

Parametrierung elektrischer Äquivalentschaltbilder von PEM Brennstoffzellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

von M. Sc. Jens Haubrock
geboren am 12. September 1974 in Herford

genehmigt durch die Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Zbigniew Styczynski
Prof. Dr.-Ing. Mirosław Miller
Prof. Dr. rer. nat. Joachim Sauer

Promotionskolloquium am 13.12.2007

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
1 EINLEITUNG	1
1.1 ANWENDUNGSGEBIETE DER BRENNSTOFFZELLE.....	1
1.2 MOTIVATION.....	4
1.3 THESIS UND AUFBAU DER ARBEIT.....	4
2 PEM BRENNSTOFFZELLEN – AUFBAU, FUNKTION UND MODELLE.....	6
2.1 EINFÜHRUNG.....	6
2.2 LEERLAUFSPANNUNG DER PEM BRENNSTOFFZELLE.....	7
2.2.1 <i>Reversible Zellspannung</i>	7
2.2.2 <i>Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung</i>	8
2.2.3 <i>Druckabhängigkeit der Leerlaufspannung</i>	10
2.2.4 <i>Nernstgleichung</i>	11
2.2.5 <i>Gasdiffusion in den Elektroden</i>	12
2.3 BELASTETE KLEMMENSPANNUNG.....	15
2.3.1 <i>Einführung</i>	15
2.3.2 <i>Aktivierungsgegenspannung</i>	16
2.3.3 <i>Bestimmung der Austauschstromdichte</i>	17
2.3.4 <i>Ohmsche Gegenspannung</i>	18
2.3.5 <i>Konzentrationsgegenspannung</i>	20
2.3.6 <i>Resultierende Gesamtspannung</i>	21
2.4 AUFBAU EINES BRENNSTOFFZELLENSTACKS.....	23
2.5 STATIONÄRES BETRIEBSVERHALTEN.....	24
2.5.1 <i>U-I Kennlinie</i>	24
2.5.2 <i>Betriebsleistung und Betriebsarbeitspunkt</i>	26
2.5.3 <i>Kathodengas- und Anodengasbedarf</i>	26
2.6 DYNAMISCHES BETRIEBSVERHALTEN.....	27
2.6.1 <i>Allgemeine Bemerkungen</i>	27
2.6.2 <i>Doppelschichtkapazität</i>	28
2.6.3 <i>Massentransportdynamik</i>	30
3 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	33
3.1 AUFBAU DES VERSUCHSSTANDES.....	33
3.2 MESSDATENERFASSUNG UND STEUERUNG.....	35
3.3 BETRIEBBEREICH DES VERSUCHSSTANDES.....	36
3.4 MESSERGEBNISSE.....	37
3.4.1 <i>Statische U-I Kennlinie</i>	37
3.4.2 <i>Variation der Betriebstemperatur</i>	37
3.4.3 <i>Variation des Betriebsüberdrucks</i>	38
3.4.4 <i>Auswertung der statischen Messungen</i>	39
3.5 KURZZEITDYNAMISCHES BETRIEBSVERHALTEN.....	40
3.5.1 <i>Messanordnung</i>	40
3.5.2 <i>Stromsprung</i>	42
3.5.3 <i>Arbeitspunkt</i>	43

3.5.4	<i>Einfluss der Betriebstemperatur</i>	44
3.5.5	<i>Einfluss des Betriebsüberdruckes</i>	45
3.5.6	<i>Auswertung kurzzeitdynamisches Verhalten</i>	46
3.6	LANGZEITDYNAMISCHES BETRIEBSVERHALTEN	47
3.6.1	<i>Einführung</i>	47
3.6.2	<i>Stromsprung</i>	47
3.6.3	<i>Einfluss des Arbeitspunktes</i>	48
3.6.4	<i>Einfluss der Betriebstemperatur</i>	49
3.6.5	<i>Einfluss des Betriebsüberdruckes</i>	49
3.6.6	<i>Auswertung langzeitdynamisches Verhalten</i>	50
3.7	FEHLERABSCHÄTZUNG	52
3.7.1	<i>Fehlerberechnung</i>	52
3.7.2	<i>Vertrauensbereich der Messungen</i>	52
4	SIMULATIONEN	55
4.1	EINFÜHRUNG	55
4.2	ELEKTRISCHE ÄQUIVALENTSCHALTBILDER	56
4.3	STATISCHES ÄQUIVALENTSCHALTBILD KLEMMENSPIANNUNGSMODELLE	57
4.4	VOLLSTÄNDIGES KLEMMENSPIANNUNGSMODELL	65
4.5	DYNAMISCHES KLEMMENSPIANNUNGSMODELL	68
4.5.1	<i>Voraussetzungen</i>	68
4.5.2	<i>Modellreduktion</i>	71
4.5.3	<i>Stackklemmenspannungsmodell</i>	73
4.5.4	<i>Parametrierung des kurzzeitdynamischen Modells</i>	74
4.5.5	<i>Parametrierung des langzeitdynamischen Modells</i>	81
4.6	VOLLSTÄNDIGES KLEMMENSPIANNUNGSMODELL	83
5	MODELLVERIFIKATION	86
5.1	EINFÜHRUNG	86
5.2	MATHEMATISCHES SIMULATIONSMODELL	87
5.3	DYNAMISCHES KLEMMENSPIANNUNGSMODELL	88
5.4	SIMULATIONSVERGLEICH	89
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	92
7	LITERATUR	95
8	ANHANG	100
A.	MODELLPARAMETRIERUNG	100
B.	ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS	102
C.	FORMELZEICHEN, INDIZES UND ABKÜRZUNGEN	105
D.	MESSGERÄTE	108

1 Einleitung

1.1 Anwendungsgebiete der Brennstoffzelle

Bereits 1839 beschrieb Christian Friedrich Schönbein das Prinzip der Wasserstoffreaktion an Platin. Bereits wenige Jahre später (1842) entwickelte Sir William Groove die erste Brennstoffzelle (Gaszelle) durch Reihenschaltung mehrerer Einzelzellen. Die Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Vorrichtung zur direkten Umwandlung der chemischen Energie eines Brennstoffes in elektrische und thermische Energie. Begünstigt durch die rasante Entwicklung von Anwendungen des elektrodynamischen Prinzips und ungelöster technischer Probleme in der Anwendung der Brennstoffzellentechnologie, trat die elektrochemische Energiewandlung durch Brennstoffzellen allerdings in den Hintergrund [1].

In den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts bauten die Firmen Varta und Siemens auf der Basis alkalischer Elektrolyte erste Brennstoffzellenanlagen. Diese wurden als Umsetzerstationen für Fernsender im Leistungsbereich 25 und 100 kW eingesetzt [2]. Ebenfalls in den sechziger Jahren wurden in den USA in den Raumfahrtprogrammen Apollo und Gemini der NASA Brennstoffzellen eingesetzt. In den Brennstoffzellen des Apollo Projektes kamen alkalische Brennstoffzellen mit einer Leistung von 1,5 kW zum Einsatz [3]. Im Rahmen des Gemini Projektes wurden Brennstoffzellen mit einer Leistung von 1 kW auf Polymerelektrolytbasis eingesetzt [4],[1]. Durch die Entwicklung eines festen Elektrolyten auf Basis von Polymeren erhielt die Brennstoffzellentechnologie einen erheblichen Innovationsschub. Begünstigt durch die erste Ölkrise Anfang der siebziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurde die Forschung für eine terrestrische Anwendung der Brennstoffzellentechnologie intensiviert. Heute findet sich die Brennstoffzelle als Elektroenergiegenerator in militärischen Unterseebooten und in der Raumfahrt [3].

Brennstoffzellen arbeiten nach dem elektrochemischen Prinzip und unterliegen damit nicht dem Carnot Prozess. Dieser begrenzt vor allem den Umwandlungswirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen, die nach dem Prinzip der indirekten Energieumwandlung arbeiten. Hierbei muss zunächst durch Verbrennung die chemische Energie des Brennstoffs in Wärme umgewandelt werden, die dann in mechanische und schließlich in elektrische Energie umgesetzt wird. Im Gegensatz hierzu ist die Brennstoffzelle eine elektrochemische Vorrichtung, die ähnlich wie Primärzellen, die chemische Energie eines Brennstoffes direkt in elektrische und thermische Energie umwandelt. Eine Primärzelle verbraucht einen chemischen Energieträger, der im Zellenblock selbst enthalten ist.

Bei Brennstoffzellen wird hingegen dem Zellenblock der zu verbrauchende Energieträger stetig zugeführt [5].

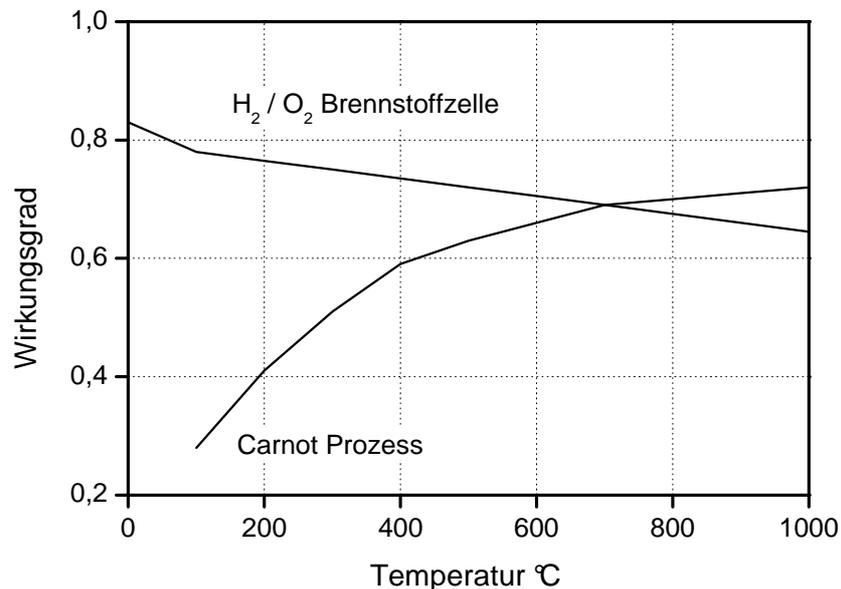


Abb. 1: Vergleich des Carnot Prozesses und des elektrochemischen Brennstoffzellenprozesses [6].

Aus Abb. 1 ergibt sich der Vorteil der Brennstoffzellentechnologie aus dem höheren Umwandlungswirkungsgrad im direkten Vergleich mit dem Carnot Prozess. Der theoretische Wirkungsgrad des Carnot Prozesses steigt mit der Prozesstemperatur, wohingegen der theoretische Brennstoffzellenwirkungsgrad mit steigender Prozesstemperatur sinkt. Bis zu einer Betriebstemperatur von ca. 700 °C erreicht der direkte Energiewandlungsprozess der Wasserstoff-Sauerstoff betriebenen PEM Brennstoffzellen theoretisch höhere Umwandlungswirkungsgrade als der Carnot Prozess [6]. Typische Brennstoffzellen, die bei Temperaturen von bis zu 1000 °C arbeiten, sind die oxidkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzellen [7]. Werden Brennstoffzellen mit reinem Wasserstoff betrieben, entstehen zudem keine schädlichen Emissionen wie z.B. Kohlendioxid. Aufgrund des theoretischen hohen Umwandlungswirkungsgrades und der potentiellen Schadstofffreiheit kann die Brennstoffzellentechnologie einen wichtigen Beitrag zur Sicherung der zukünftigen Energieversorgung leisten [7], [8]. Aktuell werden vor allem drei Anwendungsbereiche der Brennstoffzellentechnologie diskutiert (Abb. 2) [9], dies sind stationäre, Mobile und Portable Energieerzeugung.

Stationäre Brennstoffzellenanlagen werden in der Regel als Blockheizkraftwerke (BHKW) zur dezentralen Energieerzeugung eingesetzt. Diese BHKW's erzeugen

elektrische und thermische Energie gleichzeitig. Die anfallende thermische Energie wird als Heizenergie oder Prozesswärme genutzt [10].

Bei dieser Anwendung kommen neben der PEM Brennstoffzelle vor allem Hochtemperaturbrennstoffzellentypen mit einem keramischen Elektrolyten (SOFC) oder einer Karbonatschmelze (MCFC) als Elektrolyten aufgrund des höheren Nutzwärmepotentials zum Einsatz [11].

Im Gegensatz zu stationären Brennstoffzellenanlagen wird bei mobilen und portablen Anlagen in der Regel auf eine Nutzung der Abwärme verzichtet. Die mobile Anwendung kennzeichnet sich durch eine netzunabhängige Bereitstellung elektrischer Energie für einen definierten Verbraucher oder einer Verbraucherguppe [10]. Eingesetzt werden mobile Brennstoffzellen für die Stromversorgung von Flugzeugen als APU und als Ersatzstromgeräte mit einem weiten Leistungsbereich bis in den MW Bereich. Bei mobilen Anwendungen im Leistungsbereich von einigen 10 W bis 100 kW werden vor allem Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen eingesetzt.

Die portablen Brennstoffzellenanwendungen stellen Anlagen kleiner Leistung dar, die als Energieversorgungseinheit für Laptops, Mobiltelefone oder andere Kleinstverbraucher eingesetzt werden [10]. Neben der PEM Brennstoffzelle wird für Kleinanwendungen vor allem auch die Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) verwendet. Der Vorteil dieses Typs liegt in der unproblematischen Speicherung des Brennstoffes. Als Brennstoff verwendet die Direktmethanolbrennstoffzelle ein Wasser-Methanol Gemisch [12]. Abb. 2 stellt die Anwendungsgebiete von Brennstoffzellen dar.

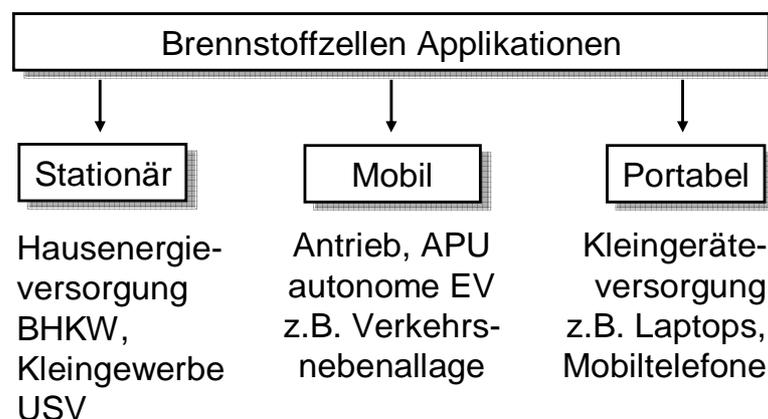


Abb. 2: Zusammengefasste Darstellung der Anwendungsgebiete der Brennstoffzelle [8].

1.2 Motivation

In der Empfehlung der Europäischen Union zum Ausbau der Elektrizitätsnetze 2020 wird ein starker Ausbau regenerativer und dezentraler Energieerzeuger erwartet [14]. Bedingt durch diesen vermehrten Ausbau dezentraler Energieerzeuger wird das zukünftige Übertragungs- und Verteilnetz seine Struktur verändern. Das heutige Übertragungs- und Verteilnetz ist geprägt durch zentral platzierte Großkraftwerke und einer Lastverteilung aus dem Übertragungsnetz in die Verteilnetze mit niedrigerer Netzennspannung. Die Energieflussrichtung ist somit ursprünglich vom Hochspannungsnetz in die Mittel- und Niederspannungsnetze vorgesehen.

Zukünftige, stationäre Brennstoffzellenanlagen zur Hausenergieversorgung oder als gewerbliche BHKW werden im Netzparallelbetrieb arbeiten und zusammen mit anderen dezentralen Energieerzeugern auf der Mittel- und Niederspannungsebene angeschlossen [14]. Zur Gewährleistung eines sicheren und zuverlässigen Betriebes der durch dezentrale Energieerzeuger geprägten Netze sind vollständige Modelle der elektrischen Netze notwendig.

Aus dieser Forderung heraus entsteht die Notwendigkeit, Brennstoffzellen als elektrotechnische Modelle zu interpretieren und die Modelle in die elektrischen Äquivalenzmodelle der elektrischen Netze integrationsfähig zu machen. In dieser Arbeit wird daher ein elektrisches Äquivalenzmodell der PEM Brennstoffzelle erarbeitet, das durch Messungen einer Referenzbrennstoffzelle parametrisiert werden kann. Hierbei ist sowohl das statische und dynamische Verhalten der PEM Brennstoffzelle zu berücksichtigen.

1.3 Thesis und Aufbau der Arbeit

Die Thesis der Arbeit formuliert sich wie folgt:

Es ist möglich ein äquivalentes, elektrisches Modell für PEM Brennstoffzellen zu finden, das durch Messungen der Strom-Spannungskurve und des Verlaufs der Klemmenspannung bei einem Stromsprung für konkrete PEM Brennstoffzellen parametrisiert werden kann. Für den Anschluss von PEM Brennstoffzellenanlagen an das elektrische Netz ist die Betrachtung des gesamten Systems als elektrisches Ersatzschaltbild notwendig. Durch die Modellierung des BZ Systems als elektrisches Äquivalentersatzschaltbild ist die Integration der Brennstoffzelle in das gesamte Modell des elektrischen Netzes ohne Umrechnung möglich.

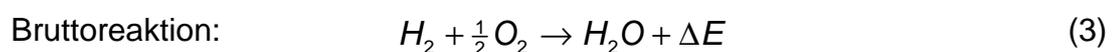
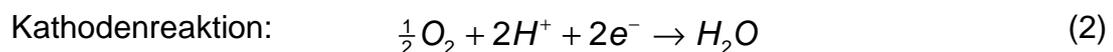
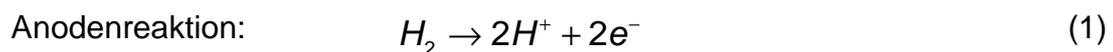
Die vorliegende Arbeit strukturiert sich in insgesamt 7 Kapitel inklusiv dem Literaturverzeichnis. Kap. 2 der Arbeit beschreibt die theoretischen Grundlagen der PEM Brennstoffzellentechnologie und stellt den Bezug zum stationären und dynamischen Betriebsverhalten her. In Kap. 3 wird der Aufbau des Teststandes, die

Messdatenerfassung und Aufbereitung beschrieben und die Messergebnisse der statischen, kurzzeit- und langzeitdynamischen Messungen dargestellt. Im anschließenden Kap. 4 werden anhand der Messergebnisse die Äquivalentmodelle parametrisiert und simuliert. Die parametrisierten Modelle zum statischen und dynamischen Betriebsverhalten werden in Kap. 5 anhand von Messungen verifiziert. Kap. 6 schließt die Arbeit mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick auf weiterführende Arbeiten ab.

2 PEM Brennstoffzellen – Aufbau, Funktion und Modelle

2.1 Einführung

Polymerelektrolyt Membran Brennstoffzellen (PEMBZ) bestehen aus einer sulfonierten Polymermembran, die ionenleitfähig ist. Die Membran ist in der Regel mit Platinelektroden zu einer so genannten Membran-Elektroden-Einheit, engl. Membran-Electrode-Assembling, kurz MEA verbunden. Diese MEA wird mit einer porösen Schicht, bestehend aus elektrisch leitfähigem Material (Kohlepapier oder kohlenstoffhaltiges, elektrisch leitfähiges Gewebe) und den Gasverteilerplatten (engl. Flow Field) zu einer Zelle montiert [14]. An der Anode der Zelle wird der MEA über das Flow Field und die poröse Schicht molekularer Wasserstoff zugeführt, an der Kathode molekularer Sauerstoff. Die Wasserstoffmoleküle bilden unter Abgabe negativ geladener Elektronen Wasserstoffprotonen. Diese bilden sich an der Drei-Phasen-Grenzschicht zwischen Platinelektrode, elektrisch leitender poröser Gasdiffusionsschicht und des ionenleitfähigen Elektrolyten. Diese Protonen wandern aufgrund des elektrischen Feldes durch den Elektrolyten, im Fall der PEM Brennstoffzelle durch eine Polymermembran, und reagieren auf der Kathodenseite mit den Sauerstoffionen zu Wasser. Für die Wasserbildung an der Elektrode werden Elektronen benötigt, die über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode wechseln. Das treibende elektrische Feld entsteht aufgrund der unterschiedlichen Galvanopotentiale bei der Wasserstoffoxidation an der Anode und der Sauerstoffreduktion an der Kathode [8]. Die Reaktionen werden in Gleichung (1) bis (3) beschrieben.



Die bei der Bruttoreaktion freiwerdende Energie ΔH liegt in Form von Wärme und Elektrizität vor. Wenn kein Strom fließt, stellt sich die Leerlaufspannung für eine Zelle ein. Kommt es zu einem Stromfluss, so wird Wasserstoff und Sauerstoff verbraucht. Es entstehen Verluste in Form von Gegenspannungen, die eine Abhängigkeit der Zellspannung vom Strom verursachen [14].

2.2 Leerlaufspannung der PEM Brennstoffzelle

2.2.1 Reversible Zellspannung

Die in der Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse stellen an der Anode eine Wasserstoffoxidation und an der Kathode eine Sauerstoffreduktion dar. Es stellt sich ein entsprechendes Elektrodenpotential ein. Die sich einstellende Spannung ist abhängig von der Reaktion (Wasserstoff-Sauerstoff Reaktion an Platin), den Prozessdrücken und der herrschenden Prozesstemperatur [6]. Diese Spannung liegt als Leerlaufspannung vor, wenn kein Stoffumsatz und damit kein Stromfluss vorhanden ist. Der Brennstoffzellenstrom ist daher direkt an den Stoffumsatz (Wasserstoff und Sauerstoff) gekoppelt. Die Leerlaufspannung einer Brennstoffzelle kann aus der freien Reaktionsenthalpie des Brennstoffs berechnet werden [16].

Die freie Reaktionsenthalpie ΔH aus Gleichung (3) des in der Brennstoffzelle umgesetzten Wasserstoffes wird bei der Reaktion in Wärme und Elektrizität umgewandelt. Könnte die gesamte Reaktionsenthalpie in Elektrizität umgewandelt werden, so würde sich die thermoneutrale Spannung U_{th} mit 1485 mV je Zelle einstellen (Gl. 4). Diese Spannung ist jedoch rein theoretischer Natur und in realen Brennstoffzellen nicht zu erreichen. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kann ein Teil der Enthalpie nicht in elektrische Energie umgesetzt werden und es ergibt sich die maximal erreichbare Zellspannung aus der freien Reaktionsenthalpie, die im Gegensatz zur Reaktionsenthalpie um den Term der Temperatur T und der Reaktionsentropie ΔS verringert ist [5]. Diese Spannung wird als reversible Zellspannung U_{rev} bezeichnet (Gl. 5). Die reversible Zellspannung ist demnach die an den Klemmen der Brennstoffzelle anliegende Spannung sofern kein Stoffumsatz vorliegt, was voraussetzt, dass der Brennstoffzelle keine Leistung entnommen wird.

$$U_{th} = -\frac{\Delta H}{nF} \quad (4)$$

$$U_{rev} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (5)$$

Bei der mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzelle entspricht der Term $\Delta H - T\Delta S$ dem Heizwert von Wasserstoff. Liegt das auf der Kathodenseite gebildete Wasser in flüssiger Form vor, so ist der obere Heizwert zu verwenden, liegt das erzeugte Wasser in gasförmigem Aggregatzustand vor, so ist der untere Heizwert von

Wasserstoff zu verwenden [5]. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht zu Berechnungen für den Wasserstoff-Sauerstoff Brennstoffzellenprozess.

Tab. 1: Thermodynamische Daten der Wasserstoff – Sauerstoff Brennstoffzelle [5].

Thermodynamische Daten der Wasserstoff – Sauerstoff Brennstoffzelle	
n	2
ΔH	-285,83 kJ mol ⁻¹
ΔS	-163,34 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
ΔG_{Ho}	-237,13 kJ mol ⁻¹
ΔG_{Hu}	-228,57 kJ mol ⁻¹
U_{th}	1481 mV
$U_{rev, Ho}$	1229 mV
$U_{rev, Hu}$	1184 mV

Da die freie Reaktionsenthalpie ΔG von der Temperatur und dem Partialdruck abhängig ist, ist die reversible Zellspannung ebenfalls von der Temperatur und dem Partialdruck abhängig.

2.2.2 Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung

Durch Differenzieren von Gleichung (5) nach der Temperatur T bei gleichzeitig konstantem Druck p ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung [5].

$$\left(\frac{dU_{rev}}{dT} \right)_p = -\frac{1}{nF} \frac{d\Delta G}{dT} = \frac{\Delta S}{nF} \quad (6)$$

Und nach Integration:

$$U_{rev,(T)} = U_{rev,(T_0)} + \frac{\Delta S}{nF} (T - T_0) \quad (7)$$

Da die Reaktionsentropie ΔS negativ ist, nimmt die reversible Zellspannung mit steigender Prozesstemperatur ab. Die Lösung von Gleichung (6) ergibt einen negativen Temperaturkoeffizienten.

Damit verhält sich der Brennstoffzellenprozess umgekehrt zum Wärme-Kraft-Prozess, der über den Carnot-Faktor bestimmt ist (vgl. Abb 1) [6]. Der Wirkungsgrad des Brennstoffzellenprozesses sinkt daher mit steigender Prozesstemperatur.

Jedoch ist der Einfluss der Temperatur auf die reversible Zellspannung eher gering. Abb. 3 stellt die Zellspannung in Abhängigkeit der Betriebstemperatur dar. Findet kein Stoffumsatz statt, stellt sich bei Raumtemperatur die reversible Zellspannung von 1,223 V ein. Für eine höhere Betriebstemperatur stellt sich eine um 0,85 mV/K geringere Spannung ein [17]. Die Abb. 3 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

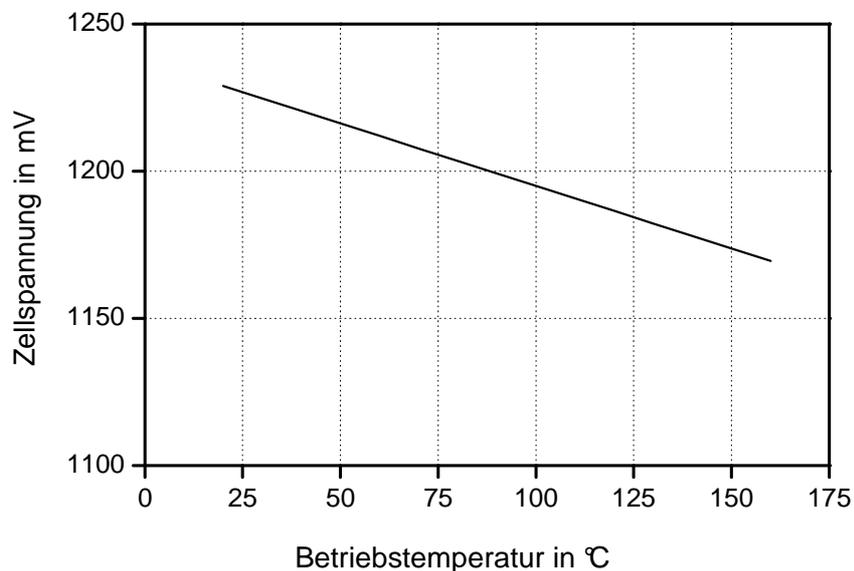


Abb. 3: Reversible Zellspannung einer H₂/O₂ PEM Brennstoffzelle in Abhängigkeit der Betriebstemperatur [17].

