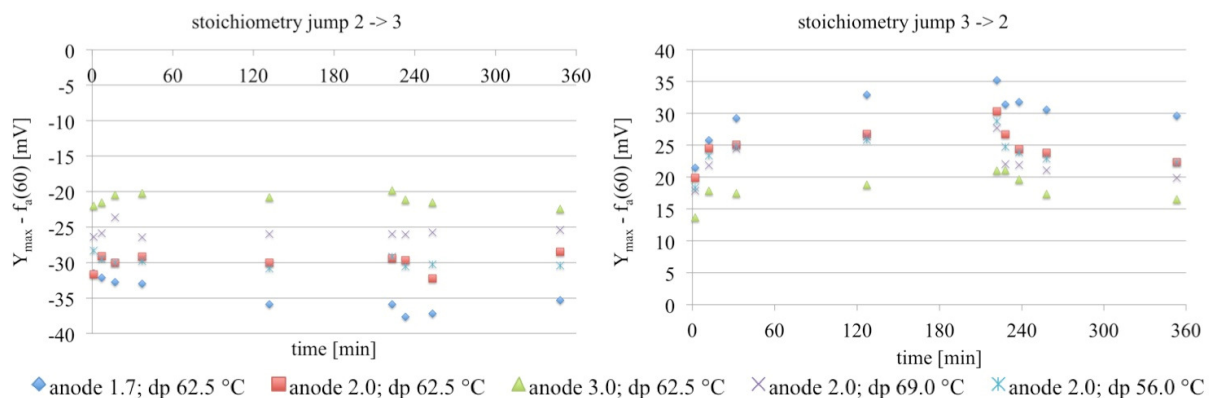


Abbildung 18: Beschreibung der Funktionen  $f_{st}$ ,  $f_a$ ,  $f_b$  und der Bestandteile des FGF

### 2.2.2.5 Ergebnisse der mathematischen Analyse

Für eine mathematische Analyse werden die Beträge der Faktoren  $Y_{\max}$  und  $Y_{\text{deg},60}$  addiert. Das Vorzeichen wird dann der Richtung der Stöchiometrieänderung angepasst. Wird sie erhöht, wird das Vorzeichen positiv, bei einer Reduzierung negativ. Mathematisch kann diese Berechnung auch durch  $Y_{\max} - Y_{\text{deg},60}$  beschrieben werden. Das Ergebnis der Berechnung lässt Rückschlüsse auf die Brennstoffzelle zu. Es ist nicht möglich einzelne Komponenten der Medienversorgung oder Zustände in speziellen Bereichen der Brennstoffzelle zu differenzieren, aber es lässt sich eine zusammenfassende Aussage über die Brennstoffzelle treffen. Es kann festgestellt werden in welchem Zustand sich die Brennstoffzelle allgemein befindet. Aus diesem Grund wird die Summe aus  $Y_{\max}$  und  $-Y_{\text{deg},60}$  der „Feel Good Factor“ genannt. Je kleiner der Betrag des FGF ist, desto besser ist der Zustand der Brennstoffzelle. In Abbildung 19 ist eine Zusammenfassung sämtlicher gemessener FGF-Werte der Messreihe.

Die Ergebnisse zeigen ein stabiles Bild für die gesamte Messreihe. Die Brennstoffzelle trocknet in der ersten Hälfte jeder Messung durch den zunehmenden Betrieb mit einer Stöchiometrie von 3 aus (2.2.2.3). Der Betrag des FGF steigt in diesem Bereich. In dem zweiten Bereich nach 3:30 Stunden sinkt der FGF wieder, was mit der wieder besseren Befeuchtung der Zelle korreliert.



**Abbildung 19: Zusammenfassung sämtlicher gemessener FGF-Werte**

Ein ebenso schlüssiges Bild zeigen die Messreihen untereinander. Die besten Zell-Bedingungen liegen in dem Fall mit einer Stöchiometrie von 3. Der FGF weist für diese Messreihe durchweg den niedrigsten Wert auf. Die Messung mit der geringsten Stöchiometrie (1,7) zeigt dagegen überdurchschnittlich hohe Werte.

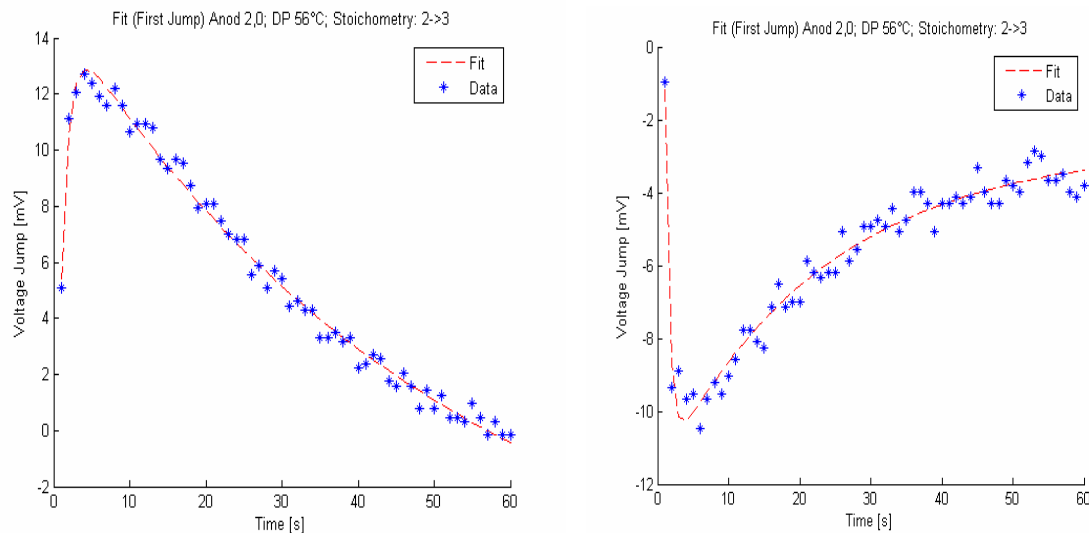
### 2.2.2.6 Parametrierung des mathematischen Modells

Um die Spannungsantworten nach einer erzwungenen Stöchiometrie funktional beschreiben zu können, ist eine Parameterschätzung notwendig. Das Ziel der Parametrierung ist die Suche nach einer Funktion, die mit Hilfe von mathematischen Verfahren zur Parameterschätzung möglichst nahe an den Eingabewerten verläuft. Daher wurde für das Parametrierungsverfahren eine Zielfunktion ausgewählt, die die Minimierung der Summe aller einzelnen Abweichungen zwischen Mess- und Modelldaten zum Ziel hat. Die Eingabewerte für die Parametrierung waren zeitlich diskretisierte relative Spannungswerte [mV] mit einer Samplerate von 1s (Auswahl von definierten Zeitintervallen nach einer Spannungsantwort auf eine Stöchiometrieänderung von

2→3 oder 3→2) die anhand von 5 Versuchsdurchführungen durch das ZBT bereitgestellt wurden. Die Parametrierung wurde mit Hilfe der folgenden nicht-linearen Modellfunktion durchgeführt, die aus einer additiven Verknüpfung von zwei Exponentialfunktionen besteht (Gl. (2-20) -> ergibt sich aus Formel 2-17 bis 2-19).

$$f_{sr}(t) = A(1 - e^{-\frac{t}{a}}) + B(1 - e^{-\frac{t}{b}}) \quad \text{Gl. (2-20)}$$

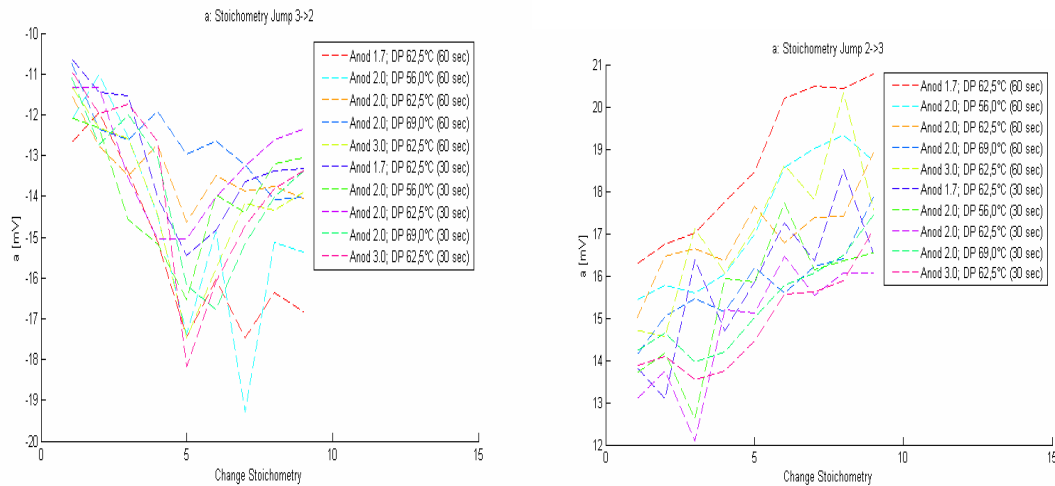
Zusätzlich war die Berücksichtigung von linearen Restriktionen notwendig, um den möglichen Wertebereich der unabhängigen Parameter (5 Parameter) einzugrenzen. Für die Durchführung der Parameterschätzung wurde der Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet (Präsentation von 2 Teilergebnissen nach der Anwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus: siehe Abbildung 20). Dabei handelt es sich um einen numerischen, iterativen Optimierungsalgorithmus zur Lösung nichtlinearer Ausgleichs-Probleme unter Nebenbedingungen mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate.



**Abbildung 20: Spannungsentwürfen nach Veränderungen der Stöchiometrie**

Nach Durchführung der Parameterschätzung konnten signifikante Wertunterschiede zwischen den einzelnen Parametern in Abhängigkeit zum untersuchten Zeitintervall nach der Spannungsentwurf und in Abhängigkeit zu unterschiedlichen Versuchseinstellungen (variierende Stöchiometrie und Taupunkt auf der Anodenseite für jede der 5 Versuchsdurchführungen) festgestellt werden (siehe Abbildung 21). Ebenfalls werden Parameterwertunterschiede, auch unter der Berücksichtigung von konstanten Einstellungen, bei baugleichen Brennstoffzellen und Brennstoffzellensystemen angenommen. Da der verwendete Algorithmus zur Parameterschätzung in Hinsicht auf seine Laufzeit und seine Ergebnisgüte sehr stark abhängig von den gewählten Startwerten ist, wurde eine Initialparametrierung durchgeführt. Darunter versteht man ein Offline-Verfahren zur Einstellung von initialen Modellparametern, die in der Nähe der erwarteten optimalen Parameter liegen. Dieses Vorgehen dient zur Verbesserung der Laufzeit und zur Erhöhung der Zuverlässigkeit für das daran anschließende Online-Parametrierungsverfahren. Dafür wurde aufbauend auf den Ergebnissen der Initialparametrierung eine Initialdatenbasis erstellt, die zur Initialisierung der Startwerte

und zur Festlegung der Wertebereiche für alle Parameter der Online-Parametrierung herangezogen wird. Für die Online-Parametrierung wurde wiederum der Levenberg-Marquardt-Algorithmus als geeignete Variante zur Parameterschätzung in dieser Problemstellung verwendet.