Die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Druck beträgt daher nach Gleichung (6):

$$\left(\frac{dU_{rev}}{dT} \right)_p = -0,85 \frac{mV}{K} \quad (7a)$$

2.2.3 Druckabhängigkeit der Leerlaufspannung

Durch Differenzierung von Gleichung (5) nach dem Partialdruck p , bei gleichzeitig konstanter Temperatur T , ergibt sich die Druckabhängigkeit der Leerlaufspannung. Wird ausschließlich die reversible Zellspannung ohne Stoffumsatz betrachtet, so führt die partielle Ableitung von Gleichung (8) nach dem Partialdruck p bei konstanter Temperatur T zur Volumenänderung ΔV [16].

$$\left(\frac{dU_{rev}}{dp} \right)_T = -\frac{1}{nF} \frac{d\Delta G}{dp} = \frac{\Delta V}{nF} \quad (8)$$

Unter der Annahme, dass die gasförmigen Komponenten als ideale Gase betrachtet werden können, lässt sich die Volumenänderung mit der idealen Gasgleichung darstellen:

$$\Delta V = \sum_j \nu_j \cdot \frac{RT}{p_j} \quad (9)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (9) in (8) ergibt sich die Abhängigkeit der reversiblen Zellspannung von den Partialdrücken des Wasserstoffs und des Sauerstoffs:

$$U_{rev,p} = U_{rev} - \frac{RT}{nF} \cdot \left(\ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} + \ln \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_{H_2O}}} \right) \quad (10)$$

Die Lösung von Gleichung (10) ergibt einen positiven Koeffizienten für die Druckabhängigkeit der reversiblen Zellspannung, weshalb die Klemmenspannung im Leerlauf mit steigendem Prozessdruck ebenfalls steigt. Der Wirkungsgrad des Brennstoffzellenprozesses nimmt zu. Jedoch steht dieser Wirkungsgradzunahme ein erhöhter Leistungsbedarf zur Bereitstellung der Medien, Wasserstoff und Sauerstoff, bei höheren Druckniveaus gegenüber [17]. Die Druckabhängigkeit des Brennstoffzellenprozesses bei konstanter Temperatur beträgt nach Gleichung (10):

$$\left(\frac{dU_{rev}}{d \log p} \right)_T = 44,37 \frac{mV}{\log bar} \quad (10a)$$

Abb. 4 stellt die reversible Zellspannung in Abhängigkeit des Partialdruckes dar. Bei einem Betrieb mit einem bar Überdruck und Raumtemperatur stellt sich die reversible Zellspannung mit 1,229 V ein. Der Druck steht in einem logarithmischen Verhältnis zur Zellspannung.

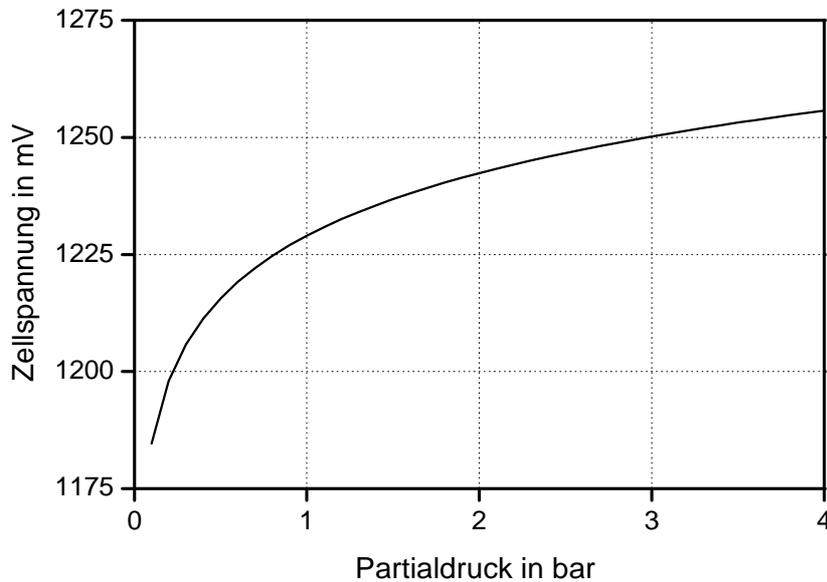


Abb. 4: Reversible Zellspannung einer H₂/O₂ PEM Brennstoffzelle in Abhängigkeit des Partialdrucks [17].

2.2.4 Nernstgleichung

Zur Berechnung der Zellspannung einer Brennstoffzelle wird anstelle der freien Reaktionsenthalpie häufig die Nernstgleichung herangezogen. Die reversible Zellspannung wird daher auch als Nernstspannung bezeichnet. Die Nernstgleichung kann bei konstanter Temperatur aus der freien gewinnbaren Arbeit ΔG berechnet werden. Aufgrund des Energieerhaltungssatzes gilt:

$$\Delta G = -nF \cdot \Delta U \quad (11)$$

Dies resultiert aus der allgemeinen Form der Nernstgleichung. Eine ausführliche Herleitung der Nernstgleichung ist in [17] ausführlich dargestellt.

$$U_{Nernst} = U^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{\alpha_O}{\alpha_R} \right) \quad (12)$$

Für den Brennstoffzellenprozess kann anstelle der Aktivierung α_O und α_R der beteiligten Reaktanden näherungsweise deren Partialdruck verwendet werden [18]. Dies führt zu der für Brennstoffzellen üblichen Form der Nernstgleichung:

$$U_{Nernst} = U^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right) + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_{H_2O}}}\right) \quad (13)$$

2.2.5 Gasdiffusion in den Elektroden

Zur Berechnung der Zellspannung einer PEM Brennstoffzelle (vgl. Gl. 13) werden die Partialdrücke der Anoden- und Kathodengase (Wasserstoff und Sauerstoff) benötigt. In Gasgemischen mit N Gasen kann die Diffusion des Gases i durch die porösen Elektroden einer PEM Brennstoffzelle mit der allgemeinen Form der Stefan-Maxwell-Gleichung berechnet werden [19] [20].

$$\nabla x_i = \frac{RT}{P} \sum_{j=1}^N \frac{x_i N_j - x_j N_i}{D_{i,j}} \quad (14)$$

Das Anodengas besteht aus Wasserstoff, gemischt mit gasförmigem Wasser. Die Bewegung des Wassers zur Anodenoberfläche kann zu Null gesetzt werden [20]. Unter der Annahme, dass der Wasserstofftransport eindimensional entlang der Ausdehnung in Richtung x (von der Anode zur Kathode) stattfindet, kann Gl. 14 umgeschrieben werden und ergibt folgende Gleichung [19] [20]:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dx} = \frac{RT}{P_A} \cdot \left(\frac{x_{H_2O} N_{H_2} - x_{H_2} N_{H_2O}}{D_{H_2O,H_2}} \right) \quad (15)$$

Unter der Annahme dass $N_{H_2O} = 0$ ist gilt:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dx} = \frac{RT}{P_A} \cdot \left(\frac{x_{H_2O} N_{H_2}}{D_{H_2O,H_2}} \right) \quad (16)$$

Der molare Massenstrom des Wasserstoffs kann entsprechend dem Faraday'schen Gesetz wie folgt bestimmt werden [19] [20]:

$$N_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (17)$$

Wird Gl. 17 in Gl. 16 eingesetzt und nach x integriert, nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$x_{H_2O}^e = x_{H_2O}^{Kanal} \cdot e^{\left(\frac{RT \cdot i \cdot l_A}{2F \cdot P_A \cdot D_{H_2O, H_2}} \right)} \quad (18)$$

Mit $x_{H_2O} + x_{H_2} = 1$, gilt für den Partialdruck des Wasserstoffs:

$$p_{H_2} = \frac{p_{H_2O}}{x_{H_2O}} \cdot (1 - x_{H_2O}) \quad (19)$$

Mit Gl. 18 und der Festlegung, dass p_{H_2O} an der Anode gleich $0,5 p_{H_2O}^{Sat}$ ist, gilt für den Partialdruck des Wasserstoffs [19] [20]:

$$p_{H_2}^e = \frac{1}{2} p_{H_2O}^e \left[x_{H_2O}^{Kanal} \cdot e^{\left(\frac{RT \cdot i \cdot l_A}{2F \cdot P_A \cdot D_{H_2O, H_2}} \right)} \right]^{-1} \quad (20)$$

Die kathodenseitig verwendete Luft enthält neben dem Sauerstoff O_2 auch Anteile von Stickstoff N_2 , gasförmigem Wasser $H_2O^{(D)}$, und Kohlendioxid CO_2 [19] [20].

Äquivalent zur Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks an der Anode (vgl. Gl. 15) kann für die Kathode entsprechend Gl. 14 folgender Zusammenhang zur Beschreibung des Sauerstoffpartialdruckes hergeleitet werden [19] [20]:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dx} = \frac{RT}{P_K} \cdot \left(\frac{x_{O_2} N_{H_2O} - x_{H_2O} N_{O_2}}{D_{H_2O, O_2}} \right) \quad (21)$$

Unter der Annahme das $N_{H_2O} = 0$ ist gilt:

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

Äquivalent zur Vorgehensweise auf der Anodenseite gilt für die Kathode:

$$x_{H_2O}^e = x_{H_2O}^{Kanal} \cdot e^{\left(\frac{RT \cdot i \cdot I_A}{2F \cdot P_K \cdot D_{H_2O,O_2}}\right)} \quad (23)$$

Der effektive, molare Massenstrom von Stickstoff N_2 und Kohlendioxid CO_2 kann ebenso bestimmt werden [19] [20].

$$x_{N_2}^e = x_{N_2}^{Kanal} \cdot e^{\left(\frac{RT \cdot i \cdot I_K}{2F \cdot P_K \cdot D_{N_2,O_2}}\right)} \quad (24)$$

$$x_{CO_2}^e = x_{CO_2}^{Kanal} \cdot e^{\left(\frac{RT \cdot i \cdot I_K}{2F \cdot P_K \cdot D_{CO_2,O_2}}\right)} \quad (25)$$

Für den molaren Massenstrom des Sauerstoffs gilt unter Beachtung von Gl. 23, 24 und 25:

$$x_{O_2}^e = 1 - x_{H_2O}^e - x_{N_2}^e - x_{CO_2}^e \quad (26)$$

Somit ergibt sich der effektive Sauerstoffpartialdruck zu:

$$p_{O_2}^e = \frac{p_{H_2O}^e}{x_{H_2O}^e} \cdot x_{O_2}^e = \frac{p_{H_2O}^e}{x_{H_2O}^e} \cdot (1 - x_{H_2O}^e - x_{N_2}^e - x_{CO_2}^e) \quad (27)$$

Mit Gl. 18 und der Festlegung, dass p_{H_2O} an der Anode gleich $0,5 p_{H_2O}^e$ ist, gilt für den Sauerstoffpartialdruck an der Kathode [19] [20].

$$p_{O_2}^e = p_{H_2O}^e \left[\frac{1 - x_{N_2}^e - x_{CO_2}^e}{x_{H_2O}^e} - 1 \right] \quad (28)$$

Die Partialdrücke der beteiligten Gase Wasserstoff und Sauerstoff können mit den Gl. 20 und 28 berechnet werden. Beide Werte werden zur Berechnung der reversiblen Zellspannung benötigt.

2.3 Belastete Klemmenspannung

2.3.1 Einführung

Die Spannung der Brennstoffzellenreaktion stellt die treibende Kraft für einen Stromfluss über einen äußeren Stromkreis dar. Im Leerlauf stellt sich entsprechend der Prozessparameter die reversible Zellspannung ein (vgl. Abb. 3 und Abb. 4). Im Betrieb treten Spannungsverluste in Abhängigkeit vom Strom auf. Zur besseren Vergleichbarkeit der Messungen wird der Strom der Brennstoffzelle auf die aktive Membranfläche bezogen, angegeben, die Einheit ist A/cm^2 .

Aufgrund des Stromflusses entstehen Verluste im Inneren der Brennstoffzelle, die zu einer verringerten Klemmenspannung führen, diese Verluste werden häufig als Gegenspannung bezeichnet [5]. Abb. 5 zeigt das Potential einer Brennstoffzelle im Leerlauf U_{Rev} und die Klemmenspannung der belasteten Brennstoffzelle U_{BZ} mit internen Verlusten, die als Gegenspannungen interpretiert werden können. Diese werden an der Kathode als $U_{D,K}^K$, an der Anode als $U_{D,K}^A$, am Elektrolyten als U_M sowie in den elektrischen Leitern als U_W bezeichnet. Diese Verluste führen zu einer Reduzierung der reversiblen Zellspannung U_{Rev} im Betrieb auf die Klemmenspannung der Brennstoffzelle U_{BZ} .

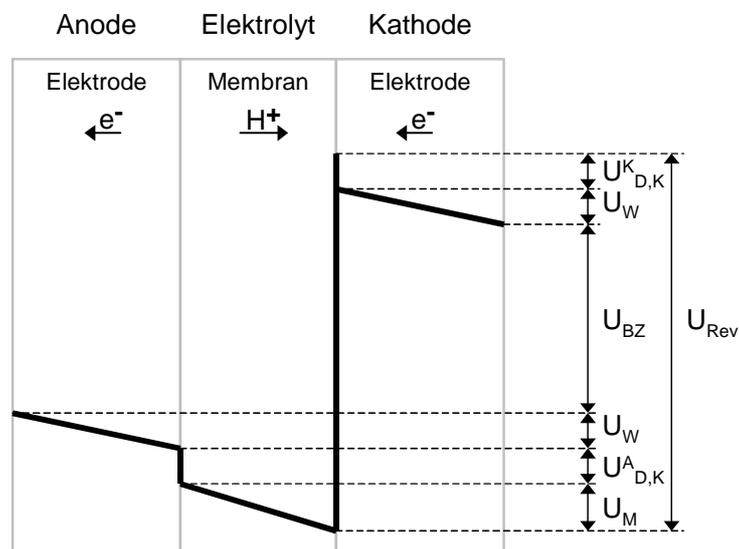


Abb. 5: Spannungsverlauf über eine MEA, im Leerlauf (U_{Rev}) und im Betrieb (U_{BZ}) [16].

Die Gegenspannungen des Brennstoffzellenprozesses sind abhängig vom Strom. Im Folgenden werden die im Betrieb auftretenden Verluste erläutert.

2.3.2 Aktivierungsgegenspannung

Bei der leer laufenden Brennstoffzelle stellt sich die Leerlaufklemmenspannung ein. Bereits bei geringen Stromdichten kommt es zu einer signifikanten Verringerung der Leerlaufklemmenspannung. Dieses rasche Absinken der Zellspannung kann durch Ladungsdurchtrittshemmungen bzw. Aktivierungsverluste beschrieben werden [21]. An der Anode und an der Kathode einer PEM Brennstoffzelle findet jeweils eine Oxidations- und eine Reduktionsreaktion statt. Im Gleichgewichtszustand, d.h. wenn kein äußerer Strom fließt, sind die durch die Oxidations- und Reduktionsreaktion resultierenden Ströme im Gleichgewicht. Der Betrag der Ströme bildet den Austauschstrom, der eine Temperatur und Druckabhängigkeit aufweist. Fließt ein externer Strom, so wird die Oxidationsreaktion an der Anode und die Reduktionsreaktion an der Kathode verstärkt [22]. Basierend auf der Butler-Volmer Gleichung [8] und [5], welche die Oxidation und die Reduktion an der Anode und Kathode beschreibt (vgl. Gl. 29) können die Verluste aufgrund der Durchtrittsüberspannung mit der Tafel-Gleichung (Gl. 30) beschrieben werden.

$$i_{(\rho,T)} = i_0 \cdot e^{\alpha \frac{nF}{RT} U_{Act}} - i_0 \cdot e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} U_{Act}} \quad (29)$$

Mit der Annahme, der Durchtrittsfaktor α beträgt 0,5 und der trigonometrischen Vereinfachung kann die Aktivierungsgegenspannung wie folgt dargestellt werden [17].

$$U_{Act} = \frac{2RT}{nF} \cdot \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_0} \right) \quad (30)$$

$$i_0^A \approx 200 \text{ mA/cm}^2$$

$$i_0^K \approx 0,02 \text{ mA/cm}^2$$

Die Austauschstromdichte i_0 ist konzentrations- und temperaturabhängig [23]. Da die Austauschstromdichte der Wasserstoffreaktion an der Anode im Vergleich zu der Austauschstromdichte der Sauerstoffreaktion an der Kathode wesentlich größer ist, wird die limitierende Überspannung vor allem von der Kathodenreaktion verursacht und die anodenseitige Aktivierungsgegenspannung kann vernachlässigt werden [21] [23].

Abb. 6 stellt die Aktivierungsgegenspannung in Abhängigkeit der Stromdichte dar. Die logarithmische Abhängigkeit der Aktivierungsverluste von der Stromdichte bestimmt den Verlauf.

Die Abb. 6 zeigt zwei simulierte Kurven, die obere Kurve stellt die Aktivierungsgegenspannung bei einer Austauschstromdichte von $0,02 \text{ mA/cm}^2$ und die untere Kurve die Aktivierungsgegenspannung bei einer Austauschstromdichte von $0,01 \text{ mA/cm}^2$ dar. Die Aktivierungsverluste sind für niedrige Austauschstromdichten größer (obere Kurve) als bei hohen Austauschstromdichten (untere Kurve). Die Austauschstromdichte der Anodenreaktion entspricht dem 100 fachen der Kathodenreaktion und kann daher vernachlässigt werden [11].

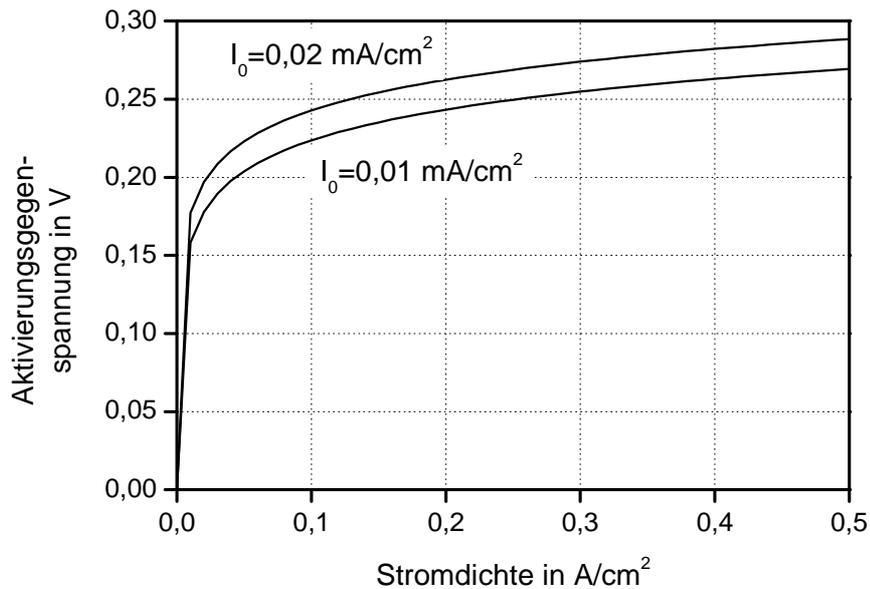


Abb. 6: Kathodenseitige Aktivierungsgegenspannung bei verschiedenen Austauschstromdichten.

2.3.3 Bestimmung der Austauschstromdichte

Die Aktivierungsverlustspannung wird maßgeblich vom Austauschstrom bestimmt [14]. Zur Verallgemeinerung wird der Austauschstrom meistens als Austauschstromdichte angegeben. Die Austauschstromdichte gibt an, wie hoch die Reduktions- bzw. Oxidationsstromdichte im Gleichgewichtszustand, d.h. ohne resultierenden Gesamtstrom, also im Leerlauf der Brennstoffzelle, ist (vgl. Kap. 2.2.1). Im Gleichgewicht gilt:

$$I_{BZ} = I_{A,Rd} - I_{K,Ox} = 0 \quad (31)$$

bzw.

$$I_0 = I_{A,Rd} = I_{K,Ox}$$

Die Austauschstromdichte kann durch Gl. 32 beschrieben werden:

$$I_0 = n \cdot F \cdot k_0 \cdot c_{Ox} \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (U_0 - U_0^0)}{R \cdot T}} \quad (32)$$

Der Faktor k_0 ist ein Maß für die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion. Im Fall der Brennstoffzellenreaktion für die Oxidationsreaktion des Wasserstoffs an der Anode [14]. Die Geschwindigkeit k_0 kann mit Gl. 33 bestimmt werden:

$$k_0 = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G}{R \cdot T}} \quad (33)$$

Der Faktor c_{Ox} entspricht der Konzentration des Oxidanten, bei der Brennstoffzellenreaktion ist dies in der Regel Wasserstoff. Für Gasreaktionen kann der Partialdruck anstelle des Konzentrationsmaßes (Gl. 34) verwendet werden [24].

$$c_{Ox} = \frac{p_{H_2}}{R \cdot T} \quad (34)$$

Setzt man die Beziehungen aus Gl. 33 und 34 in Gl. 32 ein, so fällt auf, dass die Austauschstromdichte druck- und temperaturabhängig ist [14].

$$I_0 = nF \cdot k_B \cdot \frac{T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G}{R \cdot T}} \cdot \frac{p_{H_2}}{RT} \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (U_0 - U_0^0)}{RT}} \quad (35)$$

Die Austauschstromdichte kann jedoch auch experimentell ermittelt werden. Hierzu trägt man den natürlichen Logarithmus die Stromdichte $\ln(I)$ auf der Abszisse über der Aktivierungsgegenspannung U_{Akt} an der Ordinate auf. Durch Verlängerung des linearen Bereiches der Kurve erhält man einen Schnittpunkt mit der Abszisse. Der Wert des Schnittpunktes entspricht näherungsweise der Austauschstromdichte I_0 [14] [24].

2.3.4 Ohmsche Gegenspannung

Im Bereich mittlerer Stromdichten weist die U-I Kennlinie einen nahezu linearen Spannungsabfall auf. Dieser Spannungsabfall wird vor allem durch Widerstandsgegenspannungen charakterisiert. Diese Widerstandsgegenspannung entsteht aufgrund von Verlusten infolge der Ionenleitung im Elektrolyten sowie von Verlusten infolge der Elektronenleitung in den Elektroden, den Bipolarplatten, den

elektrischen Anschlüssen, sowie in den Übergangswiderständen zwischen den elektronenleitenden Materialien [10].

Die entstehende Überspannung wird durch das ohmsche Gesetz beschrieben. Gl. 36 beschreibt die spezifische Gegenspannung infolge von Widerständen [22].

$$U_W = i \cdot R_W \quad (36)$$

Der Anteil der elektronenleitenden Komponenten am Gesamtwiderstand der Brennstoffzelle ist bei gleichmäßigem Anpressdruck konstant. Zudem ist der Anteil des Widerstandes der elektronenleitenden Komponenten in Bezug auf den Gesamtwiderstand in Folge ohmscher Verluste gering [10]. Die ionenleitende Komponente des Gesamtwiderstandes wird von der Polymermembran verursacht. Der Widerstand des Elektrolyten einer PEM Brennstoffzelle ist vom Wassergehalt der Membran und von der Temperatur abhängig [22]. Die Abhängigkeit vom Wassergehalt ist linear [25]. Die Temperaturabhängigkeit der Membranleitfähigkeit ist nicht nur eine Folge der Temperaturabhängigkeit des Membranwassergehaltes sondern geht auch auf den Einfluss der Temperatur bei Überwindung von Aktivierungsbarrieren bei der Protonenbewegung zurück. Mit der von Springer et al. in [49], [22] entwickelten empirischen Gl. 37 kann die Membranleitfähigkeit σ_{Mem} berechnet werden [25].

$$\sigma_{Mem} = (b_{11} \cdot \lambda_{Mem} - b_{12}) \cdot e^{\left[b_2 \left(b_3 - \frac{1}{T_{BZ}} \right) \right]} \quad (37)$$

Die Koeffizienten b_{11} b_{12} b_2 und b_3 sind von Springer et al in [22] für Nafion Membranen ermittelt worden. Die Betriebstemperatur wird mit dem Koeffizienten T_{BZ} berücksichtigt, λ_{Mem} ist der Wassergehalt der Membran. Der Membranwiderstand R_{Mem} entspricht dem Quotienten der Membrandicke d_{Mem} und der Membranleitfähigkeit σ_{Mem} (Gl. 38). Der ohmsche Gesamtwiderstand der Brennstoffzelle R_W addiert sich aus dem Membranwiderstand R_{Mem} und dem elektrischen Widerstand der elektronenleitenden Komponenten R_E (vgl. Gl. 39). Der elektrische Widerstand ist bei PEM Brennstoffzellen wesentlich kleiner als der Membranwiderstand [10].

$$R_{Mem} = \frac{d_{Mem}}{\sigma_{Mem}} \quad (38)$$

$$R_W = R_{Mem} + R_E \quad (39)$$

Im Betrieb der Brennstoffzelle wird in der Kathodenelektrode Wasser produziert. Hierdurch befeuchtet sich die Brennstoffzelle selbst. Eine externe Befeuchtung der Membran kann durch befeuchten der zuströmenden Reaktionsgase erfolgen. Eine ungleichmäßige Befeuchtung der Anoden- und Kathodengase wird durch die Wasserdiffusion durch die Membran ausgeglichen [25]. Mit der sich durch die Membran bewegenden Wasserstoffprotonen werden ebenfalls Wassermoleküle mittransportiert. Die Wasseraufnahme von Polymerelektrolytmembranen ist in den Arbeiten des Los Alamos National Laboratory untersucht und publiziert worden [27], [28], [29]. Abb. 7 zeigt die ohmschen Verluste als Funktion der Brennstoffzellenstromdichte. Deutlich ist der lineare Anstieg der Gegenspannung mit der Brennstoffzellenstromdichte zu erkennen. Die obere Gerade stellt die Gegenspannung bei einem ohmschen Verlustwiderstand von $0,3 \Omega$ und die untere Gerade bei einem Verlustwiderstand von $0,2 \Omega$ dar.

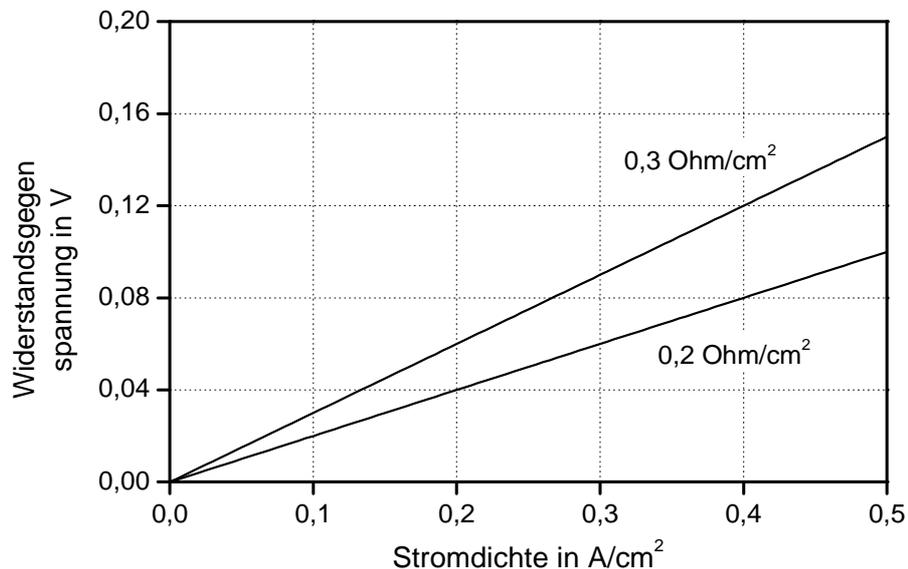


Abb. 7: Simulierte ohmsche Gegenspannung für zwei Innenwiderstände in Abhängigkeit der resultierenden Stromdichte.

2.3.5 Konzentrationsgegenspannung

Bei größeren Stromdichten kommt es zu einem rapiden Absinken der Zellspannung, das durch Stofftransporthemmungen aufgrund abnehmender Konzentration der oxidierenden Spezies am Reaktionsort verursacht wird [12]. Die Stofftransporthemmungen werden vor Allem durch den Stofftransport bestimmt, die Gasdiffusionsschicht hat daher einen wichtigen Einfluss auf die Stofftransporthemmung. Die an der Reaktion beteiligten Stoffe müssen zu den aktiven Bereichen der Elektroden vordringen. Dieser Transportvorgang wird bei der mit Wasserstoff und Luft betriebenen Brennstoffzelle besonders an der Kathode

durch Transporthemmungen des Sauerstoffs aufgrund der kathodenseitigen Wasserbildung und der damit verbundenen Verstopfung feiner Gaskanäle sowie durch inerte Anteile der Luft begrenzt [23]. Ein zweiter Aspekt ist die limitierte Umsatzrate an der Elektrode. Die Konzentrationsgegenspannung leitet sich aus der Nernst-Gleichung ab. Die Konzentrationsgegenspannung kann durch Gl. 40 berechnet werden. Hierbei stellt der Parameter $i_{Grenz(p,T)}$ die Grenzstromdichte dar [22].

$$U_{Konz} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_{Grenz(p,T)}} \right) \quad (40)$$

Die Grenzstromdichte stellt keine konstante dar sondern ist Abhängig vom Druck und von der Temperatur. Abb. 8 stellt die Konzentrationsverluste als Gegenspannung dar. Deutlich ist der rasche Anstieg der Gegenspannung unmittelbar vor Erreichen der Grenzstromdichte i_{Grenz} zu erkennen. Die dargestellten Gegenspannungsverläufe sind für eine Grenzstromdichte von 650 mA/cm² und 1000 mA/cm² dargestellt.

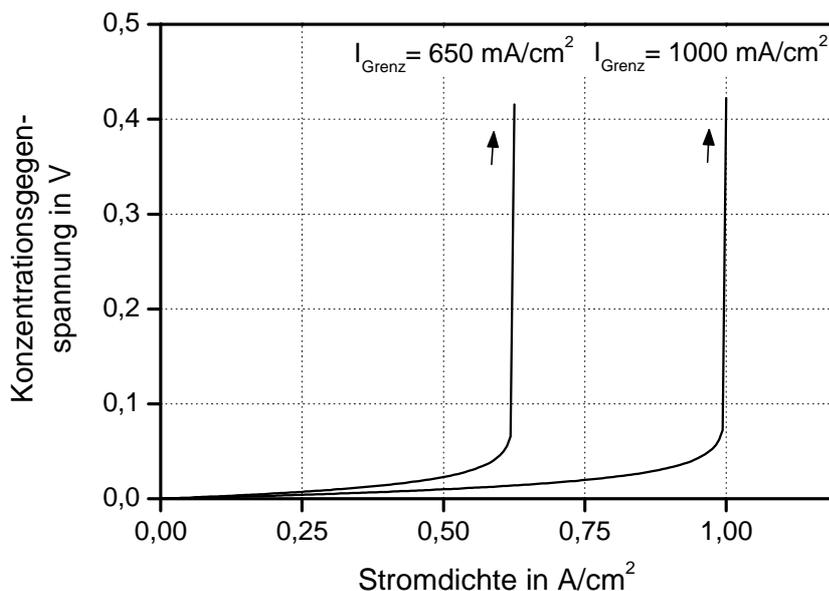


Abb. 8: Simulierte Konzentrationsgegenspannungen in Abhängigkeit der resultierenden Stromdichte.

2.3.6 Resultierende Gesamtspannung

Wie aus den vorhergegangenen Beschreibungen ersichtlich lässt sich die Brennstoffzellencharakteristik in drei signifikante Bereiche einteilen. Im Bereich kleiner Stromdichten überwiegen die Aktivierungsverluste und führen zu einem raschen Absinken der Nutzbaren Klemmenspannung.

Im Bereich mittlerer Stromdichten (150 – 500 mA/cm²) überwiegen die ohmschen Verluste und die linear ansteigenden Verluste der Aktivierungsgegenspannung (vgl. Abb 6). Die Brennstoffzellenklemmenspannung kennzeichnet sich in diesem mittleren Bereich durch eine linear mit der Stromdichte abfallende Klemmenspannung. Dieser Bereich ist der Arbeitsbereich einer Brennstoffzelle. Der Bereich hoher Stromdichten (oberhalb der Nennstromdichte von 600 mA/cm²) treten zusätzlich die Konzentrationsverluste auf. Diese stark nichtlinearen Verluste verursachen einen raschen Abfall der spannung bei Erreichen der Grenzstromdichte. Die Grenzstromdichte stellt die Kurzschlussstromdichte der Brennstoffzelle dar [12]. Alle drei Verlustmechanismen sind parallel wirksam [14], [17].

Die Stromdichte, bei der die Klemmenspannung den Wert 0 V erreicht, wird als Grenzstrom (oder Kurzschlussstrom) bezeichnet. Wie aus den Gleichungen (30), (36) und (40) zu erkennen ist, ist der Strom bzw. die Stromdichte als Parameter immer vorhanden. Daher sind alle drei Verlustmechanismen über den gesamten Spannungsbereich der Brennstoffzelle wirksam und verringern die Leerlaufspannung in Abhängigkeit der Prozessparameter Druck, Temperatur und Stromdichte auf die entsprechende Klemmenspannung. Gl. 41 beschreibt die Abhängigkeit der Brennstoffzellenspannung von diesen Parametern. Die Leerlaufspannung reduziert sich durch die Verluste. An den Verlustwiderständen fällt gemäß des ohmschen Gesetzes eine Spannung ab. Diese Spannung reduziert die Leerlaufspannung der Brennstoffzelle zur Klemmenspannung [8]. Abb. 9 zeigt den simulierten vollständigen Strom-Spannungsverlauf einer PEM Brennstoffzelle mit den drei Bereichen.

$$U_{BZ} = U_{Rev} - (U_{Act} + U_{Ohm} + U_{Konz}) \quad (41)$$

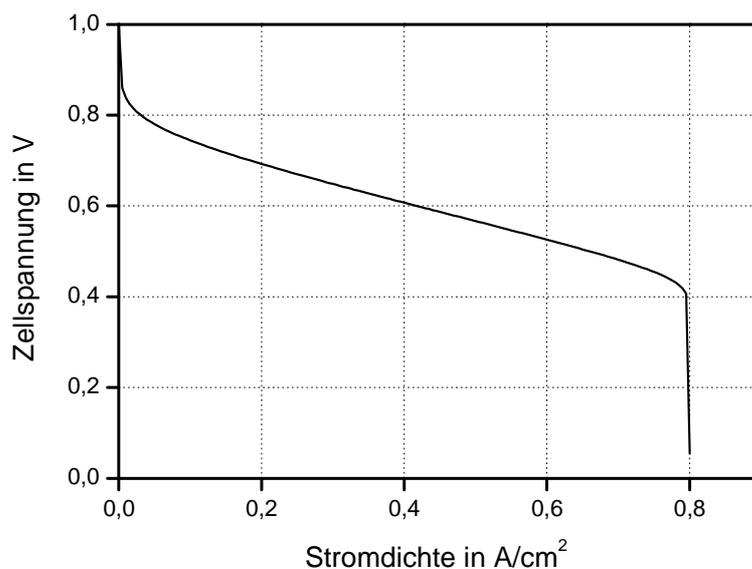


Abb. 9: Simulierte vollständige U-I Kennlinie einer einzelnen PEM Brennstoffzelle [12].

Bei realen Brennstoffzellen kommt es infolge wirksamer Aktivierungs- und parasitärer Verluste im Leerlauf zu einer Reduzierung der Klemmenspannung, so dass die reversible Zellspannung im Leerlauf nicht erreicht wird. Eine Übersicht und Bewertungen verschiedener Brennstoffzellenmodelle kann [30] entnommen werden [19], [22].

2.4 Aufbau eines Brennstoffzellenstacks

Das Galvanopotential der kathodischen Sauerstoffreduktion (Kathodenreaktion) und der anodischen Wasserstoffoxidation (Anodenreaktion) in einer Einzelzelle ist für technische Anwendungen mit einer theoretischen Leerlaufspannung von 1,229 V und einer Betriebsspannung bei Nennstrom von ca. 0,5 V bis 0,6 V zu gering [39]. Die theoretische Leerlaufspannung von 1,229 V wird in der Praxis ebenfalls nicht erreicht, da bereits im Leerlauf Aktivierungsverluste wirksam sind und die Klemmenspannung reduzieren. Experimente zeigen eine Leerlaufklemmenspannung je Zelle von 1,0 V.

Um technisch nutzbare Brennstoffzellenspannungen zu erreichen, werden einzelne Zellen zu einem Stapel, engl. Stack, in Reihe verschaltet. Hierbei sind die Flow Fields, die zwei Zellen miteinander verbinden, als Bipolarplatten ausgeführt. Die Einzelzellspannungen werden hierdurch elektrisch in Reihe geschaltet, was zu einer Addition der Einzelspannungen und damit zu höheren Gesamtspannungen führt. Abb. 10 zeigt den schematischen Ausschnitt eines Stacks mit der MEA, den Gasdiffusionschichten und den Bipolarplatten.

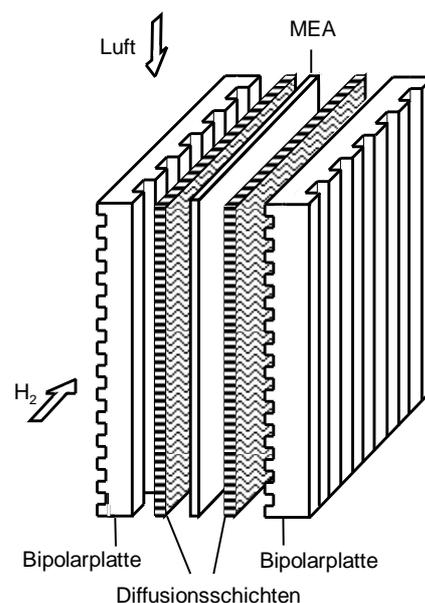


Abb. 10: Schematischer Aufbau einer PEM Brennstoffzelle.

Ein Stack, bestehend aus fünf in Reihe geschalteten Einzelzellen hat eine Leerlaufklemmenspannung von ca. 5,0 V und eine Nennspannung von ca. 2,5 V. Die Stromdichte einer auf Umgebungsdruck betriebenen realen Brennstoffzelle liegt im Bereich bis 500 mA/cm². Soll mit der Brennstoffzelle ein höherer Strom bereitgestellt werden, so muss die aktive Membranfläche vergrößert werden. Dies entspricht elektrotechnisch betrachtet einer Parallelschaltung von Spannungsquellen bei denen sich die Ströme addieren [11]. Ein Brennstoffzellenstack mit einer aktiven Membranfläche von z.B. 100 cm² liefert somit einen Strom bis 50 A. Abb. 11 zeigt die gemessene U-I Kennlinie eines Brennstoffzellenstacks [31].

2.5 Stationäres Betriebsverhalten

2.5.1 U-I Kennlinie

Die Klemmenspannung (U_{BZ}) der PEM Brennstoffzelle ist bei gegebenen Betriebsparametern im Wesentlichen von der Stromdichte abhängig. Weitere Abhängigkeit besteht vom Druck und von der Temperatur [17]. Abb. 11 stellte eine gemessene U-I Kennlinie für verschiedene Betriebstemperaturen dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Betriebstemperatur eine Verringerung der Verluste verbunden ist und die U-I Kennlinie insgesamt leicht höher liegt. Die dargestellten Messergebnisse zeigen bis zu einer Stromdichte von 0,3 A/cm² dieses Verhalten. Bei höheren Stromdichten zeigt die gemessene U-I Kennlinie für 60°C einen stärkeren Spannungsabfall. Der Widerstand der Membran verringert sich mit steigender Temperatur, was einen verbesserten Betrieb bei höheren Temperaturen begründet. Jedoch kann es bei hohen Betriebstemperaturen zu einem vermehrten Feuchtigkeitsaustrag aus dem Stack mit der Kathodenabluft kommen. Hierdurch kann es zu einer Abnahme der Membranfeuchte kommen, was wiederum eine Erhöhung des Membranwiderstandes verursacht wodurch die Klemmenspannung stärker sinkt als bei niedrigeren Betriebstemperaturen. Dieses Verhalten sollte bei ausreichender Befeuchtung der zugeführten Kathodenluft nicht auftreten. Bei einem optimal befeuchteten Stack verringert sich bei höheren Betriebstemperaturen der Membranwiderstand [32]. Jedoch gilt dies nur solange flüssiges Wasser vorhanden ist. Bei Temperaturen oberhalb von einhundert Grad können umgebungsdruckbetriebene PEM Brennstoffzellen nicht betrieben werden. Es empfiehlt sich, einen Sicherheitsabstand einzuhalten, um lokal begrenzte Überhitzungen zu vermeiden [31]. Abb. 12 zeigt die gemessene U-I Kennlinie bei verschiedenen Betriebsüberdrücken.

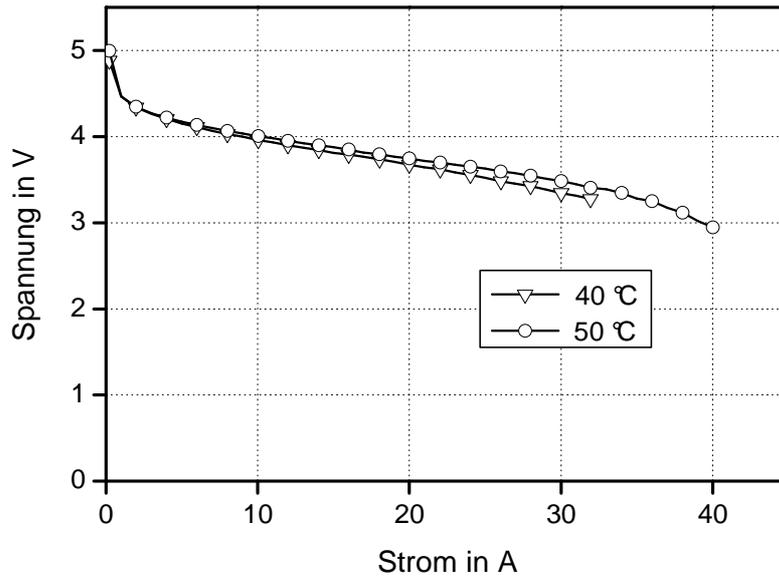


Abb. 11: Gemessene U-I Kennlinie bei 40°C und 50°C Betriebstemperaturen.

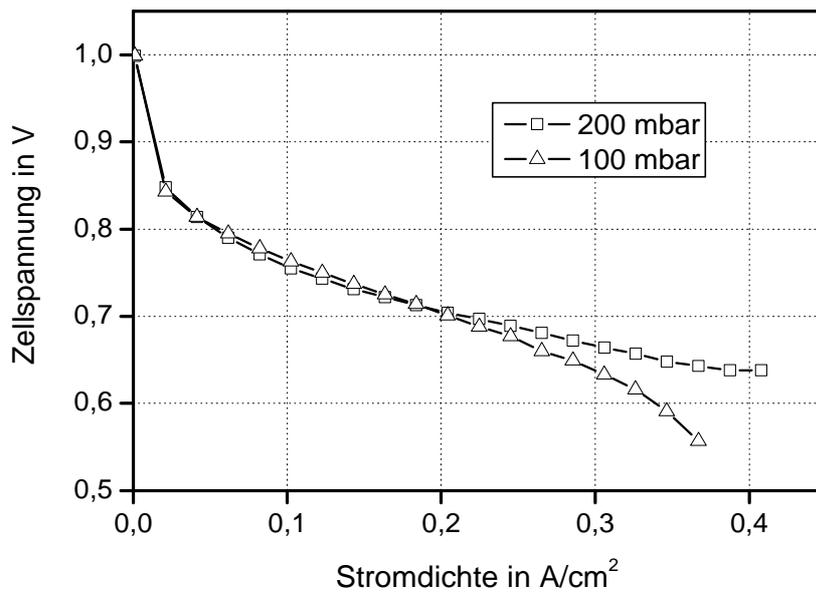


Abb. 12: Gemessene U-I Kennlinie bei 100 mbar und 200 mbar Betriebsüberdruck.

Die Messergebnisse zeigen einen verbesserten Betrieb für höhere Betriebsdrücke. Dies begründet sich durch die höheren Partialdrücke und den damit verbundenen verbesserten Stofftransport durch die Gasverteilung zu den Elektroden. Eine Druckerhöhung wirkt sich auch positiv auf die Konzentrationsverluste aus und verringert diese. Ein erhöhter Betriebsdruck ist jedoch immer mit einem höheren Bedarf an Kompressorleistung zur Gasversorgung verbunden. In diesem Fall kann bei der energetischen Optimierung eines Brennstoffzellensystems ein geringerer Betriebsdruck für das System insgesamt ein verbessertes Ergebnis erzielen [10].

2.5.2 Betriebsleistung und Betriebsarbeitspunkt

Die U-I Kennlinie der Brennstoffzelle gilt für den stationären Betrieb. Wird die Brennstoffzelle mit einem Verbraucher belastet, stellt sich ein auf der U-I Kennlinie liegender Arbeitspunkt entsprechend des Schnittpunktes zwischen Widerstandsgerade und U-I Kennlinie ein. Die Leistungskurve der Brennstoffzelle entspricht dem Produkt aus Spannung und Strom für die gesamte U-I Kennlinie. Die Leistungskurve steigt mit der Stromdichte, erreicht ein Maximum und fällt aufgrund der fallenden Brennstoffzellenspannung bei hohen Stromdichten (Konzentrationsverluste) und den zunehmenden inneren Verlusten rapide ab. Somit wird die maximale Leistung der Brennstoffzelle nicht bei der maximalen Stromdichte erreicht, sondern bei geringeren Stromdichten [33]. Abb. 13 zeigt eine gemessene Leistungskennlinie als Funktion des Stroms. Die Messung ist an einem Stack mit fünf Einzelzellen und einer Membranfläche je Zelle von 100 cm² entstanden.

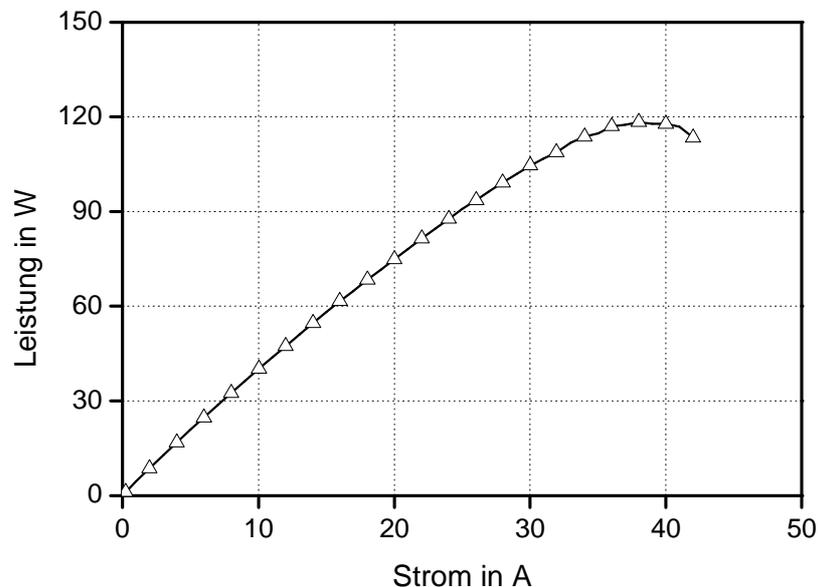


Abb. 13. Gemessene Leistungskennlinie eines Brennstoffzellenstacks mit 5 Einzelzellen und 100 cm² Membranfläche.

2.5.3 Kathodengas- und Anodengasbedarf

Die elektrische Ladung, die ein Mol Elektronen besitzt, ist durch die Faraday Konstante beschrieben. Die in einer Brennstoffzelle umgewandelte elektrische Ladung hängt daher direkt mit der verbrauchten Menge Wasserstoff und Sauerstoff zusammen. Je verbrauchtem Mol Wasserstoff wird daher die Ladungsmenge $2F$ (Gl. 42) ausgetauscht, je verbrauchtem Mol Sauerstoff wird die Ladungsmenge $4F$ (Gl. 43) ausgetauscht [33].

$$\dot{V}_{H_2} = \frac{I}{2 \cdot F} \quad (42)$$

$$\dot{V}_{O_2} = \frac{I}{4 \cdot F} \quad (43)$$

Der Brennstoffverbrauch und der Sauerstoffverbrauch eines Brennstoffzellenstacks können aus dem Strom, der Anzahl der Zellen und der ausgetauschten Ladungsmenge bestimmt werden.

Die Brennstoffströme werden durch Gl. 44 und Gl. 45, die Stöchiometrie λ und die Anzahl der Zellen eines Stack bestimmt. Die Stöchiometrie bestimmt, mit welchem Brenngasüberschuss die chemische Reaktion in der Brennstoffzelle stattfindet. Wird als Kathodengas Luft benutzt, muss außerdem berücksichtigt werden, dass der molare Anteil von Sauerstoff an der Luft 21% beträgt. Mit den molaren Massen von Luft ($M_{Luft} = 28,97 \cdot 10^{-3}$ kg/mol) und Wasserstoff ($M_{H_2} = 2,02 \cdot 10^{-3}$ kg/mol) ergeben sich die dem Stack zuzuführenden Brenngasströme zu:

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{2 \cdot F} \cdot I \cdot \lambda_{H_2} \cdot n \quad (44)$$

$$\dot{m}_{Luft} = \frac{M_{Luft}}{0,21 \cdot 4 \cdot F} \cdot I \cdot \lambda_{Luft} \cdot n \quad (45)$$

2.6 Dynamisches Betriebsverhalten

2.6.1 Allgemeine Bemerkungen

Eine dynamische Betriebsweise kennzeichnet sich durch zeitliche Veränderung der angeschlossenen Last. Eine Laständerung des Verbrauchers führt bei der Brennstoffzelle zu einer Änderung des Laststromes und entsprechend der U-I Kennlinie zu einer Verschiebung des Arbeitspunktes. Zwischen Widerstandsgerade und U-I Kennlinie stellt sich ein neuer statischer Arbeitspunkt ein [18]. In dem Beispiel in Abb. 14 sind zwei Widerstandsgeraden einer geänderten Lastsituation eingezeichnet. Entsprechend des Schnittpunkten der Widerstandsgeraden mit der Brennstoffzellenkennlinie stellt sich ein Arbeitspunkt und ein entsprechender Strom ein. Die Spannung der Brennstoffzelle sinkt infolge der Laständerung von ca. 3,6 V auf ca. 3,4 V und der Strom steigt von 18 A auf 32 A.

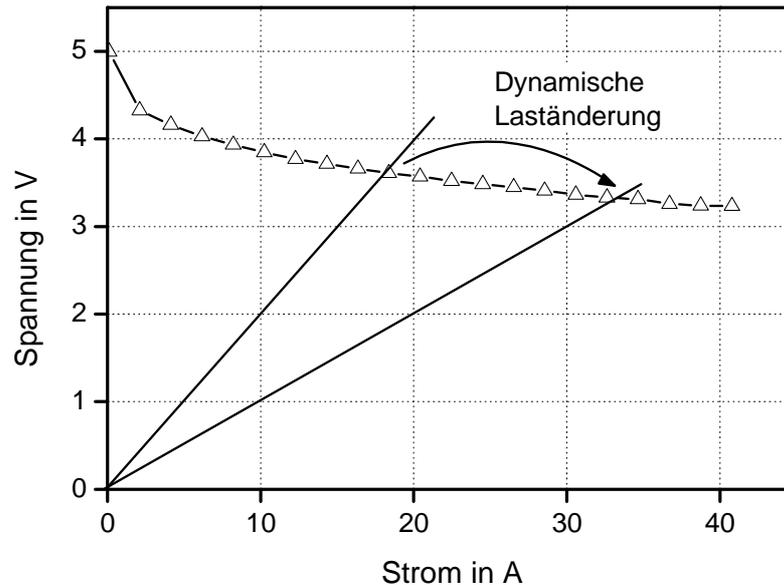


Abb. 14: Eine Laständerung führt zu einer Verschiebung des Arbeitspunktes entlang der statischen U-I Kennlinie der Brennstoffzelle.

Spannung und der Strom einer PEM Brennstoffzelle können nicht von einem statischen Arbeitspunkt zu einem anderen statischen Arbeitspunkt springen. Die Klemmenspannung und der Brennstoffzellenstrom weisen einen entsprechenden dynamischen Verlauf auf. Zur Beurteilung und Untersuchung der dynamischen Eigenschaften von PEM Brennstoffzellen werden die Reaktionen des Brennstoffzellenprozesses in den Elektroden an der Drei-Phasen-Grenzschicht zwischen Elektrolyt, Elektronenleiter und Katalysator, die Stofftransportvorgänge und die thermischen Eigenschaften näher betrachtet.

2.6.2 Doppelschichtkapazität

Die in der Brennstoffzelle ablaufenden Reaktionen finden in den Elektroden (Anode und Kathode) statt. An der Phasengrenze zwischen Elektronenleiter und Ionenleiter stehen sich zwei Potentiale gegenüber, wodurch sich eine elektrochemische Doppelschicht bildet. Diese resultiert aus den unterschiedlichen inneren Potentialen zwischen Elektrolyt und Elektrode [34]. Zur Erklärung der elektrochemischen Doppelschicht existieren Modelle von Helmholtz, Gouy-Chapman und Stern. Abb. 15 zeigt das Schema der Doppelschicht von Helmholtz [5].

Durch elektrostatische Wechselwirkungen lagern sich Ionen (H^+ -Protonen) aus dem Elektrolyten auf der Elektrodenoberfläche an und werden physikalisch gebunden (Physisorption). Die Bindung der Ionen an die Elektrode ist schwach, wodurch sie

ihre Solvathülle behalten. Diese Ionen bilden die äußere Helmholtzoberfläche. Diese bildet die Grenzfläche zwischen Ionenleiter und Elektronenleiter ohne Ladungsausgleich. Durch zusätzliche chemische Wechselwirkungen kommt es zur spezifischen Adsorption von Ionen an der Elektrodenoberfläche. Diese Ionen streifen ihre Solvathülle auf der Elektrodenseite ab und stellen die innere Helmholtzfläche dar, vgl. Abb.15 [23].

In der von Helmholtz erstmalig beschriebenen Doppelschicht kommt es an der Grenzschicht zwischen Ionen- und Elektronenleiter zu einer Ansammlung von Ladungsträgern im Elektrolyten und in den Elektroden ohne Ladungsausgleich. Diese sich gegenüberstehenden Potentiale bilden eine kapazitive Schicht. Der Kondensator ist entladen wenn der Elektrolyt und die Elektrode keine Ladungsträger enthalten. Dieser so von Helmholtz angenommenen starren Doppelschicht können Kapazitätsbeläge zugeordnet werden. Diese sind von der Oberfläche und der Oberflächenbeschaffenheit abhängig [35]. Zum Vergleich sind die Werte des Kapazitätsbelages für glatte und poröse Elektrodenoberflächen in Tabelle 2 dargestellt.

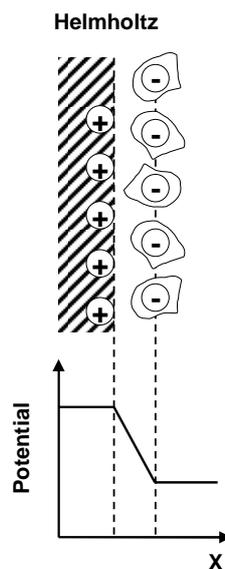


Abb. 15: Schema der Doppelschicht nach dem Modell von Helmholtz [12].

Tab. 2: Kapazitätsbeläge der Doppelschicht [34].