**Abbildung 21: Darstellung des optimierten Parameters a in Abhängigkeit vom untersuchten Zeitraum und den Versuchsaufbaueinstellungen (Zeitintervall nach Spannungsantwort: 30 sek.)**

Um eine Minimierung des Parameterraumes für die daran anschließende Zustandsklassifikation vorzunehmen, aber auch zur direkten Zustandsbeschreibung des Feuchtehaushaltes, werden die optimierten Parameter zur Berechnung der Spannungsdifferenz aus der Maximalspannung nach einem Stöchiometrie-Änderungssprung und der sich nach 60 Sekunden einstellenden verringerten Spannung für die jeweilige Spannungsantwort genutzt.

Die Analysen wurden auch an einem halbierten Zeitintervall von 30 Sekunden und einem vergrößerten Zeitintervall von 90 Sekunden durchgeführt. Sie führen jeweils zu fast identischen Ergebnissen. Diese Charakteristik ist sehr wesentlich, da die Online-Parametrierung zum Online-Monitoring von Brennstoffzellen genutzt werden soll. Das bedeutet, dass der Feuchtezustand der Zelle verhältnismäßig schnell erkannt werden kann und somit schnellstmöglich auf eventuelle Fehlerzustände reagiert werden kann.

### 2.2.2.7 Zusammenfassung der mathematischen Analysen

Die mathematischen Analysen der Spannungsreaktionen auf stöchiometrische Sprünge mittels FGF lassen stabile und reproduzierbare Analysen der Brennstoffzelle zu. Sie bilden eine Basis für eine Online-Zustandserkennung. Der FGF ist aber keine Basis für einen Zustandsklassifikator, da keine differenzierte Zustandserkennung erfolgt. Es kann nur eine „zusammenfassende“ Aussage über den Zustand der Brennstoffzelle getroffen werden.

### 2.2.3 Approximation der Brennstoffzellendegradation

Unterschiedliche Effekte führen bei dem Betrieb einer Brennstoffzelle zu einer kontinuierlichen Degradation und so zu einer Verringerung der nutzbaren elektrischen Leistung. Für den Systembetrieb werden Brennstoffzellen in der Regel so ausgelegt, dass über die gesamte Lebensdauer bis zu 10 % Leistungsverlust tolerierbar sind. Wird diese Degradation bei einem Modell nicht berücksichtigt, so beträgt die Abweichung zwischen dem Modell und der real betriebenen Brennstoffzelle am Ende der Lebensspanne im störungsfreien Betrieb bereits 10 %. Eine detaillierte Modellierung der Degradation bedarf umfangreicher Grundlagenuntersuchungen und ist im Rahmen dieses Projektes nicht durchführbar. Es soll aber eine mathematische Approximation der Degradation für das physikalische Modell entwickelt werden. Diese Approximation soll es ermöglichen, eine Anpassung des physikalischen Modells an eine gealterte Zelle vorzunehmen, so dass das Modell weiterhin als Grundlage für einen Zustandsklassifikator genutzt werden kann.

Es besteht die Möglichkeit, Messergebnisse eines Langzeitversuches des ZBT für die Entwicklung der Approximation zu nutzen. Die Messzellen wurden bei dem Versuch durch regelmäßige Elektrochemische Impedanzspektroskopien analysiert. Diese ermöglichen es, die Degradation bestimmten Bereichen der Brennstoffzellen zuzuordnen.

#### 2.2.3.1 Struktur des dynamischen 1D-EIS Modells

Bei einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird die Brennstoffzelle, zusätzlich zur reinen Gleichstrom-Grundlast, mit einem überlagerten Wechselstromanteil belastet. Die Frequenz wird dabei über einen weiten Bereich systematisch variiert (hier 0,1 Hz bis 20 kHz). Die Amplituden und die Phasenverschiebung des Spannungssignals und des Stromsignals können dann für die Berechnung des Impedanzspektrums genutzt werden. In Abbildung 22 ist exemplarisch das Impedanzspektrum einer Brennstoffzelle bei unterschiedlichen Stromdichten abgebildet. Impedanzen werden in der Brennstoffzellentechnik üblicherweise auf Stromdichten normiert.

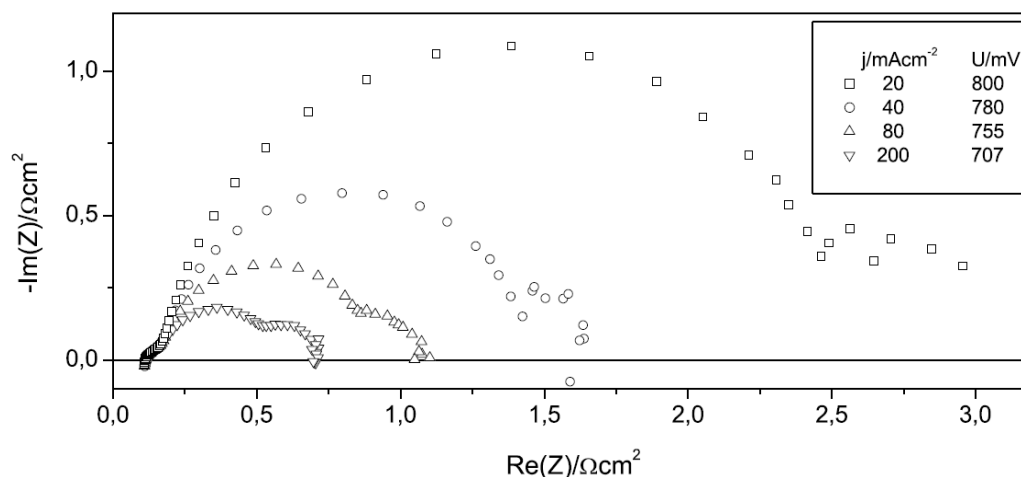
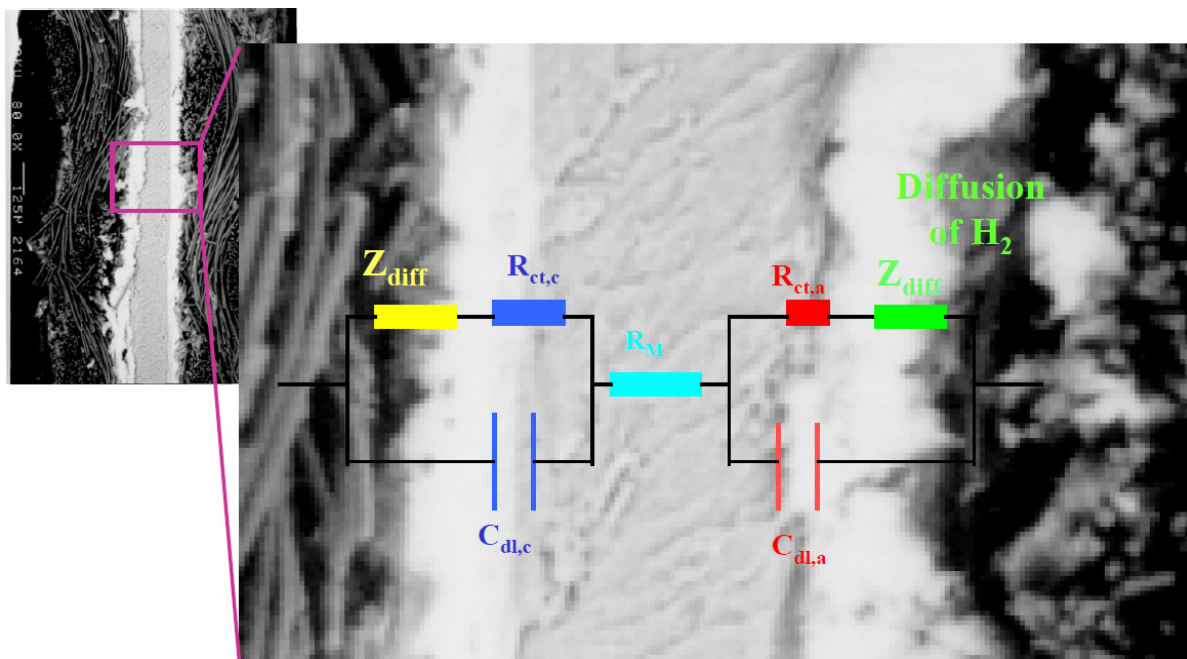


Abbildung 22: Exemplarisches Impedanzspektrum einer Brennstoffzelle [BAC]

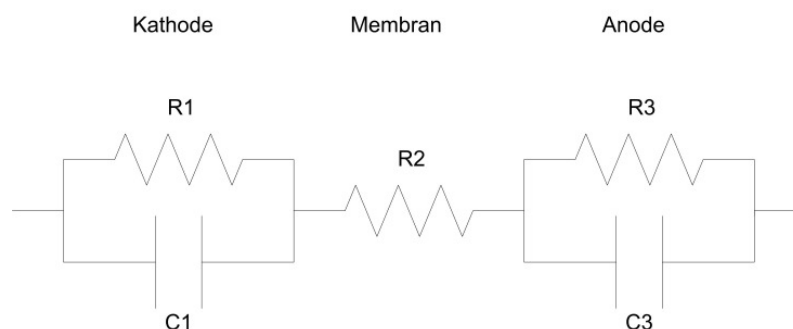
Um die Impedanzspektren analysieren zu können, wird ein Ersatzschaltbild entwickelt. Bei einem geeigneten Ersatzschaltbild entsprechen die einzelnen Elemente der Ersatzschaltung (Kapazitäten, Induktivitäten, Widerstände, CPE, Warburelement

etc.) bestimmten Bereichen und Prozessen der Brennstoffzelle (Abbildung 23). Die Werte und Größen der Elemente werden mittel automatischer Parametrierung bestimmt (Kapitel 2.2.3.3). Liegen die gemessenen und die mit dem Ersatzschaltbild berechneten Impedanzspektren übereinander, so kann eine Analyse der einzelnen Elemente der Brennstoffzelle erfolgen. Im Falle der Degradationsuntersuchung wird speziell die Veränderung der einzelnen Elemente über die Betriebsstunden betrachtet. Die Ergebnisse einer derartigen Untersuchung können dazu genutzt werden eine mathematische Approximation der Degradation in einem physikalischen Modell vorzunehmen. Dabei kann die Degradation der einzelnen Elemente, die in dem physikalischen Modell abgebildet werden, zugeordnet und gezielt an die Alterung angepasst werden.



**Abbildung 23: Prinzip eines elektrochemischen Ersatzschaltbildes [WAG]**

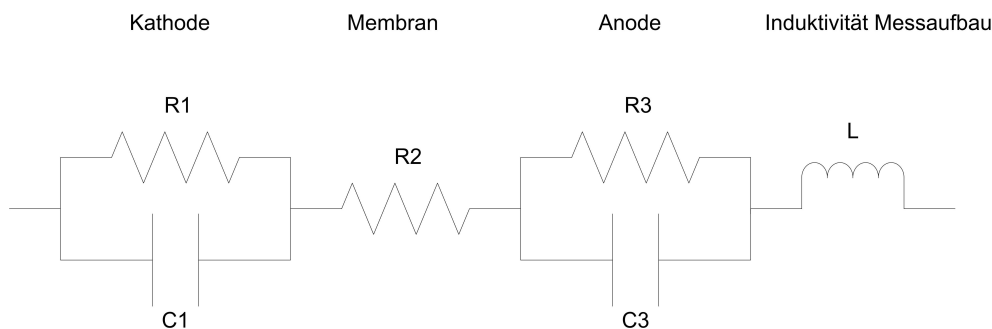
Das Grundgerüst sämtlicher entwickelter Ersatzschaltbilder ist eine Reihenschaltung aus einem Widerstand  $R_2$  und zweier Parallelschaltungen bestehend aus einem Widerstand  $R_1$ ,  $R_3$  und einem Kondensator  $C_1$ ,  $C_3$  (Abbildung 24).  $R_2$  beschreibt den Membranwiderstand der Brennstoffzelle. Die Parallelschaltungen beschreiben die Kathode und die Anode, wobei die Kondensatoren die Doppelschichtkapazitäten abbilden und die Widerstände die Durchtrittswiderstände beschreiben.



**Abbildung 24: 1D-EIS-Ersatzschaltbild mit 5 Parametern**

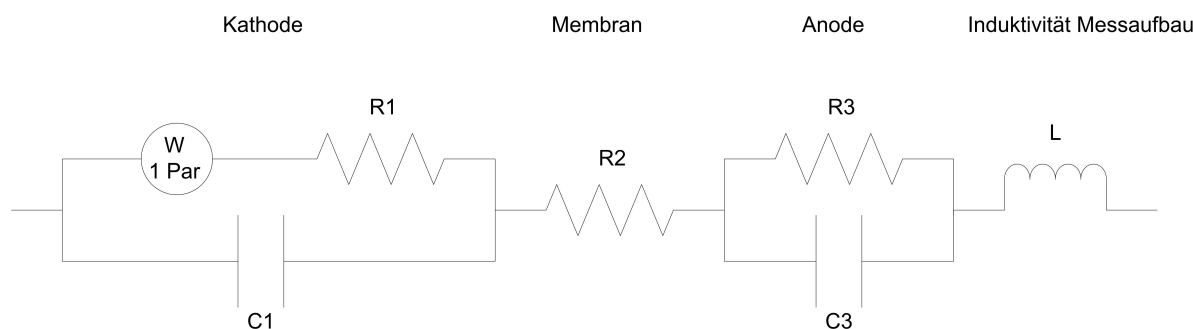


Die allgemeine Induktivität des Messaufbaus ist in der Regel nicht zu vernachlässigen. Aus diesem Grund wird das Ersatzschaltbild um ein induktives Element L erweitert (Abbildung 25).

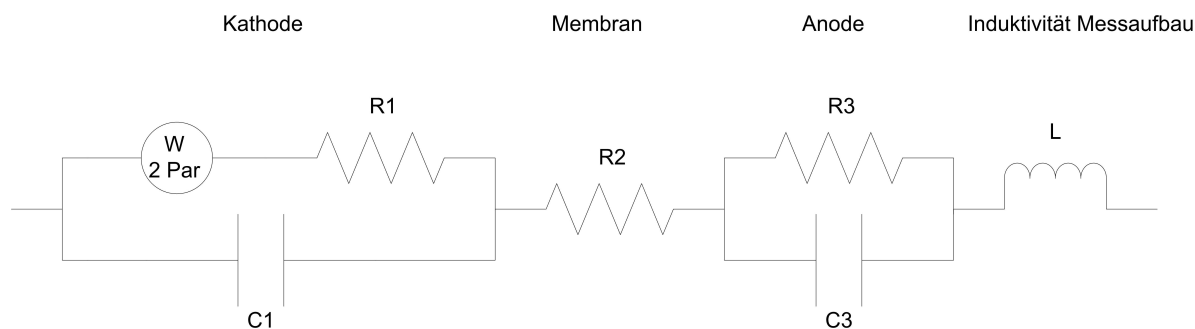


**Abbildung 25: 1D-EIS-Ersatzschaltbild mit 6 Parametern**

Um die Überspannungen an der Kathodenseite, die gegenüber den Überspannungen der Anode dominant sind, besser beschreiben zu können wird das Modell der Kathode um ein Warburgelement erweitert. Dieses ermöglicht die Diffusionsschichtdicke am Katalysator der Kathode zu beschreiben. Das Warburgelement wird in einem ersten Schritt über einen Parameter beschrieben (Abbildung 26) und in einem zweiten Schritt über zwei Parameter (Abbildung 27).



**Abbildung 26: 1D-EIS-Ersatzschaltbild mit 7 Parametern**



**Abbildung 27: 1D-EIS-Ersatzschaltbild mit 8 Parametern**

In dem Kapitel 2.2.3.3 werden sämtliche vorgestellten Modelle zur Beschreibung der Impedanzen genutzt, da im Vorfeld nicht bekannt ist welche Auflösung notwendig ist.

### 2.2.3.2 Messreihe

Es stehen Messungen aus einem Langzeit Teststand zur Verfügung. Bei diesem werden drei 5-zellige Brennstoffzellen unter identischen Bedingungen betrieben. Eine gezielte Veränderung im Bereich der Komponenten des Stack Systems oder eine Variation der Betriebsbedingungen bezüglich Betriebspunkt oder Medienversorgung der drei Stack untereinander ergibt so einen messbaren Einfluss der variierten Größe. Abbildung 28 zeigt das Fließschema des Teststandes.

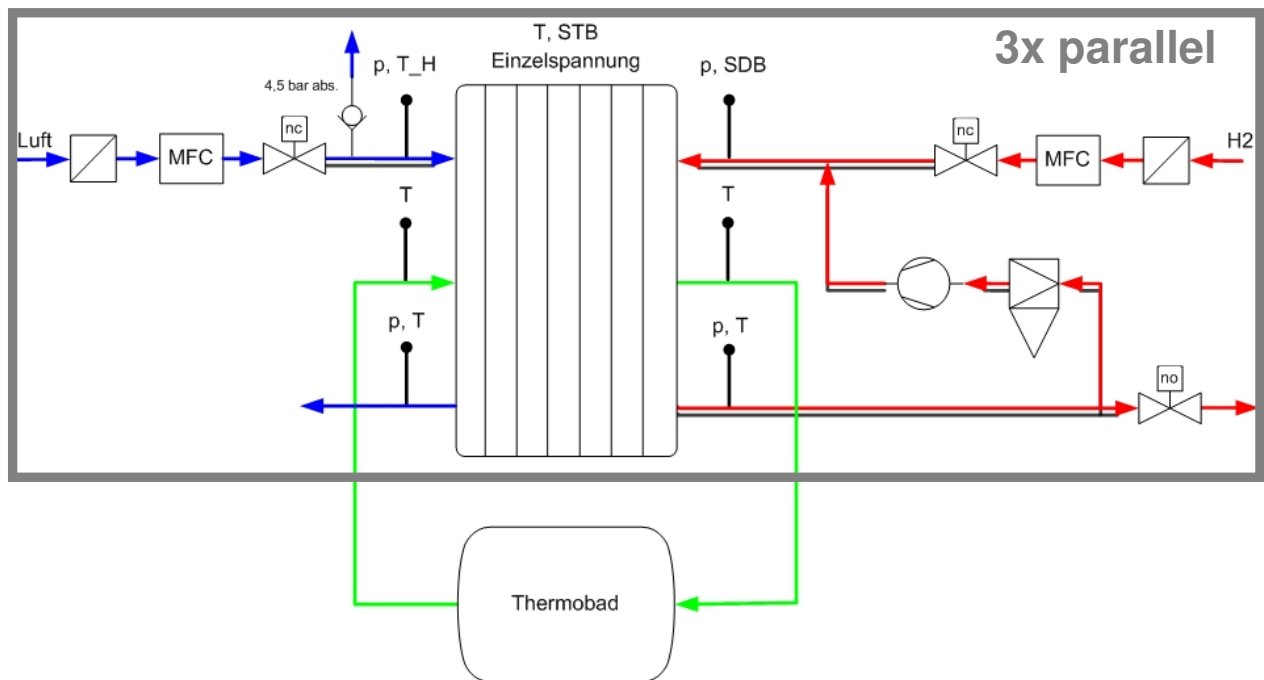


Abbildung 28: Fließschema des Langzeit Teststandes

Die Kathode wird mit trockener und temperierter Umgebungsluft über einen MFC (Mass Flow Controller) versorgt. Für die anodenseitige Versorgung wird eine Rezirkulation verwendet. Bei den aktuellen wasserstoffversorgten Systemen mit einer PEM Brennstoffzelle ist Rezirkulation das übliche anodenseitige Versorgungssystem. 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 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 ( $< 50\%$ ) zu halten wird periodisch das so genannte Purgeventil ge-

öffnet. 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.

Der Teststand wurde mit drei speziellen elektronischen Lastsenken erweitert. Die besondere Eigenschaft dieser Senken ist, dass sie in Kombination mit einer Frequenzgeber Karte und einer geeigneten Messkarte, auch für eine Online Analyse (EIS *Elektrochemische Impedanzspektroskopie*) an den Brennstoffzellen genutzt werden können. Dabei überlagert die Senke einem konstanten Belastungsstrom einen Wechselstromanteil bestimmter Frequenzen. Aus einer Messung des Strom- und Spannungsverlaufs lassen sich die Phasenverschiebung und die Impedanz der Brennstoffzelle ermitteln. Abbildung 29 zeigt ein Foto des Teststandes.