<u>Kapazitätsbeläge für Doppelschichtkapazitäten</u>	
Elektrodenbeschaffenheit	Kapazitätsbelag
<i>Glatte Elektroden</i>	$5 - 50 \mu F/cm^2$
<i>Hochporöse Elektroden</i>	$5 - 10 mF/cm^2$

Beim Anlegen einer Spannung an die Doppelschichtkapazität kommt es zu einer Ladungsspeicherung und es fließt ein kapazitiver Ladungsstrom. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Strom und der Kapazität (Gl.46):

$$\frac{dQ}{dt} = I_{Kap} = A \cdot C_D \cdot \frac{d\varphi}{dt} \quad (46)$$

Ein solches kapazitives Verhalten ist immer mit der Speicherung von Energie verbunden. Dieser Prozess läuft zeitverzögert, entsprechend einem PT1 Glied ab [6]. Die entsprechenden Zeitkonstanten beeinflussen das dynamische Verhalten der Brennstoffzelle.

2.6.3 Massentransportdynamik

In Kap. 2.2.5 ist der Massentransport der beteiligten Reaktanden, Wasserstoff an der Anode und Sauerstoff an der Kathode in PEM Brennstoffzellen beschrieben worden. Aus der allgemeinen Form der Stefan-Maxwell-Gleichung sind die Gleichungen zur Berechnung der Partialdrücke für Wasserstoff und Sauerstoff (die gegebenen Gleichungen beziehen sich auf den Betrieb mit Luft zur Kathodenversorgung) beschrieben worden. Im stationären Betrieb sind die Partialdrücke konstant [21]. Kommt es aufgrund einer dynamischen Belastung zu einer Stromänderung wird ein entsprechend größerer oder kleinerer Wasserstoff- und Sauerstoffmassenstrom benötigt. Da der elektrische Strom direkt mit dem Massentransport in der Brennstoffzelle verbunden ist, wird die Dynamik der Brennstoffzelle vom Materialtransport beeinflusst [20]. Der von der Brennstoffzelle benötigte Wasserstoff- und Sauerstoffmassenstrom wird entsprechend Kap. 2.5.3 berechnet.

Der Wasserstoff diffundiert von den Gaskanälen der Anode durch die poröse Gasdiffusionsschicht zur aktiven Grenzfläche. Hier findet die elektrochemische Reaktion statt und der Wasserstoff reduziert sich zu Wasserstoffprotonen, die durch die Membran zur Kathode wandern. Dieser Transport ist eng mit dem Wassergehalt der Membran verbunden [25]. Auf der Kathodenseite diffundiert der Luftsauerstoff von den Gaskanälen durch die poröse Gasdiffusionsschicht ebenfalls zur aktiven Grenzfläche und oxidiert hier mit den Wasserstoffprotonen zu Wasser. Nimmt die resultierende Stromdichte plötzlich ab oder zu, so nimmt ebenfalls die Protonenkonzentration in der Membran ab oder zu [36]. Der Anstieg oder Abfall der Protonenkonzentration in der Membran unterliegt hierbei einer zeitlichen Verzögerung, die aufgrund der Kopplung der Protonenbewegung im Elektrolyten an die Hydrathülle, direkt mit der Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers im Elektrolyten zusammenhängt [25], [37].

Die Dynamik mobiler Protonen im Elektrolyten lassen sich nach [38] als Verzögerungsglied erster Ordnung (PT1 Glied) darstellen. Der zeitliche Verlauf des Anstiegs der Protonenkonzentration folgt einer *exponentiellen Funktion* und wird durch Gl. 47 beschrieben. Abb. 16 zeigt den exponentiellen Anstieg der Protonenkonzentration in der Membran bei einer sprunghaften Laständerung. Ähnlich verhält sich der Sachverhalt bei einer sprunghaften Lastverringering. Der Verlauf der Protonenkonzentration folgt sowohl für positive als auch negative Laständerung dem Verlauf einer *exponentiellen Funktion* [58].

$$c_{H^+}(t) = c_{H^+(0)} + \Delta c_{H^+} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_M}} \right) \quad (47)$$

Bei einer abrupten Änderung des Stroms, verursacht z.B. durch einen Lastabwurf, besitzt die Membran aufgrund des hohen Stromes vor dem Stromsprung zunächst eine höhere Protonenkonzentration, wodurch es zu geringeren ohmschen Überspannungen kommt. Durch die Reduzierung der Last (Lastabwurf) wird im weiteren zeitlichen Verlauf die Produktion von Wasser aufgrund der chemischen Reaktion an der Anode verringert, die Wasserkonzentration im Elektrolyten nimmt ab. Entsprechend der Änderung des Massenstroms bei einer dynamischen Betriebsweise ändern sich die Partialdrücke der Reaktanden. Bei einer Laständerung ändert sich entsprechend der Protonenbewegung in der Membran auch der benötigte Wasserstoff- und Sauerstoffvolumenstrom. Dies beeinflusst die Partialdrücke der Gase. Die instationäre Änderung des Wasserstoff- und Sauerstoffpartialdrucks kann durch die ideale Gasgleichung ausgedrückt werden, vgl. Gl. 48 und 49 [20].

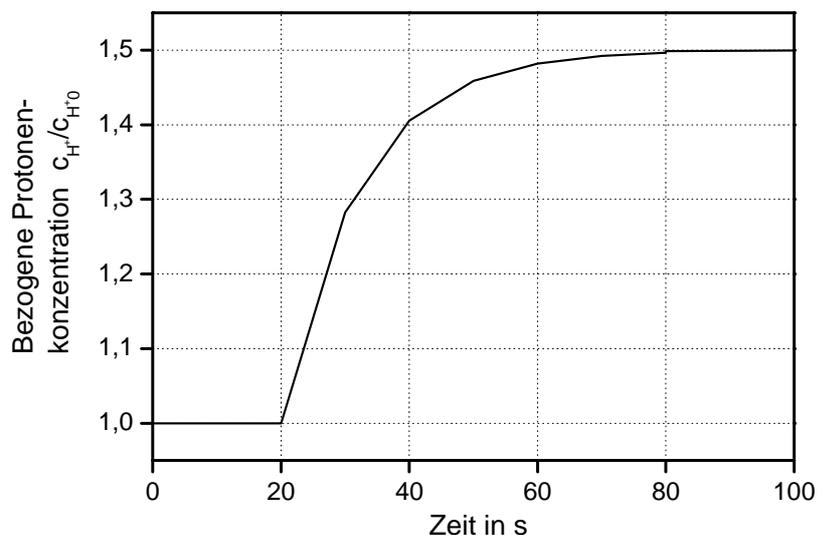


Abb. 16: Konzentration mobiler Protonen in der Membran bei einer sprunghaften Stromänderung zum Zeitpunkt $t = 20s$ [38].

$$\frac{V_A}{RT} \cdot \frac{dp_{H_2}^s}{dt} = \dot{m}_{H_2} - \frac{I}{2F} \quad (48)$$

$$\frac{V_K}{RT} \cdot \frac{dp_{O_2}^s}{dt} = \dot{m}_{O_2} - \frac{I}{4F} \quad (49)$$

Bei dynamischer Betriebsweise der Brennstoffzelle kommt es zu einer Zeitverzögerung zwischen elektrischem Strom und Wasserstoff- und Sauerstoffpartialdruck. Das Zeitverhalten kann durch Gl. 50 und 51 ausgedrückt werden [39]:

$$\tau_A \frac{d\dot{m}_{H_2}}{dt} = \frac{I}{2F} - \dot{m}_{H_2} \quad (50)$$

$$\tau_K \frac{d\dot{m}_{O_2}}{dt} = \frac{I}{4F} - \dot{m}_{O_2} \quad (51)$$

Das dynamische Verhalten der Klemmenspannung einer PEM Brennstoffzelle ist von der Zeitkonstante der Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers im Elektrolyten und von der Gasdiffusion in der Gasdiffusionsschicht abhängig. In der Literatur werden Werte für die resultierende Zeitverzögerung von 60 s in J. T. Hinatsu [29] und 80 s in R. Cownden [20] angegeben [5], [23], [29], [40].

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Aufbau des Versuchsstandes

Für die experimentellen Untersuchungen ist ein Versuchsstand für PEM Brennstoffzellen aufgebaut worden. Der Versuchsstand erlaubt die Untersuchung kleiner Stacks und Einzelzellen. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde ein fünfzelliger Stack des Herstellers UBzM (Ulmer Brennstoffzellen Manufaktur) verwendet. Die für die Durchführung und Auswertung der Messungen relevanten technischen Betriebsdaten des Stacks sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tab. 3: Parameter des verwendeten BZ Stacks [41].

<i>Verfahrenstechnische Betriebsdaten</i>	
<i>Anzahl der Zellen</i>	5
<i>Aktive Zellfläche je Zelle</i>	100 cm ²
<i>Betriebstemperatur</i>	30 – 60°C
<i>Max. Druck Anode / Kathode</i>	500 mbar / 500 mbar
<i>Max. Druckdifferenz zw. Anode und Kathode</i>	500 mbar
<i>Elektrische Betriebsdaten</i>	
<i>Startspannung</i>	4,0 V
<i>Unterspannung</i>	2,6 V

Die Versorgung der Brennstoffzelle mit den benötigten Medien erfolgt durch laborinterne bzw. gebäudeinterne Versorgungssysteme. Abb. 17 zeigt das Technologieschema des aufgebauten Versuchsstandes.

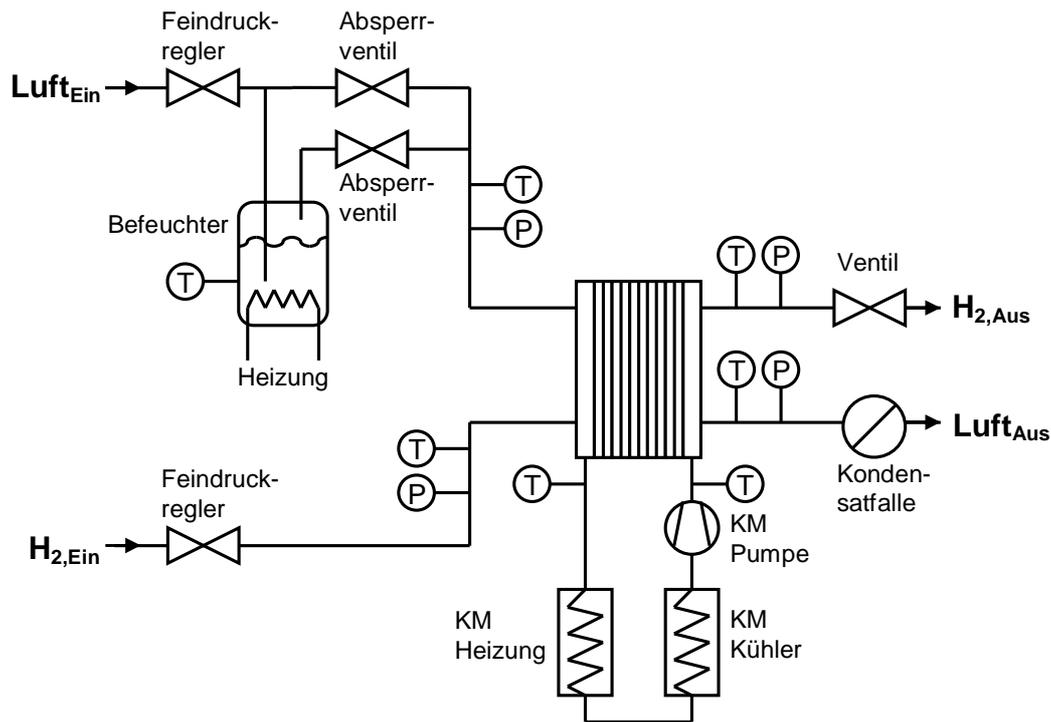


Abb. 17. Technologieschema des Brennstoffzellenversuchsstandes.

Die Brennstoffzelle wird mit reinem Wasserstoff betrieben. Dieser wird mit einem Elektrolyseur direkt im Labor hergestellt und über ein Leitungssystem dem Teststand zugeführt. Im Versuchsstand kann zwischen zwei Alternativen der Wasserstoffversorgung gewählt werden. Über eine Feindruckregelung kann die Anode der Brennstoffzelle mit konstantem Wasserstoffdruck beaufschlagt werden. Der mit der Feinreduzierung einstellbare Druckbereich reicht von 10 mbar - 500 mbar Überdruck. Der anodenseitige Auslass ist mit einem elektromagnetischen Ventil verschlossen. Das Ventil öffnet sich in regelmäßigen Abständen und spült die Anode, um Wasser aus dem Stack zu entfernen und die Zellen mit Wasserstoff zu versorgen. Diese Betriebsart wird im Allgemeinen als „Dead End Betrieb“ bezeichnet [31]. Alternativ kann der Brennstoffzellenstack mit einem regelbaren Wasserstoffmassenstrom, der mit einem Massflowcontroller Typ KS5850i der Fa. Brooks Instrument B.V. reguliert wird, betrieben werden.

Die Kathode des Brennstoffzellenstacks wird mit Luftsauerstoff betrieben. Die Luftversorgung ist über die gebäudeinterne Druckluftanlage realisiert. Im Labor befinden sich Druckluftanschlusstellen. Die Druckluft wird über einen Feinfilter und einen Feinabscheider aufgearbeitet und über einen entsprechenden Feindruckregler der Brennstoffzelle zugeführt. Der mit der Feinreduzierung einstellbare Druckbereich reicht von 10 mbar - 500 mbar Überdruck. Parallel zu der Druckregelstrecke ist eine Massendurchflussregelstrecke aufgebaut.

Bei Bedarf kann die Luftversorgung umgeschaltet werden. An den kathodenseitigen Auslass ist ein Sammelgefäß für Kondensat angeschlossen. Der Kathodenauslass ist unverschlossen.

Vor Eintritt der Luft in den Brennstoffzellenstack kann das Prozessgas befeuchtet werden. Dies geschieht durch einen entsprechend dimensionierten Gasbefeuchter (Bubbler). Die Prozessluft durchläuft in dem Befeuchter ein Wasserbad, das elektrisch beheizt werden kann. Die Temperatur des Befeuchters wird gemessen und von dem Steuer-PC auf den eingestellten Sollwert geregelt. Durch Verändern der Befeuchtertemperatur wird der Feuchteanteil bzw. die Temperatur der Prozessluft beeinflusst. Der Befeuchter kann durch einen Bypass umgangen werden.

Zur Regelung der Stacktemperatur wird dem Kühlkreislauf des flüssigkeitsgekühlten Brennstoffzellenstacks bei Bedarf eine elektrische Heizung zugeschaltet. Zusätzlich ist ein großflächiger Kühlkreislauf auf der Rückwand des Teststandes installiert. Die Temperatur des Brennstoffzellenstacks wird durch diese kombinierte Heizung und Kühlung des Kühlmittelkreislaufes der Brennstoffzelle unabhängig von der thermischen Energieerzeugung des Stacks auf den Sollwert geregelt.

Die Konfiguration des Brennstoffzellenversuchsstandes erlaubt Untersuchungen bei konstanter Stacktemperatur. Die Befeuchtung des Kathodengases kann wahlweise zu- oder abgeschaltet werden. Hierdurch kann der Betrieb der Brennstoffzelle mit Befeuchtung oder mit Selbstbefeuchtung untersucht werden. Der offene Kathodenauslass erlaubt einen Betrieb der Brennstoffzelle im Bereich des Umgebungsdrucks [41], [42].

3.2 Messdatenerfassung und Steuerung

Die Messdatenerfassung und die Steuerung des Teststandes sind mit einem PC realisiert. Alle Sensorsignale werden auf eine PC-Messkarte Typ Meilhaus übertragen und mit der Software LabView weiterverarbeitet. Mit Hilfe programmierter Algorithmen werden aus den Sensorsignalen die Informationen für die Aktoren abgeleitet und diese angesteuert. Mit der grafisch programmierbaren Software werden die Messwerte visualisiert. Die Messdaten und Steuersignale für die Aktoren werden auf der Festplatte des PC gespeichert. Die Leistungssteuerung erfolgt über eine GBIP-Verbindung zu einem Frequenz Response Analyzer (FRA) zur elektronischen Last.

3.3 Betriebsbereich des Versuchsstandes

Der Betriebsbereich des Versuchsstandes beschreibt die Untersuchungsmöglichkeiten des Teststandes. Diese beinhalten das statische und dynamische Verhalten der PEM Brennstoffzelle.

Die U-I Kennlinie einer Brennstoffzelle wird als statisches Verhalten beschrieben. Mit dem in Kap. 3.1 beschriebenen Versuchsstand kann die U-I Kennlinie bei verschiedener Parameterkonfiguration experimentell bestimmt werden. Die einstellbaren Parameter sind die Temperatur der Brennstoffzelle und der Betriebsdruck der Prozessgase. Die Last kann sowohl potentiostatisch als auch galvanostatisch betrieben werden. Bei der potentiostatischen Messung kann der Klemmenspannungsverlauf der Brennstoffzelle gemessen werden. Über den PC werden die Stackspannung und die Einzelzellspannungen des Brennstoffzellenstacks gemessen und gespeichert.

Das dynamische Verhalten der Brennstoffzelle kann durch experimentelle Untersuchungen analysiert werden. Die Brennstoffzelle stellt ein System unbekanntem, dynamischen Verhaltens dar. In diesem Fall kann mit einer Anregung des Systems durch einen Impuls und der entsprechenden Antwort des Systems auf die dynamischen Eigenschaften geschlossen werden. In der Elektrotechnik wird als Anregung häufig ein Sprung verwendet. Die Brennstoffzelle kann mit einem Stromsprung angeregt werden und der zeitliche Verlauf der Klemmenspannung auf einen Stromsprung wird analysiert. Aufgrund des kapazitiven Verhaltens der Brennstoffzelle und des Kapazitätsbelages für poröse Oberflächen (vgl. Tabelle 2) werden kleine Zeitkonstanten erwartet. Der Verlauf der Klemmenspannung nach einem Stromsprung wird daher mit einem Speicheroszilloskop gemessen.

Die Zeitkonstante des Ionentransportes durch die Membran ist bekannt und beträgt 12 s. Der gesamte Verlauf sollte nach 60 s abgebildet sein. Diese langzeitdynamischen Messungen werden an demselben Teststand durchgeführt, jedoch wird die Messzeit erweitert. Hierzu kann wieder der PC genutzt werden.

Die dynamische Klemmenspannung kann ebenfalls bei verschiedenen Parameterkonfigurationen (Temperatur und Druck) gemessen werden.

3.4 Messergebnisse

3.4.1 Statische U-I Kennlinie

Die experimentelle Untersuchung des statischen Verhaltens der PEM Brennstoffzelle ist durch Messung der Einzelzellspannung und der Stromdichte bei verschiedenen Parametersätzen durchgeführt worden. Je Parametersatz sind mindestens 40 Messungen durchgeführt worden. Vor jedem Messpunkt ist die Anode gespült worden. Zwischen den Messpunkten wurde jeweils 100 Sekunden gewartet, damit sich ein stabiler Betriebspunkt einstellt. Um einen optimalen Feuchtehaushalt bei den Messungen zu gewährleisten, ist zunächst die Hystereseurve der Brennstoffzelle bei verschiedenen Befeuchtertemperaturen gemessen worden. Die folgenden Messungen sind mit dem in Abb. 18 dargestellten Messschema aufgenommen worden.

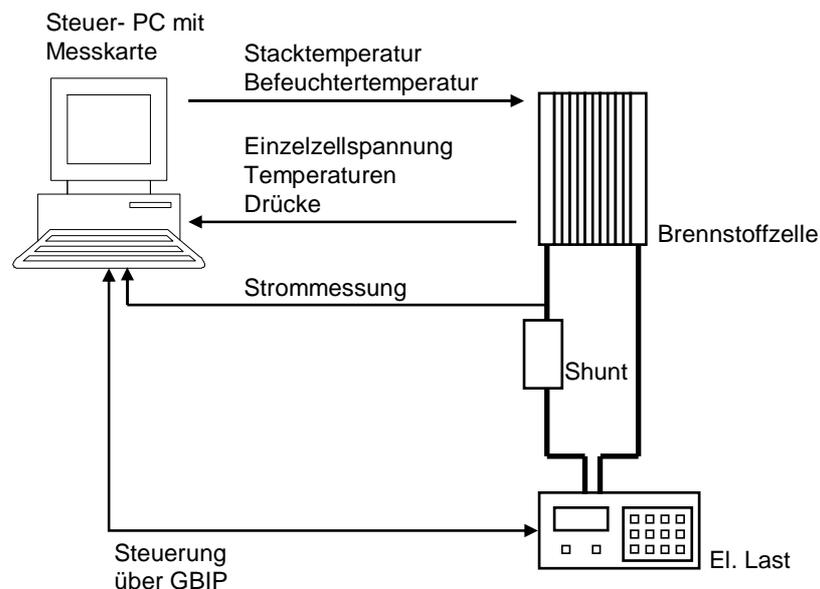


Abb. 18: Messschema für die U-I Messung.

3.4.2 Variation der Betriebstemperatur

Die in einer PEM Brennstoffzelle ablaufenden elektrochemischen Reaktionen sind geringfügig temperaturabhängig. Die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten einer PEM Brennstoffzelle ist vom Wassergehalt abhängig. Die maximale Arbeitstemperatur einer bei Umgebungsdruck betriebenen PEM Brennstoffzelle liegt daher unterhalb der Siedetemperatur von Wasser. Das Kaltstartvermögen ist in vielen Veröffentlichungen beschrieben und kann durchaus im Bereich negativer Temperaturen liegen. Der in dieser Arbeit untersuchte Temperaturbereich umfasst

den dauerhaft zulässigen Arbeitstemperaturbereich zwischen 40°C und 60°C. Abb. 19 zeigt die U-I Kennlinie der Brennstoffzelle bei verschiedenen Betriebstemperaturen und einem Betriebsüberdruck von 100 mbar. Das beste Ergebnis wird bei einer Betriebstemperatur von 50°C erreicht. Bei einer höheren Temperatur steigt die Wasseraufnahmefähigkeit der Kathodenluft. Bei höheren Betriebstemperaturen steigt daher die mit der Kathodenabluft aus dem Stack ausgetragene Feuchtigkeit und die Membran neigt zur Austrocknung. Die Messergebnisse zeigen für eine Betriebstemperatur von 60°C bei hohen Stromdichten einen stärkeren Spannungsabfall als bei 40°C und 50°C. Aufgrund des höheren Feuchtigkeitsaustrages bei 60°C Betriebstemperatur hat sich die Membranleitfähigkeit verringert und die Klemmenspannung ist im Vergleich zu den Messergebnissen bei niedrigeren Betriebstemperaturen geringer. Die weiteren Messungen sind daher bei 50°C Betriebstemperatur durchgeführt worden [39].

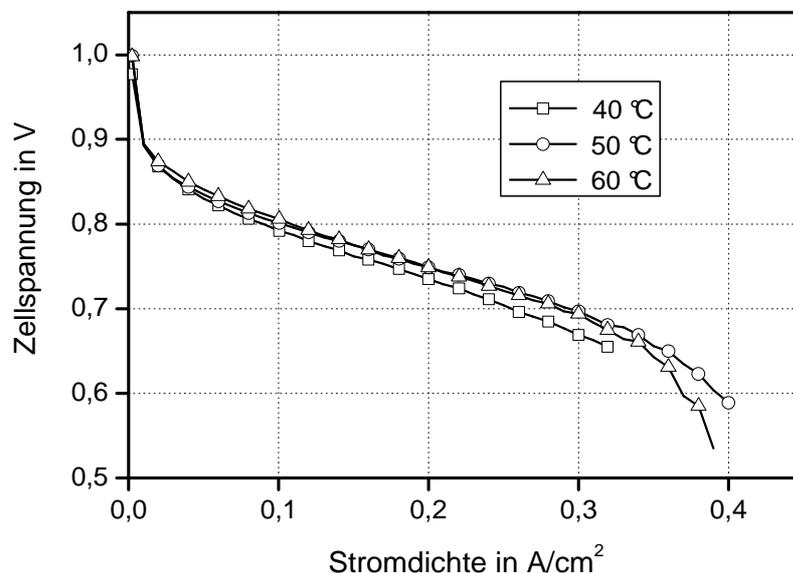


Abb. 19: Experimentell ermittelte U-I Kennlinie bei verschiedenen Betriebstemperaturen und 100 mbar Kathoden- und Anodengasdruck.

3.4.3 Variation des Betriebsüberdrucks

Die in einer PEM Brennstoffzelle ablaufenden elektrochemischen Reaktionen sind im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit weitaus stärker druckabhängig. Ein höherer Überdruck bewirkt eine verbesserte Versorgung der Kathodenelektrode mit Luftsauerstoff. Hierdurch werden die Verluste durch Massentransportlimitierungen verringert. Um eine Zerstörung der Membrane zu vermeiden, sollen an der Kathode und Anode näherungsweise gleiche Drücke herrschen [39].

Abb. 20 zeigt die U-I Kennlinie der Brennstoffzelle bei verschiedenen Betriebsüberdrücken und konstanter Betriebstemperatur von 50°C. Die Messergebnisse für höhere Betriebsüberdrücke zeigen eine deutlich höhere Zellspannung. Dieser Effekt ist vor allem bei höheren Stromdichten zu beobachten, was durch die Verringerung der Massentransportlimitierung aufgrund der Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes an der Kathode begründet wird. Die weiteren Messungen sind mit einem Betriebsüberdruck von 200 mbar durchgeführt worden.

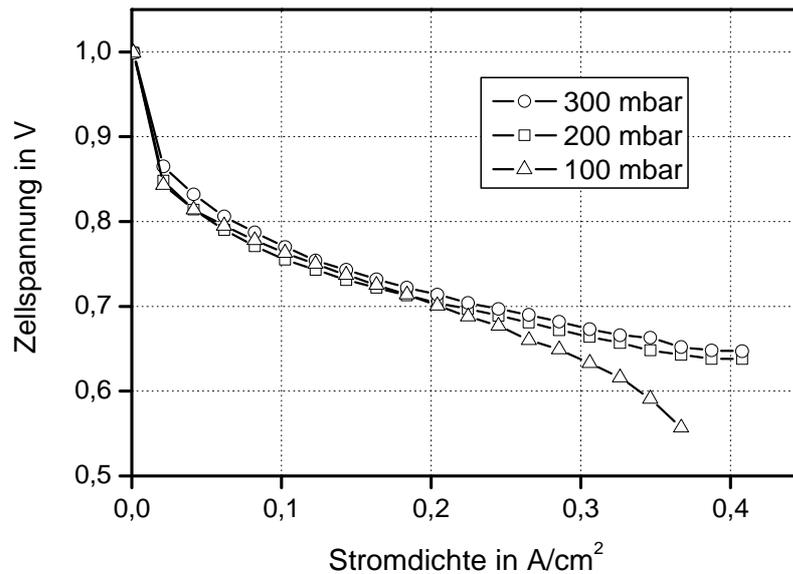


Abb. 20: Experimentell ermittelte U-I Kurve bei verschiedenen Betriebsüberdrücken und konstanter Betriebstemperatur von 50°C.

3.4.4 Auswertung der statischen Messungen

In Kap. 3.4 und den folgenden Unterkapiteln sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum statischen Verhalten der PEM Brennstoffzelle exemplarisch diskutiert worden. Sie zeigen, dass eine Erhöhung der Betriebstemperatur einen positiven Einfluss auf die U-I Kennlinie der Brennstoffzellen hat. Die Temperaturabhängigkeit der reversiblen Zellspannung ist negativ, was zu einer Verringerung der Leerlaufspannung mit steigender Betriebstemperatur führt. Dies lässt zunächst keinen positiven Temperatureinfluss vermuten. Der negative Temperatureinfluss der reversiblen Zellspannung (vgl. Kap. 2.2.2) wird jedoch durch den positiven Einfluss der Betriebstemperatur auf die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten ausgeglichen. Insgesamt ergibt sich für die reale Brennstoffzelle ein positiver Temperatureinfluss.