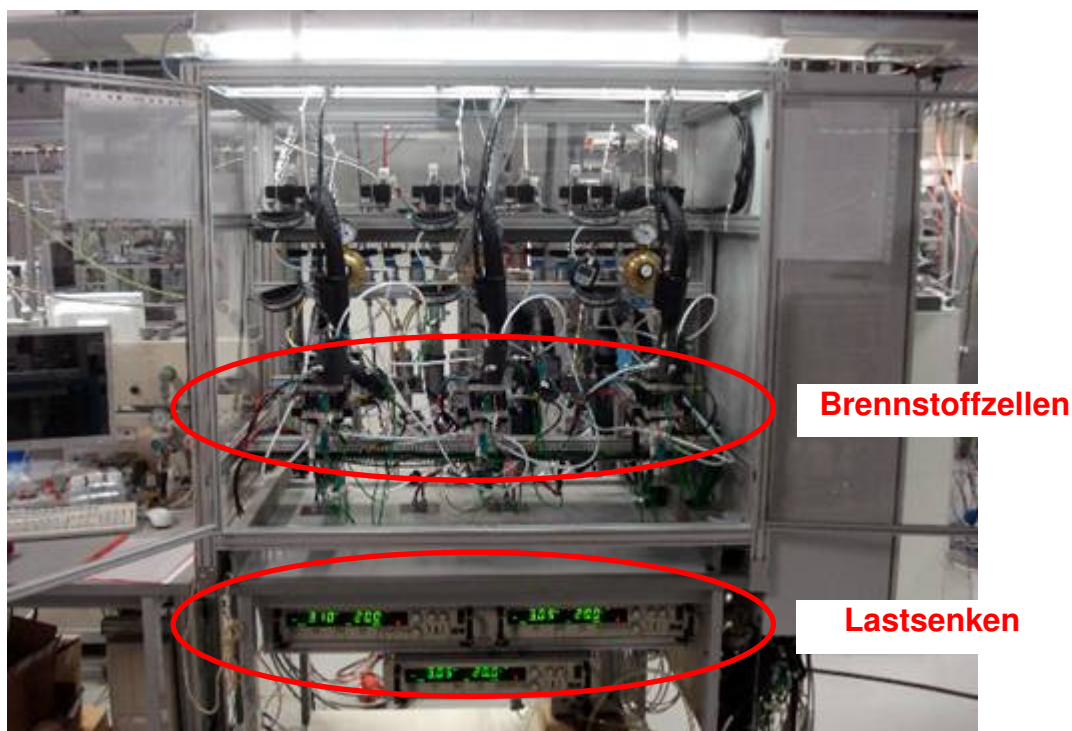


Abbildung 29: Langzeit Teststand

Die Parameter der Messreihe, auf der die Modellentwicklung durchgeführt wird, sind folgende:

Tabelle 4: Betriebsbedingungen Langzeitversuch

<b>Kathode:</b>	Stöchiometrie 2,2	relative Feuchte 0 %
<b>Anode:</b>	Rezirkulation, beheizt	Purge 60/1
<b>Betriebspunkt:</b>	400 mA/cm <sup>2</sup>	Startspannung (BOL) 653 mV

In Abbildung 29 ist eine exemplarische Messreihe der EIS-Messdaten des 2. Stacks dargestellt.

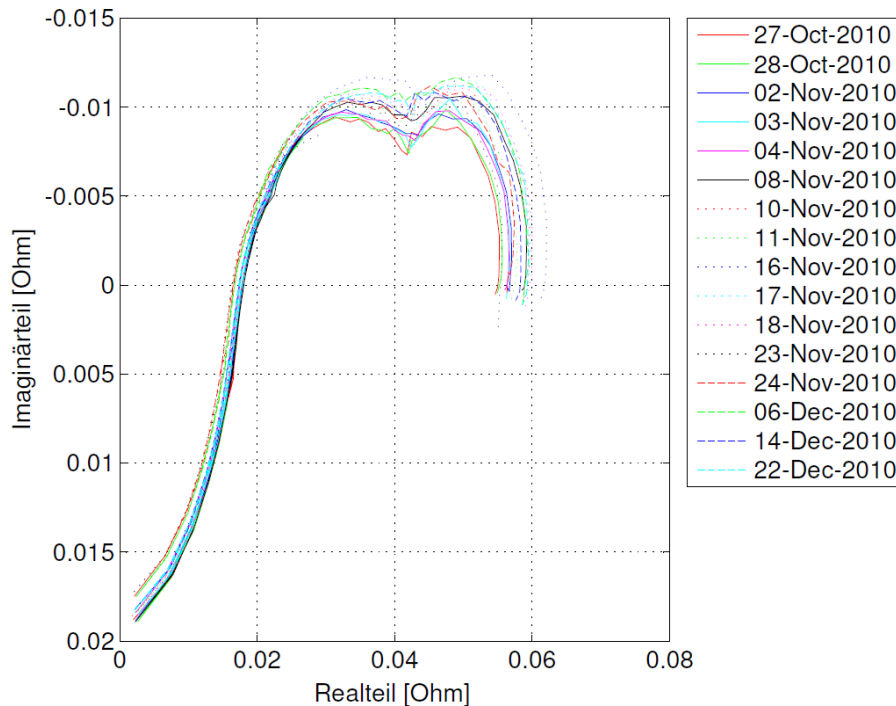


Abbildung 30: Nyquist-plots des 2. Stack im Langzeit Versuch

### 2.2.3.3 Parametrierung des dynamischen 1D-EIS Modells

Die dynamische Betrachtung der Brennstoffzelle erfolgt, wie bereits erwähnt, mittels eines elektrotechnischen Ersatzschaltbildes (1D-EIS Ersatzschaltung). Da in der Fachliteratur unterschiedliche Ansätze zur Modellbildung von Ersatzschaltbildern vorliegen und eine konkrete Auswahl zum Beginn der Modellentwicklung noch nicht möglich war, wurden unterschiedliche Modellansätze zur Parametrierung herangezogen.

Die Modelle variieren dabei in ihrer Komplexität und werden durch eine unterschiedliche Anzahl von Parametern (5 bis 8 systembeschreibende Parameter) und Zusatzbedingungen (Relationen zwischen den Parametern, physikalische Wertebereiche der Parameter u.a.) charakterisiert.

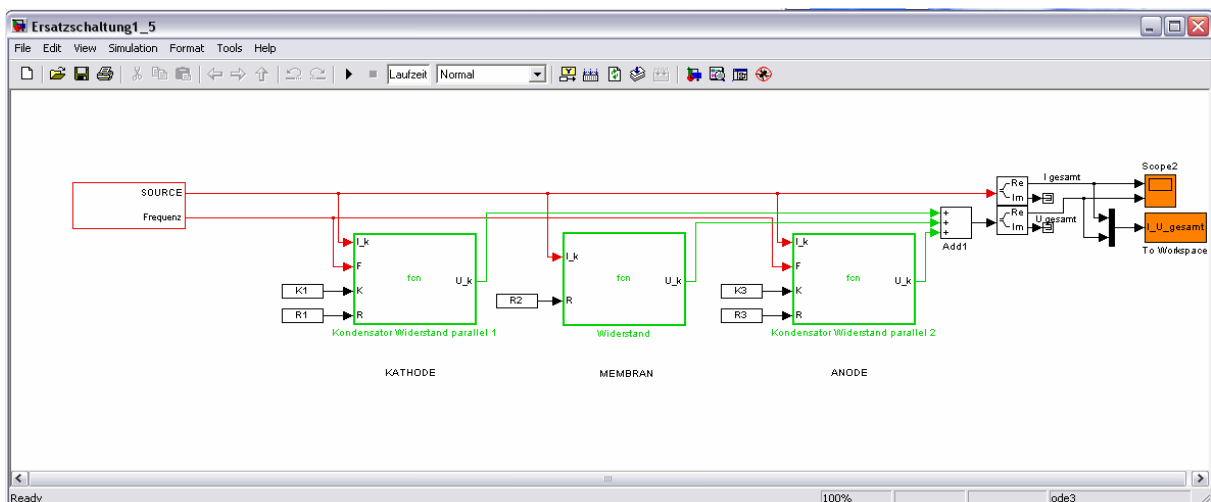


Abbildung 31: Simulink 1D-EIS-Ersatzschaltbild mit 5 Parametern

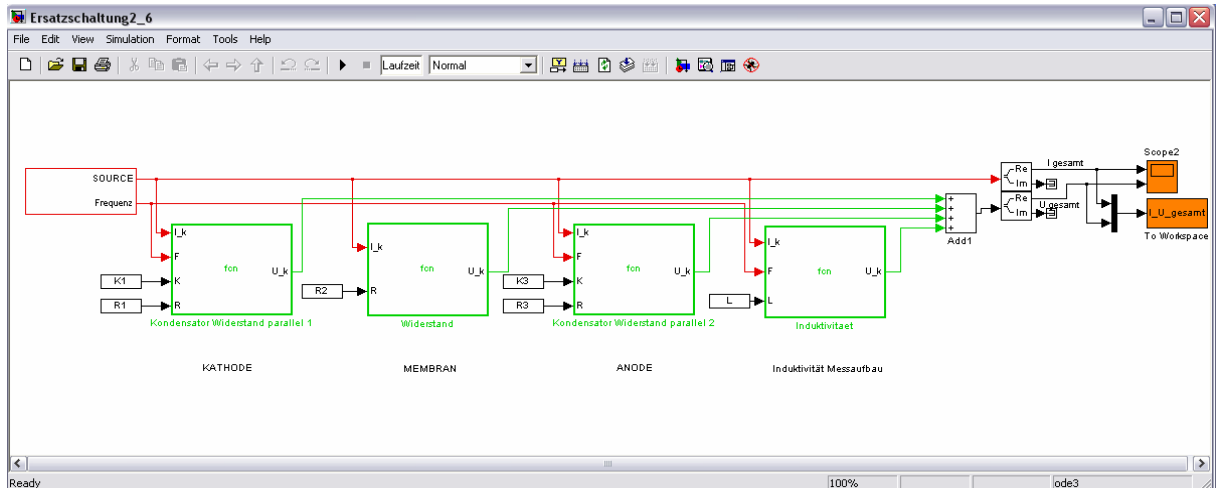


Abbildung 32: Simulink 1D-EIS-Ersatzschaltbild mit 6 Parametern

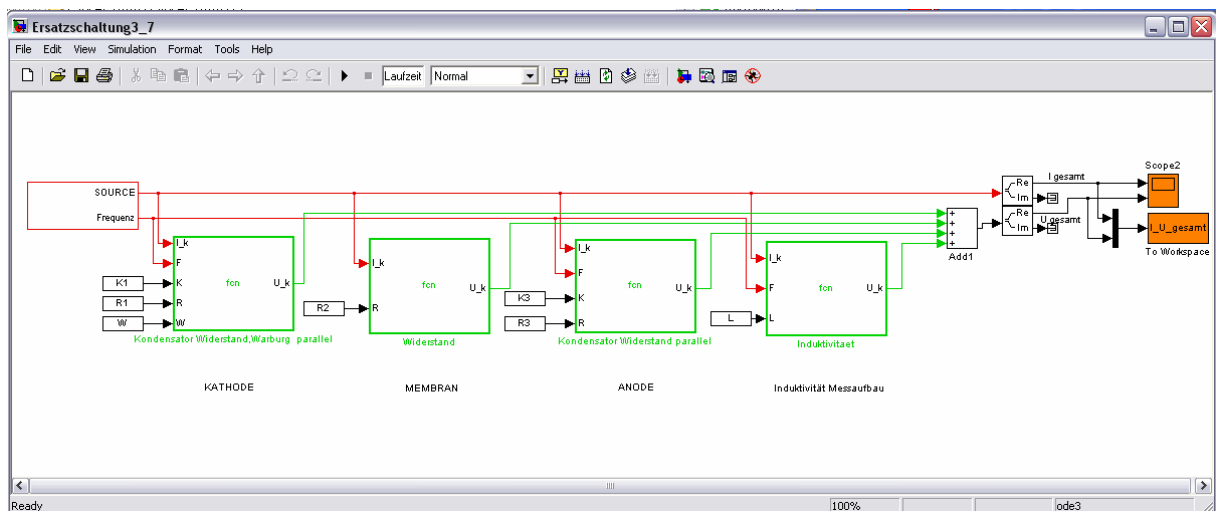


Abbildung 33: Simulink 1D-EIS-Ersatzschaltbild mit 7 Parametern

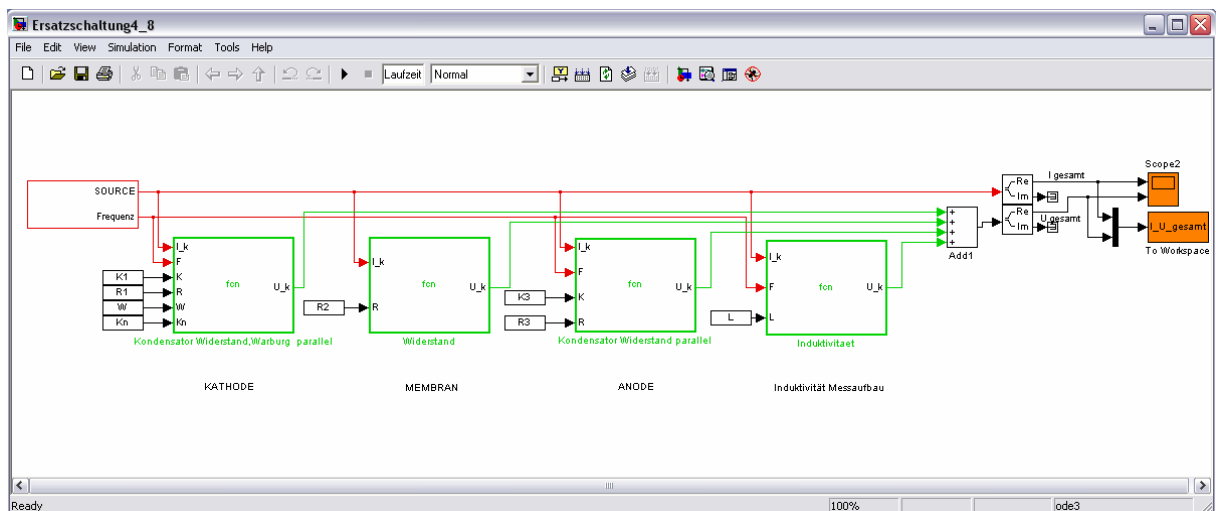


Abbildung 34: Simulink 1D-EIS-Ersatzschaltbild mit 8 Parametern

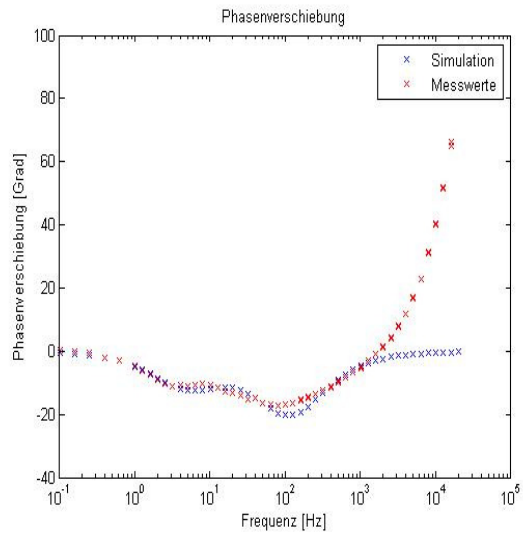
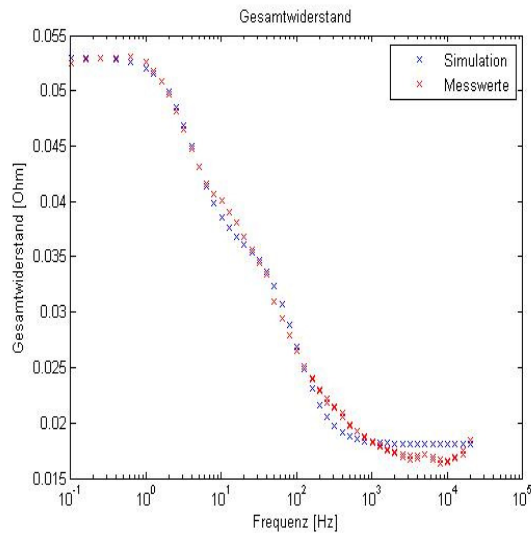
Für den Prozess der Parametrierung wurden vom ZBT Messdaten von drei unterschiedlichen Brennstoffzellenstacks, mit je 5 einzelnen Zellen, von einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie-Messung bereitgestellt. Durch diese Methodik lassen sich aus Messungen über den Strom- und Spannungsverlauf die Impedanz und die Phasenverschiebung der Brennstoffzelle ermitteln.

Anhand der Impedanz und Phasenverschiebung des zu beobachtenden Brennstoffzellenstacks wurden die unterschiedlichen dynamischen Brennstoffzellenmodelle parametrieren (Abbildung 31 bis Abbildung 34).

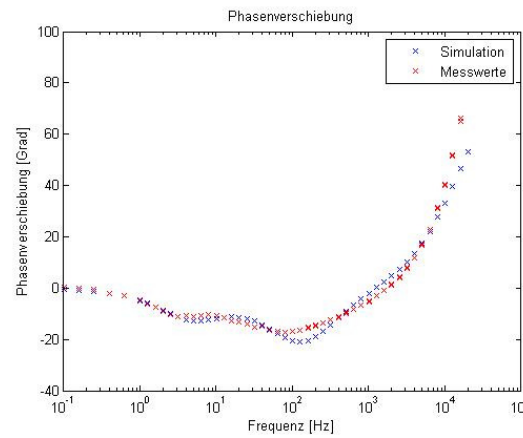
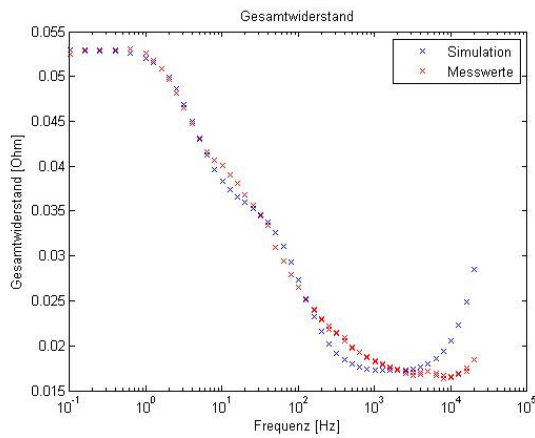
Eine wesentliche Komponente bei der Auswahl eines geeigneten Parameteroptimierungsverfahrens ist die Charakterisierung des Suchraumes und der entsprechenden Bewertungsfunktion auf diesem Suchraum. Die Definition des Suchraumes wird im Falle des dynamischen Modells durch die numerische Beschränkung der Parameter und durch die Anzahl der verwendeten Parameter definiert. Da in der Literatur nur Vorgaben für physikalisch mögliche Wertebereiche der einzelnen Parameter anhand einer Brennstoffzelle existieren und keine Aussagen über die Veränderung in Hinblick auf das Zusammenspiel von mehreren Brennstoffzellen (Brennstoffzellenstack) getroffen werden können, wurden Untersuchungen mit unterschiedlichen Wertebereichsintervallen durchgeführt.

Durch die Einführung von Ungleichungsrestriktionen für jeden Parameter wird das Spektrum der möglichen Optimierungsverfahren reduziert. Zusätzlich ergab sich nach zahlreichen Untersuchungen, dass eine quadratische Bewertungsfunktion die bestmöglichen Resultate über alle eingesetzten Verfahren und über alle Modelle hervorrief. Daher war der Einsatz eines quadratischen Optimierungsverfahrens mit Berücksichtigung von Restriktionen notwendig. Nach einer umfangreichen Evaluation mit Verfahren der quadratischen Optimierung wurde der Active-Set-Algorithmus ausgewählt, da dieser die höchste Lösungsgüte und eine verhältnismäßig schnelle Konvergenz gegenüber allen anderen untersuchten Optimierungsalgorithmen in allen Modellen aufwies.