Der Einfluss des Betriebsdruckes auf die U-I Kennlinie ist ebenfalls positiv. Mit steigendem Druck der Reaktionsgase steigt auch der Partialdruck der Medien. Dies

ist in Kap. 2.2.3 mit dem positiven Druckeinfluss auf die reversible Zellspannung beschrieben. In Kap. 2.3 werden die Verlustmechanismen der Brennstoffzelle beschrieben. Besonders die Massentransportverluste (bzw. Konzentrationsverluste) werden positiv durch einen höheren Druck beeinflusst. Eine Erhöhung des Anodendrucks im Bezug zum Kathodendruck wirkt sich zusätzlich positiv auf die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten aus. Der höhere Partialdruck an der Anode bewirkt eine verbesserte Befeuchtung des Elektrolyten mit Produktwasser, das durch die Druckdifferenz von der Anode zur Kathode transportiert wird [43].

3.5 Kurzzeitdynamisches Betriebsverhalten

3.5.1 Messanordnung

Unter dem dynamischen Verhalten eines technischen Systems wird die zeitliche Abhängigkeit bei Belastungsänderungen verstanden. In der Elektrotechnik wird das dynamische Verhalten eines technischen Systems anhand des Übertragungsverhaltens beschrieben. Das Übertragungsverhalten kann aus dem zeitlichen Verlauf der Sprungantwort ermittelt werden. Die Sprungantwort ist dabei das Ausgangssignal eines zeitinvarianten Systems dem am Eingang ein Sprung als Anregung zugeführt wird [20].

Im Fall der Brennstoffzelle wird als Anregung ein Stromsprung verwendet. Mit einer galvanostatisch betriebenen elektronischen Last kann ein Stromsprung generiert werden. Der zeitliche Verlauf der Klemmenspannung als Sprungantwort wird aufgezeichnet und kann anschließend analysiert werden. Abb. 21 zeigt den schematischen Messaufbau. Im Vergleich zur Messung der statischen U-I Kennlinie muss bei der dynamischen Messung der Sprungantwort der zeitliche Verlauf der Zellspannung gemessen werden.

Eine Abschätzung der Zeitkonstanten des Systems lässt aufgrund des hohen Kapazitätsbelages poröser Elektroden und kleiner ohmscher Widerstände kleine Zeitkonstanten erwarten (vgl. Tab 2). Die Spannungsmessung mit dem Steuer-PC aus Kap. 3.4 verfügt nicht über eine ausreichende zeitliche Auflösung und wird daher um ein Speicheroszilloskop erweitert. Das Speicheroszilloskop misst die Klemmenspannung direkt an den Klemmen der Brennstoffzelle. Der Stackstrom wird über einen Messwiderstand (Shunt) indirekt gemessen. Die Messdaten können über eine USB Schnittstelle aus dem Speicheroszilloskop ausgelesen werden.

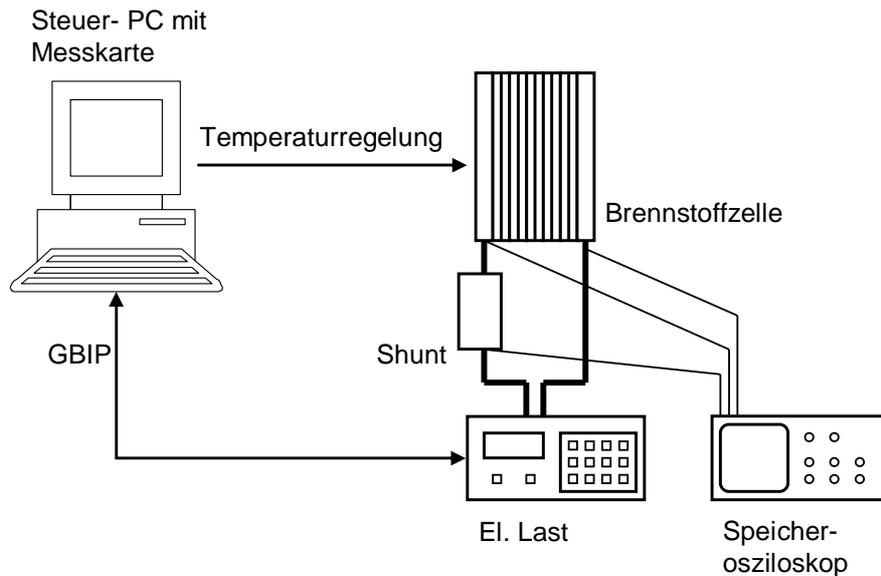


Abb. 21: Schematischer Messaufbau zur experimentellen Untersuchung des dynamischen Zellspannungsverlaufs.

Zur Anregung der Brennstoffzelle wird ein Stromsprung mit der elektronischen Last erzeugt. Da eine nicht ausreichende Flankensteilheit des Stromsprungs die Messung massiv verfälschen würde, ist das Oszillogramm des Stromsprungs in Abb. 22 dargestellt. Die Flankensteilheit des Stromsprungs kann Abb. 22 entnommen werden. Die Steilheit der Stromflanke beträgt 3,4 ms. In dieser Zeit springt der Strom von 20 A auf 10 A. Die Induktivität im Messkreis kann durch einen sorgfältigen Aufbau und geeignete Messleitungen stark reduziert und damit vernachlässigt werden.

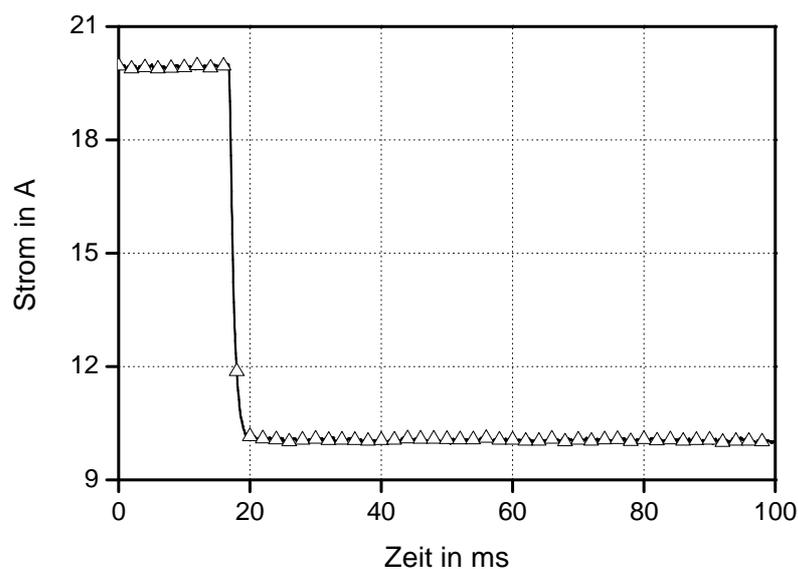


Abb. 22: Zeitlicher Verlauf des Stromsprungs von 20 A auf 10 A.

Zur Untersuchung der Beeinflussung der Betriebsparameter Druck, Temperatur und Arbeitspunkt auf den Spannungsverlauf bei einem Stromsprung sind Messungen bei verschiedenen Betriebsparametern durchgeführt worden. Die Temperatur des Stacks kann über eine elektrische Kühlwasserheizung geregelt werden. Die zuströmende Kathodenluft wird in einem Wasserbad befeuchtet. Das Wasserbad kann ebenfalls elektrisch beheizt werden, wodurch auch die Kathodenzuluft vorgewärmt wird. Der Wasserstoff wird nicht erwärmt. Mit diesem System kann die Betriebstemperatur konstant gehalten werden.

3.5.2 Stromsprung

Die Stromänderung während eines Stromsprungs ist entscheidend für die Anregung des Systems und damit für die Höhe der Spannungsänderung. Im linearen Arbeitsbereich der Brennstoffzelle bestimmt die Steigung der U-I Kennlinie die statische Spannungsänderung. Für die Bestimmung des dynamischen Verlaufs der Klemmenspannung wird der zeitliche Verlauf der Klemmenspannung mit einem Oszilloskop aufgenommen. Der Betrag des Stromsprunges muss ausreichend groß gewählt werden, so dass er eine signifikante Spannungsänderung verursachen kann. Zusätzlich soll der Einfluss der Stromänderung (ΔI) auf den Klemmenspannungsverlauf untersucht werden. Es sind daher Stromsprünge mit einer Stromänderung von 5 A, 10 A und 15 A durchgeführt worden. Die Klemmenspannungsverläufe sind für positive und negative Stromänderungen aufgenommen worden. Es konnte kein qualitativer Unterschied in der Auswirkung auf den Spannungsverlauf zwischen positiver und negativer Stromänderung festgestellt werden. Abb. 23 zeigt die normierte Sprungantwort der Brennstoffzellenklemmenspannung für positive Stromänderungen. Die Messung ist aus einem konstanten Arbeitspunkt heraus durchgeführt worden. Die Klemmenspannungsverläufe zeigen eine sehr steile Spannungsänderung unmittelbar nach dem Stromsprung (bei 10 ms). Anschließend nimmt die Klemmenspannung die Form eines abfallenden exponentiellen Verlaufs an und sinkt auf einen stationären Endwert. Die zugrunde liegende Zeitkonstante ist bei allen Verläufen ähnlich. Nach ca. 60 ms ist der exponentielle Verlauf abgeklungen und die Spannung hat wieder einen konstanten Wert erreicht.

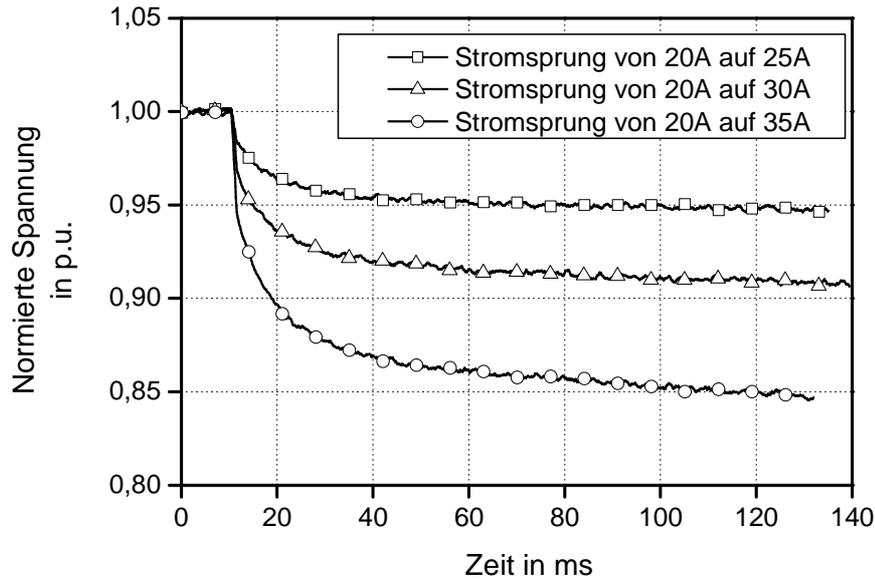


Abb. 23: Spannungsantwort des PEM Brennstoffzellenstacks auf Stromsprünge von 5 A, 10 A und 15 A (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C)

3.5.3 Arbeitspunkt

Da die Doppelschichtkapazität parallel zum nichtlinearen Aktivierungswiderstand liegt, der vor allem den Bereich kleiner Stromdichten prägt, ist zu erwarten, dass ein Stromsprung im mittleren Bereich der U-I Kennlinie keine Auswirkungen auf den Spannungsrückgang zeigt. Dies gilt sofern der lineare Arbeitsbereich der Kennlinie nicht verlassen wird. Mit dieser Messung wird die Beeinflussung durch den Arbeitspunkt auf den dynamischen Klemmenspannungsverlauf untersucht. Hierzu ist der dynamische Klemmenspannungsverlauf ausgehend von den Arbeitspunkten bei 10 A, 20 A und 30 A Brennstoffzellenstrom untersucht worden. Der Stromsprung ist für alle Arbeitspunkt mit einer Stromänderung von 10 A durchgeführt worden. Für negative Stromsprünge, d.h. Stromdichtereduzierung, ist der Verlauf der Stackspannung bei 40 A, 30 A und 20 A untersucht worden. Es konnte kein Unterschied bezüglich der qualitativen Wirkung auf die Klemmenspannung zwischen positiver und negativer Stromänderung festgestellt werden. Abb. 24 zeigt die dynamischen Klemmenspannungsverläufe bei verschiedenen Arbeitspunkten. Die Verläufe zeigen für jeden Arbeitspunkt einen identischen zeitlichen Verlauf. Die Klemmenspannungsverläufe zeigen einen analogen Verlauf zu Abb. 23. Die Spannung fällt unmittelbar nach dem Stromsprung steil ab und nimmt anschließend die Form eines abfallenden exponentiellen Verlaufs an. Nach ca. 60 ms erreicht die Klemmenspannung einen stationären Endwert. Die Messungen haben gezeigt, dass Veränderungen des Arbeitspunktes keinen Einfluss auf den dynamischen Verlauf der

Brennstoffzellenklemmenspannung haben, solange die Brennstoffzelle im linearen Arbeitsbereich bleibt.

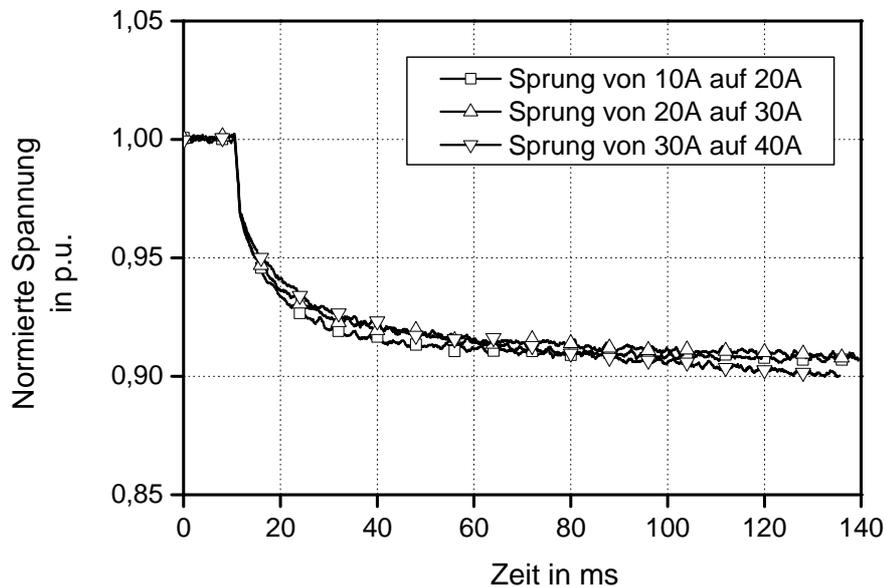


Abb. 24: Spannungsantwort bei einem Stromsprung aus verschiedenen Arbeitspunkten (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C) .

3.5.4 Einfluss der Betriebstemperatur

Wie die statischen Messungen gezeigt haben beeinflusst die Temperatur die Brennstoffzellenspannung besonders durch die Neigung der Brennstoffzelle, bei höheren Betriebstemperaturen auszutrocknen. Zur Untersuchung des Einflusses der Betriebstemperatur auf den dynamischen Verlauf der Klemmenspannung sollen die Temperaturen daher die Messung durch Austrocknung nicht verfälschen. Die in Abb. 19 dargestellten Messergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit nur kleinen Abweichungen der U-I Kurven für 40°C und 50°C bis zu einer Stromdichte von 300 mA/cm². Der Einfluss der Betriebstemperatur auf den dynamischen Klemmenspannungsverlauf ist durch einen Stromsprung von 10 A auf 30 A untersucht worden. Die Ergebnisse mit negativem Stromsprung (von 30 A auf 10 A) zeigen keinen Unterschied zum Verhalten bei positiven Stromsprüngen. Abb. 25 zeigt den dynamischen Verlauf der Klemmenspannung auf einen Stromsprung von 30 A auf 10 A. Die Spannung steigt unmittelbar nach dem Stromsprung steil an und nimmt anschließend einen exponentiellen Verlauf an. Nach ca. 60 ms erreicht die Klemmenspannung einen stationären Endwert. Das Ergebnis der Untersuchungen zeigt, dass die Betriebstemperatur keinen Einfluss auf den dynamischen Verlauf der Brennstoffzellenklemmenspannung hat.

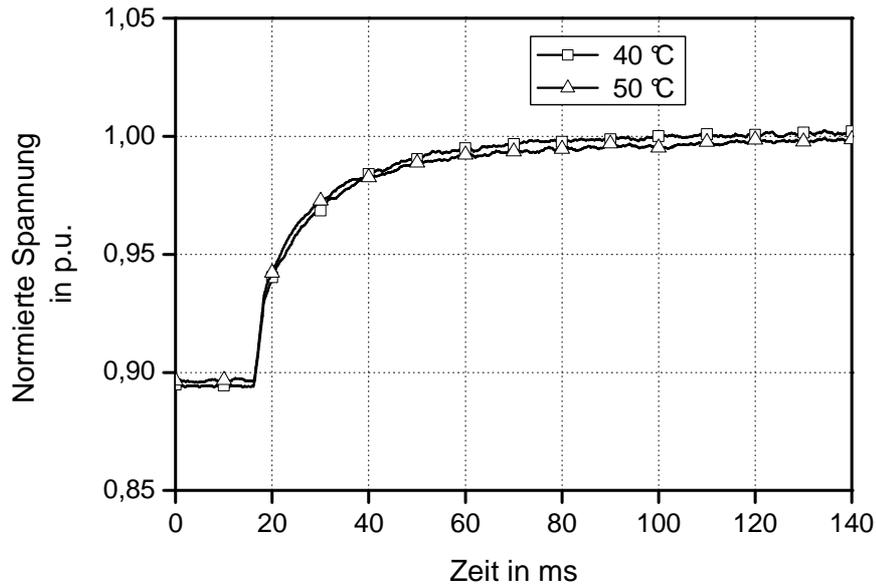


Abb. 25: Spannungsantwort auf einen Stromsprung von 20 A bei verschiedenen Betriebstemperaturen (Überdruck: 200mbar).

3.5.5 Einfluss des Betriebsüberdruckes

Die statischen Messungen (vgl. Abb. 20) haben gezeigt, dass der Betriebsdruck die U-I Kurve der Brennstoffzelle beeinflusst. Es konnte festgestellt werden, dass höhere Drücke besonders die Konzentrationsverluste verringern. In dem untersuchten Bereich konnte besonders ein stärkerer Spannungsabfalls für 100 mbar Betriebsdruck festgestellt werden. Der Einfluss des Betriebsdrucks auf den dynamischen Verlauf der Klemmenspannung wird bei Drücken von 100mbar bis 400 mbar untersucht. Die Betriebstemperatur des Stacks beträgt konstant 50°C. Der Strom springt von 30 A auf 10 A. Abb. 26 zeigt den dynamischen Verlauf der Klemmenspannung nach dem Stromsprung für verschiedene Betriebsdrücke. Die Spannung steigt unmittelbar nach dem Stromsprung steil an und nimmt anschließend die Form eines abfallenden exponentiellen Verlaufs an. Nach ca. 60 ms erreicht die Klemmenspannung einen konstanten Wert. Ein Einfluss des Betriebsdrucks auf den dynamischen Klemmenspannungsverlauf ist in dem untersuchten Druckbereich kaum festzustellen. Die Spannungsverläufe für Drücke von 200, 300 und 400 mbar zeigen einen identischen Verlauf und gleiches Zeitverhalten, dies letzts darauf schließen, dass der Druck groß genug ist um eine Verarmung von Sauerstoffmolekülen im Kathodengasraum entgegen zu wirken. Der Klemmenspannungsverlauf für einen Druck von 100 mbar weicht entsprechend auch von dem Verlauf der anderen Spannungen ab. In diesem Fall ist anzunehmen, dass es zu einer Verarmung an Sauerstoffmolekülen im Kathodengasraum in Folge des Stromsprungs gekommen

ist. Der niedrigere Verlauf der Klemmenspannung wird mit einer unzureichenden Gasversorgung des Stacks bei 100 mbar erklärt.

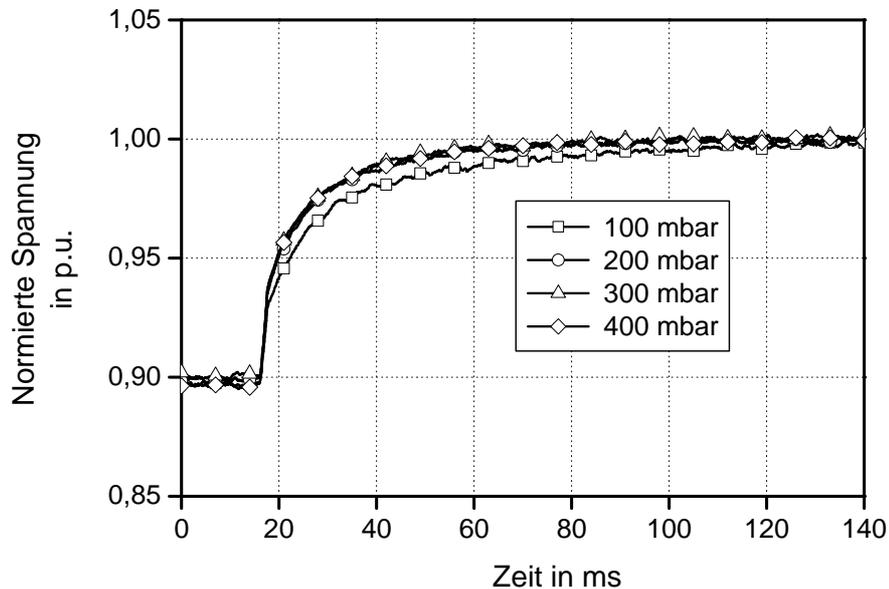


Abb. 26: Spannungsantwort auf einen Stromsprung von 20 A bei verschiedenen Betriebsdrücken (Temperatur 50°C).

3.5.6 Auswertung kurzzeitdynamisches Verhalten

In den Messungen ist der Einfluss der Betriebsparameter auf das kurzzeitdynamische Verhalten untersucht worden. Die Änderung der Sprunghöhe (Kap. 3.5.2), die Variation des Arbeitspunktes (Kap. 0), die Änderung der Betriebstemperatur (Kap. 3.5.4) und die Änderung des Betriebsüberdruckes (Kap. 0) zeigen keinen signifikanten Einfluss auf den kurzzeitdynamischen Verlauf der Brennstoffzellenklemmenspannung.

Die Klemmenspannungsverläufe der PEM Brennstoffzelle (kurzzeitdynamisches Verhalten) zeigen deutlich ein kapazitives Verhalten. Nach dem Stromsprung steigt die Klemmenspannung zunächst sprunghaft an. Die Höhe des Anstiegs entspricht dem Membranwiderstand der Brennstoffzelle. Im weiteren Verlauf zeigt der Klemmenspannungsverlauf ein typisches RC-Verhalten. Der Spannungsanstieg entspricht einer e-Funktion. Die zugrunde Zeitkonstante ist abhängig von der Doppelschichtkapazität und dem nichtlinearem Widerstand (Aktivierungs- und Konzentrationswiderstand) der Brennstoffzelle. Bei dem untersuchten Brennstoffzellenstack beträgt die Zeitkonstante des dynamischen Verlaufs 21 ms. Die Höhe der Spannungsantwort variiert mit der Größe des Stromsprungs (vgl. Abb. 23). Dieses Ergebnis wird auch durch die Arbeit von C. Wang [44] bestätigt.

3.6 Langzeitdynamisches Betriebsverhalten

3.6.1 Einführung

Bei einem Stromsprung kommt es zu einer abrupten Änderung des Laststroms und damit zu einer Änderung der Stromdichte. Die produzierte Strommenge steht in direktem Zusammenhang zum Wasserstoffverbrauch. Je umgesetztes Mol Wasserstoff wird die Ladungsmenge $2 F$ ausgetauscht. Daher führt eine Erhöhung der Stromdichte zu einem erhöhten Verbrauch an Wasserstoff und Wasserstoffprotonen (vgl. Kap. 2.6.3). Die Konzentration bzw. die Protonendichte im Elektrolyten ist direkt an die Stromdichte gekoppelt (vgl. Kap. 2.6.3) [5].

Der zu erwartende Zeitbereich liegt im Bereich der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser im Elektrolyten. Die Zusammenhänge sind in Kap. 2.6.3 erläutert. Diese wird in J. T. Hinatsy et al. [29] mit 60 s für Nafion mit einer Dicke von 100 μm angegeben. Zur Messung der Langzeitdynamik wird der Verlauf der Klemmenspannung gemessen. Langzeitdynamische Untersuchungen werden bei unterschiedlichen Stromsprungstärken, unterschiedlichen Arbeitspunkte („Vorbelastungen“), Betriebsdrücke und Betriebstemperatur durchgeführt und im Folgenden erläutert.

3.6.2 Stromsprung

In dieser Messreihe ist der Laststrom der Brennstoffzelle sprunghaft variiert worden. Abb. 27 zeigt den Verlauf Klemmenspannung nach einer Stromänderung. Zum Zeitpunkt $t = 60 \text{ s}$ ist der Strom von 5 A auf 15 A erhöht worden. Zum Zeitpunkt $t = 120 \text{ s}$ ist der Strom von 15 A auf 35 A erhöht worden. Zum Zeitpunkt $t = 200 \text{ s}$ erfolgte eine Stromänderung von 35 A auf 27,5 A und zum Zeitpunkt $t = 270 \text{ s}$ erfolgte eine Reduzierung des Stroms auf 10 A und nach 335s eine Stromerhöhung auf 12,5 A.

Bei der Analyse fällt auf, dass der Betrag der Stromänderung einen Einfluss auf die Höhe der Über- oder Unterschwinger der Klemmenspannung hat.

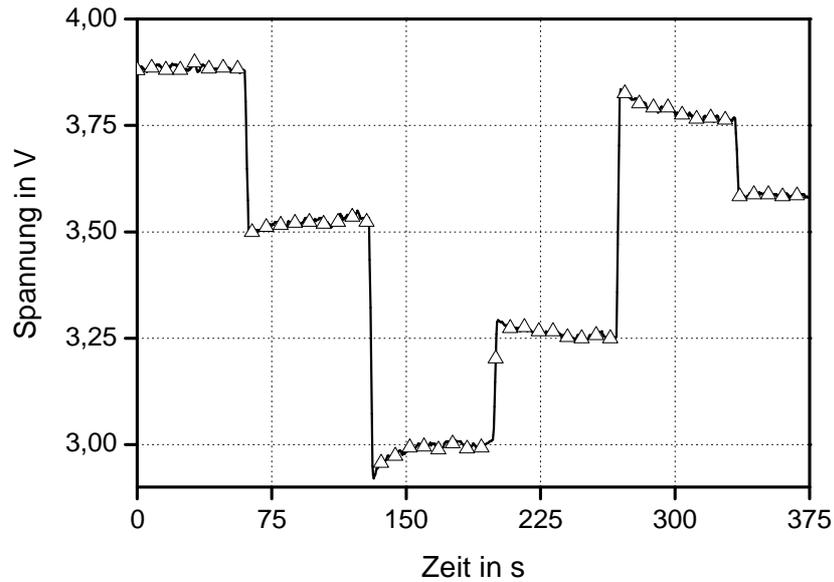


Abb. 27: Zeitlicher Verlauf der Spannung bei Stromsprüngen (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C).

3.6.3 Einfluss des Arbeitspunktes

In Abb. 28 sind die Klemmenspannungsverläufe für eine gleich bleibende Änderung des Stroms, ausgehend von verschiedenen Arbeitspunkten, abgebildet. Die Änderung des Stroms beträgt jeweils 10 A. Zum Zeitpunkt $t = 90$ s ändert sich der Strom von 5 A auf 15 A und zum Zeitpunkt $t = 160$ s ändert sich der Strom von 15 A auf 25 A. Zum Zeitpunkt $t = 240$ s ändert sich der Strom von 25 A auf 15 A und bei $t = 320$ s von 15 A auf 5 A.