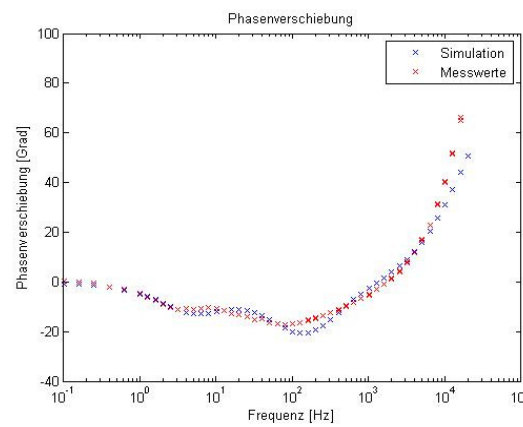
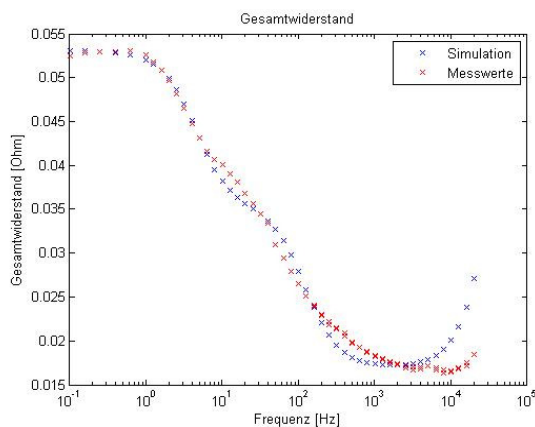
Aufgrund der unterschiedlichen Parameteranzahl und durch divergente Zusatzbedingungen, hinsichtlich der unterschiedlichen Modellansätze, mussten verschiedene Konfigurationen am Optimierungsalgorithmus vorgenommen werden. Dabei lieferte der eingesetzte Parametrierungsalgorithmus für unterschiedliche Brennstoffzellenstacks und für alle Modelle stabile und reproduzierbare Lösungen. In diesen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass im höherfrequenten Bereich ab 1000 Hz signifikante Verbesserungen durch die Hinzunahme des Induktivitätsparameters zu beobachten waren. Die Induktivitäten werden im Wesentlichen durch den Messaufbau verursacht und können demnach nicht vernachlässigt werden. In den unteren Frequenzbereichen konnten dagegen nur minimale Verbesserungen durch den Einsatz von komplexeren Modellen festgestellt werden. Eine weitere wesentliche Feststellung ist, dass die Modelle in bestimmten Frequenzbereichen sehr sensitiv sind und sich in diesen Bereichen hinsichtlich der verwendeten Modelle nur sehr ungenügend parametrieren lassen.



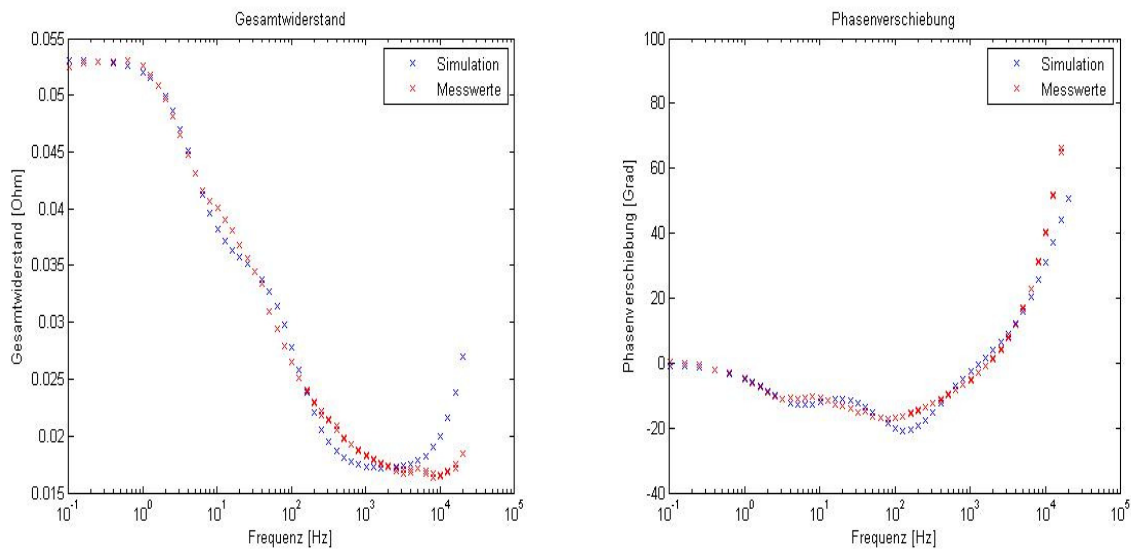
**Abbildung 35: Gegenüberstellung der realen Messwerte mit den simulierten Werten (optimiertes Modell mit 5 Parametern)**



**Abbildung 36: Gegenüberstellung der realen Messwerte mit den simulierten Werten (optimiertes Modell mit 6 Parametern)**



**Abbildung 37: Gegenüberstellung der realen Messwerte mit den simulierten Werten (optimiertes Modell mit 7 Parametern)**



**Abbildung 38: Gegenüberstellung der realen Messwerte mit den simulierten Werten (optimiertes Modell mit 8 Parametern)**

#### 2.2.3.4 Ergebnisse des 1D-EIS Modells

Es konnten stabile und reproduzierbare Ergebnisse (Abbildung 35 -Abbildung 38) erzielt werden. Die Analysen haben gezeigt, dass die entscheidende Erweiterung des Grundmodelles das induktive Element L ist. Durch diese Erweiterung konnten die Messwerte mit den berechneten Werten des Ersatzschaltbildes auch im hochfrequenten Bereich wesentlich besser gefittet werden (Abbildung 36). Die Erweiterungen des Ersatzschaltbildes mit dem Warburelement haben in beiden Fällen zu keiner nennenswerten Verbesserung der Parametrierung geführt.

In Abbildung 39 ist der Verlauf der Parameter der Kathode und der Membran über die Zeit dargestellt. Der Fit hierfür wurde mit dem 6 Parameter Modell durchgeführt. Folgende Punkte können identifiziert werden:

- Der Widerstand  $R_M$  sinkt. Durch den Betrieb der Brennstoffzelle dünnt die Membran aus und der Widerstand sinkt.
- Die Kapazität  $C_{dl,c}$  sinkt und der Durchtrittswiderstand  $R_{dl,c}$  steigt. Diese beiden Parameter sind grundsätzlich zusammen zu betrachten und beschreiben die Alterung der Kathode.

Die Ergebnisse können über mathematische Gleichungen approximiert werden und so in dem physikalischen Modell eine Alterungskorrektur berechnen.

Zwar konnten die Ergebnisse aufgrund des Abbruches der Bearbeitung des physikalischen Modells nicht für das Projekt genutzt werden, die Herangehensweise bietet jedoch hohes Potential zur automatisierten Nutzung der EIS zur Modellparametrierung. Weitere Untersuchungen werden hierzu in dem Projekt Lebensdauerprognose (Förderkennzeichen: 03ET2007A) erfolgen.



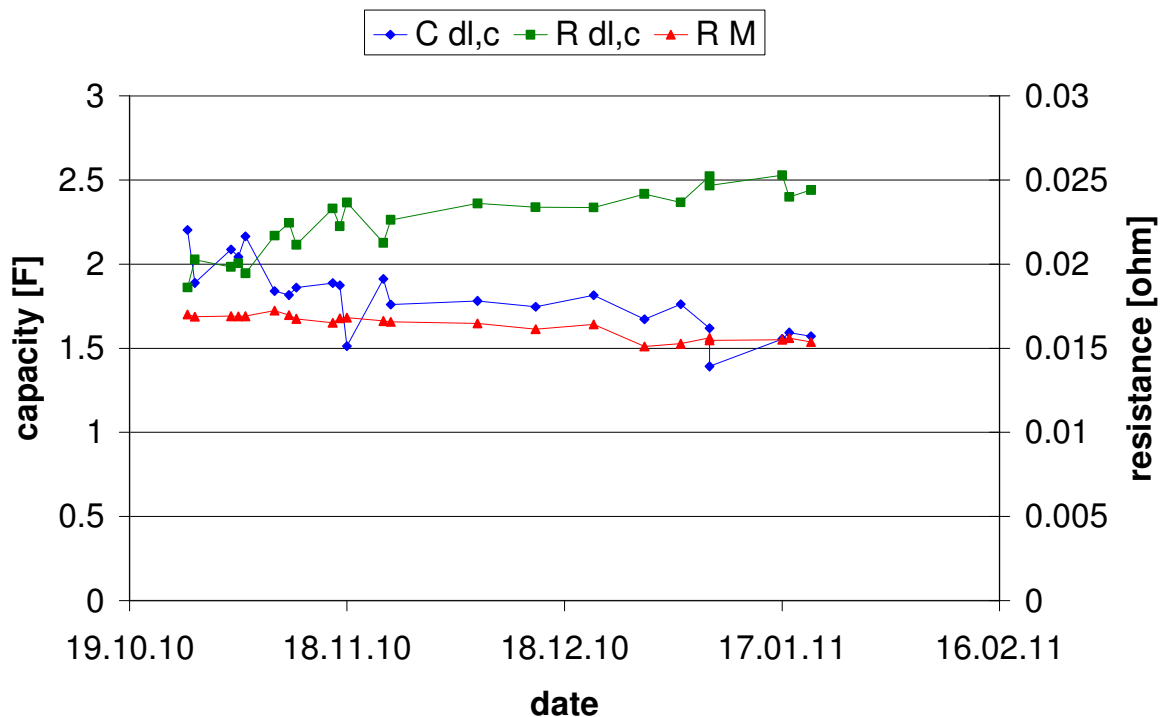


Abbildung 39: Verlauf der Parameter der Kathode und der Membran ( $C_{dl,c}=C1$ ;  $R_{dl,c}=R1$ ;  $R_M=R2$ )

### 2.3 Methoden und Ergebnisse der Entwicklung eines Zustandsklassifikators

Die berechnete Spannungsdifferenz kann als ein binärer Klassifikator (Sensor) zur Zustandsbeschreibung des Feuchtehaushaltes angesehen werden (siehe Abschnitt 2.2.2.6 Parametrierung des mathematischen Modells). Anhand dieses Wertes kann zwischen einem Normal- bzw. Fehlerzustand unterschieden werden (durch Schwellwertverfahren). Aufbauend auf den bisherigen Resultaten ist eine Klassifikation bzgl. des Feuchtehaushaltes der Anode (Stöchiometrie und Taupunkt werden bisher fest eingestellt) denkbar. Eine Kenntnis über den Feuchtehaushalt der Anode wäre eine sehr wesentliche Information und ist derzeit nicht messbar. Hierfür müsste eine Datenbasis generiert werden, welche die Spannungsdifferenzen und die dazugehörigen Anodeneinstellungen enthält. Die dafür notwendige Auswahl eines Klassifizierungsverfahrens ist von den statistischen und analytischen Eigenschaften der Daten abhängig. Derzeitig sind diese Eigenschaften aber aufgrund zu weniger verfügbarer Daten noch nicht einschätzbar. Aus diesen Gründen konnte der erarbeitete Zustandsklassifikator ausschließlich bezüglich Normal- und Fehlerzustand verifiziert werden.

### 3 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihr innovativer Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Die im Projekt ermittelten Ergebnisse liefern wichtige Aussagen für den Praxiseinsatz künftiger PEM-Brennstoffzellensysteme, insbesondere auch für den Einsatz im stationären Bereich. Mithilfe der FGF-Analyse ist eine Zustandsprüfung der Brennstoffzelle, ohne hardwareseitige Modifikationen der bestehenden einfachen Brennstoffzelle-Systemarchitektur, durchführbar. Zum Aufprägen des Testsignal wird der Kathodenkompressor genutzt. An die Spannungsmessung der Brennstoffzelle sind keine besonderen Anforderungen gestellt; eine 1 mV x Zellzahl Auflösung und ein 1 Sekunden Messtakt reichen vollkommen für die Messung aus. Die Auswertung des Messsignals kann auf herkömmlichen Steuergeräten erfolgen. Die FGF-Analyse ist bisher nur an stationär betriebenen Zellen untersucht worden, was einem Einsatz bei Hausenergiesystemen und Stromversorgungsmodulen entspricht. Hier kann die FGF-Analyse prinzipiell mit wenigen weiteren Untersuchungen angewendet werden. Es ist aber auch denkbar die FGF-Analyse an dynamisch betriebenen Systemen einzusetzen. Es ist hierfür erforderlich weitere Untersuchungen an entsprechend betriebenen Systemen durchzuführen. Neben dem Spannungssignal muss für die FGF-Analyse auch der Verlauf des Stromsignals betrachtet werden.

Viele Systemhersteller im Brennstoffzellenbereich sind KMUs. Ein systematischer Einsatz der FGF-Analyse in Feldtestphasen und bei frühen Marktsystemen kann den Wartungsaufwand bei diesen Systemen reduzieren und die Testphasen mit weiteren Messungen effektiver gestalten.

### 4 Literatur

- [AMP] J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, A. Rodrigues, A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells; Universität Kingston, Kanada, J. Power Sources 61 - 1996
- [AND] B. H. Andraeus: *Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle — Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie*; Doctoral thesis, Ecole polytechnique federale de Lausanne, Lausanne, Schweiz, 2002
- [BAC] M. Backes, Impedanzbasierte online-Diagnose des Zustands von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen, Diss 2006
- [BAN] G. Bandlamudi, P. Beckhaus, J. Burfeind, T. Derieth, A. Heinzel, C. Kreuz, F. Mahlendorf: *Portable PEM Fuel Cells with injection moulded low cost bipolar plates*; Fuel Cell Seminar – San Antonio (Texas, USA)- 01. – 05. November 2004
- [BECa] P. Beckhaus: *Simulation und Anlagenmanagement dezentraler Energieversorgungssysteme*, Dissertation, August 2002, Logos-Verlag Berlin, ISBN: 3-89722-992-7
- [BECb] P. Beckhaus; C. Hardt; G. Krost; S. Souzani: *Ladezustandserkennung durch simulative Batteriebeobachtung*; 18. Symposium Photovoltaische Solarenergie, Bad Staffelstein, 12.-14.03.2003
- [CRI] Cristianini, N, & J. Shawe-Taylor: *Support Vector Machines*. Cambridge University Press 2000
- [DIP] R. Dippel; C. Lorenz: *Residential PEMFC lifetime measurements*; Proceedings of the 2004 Fuel Cell Seminar, San Antonio, Texas, USA, 2004
- [DOR] Dorigo, M. & T. Stützle: *Ant Colony Optimization*. B & T 2004
- [DUD] Duda, O.R., Hart, P.E., and Stork, D.G.: *Pattern Classification*. 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-Interscience 2001
- [EBE] Eberhart, R. & J. Kennedy: *Particle Swarm Optimization*, In: Proc. IEEE Int. Conf. Neural Networks Perth Australia, IEEE Press 1995
- [ELS] M. Y. El-Sharkh, A. Rahmann, M. S. Alam, P.C. Byrne, A. A. Saklas, T. Thomas, A dynamic model for a stand-alone PEM fuel cell power plant for residential application; Universität South Alabama, U. S. A., J. Power Sources 138 - 2004

- [FAC] Facchin, S. et. al. Soft sensor design: *A new approach for variable selection*. Enpromer 2005 Proc. 2<sup>nd</sup> Mercosur Congress on Process Systems Engineering. Rio de Janeiro, Brasil
- [FOR] Fortuna, L. et. al. *Soft Sensors for Monitoring and Control of Industrial Processes*. Advances in Industrial Control. Springer-Verlag 2007
- [FR1a] W. Friede; S. Didierjean; S. Raël; B. Davat: *Dynamic fuel cell model and experimentation on a 500 W PEMFC-stack*; French-Deutschland Fuel Cell Conference 2002
- [FR1b] W. Friede; S. Raël; B. Davat: *Mathematical Model and Characterization of the Transient Behavior of a PEM Fuel Cell*; IEEE TRANSACTIONS ON POWER ELECTRONICS 19(5) (2004):1234–1241
- [FUL] T. F. Fuller, J. Newman, Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane; J. Elec. Soc. 139 - 1992
- [GIA] Giannakoglou, K.C. D.T. Tsahalis, J. Periaux, K.D. Papailiou, T. Fogarty (Eds.): *Evolutionary Methods for Design, Optimization, and Control*, CIMNE 2002
- [GOL] Goldberg, D.: *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning*. Addison-Wesley 1989
- [GUZ] L. Guzella, A. Amstutz: *QSS-Toolbox-Benutzeranleitung*, ETH-Zürich, Schweiz 1997
- [HAH] Hahn, O., Y. Tan & H.-M. Voigt *Maschinelle Lernverfahren zur Vorhersage des Tragfähigkeit von Clinchverbindungen*. UTFScience I/2005
- [HAM] C. H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998
- [HEI] A. Heinzl; W. Benz; F. Mahlendorf; O. Niemzig; J. Roes: *Investigations on sulphur in a catalytic cracker for PEM fuel cells*; Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, California, USA, pp. 149-152, 2002
- [HEIb] A. Heinzl; F. Mahlendorf; J. Burfeind; C. Kreuz; T. Derieth; P. Beckhaus: *Portable PEM fuel cells made of injection moulded bipolar plates*: Ninth Grove Fuel Cell Symposium, London, 4.-6.10.2005
- [HEIc] A. Heinzl; C. Heßke; J. Mathiak; J. Roes: *Characterization of a 3.3 kW PEM Fuel Cell*; Grove Symposium, Amsterdam, 2002, 25.-26.09.2002
- [HES] C. Heßke: *Entwicklung eines Meßdatenerfassungs-, Steuerungs- und Überwachungssystems für einen PEM-Brennstoffzellenteststand*; VIP 2003 – Virtuelle Instrumente in der Praxis, München, 13.-14.03.2003 (Hüthig Verlag ISBN 3-7785-2908)
- [HUA] Y. J. Huang, Y. Zhang, Backward Powertrain Optimization Analysis and Hardware-in-the-Loop Design of Fuel Cell Motorcycle; Universität Daye, Taiwan, Dissertation, 2005
- [ING] A. Ingimundarson, A. G. Stefanopoulou, D. McKay: *Model based detection of hydrogen leaks in a fuel cell stack*; Proceedings of 44th IEEE Conference on Decision and Control, Seville, Spain, 2005
- [ISA] Isaksson, A.J. & H.-J. Weidemann. *Control Systems for Pulp and Paper Production – Challenges and Next Steps*. Plenary Paper. Proc. Control Systems 2006, 6 – 8 June 2006 Tampere, Finland
- [JAH] H. J. Jahn, Systemanalyse und Betriebsführung eines Brennstoffzellen-BHKW; Universität Ulm, Deutschland, Dissertation, 2006
- [JIM] S. Jimenez; J. Soler; R. Valenzuela; M. Benito; L. Daza: *Influence of trace gases from biogas in PEMFC performance*; Proceedings of the 2004 Fuel Cell Seminar, San Antonio, Texas, USA, 2004
- [JUJ] Juuso, E.K. et. al. *Combined soft sensors and intelligent control in pulp and paper industry*. Proc. Control Systems 2006, 6 – 8 June 2006 Tampere, Finland
- [KAM] Kamml, G., H.-M. Voigt & K. Neß. *Development of a tool to improve the forecast accuracy of dynamic simulation models for the paper process*. In Kappen, J. et. al. (Eds.): Proc. Model Validation Workshop pp. 31 - 37, October 6, 2005, Espoo, Finland
- [KIE] Kiendl, H. :*Fuzzy Control methodenorientiert*; R. Oldenbourg Verlag München Wien (1997) ISBN: 3486235540
- [LAN] J. M. Lange, H.-M. Voigt, D. Wolf. [Growing Artificial Neural Networks Based on Correlation Measures, Task Decomposition and Local Attention Neurons](#). In *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks 1994 as Part of the IEEE World Congress on Computational Intelligence*, Orlando, pages 1355-1358, vol 2, IEEE Press, 1994
- [LAT] Latva-Käyrä, K. & R. Ritala. *Dynamic validation of multivariate linear soft sensors with reference laboratory measurements*. In Kappen, J. et. al. (Eds.): Proc. Model Validation Workshop pp. 57 - 64, October 6, 2005, Espoo, Finland
- [LED] Ledung, L. et. al. *On-line soft sensors and measuring point diagnostics through state estimation*. Proc. Control Systems 2006, 6 – 8 June 2006 Tampere, Finland