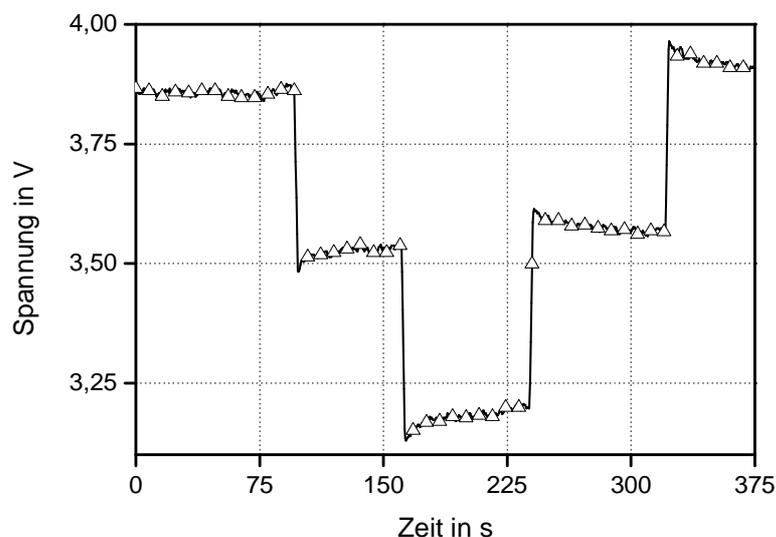


Abb. 28: Zeitlicher Verlauf der Spannung bei Stromänderungen von 10 A aus verschiedenen Arbeitspunkten der Brennstoffzelle (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C) .

3.6.4 Einfluss der Betriebstemperatur

In Abb. 29 ist der Klemmenspannungsverlauf nach einem Stromsprung von 30 A auf 10 A für verschiedene Betriebstemperaturen gezeigt. Der Verlauf der Klemmenspannung bei einer Betriebstemperatur von 40°C und der Verlauf bei einer Betriebstemperatur von 50°C verlaufen parallel zueinander. Beide Klemmenspannungen steigen unmittelbar nach dem Stromsprung innerhalb weniger ms an und fallen nach ca. 65 s auf einen stationären Wert wieder geringfügig ab. Der Verlauf des Spannungsabfalls entspricht einer exponentiellen Funktion mit einer Zeitkonstante von 12,1 s.

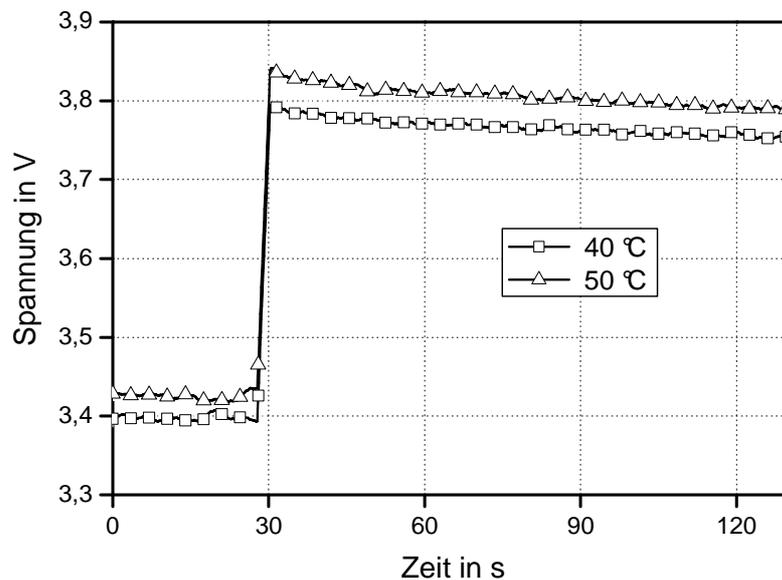


Abb. 29: Spannungsverlauf nach einem Stromsprung von 30 A auf 10 A bei 40°C und 50°C (Überdruck 200 mbar).

3.6.5 Einfluss des Betriebsüberdruckes

In Abb. 30 ist der Klemmenspannungsverlauf nach einem Stromsprung von 20 A auf 10 A für verschiedene Betriebsdrücke gezeigt. Der Verlauf bei 100 mbar und der Verlauf bei 200 mbar Überdruck zeigen im dynamischen Verlauf das gleiche Verhalten. Nach dem Stromsprung steigt die Spannung und fällt nach einer exponentiellen Funktion auf einen stationären Wert ab. Die Zeitverzögerung beträgt ca. 60 s.

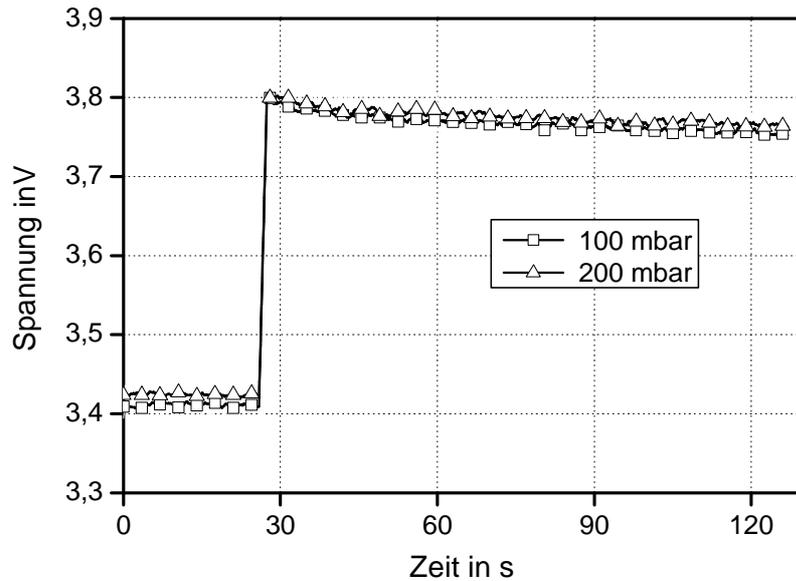


Abb. 30: Spannungsverlauf nach einem Stromsprung von 30 A auf 10 A bei 100 mbar und 200 mbar (Temperatur 50°C).

3.6.6 Auswertung langzeitdynamisches Verhalten

Die oben beschriebenen Messungen zum langzeitdynamischen Verhalten der PEM Brennstoffzelle zeigen für alle untersuchten Betriebszustände ein ähnliches Zeitverhalten. Zum Zeitpunkt des Stromsprungs springt die Klemmenspannung innerhalb weniger Millisekunden (vgl. Kurzzeitverhalten) auf ein entsprechend des Stroms, verändertes Spannungsniveau. Hierbei kommt es bei einer Lasterhöhung zu einem Über- und bei Lastreduzierung zu einem Unterschwingen der stationären Klemmenspannung. Entsprechend einer exponentiellen Funktion sinkt bzw. steigt die Klemmenspannung anschließend auf ihren stationären Wert. Die Messungen haben gezeigt, dass dieses Verhalten nicht von der Betriebstemperatur oder dem Betriebsüberdruck abhängt (vgl. Abb. 29 und 30). Die experimentellen Ergebnisse werden auch durch die Arbeiten von J. C. Amphlett [19] und C. Wang [21] bestätigt.

Es konnte festgestellt werden, dass die Höhe der Über- bzw. Unterschwingung abhängig von der Größe der Stromänderung des Stromsprungs ist. Y. Qiangu [45] bestätigt dieses Verhalten in seiner Arbeit und beschreibt zusätzlich einen Zusammenhang zwischen Befeuchtung und der Höhe der Über- bzw. Unterschwingung. Abb. 31 zeigt den normierten zeitlichen Verlauf der Klemmenspannung bei unterschiedlichen Stromsprungstärken. Deutlich ist der Einfluss der Stromänderung auf die Unterschwingung zu erkennen. Für eine Stromänderung von 15 A fällt die Unterschwingung wesentlich deutlicher aus als bei einer Stromänderung von 5 A. Die Zeitkonstante des Langzeitverhaltens ist bei allen

Messungen identisch. Abb. 32 zeigt einen Stromsprung mit $\Delta I = 10 \text{ A}$, von 5 A auf 15 A und von 15 A auf 25 A. Ein Zusammenhang zwischen Arbeitspunkt und Höhe des Unterschwingens der Klemmenspannung kann nicht festgestellt werden. Die Abweichung nach dem Stromsprung lässt sich mit dem nichtlinearen Verhalten der statischen U-I Brennstoffzellenkennlinie erklären, die bei größeren Stromdichten aufgrund steigender Verluste stärker sinkt. Dies führt zu einem höheren Widerstandswert, der in der Analyse des dynamischen Spannungsverlaufs zu einem entsprechend ausgeprägter vorhandenen Spannungsabfall führt.

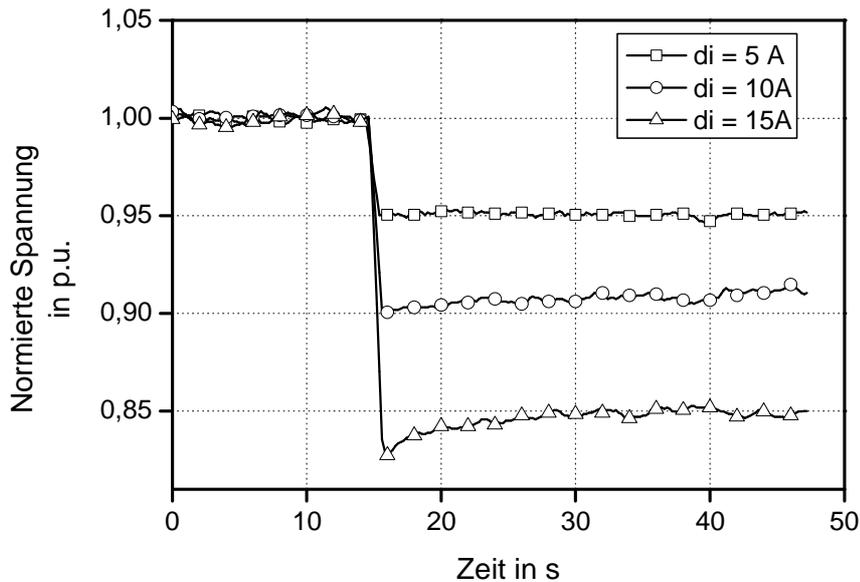


Abb. 31: Normierter Spannungsverlauf bei Stromsprüngen von 5 A, 10 A und 15 A (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C).

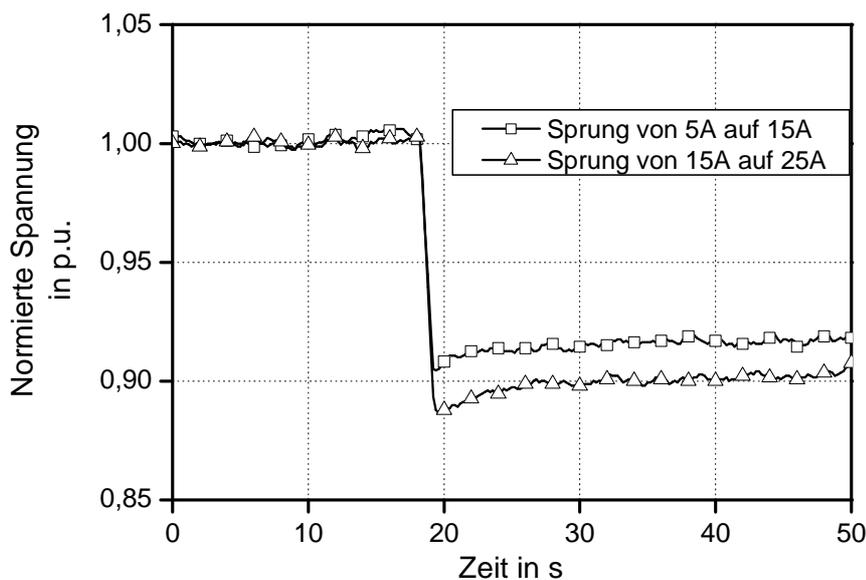


Abb. 32: Normierter Spannungsverlauf bei Stromsprüngen von 5 A auf 15 A und von 15 A auf 25 A (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C).

3.7 Fehlerabschätzung

3.7.1 Fehlerberechnung

Im Anhang sind die verwendeten Messgeräte gelistet und deren Fehlertoleranz in einer Tabelle angegeben. Um den Fehler x einer physikalischen Messgröße y abzuschätzen, bei der mehrere Einzelfehler zusammen betrachtet werden müssen, wird das Fehlerfortpflanzungsgesetz angewandt [46]. Werden ausschließlich relative Fehler betrachtet berechnet sich der Gesamtfehler wie folgt:

$$\frac{dx}{x} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dy_i} \right) \cdot \Delta y_i \quad (52)$$

Für die realisierte Strommessung über einen Messwiderstand berechnet sich der Gesamtfehler aus dem Fehler der Spannungsmessung und dem Fehler des Messwiderstandes zu:

$$\frac{dl}{I} = \left(\frac{1}{I} \cdot \frac{dl}{dU_{Shunt}} \right) \cdot \Delta U_{Shunt} + \left(\frac{1}{I} \cdot \frac{dl}{dR_{Shunt}} \right) \cdot \Delta R_{Shunt} \quad (53)$$

Mit den Werten aus Tab. 5 im Anhang ergibt sich ein relativer Fehler für die Strommessung von 1,3 % für die statischen Messungen und für die dynamischen Messungen von 4 %. Für die Spannung ergibt sich ein Messfehler für die statischen Messungen von 1,2 % und 3 % für die dynamische Messung. Der erhöhte Wert der dynamischen Messung ergibt sich durch die Verwendung des Oszilloskopes.

3.7.2 Vertrauensbereich der Messungen

Um den Vertrauensbereich der Messungen abschätzen zu können, ist der Vertrauensbereich der Messung angegeben worden. Hierzu wurde aus den Messwerten Mittelwerte (Gl. 54) gebildet und es wird eine Standardabweichung der Mittelwerte (Gl. 55) berechnet [41].

Für diese Ergebnisse ist der Vertrauensbereich mit (Gl. 56) berechnet worden. Unter der Annahme einer Normalverteilung der Messwerte gilt:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad \text{für } N < \infty \quad (54)$$

Dabei ist \bar{x} der Mittelwert, N die Anzahl der Messungen und der Messwert x_i mit dem Laufparameter i . Daraus berechnet sich die Standardabweichung $s(x)$ mit:

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (55)$$

Der mit (Gl. 55) berechnete Wert $s(x)$ ist die Standardabweichung der Einzelmesswerte. Die Unsicherheit des Mittelwertes $s(\bar{x}_i)$ berücksichtigt zusätzlich die Häufigkeit der Messungen und ist um den Faktor $1/\sqrt{N}$ kleiner.

$$s(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{N}} \quad (56)$$

Bei Annahme einer idealen Normalverteilung (auch Gauß-Verteilung genannt) kann durch Multiplikation des berechneten Unsicherheitsbereichs $s(\bar{x}_i)$ mit einem Faktor a die Wahrscheinlichkeit erhöht werden, dass der wahre Wert in diesem Bereich liegt. Doch erreicht man diese Idealisierung nur bei $N \rightarrow \infty$. Die Abweichung durch eine geringere Anzahl von Versuchen wird durch die *Student t-Verteilung* berücksichtigt [47].

Der Vertrauensbereich des Messwertes wird dann wie folgt angegeben (Gl. 57):

$$X = \bar{x} \pm t \cdot \frac{s(x)}{\sqrt{N}} \quad (57)$$

Die in Abb. 33 und 34 gezeigten Diagramme zeigen den Vertrauensbereich für die Messung des statischen und dynamischen Verhaltens.

Die angegebenen Vertrauensbereiche basieren auf über 50 Einzelmessungen für das statische und das dynamische Verhalten. Aus [47] ergibt sich bei einer Anzahl von $20 < n < 100$ Messungen ein Student'scher Faktor t von 3,45. Mit Gl. 56 kann der Vertrauensbereich mit einer Aussagewahrscheinlichkeit von 99,7 % bestimmt werden.

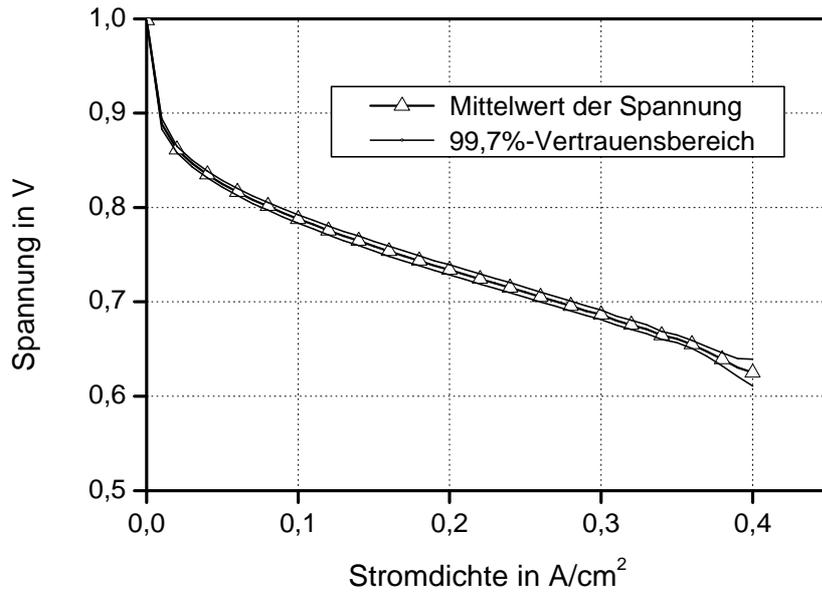


Abb. 33. Vertrauensbereich der statischen Messung (prinzipielles Beispiel).

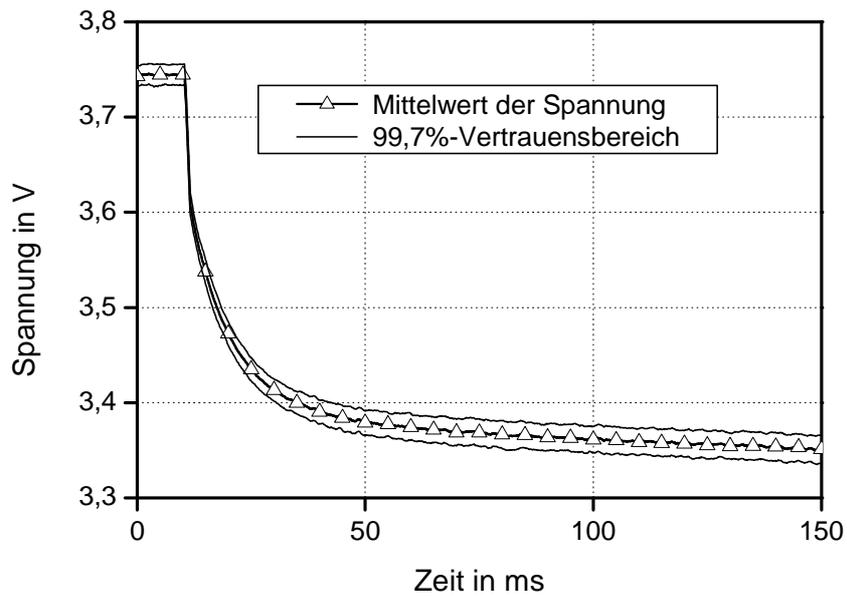


Abb. 34: Vertrauensbereich der dynamischen Messung (prinzipielles Beispiel).

4 Simulationen

4.1 Einführung

Zum Vergleich von Brennstoffzellen wird häufig die U-I Kennlinie herangezogen. Mit dieser statischen Kennlinie kann das statische Verhalten der PEM Brennstoffzelle beschrieben werden. Bei der Auslegung und Dimensionierung von Brennstoffzellensystemen wird ebenfalls die statische U-I Kennlinie herangezogen. Ihr kommt daher eine entscheidende Bedeutung zu. Sollen Brennstoffzellensysteme anhand von Simulationen getestet und erprobt werden, sind aussagefähige Modelle für die U-I Kennlinie notwendig [29]. In Kap. 2 ist ein mathematisches Modell der U-I Kennlinie vorgestellt worden. Dieses Modell überzeugt durch eine große Genauigkeit und gibt das statische Verhalten der PEM Brennstoffzelle ausreichend genau wieder. Der Rechenaufwand und vor allem die komplexe Parametrierung mathematischer Modelle erschweren jedoch eine breite Verwendung in der Planung und Projektierung energietechnischer Anlagen. In dieser Arbeit wird ein Modell, basierend auf elektrischen Äquivalentschaltbildern entwickelt, das durch Referenzmessungen oder durch Datenblattangaben parametrierbar ist.

Bei der Entwicklung realer Brennstoffzellenanlagen ist eine ausreichende Genauigkeit und Integration der Modelle in Simulationsprogramme anzustreben. Zur Simulation der Wechselwirkung von Brennstoffzellen und angeschlossenen elektrischen Peripheriegeräten wie leistungselektronischen Spannungswandlern und Wechselrichtern stehen mathematische Modelle zur Verfügung. Diese beruhen auf physikalischen Gesetzmäßigkeiten und setzen sich aus mathematischen Ausdrücken zusammen. Für die Kopplung und Simulation von vollständigen Brennstoffzellensystemen sind mathematische Modelle jedoch nur bedingt anwendbar. Es werden Modelle benötigt, die sich in elektrotechnische Simulationsumgebungen integrieren lassen und über eine ausreichende Genauigkeit verfügen. Eine Parametrierung der Modelle durch zeit- und kostensparende Messungen soll eine flexible Adaption der Modelle auf spezifische Applikationen ermöglichen.

Die Anforderungen an die Modelle lauten:

- Integration in elektrische Simulationsumgebungen,
- Praxistaugliche Adaption allgemeingültiger Modelle,
- Praxistaugliche Parametrierung der Modelle,
- Geringer Rechenaufwand.

Ein Modell das diesen Anforderungen entspricht, wird in diesem Kapitel vorgestellt. Das Modell beruht auf elektrischen Äquivalentschaltbildern und soll das statische und dynamische Verhalten der PEM Brennstoffzelle mit ausreichender Genauigkeit repräsentieren. Die Modellierung erfolgt ausschließlich durch Darstellung der Brennstoffzellenklemmenspannung als Äquivalentschaltbild, bestehend aus aktiven und passiven elektrischen Zweipolen.

4.2 Elektrische Äquivalentschaltbilder

Das elektrische Äquivalentschaltbild ist eine Darstellung der Funktionsweise der Brennstoffzelle mittels Zerlegung in elektrische, äquivalente Einzelteile. Das Äquivalentschaltbild soll das Verhalten der Brennstoffzelle möglichst exakt nachbilden. Zur Modellierung stehen die aktiven und passiven Zweipole zur Verfügung.

- **Passive Zweipole**

Zu den passiven Zweipolen zählen lineare und nichtlineare Widerstände, Kondensatoren und Spulen. Der Widerstand ist ein Zweipol in dem die zugeführte Energie in Wärme umgesetzt wird. Eine Energiespeicherung findet nicht statt. Die U-I Kennlinie eines linearen Widerstandes ist innerhalb des zulässigen Bereiches eine Gerade. Die U-I Kennlinie eines nichtlinearen Widerstandes wird durch die Funktion $u = f(i)$ charakterisiert [48].

$$u_R = R \cdot i \quad (58)$$

Eine Spule ist ein Zweipol in dem die zugeführte Energie in einem Magnetfeld gespeichert wird. Für die Spulenspannung gilt nach dem Induktionsgesetz eine Abhängigkeit von der Stromänderungsgeschwindigkeit [48].

$$u_L = L \cdot \frac{di}{dt} \quad (59)$$

Der Kondensator ist ein Zweipol in dem die zugeführte Energie in einem elektrischen Feld gespeichert wird. Für den Kondensatorstrom gilt eine Abhängigkeit von der Änderungsgeschwindigkeit der Spannung [48].

$$i_c = C \cdot \frac{du}{dt} \quad (60)$$

- **Aktive Zweipole**

Zu den aktiven Zweipolen zählen Stromquellen und Spannungsquellen. Strom- und Spannungsquellen können abhängig sein. Die Spannung bzw. der Strom einer abhängigen Quelle können von einer beliebigen Größe abhängen [48].

Eine ideale Spannungsquelle kennzeichnet sich durch einen nicht vorhandenen Innenwiderstand aus. Die Leistung ergibt sich dadurch durch die externe Verschaltung. Der Strom einer Spannungsquelle kann jeden beliebigen Wert annehmen. Eine Stromquelle hat im Gegensatz zur Spannungsquelle einen unendlich großen Innenwiderstand. Die Spannung einer Stromquelle kann jeden beliebigen Wert annehmen.

4.3 Statisches Äquivalentschaltbild Klemmenspannungsmodelle

Eine Brennstoffzelle kann aus elektrotechnischer Sicht als Spannungsquelle interpretiert werden [20]. Jede reale Spannungsquelle ist verlustbehaftet und weist einen Innenwiderstand auf [48]. Dies trifft ebenfalls auf die Brennstoffzelle zu. Wie in Kap. 2.2 erläutert wurde, ist die Brennstoffzellenspannung, sofern die Einflüsse der Prozesstemperatur, -feuchte und -drücke vernachlässigt werden, von der Stromdichte bzw. vom Strom abhängig. Mit steigendem Strom verringert sich die Quellenspannung. Die Brennstoffzelle kann daher als technische Spannungsquelle mit endlichem Innenwiderstand interpretiert werden.

- **Arbeitspunktklemmenspannungsmodell**

Mit dem im Folgenden zu beschreibenden Modell kann die Brennstoffzelle im stationären Betrieb mit festem Arbeitspunkt modelliert werden. Das in Abb. 35 dargestellte Modell setzt sich zusammen aus einer idealen Spannungsquelle U_0 mit einem in Reihe geschaltetem Widerstand R_i . Das Verhalten der Klemmenspannung kann mit dem ohmschen Gesetz (Gl. 61) beschrieben werden.

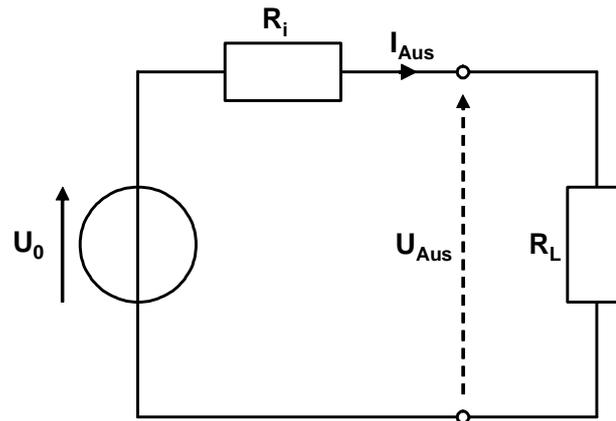


Abb. 35: Äquivalentschaltbild zur Simulation der Klemmenspannung einer PEM Brennstoffzelle im Arbeitsbereich.

$$U_{Aus} = U_0 - I_{Aus} \cdot R_i \quad (61)$$

Zur Parametrierung des Modells werden zwei Koordinaten aus dem gemessenen Klemmenspannungsverlauf benötigt mit denen das U-I Verhalten der Brennstoffzelle ausreichend genau beschrieben werden kann. Da die Brennstoffzelle ein stark nichtlineares U-I Verhalten aufweist, kann für die Parametrierung nicht die Leerlauf- und die Messung unter Nennlast genutzt werden. Dies würde zu starken Abweichungen zwischen Modell und dem realen Betriebspunkt führen. Beide Koordinationspunkte sollen im linearen Arbeitsbereich der Brennstoffzellencharakteristik liegen. Zur Parametrierung des Modells wählt man zwei Punkte auf der gemessenen U-I Kennlinie die von einer möglichst kleinen Differenz um den zu erwartenden Arbeitspunkt liegen.