- [LIN] Lin, B. et. al. *A systematic approach for soft sensor development*. Computers and Chemical Engineering 32 (2007) 419-425, Elsevier
- [LUN] P. Lunghi; S. Ubertini: *An effective and reliable method for single cell experimental testing and results comparison: Test-parametrisation and procedure definition*, Proceedings of the Technical Session "Fuel Cell Systems" of the World Renewable Energy Congress VII, Köln, 2003
- [MAT] C. Matten, P. Beckhaus: *Wechselrichter und Rückwirkungen auf die Brennstoffzelle*; Vortrag im Rahmen der 12. Sitzung des Arbeitskreis Elektrotechnik des Kompetenznetzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW, 12.01.2006, Dortmund
- [MIC] Michalewicz, Z. & D. Fogel: *How to Solve it: Modern Heuristics*. Springer, 2<sup>nd</sup> Edition, 2000
- [OSM] Osman, I.H. & J.P. Kelly (Eds.): *Meta-Heuristics: Theory and Applications*, Kluwer, 1996
- [PUK] J T Pukrushpan: *Modeling and Control of Fuel Cell Systems and Fuel Processors*; Doctoral thesis of the University of Michigan, 2003
- [PUKb] J. T. Pukrushpan, A. G. Stefanopoulou, H. Peng, Control of Fuel Cell Power Systems – Prinziples, Modeling, Analysis and Feedback Design; Springer Verlag, 2004
- [REC] Rechenberg, I: *Evolutionsstrategie 94*. Frommann-Holzboog. 1994
- [SCHa] Schwefel, H.-P.: *Evolution and Optimum Seeking*. John Wiley, 1995
- [SCHb] Schölkopf, B. & A.J. Smola: *Learning with Kernels*. MIT Press 2002
- [SIE] C. Siegel, J. J. Scheuren: Vergleich und Bewertung unterschiedlicher Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen Modellierungsansätze; Revue Technique Luxembourgeoise, Universität Luxemburg, September 2006
- [SPE] Spector, L., Goodman E.D., Wu, A., Langdon, W.B., Voigt, H.-M., Gen, M., Sen, S., Dorigo, M., Pezeshk, S., Garzon, M.H., and Burke, E. (Eds.). *Proc. Genetic and Evolutionary Computation Conference 2001 (GECCO '01)*. Morgan Kaufmann 2001
- [SPR] T. E. Springer, T. A. Zewodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel cell Model; J. Elec. Soc, 138 - 1991
- [STO] Stork, D.G. & E. Yom-Tov: *Computer Manual in MATLAB to accompany Pattern Classification 2<sup>nd</sup> Edition*, Wiley-Interscience 2004
- [UM] S. Um, C. Y. Wang, K. S. Chen, Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, J. Elec. Soc, 147 - 2000
- [VOIa] H.-M. Voigt, J. M. Lange [Local Evolutionary Search Enhancement by Random Memorizing](#). In *Proceedings of the 1998 IEEE World Congress on Computational Intelligence - The 1998 IEEE International Conference on Evolutionary Computation (ICEC'98)*, Piscataway: IEEE Press 1998
- [VOIb] H.-M.Voigt [Quality Control in the Manufacture of Solar Cells](#). In: Kalle Pamppi (Ed.): European Integrated Machine Vision Newsletter. Special Edition: Manufacturing. vol. 1, 2003
- [WAG] N. Wagner, DLR, Institut für Technische Thermodynamik, Stuttgart Kronach Impedance Days 2010
- [WAR] Warne, K. et. al. *Statistical and computational intelligence techniques for inferential model development: a comparative evaluation and a novel proposition for fusion*. Engineering Application of Artificial Intelligence 17 (2004) 871 – 885, Elsevier

## 5 Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen

Es wurden folgende Veröffentlichungen in dem Projekt gemacht bzw. eingereicht:

**Tabelle 5: Veröffentlichungen**

Titel	Datum & Ort	Author	Art
1D Model-based approximation of PEM fuel cell degradation	ModVal8 Bonn, 08.-09.03.2011	Sönke Gößling Daniel Herfert Peter Beckhaus Angelika Heinzel H.-M. Voigt	Präsentation
Dynamic PEMFC model as a base for a state classifier and controller	ModVal9 Campus Sursee, 02.-04.04.2012	Sönke Gößling Peter Beckhaus	Poster

Dynamic PEMFC model as a base for a state classifier and controller	AiF Brennstoffzellen-Allianz Duisburg, 22.-23.05.2012	Sönke Gößling Peter Beckhaus	Poster
Online Diagnostics on PEM Fuel Cells	Hydrogen + Fuel Cells 2011 International Conference Vancouver, 15.-18.05.2011	Sönke Gößling Peter Beckhaus	Poster
Dynamic PEMFC model as a base for a state classifier and controller	Fuel Cells 2012 Science & Technology Berlin, 11.-12.04.2012	Sönke Gößling Peter Beckhaus Angelika Heinzel	Präsentation
Dynamic PEMFC model as a base for a state classifier and controller	Proceedings of Fuel Cells 2012 Science & Technology Berlin, 11.-12.04.2012	Sönke Gößling Peter Beckhaus Angelika Heinzel	Paper eingereicht

## 6 Verwendung der Zuwendung

### 6.1 Durchführende Forschungsstellen:

#### Forschungsstelle 1

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Carl-Benz-Str. 201

47057 Duisburg

Leiterin der Forschungsstelle: Prof. Dr. rer.nat. A. Heinzel

Projektleiter: Dr. Peter Beckhaus

www.zbt-duisburg.de

#### Forschungsstelle 2

Gesellschaft zur Förderung angewandter Informatik e.V. (GFal e.V.)

Volmerstraße 3

12489 Berlin

Leiter der Forschungsstelle: Dr.-Ing. F. Weckend

Projektleiter: Dr. sc. techn. H. M. Voigt

www.gfai.de

### 6.2 Forschungsstelle 1 (ZBT)

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte aller vom ZBT durchgeführten Arbeitsschwerpunkte wurden von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA A) über 22,5 Monate zu 100 % und einem technischen Mitarbeiter (HPA B) über 11 Monate zu 100 % der regulären Arbeitszeit durchgeführt.

	2009	2010	2011	2012
HPA A (in MM)	3	8,5	11,5	1
Studentische Hilfskraft (in Stunden)	57	179	144	86

Dieser Einsatz liegt innerhalb des Umfangs zu dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich begründet.

Zur Durchführung der Arbeiten bzw. zum Erreichen des Forschungsziels wurde eine Software (Matlab-Simulink) beschafft und im Rahmen des Projektes genutzt. Es wurden im Zeitraum dieser Berichterstattung von Forschungsstelle 1 keine Dienstleistungen Dritter in Anspruch genommen.

### 6.3 Forschungsstelle 2 (GFal e.V.)

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte aller von der GFal durchgeführten Arbeitsschwerpunkte wurden von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter über 28,36 Monate zu 100 % der regulären Arbeitszeit und einer studentischen Hilfskraft durchgeführt.

	2009	2010	2011	2012
Wissenschaftlicher Mitarbeiter (in MM)	2,8	13,25	10,66	1,65
Studentische Hilfskraft (in Stunden)	200	780	360	

Dieser Einsatz liegt beim wissenschaftlichen Mitarbeiter 4,36 Monate über dem Umfang des bewilligten Einzelfinanzierungsplanes der Forschungsstelle und bei der studentischen Hilfskraft 638 Stunden unter dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle. Dieser Mehraufwand an Arbeitsstunden für den wissenschaftlichen Mitarbeiter ist folgendermaßen zu begründen: Da während der Projektlaufzeit nicht durchgängig eine studentische Hilfskraft zur Erfüllung der vorgesehenen Aufgabengebiete vorhanden war, mussten diese Aufgabenstellungen vom wissenschaftlichen Mitarbeiter mit erfüllt werden. Zudem wurde deutlich mehr Zeitaufwand für die Umsetzung der Parametrierungsalgorithmen, als zu Projektbeginn angedacht, benötigt. Aufgrund der im Projektverlauf gewechselten Modellierungsansätze (im Projektantrag wurden von einem Modell ausgegangen) (siehe 2.2.1.2, 2.2.1.3 & 2.2.2) waren nacheinander mehrere sehr unterschiedliche Parametrierungsaufgaben zu bearbeiten. Da diese Modellierungsansätze große Unterschiede in den Anforderungen (linear vs. Nicht-lineare Modellfunktionen, Berücksichtigung bzw. Nichtberücksichtigung von Variablenrestriktionen etc.) an die Parameterschätzung hatten, wurden verschiedene Varianten von Optimierungsverfahren zur Parameterschätzung evaluiert und auf die jeweilige Problemstellung angewendet.

## 7 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Ausgaben über die Haushaltsjahre 2009 bis 2012 waren für die Durchführung der geleisteten Arbeit notwendig und angemessen. Die bei ZBT im Haushaltsjahr 2009 angeschaffte Software wurde zur Durchführung der Modellentwicklung und Modellberechnung während der gesamten Projektlaufzeit genutzt.

Die durchgeführten Arbeiten stellten die Umsetzung der im begutachteten und bewilligten Forschungsantrag vorgesehenen Arbeitsschritte dar.

## 8 Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transferkonzeptes

Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft während der Projektlaufzeit			
Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
<b>Maßnahme A:</b> Posterpräsentationen auf Messen und Workshops	Information von kleinen und mittleren Unternehmen, die sich mit BZ-Systemen beschäftigen	<b>A1:</b> Präsentation erster Zwischenergebnisse als Präsentation bei ModVal8	März 2011
		<b>A2:</b> Präsentation erster Zwischenergebnisse als Posterpräsentation bei Hydrogen + Fuel Cells, Vancouver	Mai 2011

		<b>A3:</b> Präsentation Ergebnisse als Posterpräsentation bei ModVal9 <b>A4:</b> Präsentation Endergebnisse als Posterpräsentation bei Workshop "AIF-Brennstoffzellen-Allianz"	April 2012  Mai 2012
<b>Maßnahme B:</b> Veröffentlichung in wissenschaftlichen Fachzeitschriften und Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen sowie in digitalen Medien	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	<b>B1:</b> Präsentation der Ergebnisse, Fuel Cells 2012 Science & Technology, Berlin <b>B2:</b> Proceedings der Ergebnisse, Fuel Cells 2012 Science & Technology, Berlin	April 2012  vorr. Juli 2012
<b>Maßnahme C:</b> Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	Information von Studierenden vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	<b>C1:</b> Übernahme der Ergebnisse in die wissenschaftliche Lehre des Lehrstuhls Energietechnik an der Universität Duisburg/Essen <b>C2:</b> Durchführung eines Praktikums eines Studenten im Themenbereich bei ZBT	Ab Oktober 2011  Nov. 2010-Feb2011
<b>Maßnahme D:</b> Projektbegleitender Ausschuss	Die Forschungsergebnisse sollen fortlaufend im PA ausführlich diskutiert werden	<b>D1:</b> Vorstellung des Projektes in Form einer ausführlichen Präsentation durch die beteiligten FS (Kick-Off-Meeting) und Diskussion der geplanten Arbeiten <b>D2:</b> Vorstellung der ersten Ergebnisse sowie Diskussion bisheriger Ergebnisse und Integration des industriellen Feedbacks in das laufende Projekt <b>D3:</b> Vorstellung aller erzielten Ergebnisse in einer Abschlusspräsentation sowie Diskussion aller Ergebnisse und Erarbeitung gemeinschaftlicher Anknüpfungspunkte für nachfolgende Forschungsarbeiten	Juli 2010  Dezember 2011  Februar 2012

## 9 Danksagung und Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. 16160 BG des ZBT und der GFal wurde über die AiF Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Die Forschungsinstitute danken den Teilnehmern aus der Wirtschaft für die Diskussionsbereitschaft und aktive Teilnahme an den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses, sowie die Unterstützung durch Proben und Beratungsleistungen.