In Abb. 36 ist die gemessene Klemmenspannung einer Einzelzelle in Abhängigkeit der Stromdichte in A/cm^2 dargestellt. Anhand der Kennlinie wird das Äquivalentschaltbild der Brennstoffzelle parametriert. Die eingezeichnete Regressionsgerade entspricht dem U-I Verhalten des Modells und simuliert das Klemmenspannungsverhalten der PEM Brennstoffzelle im linearen Arbeitsbereich.

Aus Abb. 36 kann für das Äquivalentschaltbild der Verlustwiderstand aus der Steigung des linearen Bereiches der gemessenen U-I Kennlinie ermittelt werden. Für den Spannungsbereich ergeben sich ein $\Delta U = 0,10 V$ und eine $\Delta I = 0,25 A$. Nach dem ohmschen Gesetz errechnet sich hieraus ein Widerstandswert für die Brennstoffzelle von ca. $0,4 \Omega/cm^2$.

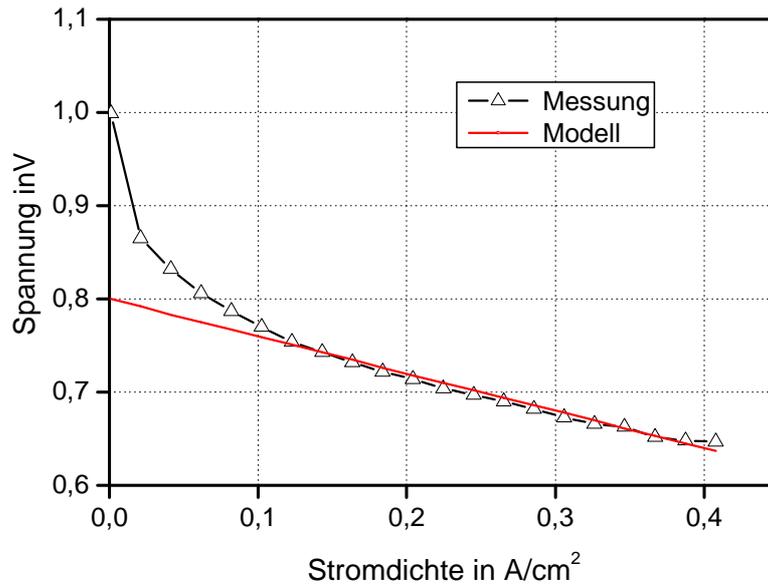


Abb. 36: Ermittlung der Äquivalentschaltbild-Parameter aus der gemessenen U-I Kennlinie der Brennstoffzelle.

Die Approximationsgerade entlang des linearen Arbeitsbereiches zeigt an der Abszisse die Urspannung (Leerlaufspannung) der Spannungsquelle mit $U_0 = 0,8 \text{ V}$ an. Das Modell lässt sich mit diesen Parametern ausreichend beschreiben. Die entsprechende Gleichung erhält man durch Einsetzen der Parameterwerte für die Urspannung U_0 und R_i in Gl. 63.

$$U_{Aus} = 0,8 \text{ V} - I_{Aus} \cdot 0,4 \Omega \quad (62)$$

Anstelle einer Spannungsquelle kann zur Simulation auch eine Stromquelle herangezogen werden. Der Innenwiderstand einer Stromquelle ist im Gegensatz zur Spannungsquelle parallel geschaltet. Entsprechend der Zweipoltheorie muss die Spannungsquelle in eine Stromquelle und der serielle Innenwiderstand in einen parallelen Innenwiderstand überführt werden.

- **Klemmspannungsmodell mit Aktivierungsverlusten**

Das Verhalten der Klemmspannung einer Brennstoffzelle ist nur im Bereich bei mittleren Stromdichten annähernd linear. Bei kleinen Stromdichten unterhalb 100 mA/cm^2 bis 150 mA/cm^2 ist die Klemmspannung stark nichtlinear (vgl. Abb. 6). Die Möglichkeit, die Brennstoffzelle als Spannungsquelle mit linearem Innenwiderstand zu simulieren ist somit nur für einen festen Arbeitspunkt bzw. bei nur kleinen Lastschwankungen sinnvoll.

Besteht die Forderung, dass die Brennstoffzelle bei verschiedenen Arbeitspunkten simuliert werden soll, insbesondere auch im Leerlauf und bei kleinen Stromdichten, muss die sich mit dem Arbeitspunkt verändernde Klemmenspannung bei geringen Stromdichten berücksichtigt werden. Das Ersatzschaltbild des vorherigen Abschnitts muss um einen nichtlinearen Innenwiderstand erweitert werden. Wie aus Kap. 2.3.2 bekannt ist, fällt an diesem nichtlinearen Innenwiderstand die Aktivierungsverlustspannung ab. Der lineare Anteil des Brennstoffzelleninnenwiderstands setzt sich zusammen aus den ohmschen Anteilen der elektronen- und ionenleitenden Teile der Brennstoffzelle und einem linearem Anteil der Aktivierungsverluste [49]. Dieser lineare Teil des Aktivierungsverlustwiderstandes ist bereits in dem (linearen) Innenwiderstand des Arbeitspunktklemmenspannungsmodells aus dem obigen Kapitel enthalten. Wird der lineare Innenwiderstand des Äquivalentmodell anhand einer Regressionsgeraden an einer Referenzmessung bestimmt, so kann der durch die \sinh^{-1} -Funktion geprägte Verlauf der Aktivierungsgegenspannung durch eine exponentielle Darstellung der Aktivierungsgegenspannung ersetzt werden [49]. Somit wird nur der nichtlineare Anteil berücksichtigt.

$$U_{Akt(I)} = U_A \cdot \left(1 - e^{(-c \cdot I)}\right) \quad (63)$$

Gl. 63 beschreibt den Aktivierungsverlustwiderstand als stromabhängigen Widerstand. Die Größen U_A und c stellen empirische Größen dar, die aus den Messungen ermittelt werden. Dieser empirische Ansatz berücksichtigt nur die nichtlinearen Anteile des Aktivierungsverlustwiderstandes. Dies ist notwendig, da bereits im Ohmschen Widerstand alle linearen Widerstände berücksichtigt sind. Abb. 37 zeigt den Vergleich der Aktivierungsgegenspannung entsprechend des \sinh^{-1} und des *exponentiellen* Ansatzes. Aus der empirisch ermittelten Aktivierungsgegenspannung (Gl. 63) kann der Aktivierungswiderstand entsprechend Gl. 64 bestimmt werden.

$$R_{Akt(I)} = R_{i1} = \frac{U_{Akt(I)}}{I} \quad (64)$$

Abb. 38 zeigt den simulierten nichtlinearen Innenwiderstand R_{i1} und den linearen Innenwiderstand R_{i2} einer PEM Brennstoffzelle. Im Bereich sehr kleiner Stromdichten ist der Wert des nichtlinearen Widerstands sehr groß. Mit steigender Stromdichte fällt der Widerstandswert ab. Mit Erreichen der Stromdichte $I_{Akt(max)}$ fällt er linear ab. In

diesem Bereich bleibt die Aktivierungsgegenspannung nach der exponentiellen Funktion konstant.

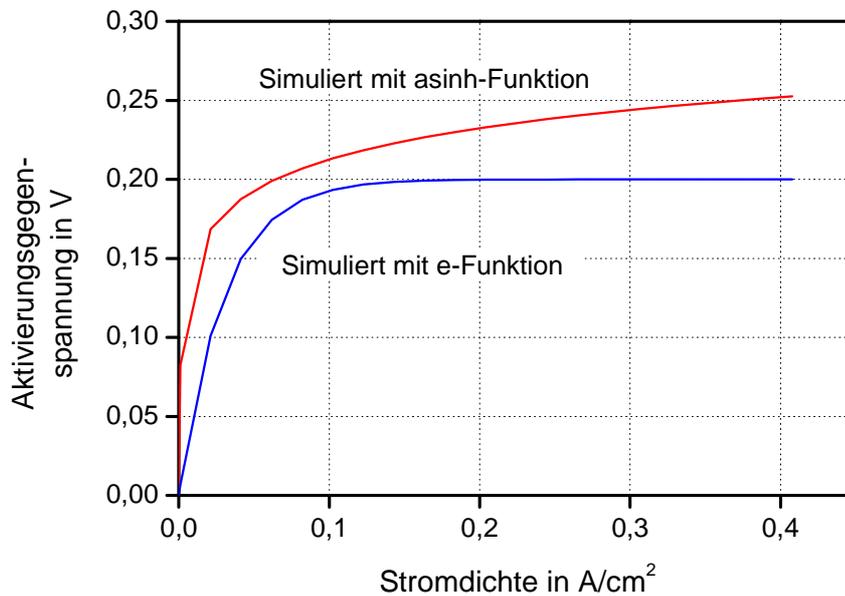


Abb. 37: Simulation der Aktivierungsgegenspannung, mit der \sinh^{-1} und der exponentiellen Funktion.

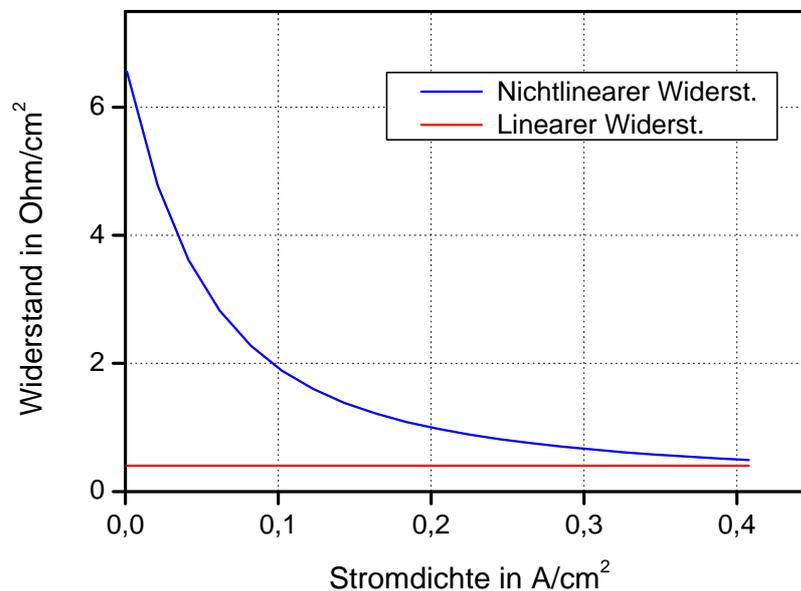


Abb. 38: Simulation des nichtlinearer und des linearer Innenwiderstands der PEM Brennstoffzelle.

Das entsprechende Äquivalentschaltbild zeigt Abb. 39. Es besteht aus einer Spannungsquelle mit der Ursprungung U_0 und dem nichtlinearen Innenwiderstand R_{i1} sowie dem linearen Innenwiderstand R_{i2} .

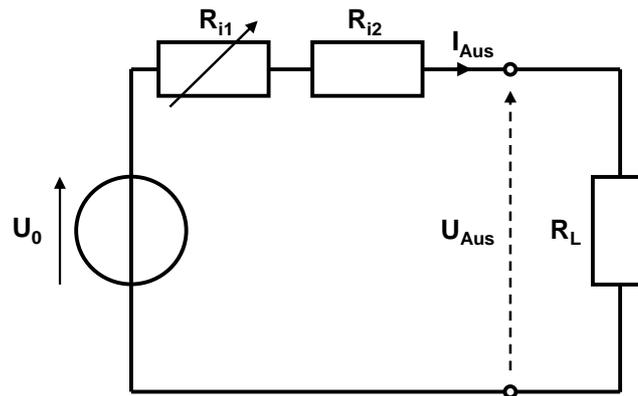


Abb. 39: Äquivalentschaltbild zur Simulation der Klemmenspannung einer PEM Brennstoffzelle im Arbeitsbereich.

Die Größen des Äquivalentschaltbildes können empirisch aus Messung der U-I Kennlinie ermittelt werden. In Abb. 40 ist die U-I Kurve dargestellt. Die empirische Größe U_A entspricht dem maximalen Wert der linearen Aktivierungsgegenspannung und entspricht der Differenz zwischen der messtechnisch ermittelten Leerlaufspannung der Brennstoffzelle (in diesem Fall beträgt die Leerlaufspannung der Brennstoffzelle $U_{0BZ} = 1 \text{ V}$) und der Ursprungspannung der Spannungsquelle des linearen Modells (in diesem Fall beträgt die Ursprungspannung $U_{0Ut} = 0,8 \text{ V}$). Die Differenzspannung berechnet sich entsprechend zu $0,2 \text{ V}$. Diese Spannung entspricht dem maximalen Spannungsabfall über dem nichtlinearen Widerstand des Äquivalentschaltbildes (vgl. Aktivierungsgegenspannung, simuliert nach der exponentiellen Funktion) und simuliert die Spannungsverluste aufgrund der wirksamen Aktivierungsgegenspannung. Der empirische Faktor c (Gl. 65) entspricht der bewerteten Stromdichte, bei der die U-I Kennlinie in den linearen Bereich übergeht, siehe Abb. 40 [10], [17].

$$c = \frac{5}{I_A} \quad (65)$$

Zusammen mit dem linearen Innenwiderstand, dem nichtlinearem Innenwiderstand und der Spannungsquelle mit der Ursprungspannung in Höhe der gemessenen Leerlaufspannung ergibt sich folgende empirische Gleichung (Gl. 66) zu dem in Abb. 39 dargestelltem Äquivalentschaltbild.

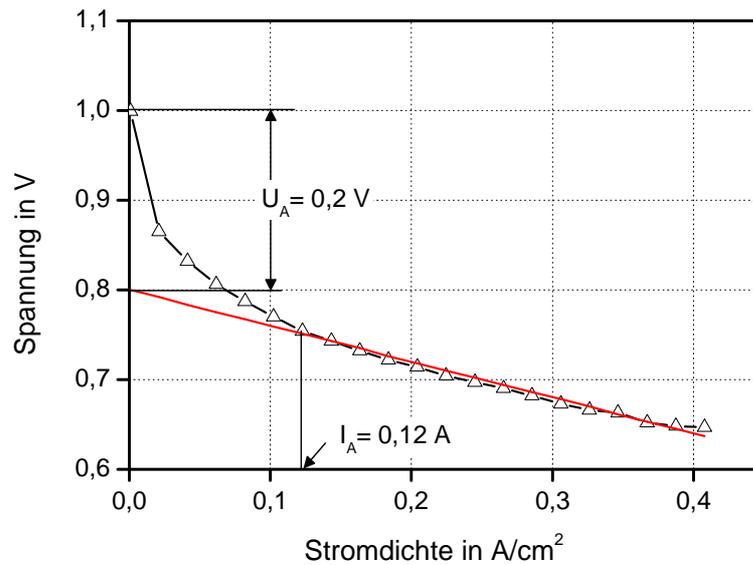


Abb. 40: Empirische Ermittlung der Parameter der Aktivierungsverluste anhand einer U-I Messung.

Es ergibt sich nach der Parametrierung die Zellspannung entsprechend Gl. 66:

$$U_{AusM} = 1V - \left[U_A \cdot \left(1 - e^{(-c \cdot I)} \right) + 0,4\Omega \cdot I \right] \quad (66)$$

Der Vergleich zwischen der gemessenen Klemmenspannung und dem Äquivalentmodell ist in Abb. 41 dargestellt. Die Genauigkeit der Simulation ist durch den mittleren Fehler charakterisiert. Der mittlere Fehler der Simulation im Vergleich zum Messergebnis kann mit Gl. 67 berechnet werden, er beträgt für die in Abb. 41 dargestellte Simulation 0,6 %.

$$\bar{x}_M = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - x_{Sim}|}{n} \cdot 100 \quad (67)$$

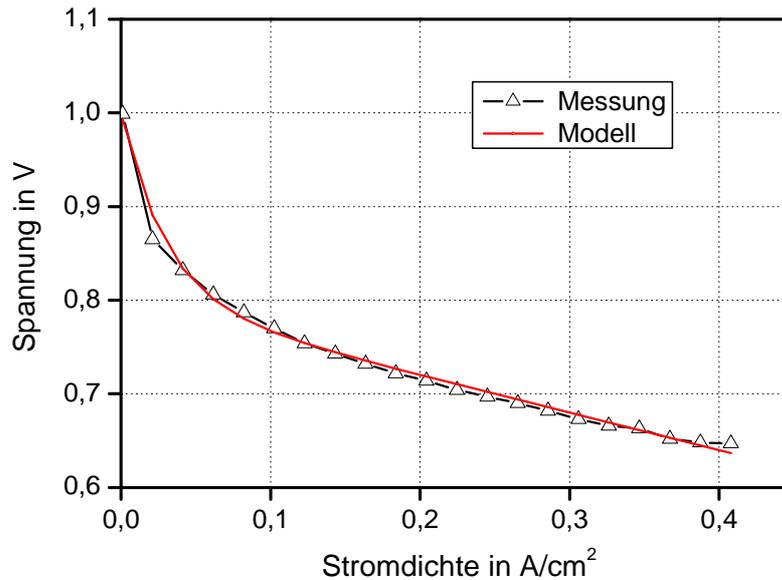


Abb. 41: Vergleich zwischen Messung und Äquivalentmodell mit linearem und nichtlinearem Innenwiderstand.

- **Experimentelle Bestimmung der Austauschstromdichte**

Der empirische Ansatz zur Simulation der Klemmenspannung einer PEM Brennstoffzelle, teilt die Verluste in einen linearen und einen nichtlinearen Teil auf. Der nichtlineare Teil berücksichtigt den größten Teil der Aktivierungsverlustspannung. Jedoch fehlt noch der lineare Anteil der Aktivierungsverluste. Dieser ist in dem linearen Widerstand des beschriebenen Äquivalentmodells bereits berücksichtigt. Soll der Verlauf der Aktivierungsgegenspannung vollständig abgebildet werden, muss die mathematische Beziehung, Gl. 30 aus Kap. 2.3.2 zur Berechnung der Aktivierungsgegenspannung herangezogen werden. Die Austauschstromdichte hat hierbei einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivierungsgegenspannung. Die Austauschstromdichte kann experimentell ermittelt werden. Bei geringen Stromdichten sind die Verluste der Brennstoffzelle vor allem von der Aktivierungsgegenspannung geprägt. Aus der gemessenen Aktivierungsgegenspannung und dem Logarithmus der Stromdichte kann die Austauschstromdichte experimentell bestimmt werden.

Hierzu verlängert man den linearen Teil der Kurve und der Schnittpunkt mit der Abszisse gibt die Austauschstromdichte wieder. Abb. 42 zeigt die Ermittlung der Austauschstromdichte aus der gemessenen Aktivierungsgegenspannung. Der ermittelte Wert für die Austauschstromdichte beträgt ca. $0,002 \text{ A/cm}^2$ und kann an der Abszisse abgelesen werden.

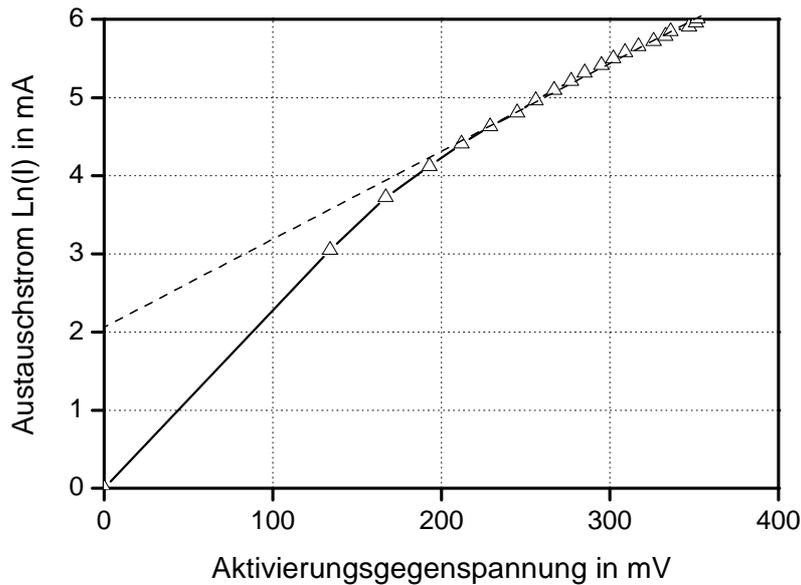


Abb. 42: Bestimmung der Austauschstromdichte aus der Aktivierungsgegenspannungs-Stromdichte-Kurve.

4.4 Vollständiges Klemmenspannungsmodell

Das Äquivalentschaltbild des vorherigen Kapitels berücksichtigt den linearen Spannungsabfall im Arbeitsbereich der Brennstoffzelle und den nichtlinearen Spannungsabfall infolge der Aktivierungsverluste. Diese Modelle erlauben die Simulation der Klemmenspannung einer PEM Brennstoffzelle vom Leerlauf bis in den Nennarbeitsbereich. Soll die Klemmenspannung über den zulässigen Betriebsbereich hinaus simuliert werden, ist eine Erweiterung des Modells notwendig.

Der Stromdichtebereich oberhalb der Nennstromdichte ist im Betrieb möglichst zu vermeiden. Ein Betrieb der Brennstoffzelle in diesem Bereich kann zu irreversiblen Schäden an der Brennstoffzelle führen. Insofern existieren keine Messergebnisse, die zur Parametrierung herangezogen werden können. Es besteht jedoch die Möglichkeit, anhand der Datenblätter und der Kenntnis der mathematisch-physikalischen Zusammenhänge ein vollständiges Äquivalentschaltbild, das alle Bereiche der U-I Kennlinie abbildet, zu erstellen [24].

Die Konzentrationsgegenspannung wird besonders bei großen Stromdichten, die oberhalb der Nennstromdichte liegen, wirksam. Mit steigender Stromdichte nimmt der Anteil der Konzentrationsgegenspannung, die sich zu den anderen Gegenspannungen addiert, überproportional zu. Es besteht daher nicht die Möglichkeit, die Konzentrationsverluste als linearen Widerstand zu simulieren. Das Äquivalentschaltbild muss vielmehr durch einen weiteren in Reihe befindlichen nichtlinearen Widerstand ergänzt werden. Dieser ist vor allem im Bereich oberhalb

des Nennstroms wirksam und verringert die Klemmenspannung der Brennstoffzelle auf den Wert 0 V bei Erreichen der Kurzschlussstromdichte (Grenzstromdichte). In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze zur Simulation der Konzentrationsgegenspannung. Ein häufig verwendeter Ansatz (vgl. Kap. 2.3.5) ist die Simulation des Spannungsabfalls infolge der Massentransportlimitierung mit einem logarithmischen Ansatz. Das vollständige statische Äquivalentschaltbild mit Spannungsquelle U_0 , den nichtlinearen Widerständen R_{i1} und R_{i3} und dem linearen Innenwiderstand R_{i2} ist in Abb. 43 dargestellt.

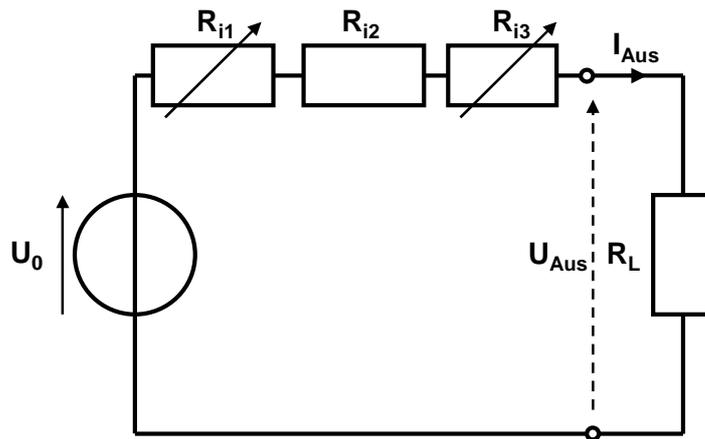


Abb. 43: Vollständiges statisches Äquivalentschaltbild der PEM Brennstoffzelle mit drei Verlustwiderständen.

Die Parameter des Äquivalentschaltbildes U_0 , R_{i1} und R_{i2} sind bereits in den vorherigen Kapiteln experimentell ermittelt worden. Der fehlende Widerstand R_{i3} kann durch Gl. 49 bestimmt werden. Der Verlauf des Konzentrationswiderstandes als Funktion der Stromdichte für eine Grenzstromdichte von 800 mA/cm^2 ist in Abb. 44 dargestellt. Der Konzentrationswiderstand ist im Arbeitsbereich deutlich kleiner als der lineare und der nichtlineare Widerstand. Erst gegen Erreichen der Grenzstromdichte kommt es zu einem abrupten, massiven Anstieg, was zum Zusammenbrechen der Zellspannung auf den Wert 0 V führt.

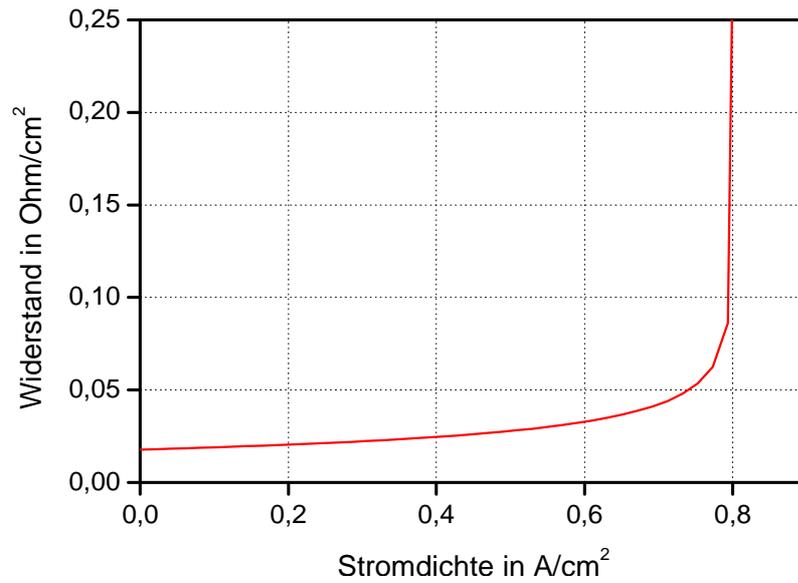


Abb. 44: Simulierter Verlauf des Konzentrationsverlustwiderstandes in Abhängigkeit der Stromdichte.

$$R_{\text{Konz}} = \frac{RT}{nF \cdot I} \cdot \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{Grenz}}} \right) \quad (68)$$

Die simulierte U-I Kennlinie ist qualitativ in Abb. 45 dargestellt. Ein Vergleich mit einer Messung ist nicht möglich, da die notwendige hohe Stromdichte zur Zerstörung der Brennstoffzellen führen kann. Der Verlauf zeigt beispielhaft den vollständigen Verlauf der Klemmenspannung, simuliert mit dem vollständigen Äquivalentschaltbild.

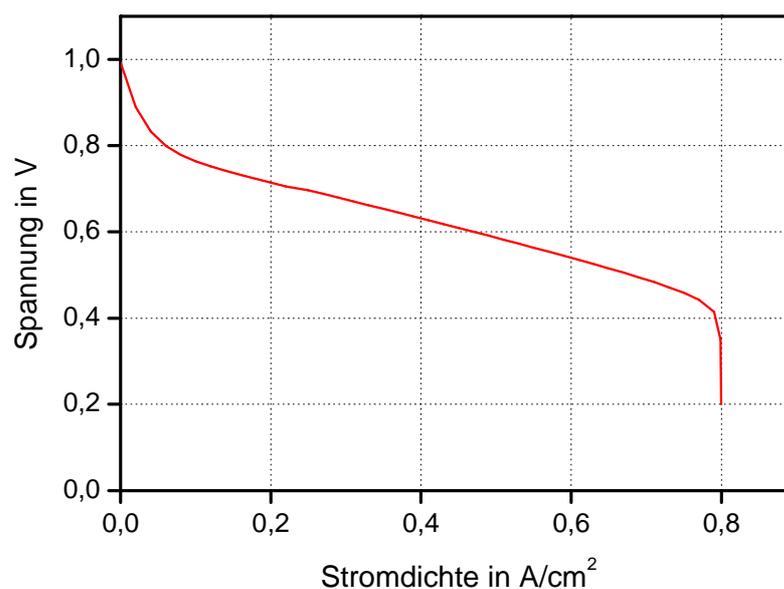


Abb. 45: Qualitativer Verlauf der vollständigen U-I Kennlinie einer PEM Brennstoffzelle, simuliert mit dem vollständigen Äquivalentschaltbild.

4.5 Dynamisches Klemmenspannungsmodell

4.5.1 Voraussetzungen

Mit den in Kap. 4.4 beschriebenen Äquivalentschaltbildmodellen kann das statische Verhalten der PEM Brennstoffzelle beschrieben und simuliert werden. Auf Basis einer experimentell ermittelten U-I Kurve und dem Datenblatt der Brennstoffzelle kann eine einfache Parametrierung des statischen Äquivalentschaltbildes vorgenommen werden. Das Ersatzschaltbild der Brennstoffzelle beschreibt das statische Verhalten der PEM Brennstoffzelle mit einer ausreichenden Genauigkeit und kann für Simulationen verwendet werden. Die Abhängigkeit der Brennstoffzellenklemmenspannung von Prozessgrößen, wie Volumenströmen, Druck etc. kann nicht direkt wiedergegeben werden. Die Gültigkeit des Modells gilt für die Betriebsbedingungen bei denen die empirischen Größen ermittelt wurden.

In Kap. 4.3 ist ein Äquivalentmodell zur Simulation des statischen Betriebs beschrieben worden. Dynamische Änderungen der Belastung der Brennstoffzelle werden mit diesem Modell unverzögert dargestellt. Wie bereits in Kap. 2.6 beschrieben und in Kap. 3.6 experimentell nachgewiesen wurde, unterliegen die in der Brennstoffzelle ablaufenden Reaktionen einer zeitlichen Verzögerung, was sich in der Dynamik der Klemmenspannung darstellt. Das dynamische Betriebsverhalten der PEM Brennstoffzelle kann in zwei Zeitbereiche unterteilt werden.

Das Kurzzeitverhalten wird bestimmt durch die Zeitkonstante der Doppelschichtkapazität. Diese Zeitkonstante liegt aufgrund der großen Kapazität poröser Elektroden und der geringen Widerstände unterhalb einer Sekunde. Und das langzeitdynamische Verhalten, wird vor allem durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionenbewegung im Elektrolyten bestimmt. Die Zeitkonstanten liegen hier im Bereich mehrerer Sekunden bis Minuten.

- **Physikalisches Modell**

Betrachtet man den physikalischen Aufbau und die örtlich ablaufenden Reaktionen einer Brennstoffzelle, kann aus der Beschreibung der Vorgänge ein vollständiges Ersatzschaltbild abgeleitet werden. Abb. 46 zeigt den Aufbau einer Zelle und die zugehörigen Zweipole des Ersatzschaltbildes sind in Abb. 47 dargestellt.

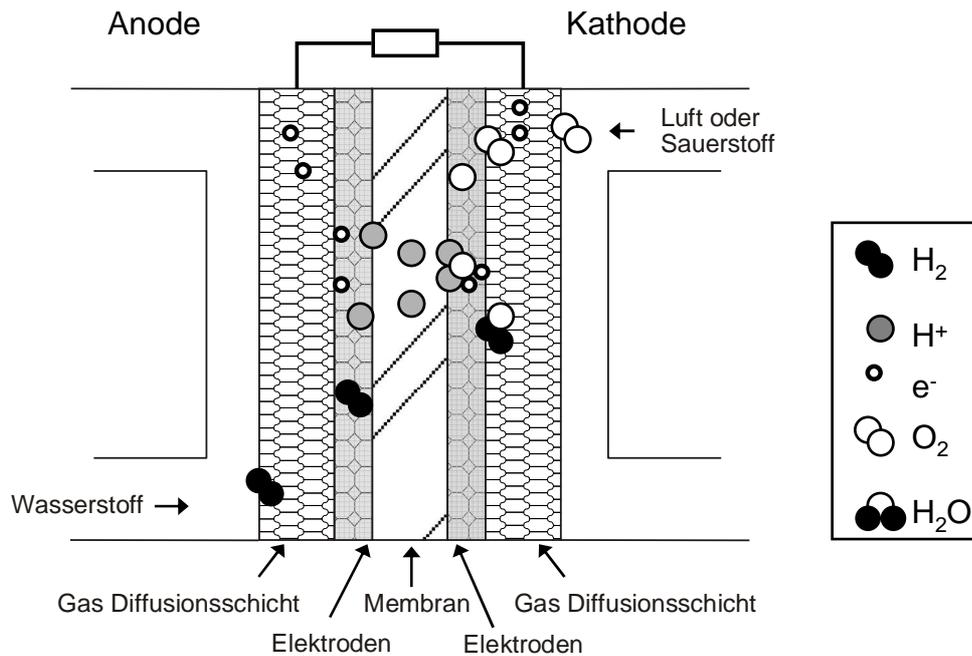


Abb. 46: Aufbau und Funktion einer PEM Brennstoffzelle.

○ **Anode**

An der Anode wird Wasserstoff als Brennstoff zugeführt. Der Wasserstoff muss durch die Kanäle der Gasverteilerplatten und der Gasdiffusionsschicht zur Anodenelektrode transportiert werden. Es entstehen Verluste in Folge einer limitierten Gastransportfähigkeit. In Abb. 47 sind diese Verluste durch den anodenseitigen Widerstand R_{Konz} dargestellt [23].

○ **Anodengrenzschicht**

In der anodenseitigen Grenzschicht findet die Oxidationsreaktion des Wasserstoffs statt. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entstehen Aktivierungsverluste. Diese Verluste sind in Abb. 47 als nichtlinearer Widerstand R_{Akt} zusammenfassend dargestellt. Da hier eine Grenzschicht zwischen Elektronen- und Ionenleiter existiert, bildet sich entsprechend der Helmholtztheorie, eine Doppelschichtkapazität (vgl. Kap. 2.6). Die Doppelschichtkapazität liegt parallel zu den Aktivierungsverlusten und ist in Abb. 47 als ideale Kapazität abgebildet [49].

○ **Membran**

Die Membran transportiert die Ionen von der Anode zur Kathode. Die Membran besitzt eine endliche Leitfähigkeit. Diese ohmschen Verluste sind in Abb. 47 als Membranwiderstand R_{Mem} dargestellt. Parallel zum Membranwiderstand liegt ein

Kondensator. Dieser Kondensator beschreibt die Diffusion flüssigen Wassers im Elektrolyten [13].

- **Kathodengrenzschicht**

In der kathodenseitigen Grenzschicht findet die Reduktionsreaktion des Luftsauerstoffs statt. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entstehen ebenfalls Aktivierungsverluste. Diese Verluste sind in Abb. 47 als nichtlinearer Widerstand R_{Akt} dargestellt. Hier existiert ebenfalls eine Grenzschicht zwischen Elektronen- und Ionenleiter was wiederum zur Bildung einer zweiten Doppelschichtkapazität führt. Die Doppelschichtkapazität liegt parallel zu den Aktivierungsverlusten und ist in Abb. 47 als ideale Kapazität abgebildet [23].

- **Kathode**

An der Kathode wird Luft zugeführt. Die Luft muss durch die Kanäle der Gasverteilerplatten und der Gasdiffusionsschicht zur Kathodenelektrode transportiert werden, wo der in der Luft enthaltene Sauerstoff mit den Wasserstoffprotonen zu Wasser reduziert. Es entstehen Verluste in Folge einer limitierten Gastransportfähigkeit der Kathode. In Abb. 47 sind diese Verluste durch den kathodenseitigen Widerstand R_{Konz} dargestellt [23], [49].

Die in Kap. 4.3 beschriebenen Klemmenspannungsmodelle nutzen ausschließlich passive und aktive Zweipole, die so verschaltet und parametrisiert werden, dass das Klemmenspannungsverhalten der Brennstoffzelle abhängig von der Stromdichte beschrieben wird. Mit den passiven Bauteilen linearer Widerstand, nichtlinearer Widerstand und Spannungsquelle kann kein zeitabhängiges Verhalten der Klemmenspannung simuliert werden. Damit die Klemmenspannung dynamisiert werden kann, muss zusätzlich zum statischen, das zeitabhängige Verhalten der Klemmenspannung dargestellt werden. Diese Anforderungen werden in der elektrotechnischen Modellbildung von Kondensatoren und Spulen erfüllt. Diese ebenfalls passiven Zweipole zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, Energie zu speichern. In Abb. 48 ist das dynamische Verhalten der Brennstoffzelle durch Kondensatoren berücksichtigt. Die Kapazitäten an der Anode und Kathode entstehen aufgrund der physikalisch vorhandenen Doppelschichten an den Grenzschichten. Die Kapazität parallel zum Elektrolyten beschreibt die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser im Elektrolyten.

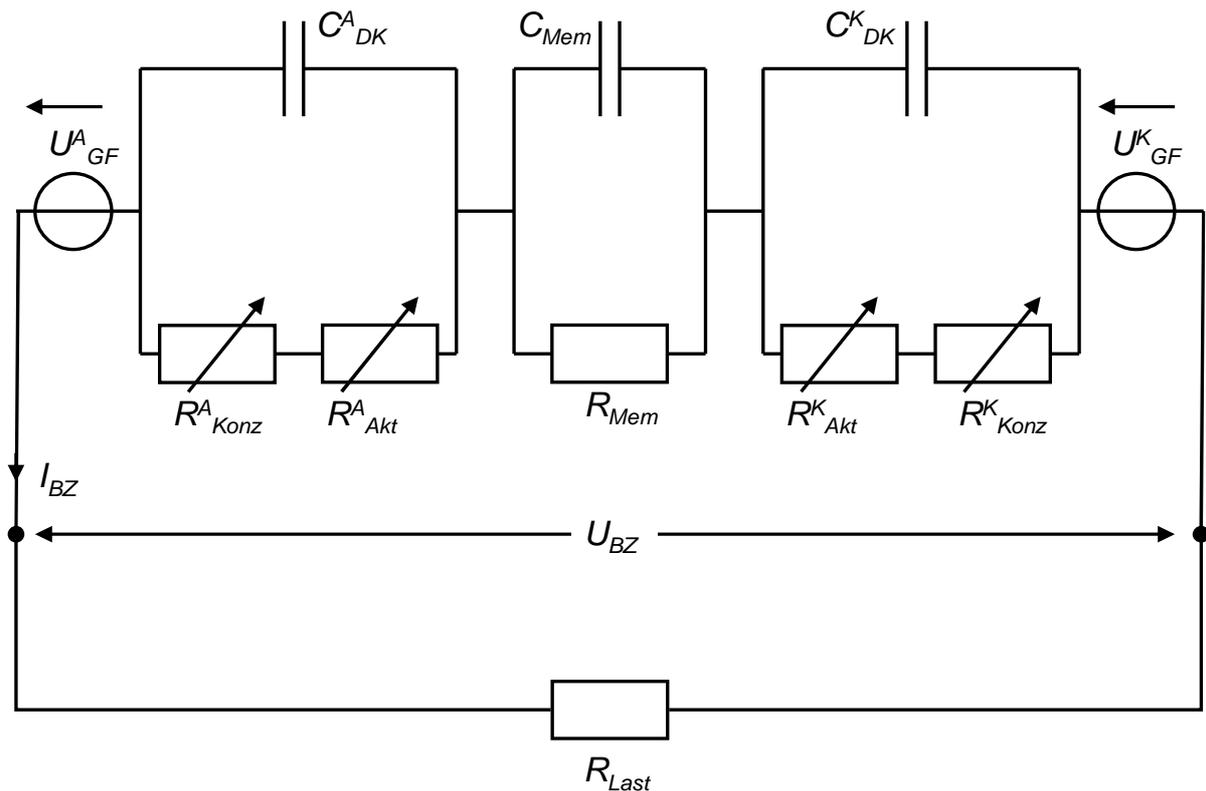


Abb. 47: Physikalisches Äquivalentschaltbild der Brennstoffzelle
(A: Anode, GF: Grenzfläche, K: Kathode) [33].

4.5.2 Modellreduktion

Das Äquivalentschaltbild aus Abb. 47 stellt die Verlustwiderstände getrennt nach Anoden- und Kathodenreaktion dar. Bei der mit Wasserstoff / Luft betriebenen Brennstoffzelle muss zusätzlich zu dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff (ca. 21%) ein erheblicher Anteil inerte Gase, vor allem Stickstoff, zu der Reaktionsschicht transportiert werden. An der Anode hingegen wird reiner Wasserstoff verwendet. Da also an der Kathode ein wesentlich größerer Luftvolumenstrom benötigt wird als Wasserstoffvolumenstrom an der Anode, treten Transporthemmungen an der Kathode bei wesentlich geringeren Stromdichten auf als an der Anode [23]. Der kathodenseitige Konzentrationswiderstand ist aus diesem Grund maßgebend für die Limitierung der Brennstoffzellenspannung bei hohen Stromdichten, weshalb der anodenseitige Konzentrationswiderstand vernachlässigt werden kann.

Die Butler-Volmer Gleichung beschreibt den Reduktionsprozess an der Kathode und den Oxidationsprozess an der Anode. Die Austauschstromdichte ist konzentrations- und temperaturabhängig und ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses [5]. Da die Austauschstromdichte und die Reaktionsgeschwindigkeit der anodenseitigen Wasserstoffelektrode bezogen auf die Kathodenreaktion sehr groß

sind, können die Aktivierungsverluste der Anode gegenüber der Kathode ebenfalls vernachlässigt werden und der Widerstand $R_{A,Konz}$ kann zu Null angenommen werden [23]. Durch diese Reduzierung wird die Doppelschichtkapazität der anodenseitigen Grenzfläche, die sich parallel zu dem Konzentrationswiderstand befindet, kurzgeschlossen. Diese Reduzierung führt zu einer weiteren Optimierung des Äquivalentschaltbildes. Werden hochdynamische Vorgänge betrachtet kann zudem der Kondensator parallel zum Elektrolyten vernachlässigt werden [23].

Abb. 58 zeigt das reduzierte Äquivalentschaltbild wie es auch von Springer et al. [28] vorgeschlagen wird. In diesem Modell sind ohmsche Widerstände der Gasverteilerplatten sowie der Zuleitungen vernachlässigt worden. Diese Widerstände würden einen seriellen Verlustwiderstand bilden und könnten entsprechend in das Äquivalentschaltbild integriert werden [49], [50].

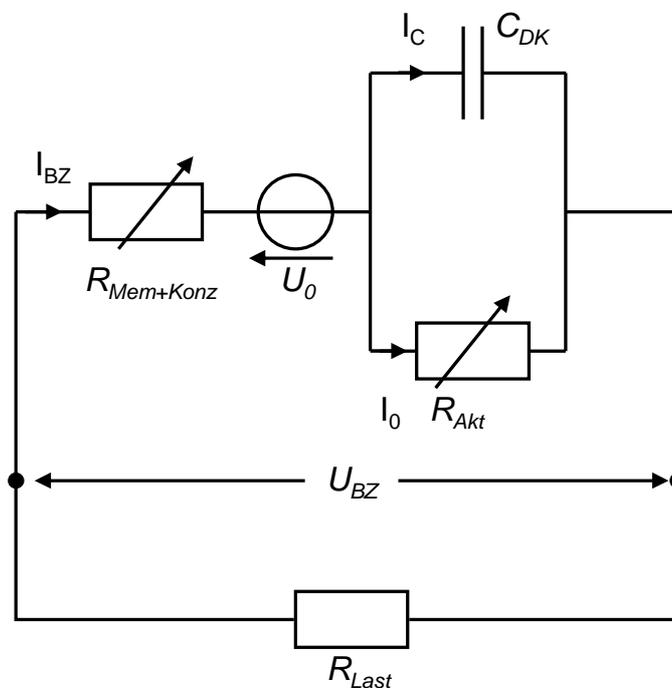


Abb. 48: Reduziertes Äquivalentschaltbild einer Brennstoffzelle mit Doppelschichtkapazität.

Im zulässigen Betriebsbereich der Brennstoffzelle treten Verluste durch Massentransportlimitierungen jedoch kaum auf. Der Widerstand R_{Konz} besitzt daher einen sehr geringen Wert und kann aus den Betrachtungen herausgenommen werden (vgl. Kap. 2.3.5). Im weiteren Verlauf der Arbeit wird das dynamische Klemmenspannungsmodell für den Bereich bis zur Nennstromdichte der Brennstoffzellenanlage betrachtet.

4.5.3 Stackklemmenspannungsmodell

Das in Abb. 49 dargestellte Äquivalentschaltbild kann unter der Annahme identischer Zellen auf ein Stackmodell erweitert werden. Hierzu werden die Impedanzen Z der Einzelzellen in Reihe geschaltet. Die Impedanz des Äquivalentschaltbildes berechnet sich nach Gl. 69. Die Spannung des Stacks berechnet sich durch Multiplikation der Leerlaufspannung U_0 einer Zelle mit der Anzahl N der in Reihe geschalteten Einzelzellen.

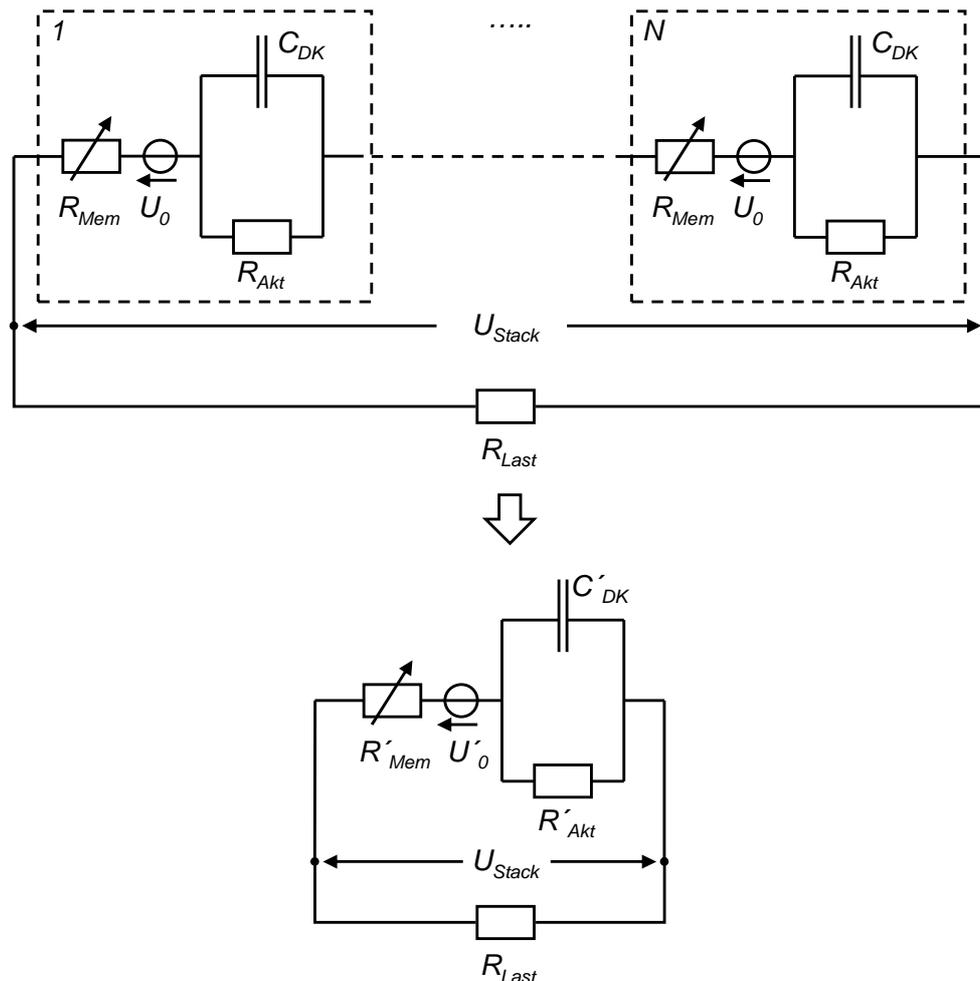


Abb. 49: Konzentriertes Äquivalentschaltbild eines PEM Brennstoffzellestacks [50].

$$Z_{BZ} = N \cdot R_{Mem} + N \cdot \frac{R_{Akt}}{1 + j(R_{Akt} \cdot \omega \cdot C_{DK})} \quad (69)$$

Mit

$$R'_{Mem} = N \cdot R_{Mem} \quad (70)$$

$$R'_{Akt} = N \cdot R_{Akt} \quad (71)$$

$$C'_{DK} = \frac{1}{N} \cdot C_{DK} \quad (72)$$

$$\tau = R'_{Akt} \cdot C'_{DK} = R_{Akt} \cdot C_{DK} \quad (73)$$

Damit kann das dynamische Klemmenspannungsmodell mit Gl. 74 und 75 beschrieben werden.

$$\underline{U}_{BZ} = \underline{Z}_{BZ} \cdot \underline{I}_{BZ} \quad (74)$$

$$\underline{U}_{Stack} = N \cdot \underline{U}_{BZ} \quad (75)$$

4.5.4 Parametrierung des kurzzeitdynamischen Modells

In Abb. 49 ist das dynamische Äquivalentschaltbild eines PEM Brennstoffzellenstacks dargestellt. Die Parameter des Äquivalentschaltbildes sind der nichtlineare Widerstand R'_{Akt} , der lineare Widerstand R'_{Mem} sowie die Doppelschichtkapazität C'_{DK} .

Zur Parametrierung des dynamischen Klemmenspannungsmodells kann nach Springer et al. [28] die Sprungantwort der Brennstoffzelle herangezogen werden. Für die Spannung der Brennstoffzelle gilt Gl. 76:

$$U_{BZ} = U_0 - (U_R + U_{RC}) \quad (76)$$

Das Äquivalentschaltbild der Brennstoffzelle bildet ein paralleles RC Glied das über einen Widerstand mit der Spannungsquelle verbunden ist [53]. Für das RC Glied gilt die Differentialgleichung für das Laden eines Kondensators an einer Stromquelle. Bei einem Stromsprung wird tatsächlich ein konstanter Strom der Brennstoffzelle entzogen, so dass diese Annahmen zutreffen.

Die Spannungsänderung dU infolge eines Stromsprunges wird über die Differentialgleichung, (Gl. 77) beschrieben [54].

$$\frac{dU_{RC}}{dt} = \frac{I \cdot R_{Akt.}}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (77)$$

Der dynamische Verlauf der Spannung am Kondensator entspricht (Gl. 78):

$$U_{RC} = I \cdot R_{Akt} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (78)$$

Der Verlauf der Spannung am Widerstand R_{Mem} ist nur vom Strom abhängig und besitzt kein Zeitverhalten und kann mit dem ohmschen Gesetz berechnet werden.

$$U_R = I \cdot R_{Mem} \quad (79)$$

Die Parameter R_{Mem} , R_{Akt} und C_{DK} des dynamischen Äquivalentschaltbildes können aus Messungen einer Sprungantwort der Brennstoffzelle bestimmt werden. Abb. 50 zeigt den qualitativen Verlauf der Klemmenspannung einer Brennstoffzelle bei einem Stromsprung von 30 A auf 10 A.

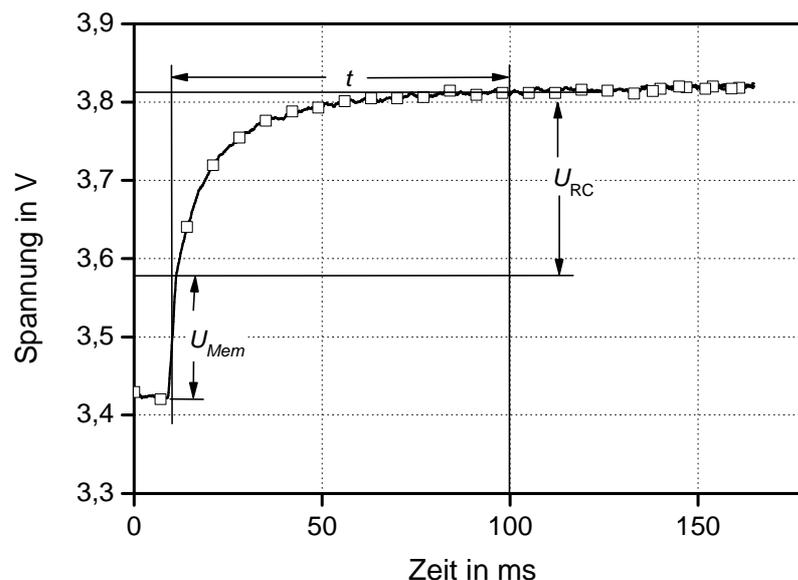


Abb. 50: Experimentell ermittelter Spannungsverlauf eines Brennstoffzellenstacks bei einem Lastsprung von 30A auf 10A Laststrom.

Der gemessene Klemmenspannungsverlauf des Brennstoffzellenstacks zeigt unmittelbar nach dem Lastsprung einen sehr steilen, linearen Anstieg der Spannung. Im weiteren Verlauf nimmt der Anstieg der Klemmenspannung exponentiellen Charakter an. Dies wird auch durch S. Pasricha beschrieben [55].

Der lineare Spannungsanstieg zum Zeitpunkt des Stromsprungs ist äquivalent dem Spannungsabfall über den ohmschen Serienwiderstand R_{Mem} . Der anschließende exponentielle Anstieg der Klemmenspannung entspricht der Spannung über dem

RC-Glied. Die Zeit bis die Klemmenspannung einen statischen Wert erreicht hat, entspricht der Zeitkonstanten RC des Äquivalentschaltbildes [56], [58].

Aus Abb. 50 können folgende Werte abgelesen werden:

Tab. 4: Aus der Sprungantwort abgelesene Werte zur Parametrierung des dynamischen Klemmenspannungsmodells.

<i>Parameter</i>	<i>Von</i>	<i>Bis</i>	<i>Wert</i>
T	0,01 s	0,115 s	0,105 s
U_{Mem}	3,42 V	3,58 V	0,16 V
U_{RC}	3,58 V	3,82 V	0,24 V

Aus den experimentell ermittelten Parameterwerten aus Tab. 4 können die Größen des Äquivalentschaltbildes berechnet werden.

Der Elektrolytwiderstand R_{Mem} kann aus den Anfangsbedingungen zum Zeitpunkt des Stromsprungs ($t = 0,01$ s) wie folgt berechnet werden:

$$R'_{Mem} = \frac{U_R}{I} \quad (80)$$

Mit den Zahlenwerten aus der Sprungantwort ergibt sich der Membranwiderstandswert für den Stack zu:

$$R'_{Mem} = \frac{160mV}{20A} = 8m\Omega \quad (81)$$

Äquivalent kann der Widerstand $R_{Akt.}$ aus den Endbedingungen nach Abklingen des exponentiellen Spannungsanstiegs zum Zeitpunkt $t = 0,85$ s berechnet werden:

$$R'_{Akt.} = \frac{U_{RC}}{I} \quad (82)$$

Mit den Zahlenwerten aus der Sprungantwort ergibt sich ein Aktivierungsverlustwiderstandswert für den Stack zu:

$$R'_{Akt.} = \frac{240mV}{20A} = 12m\Omega \quad (83)$$

Der Kapazitätswert der Doppelschicht kann aus der Zeitkonstante und dem Aktivierungsverlustwiderstand mit Gl. 84 berechnet werden:

$$C'_{DK} = \frac{\tau}{R'_{Akt}} \quad (84)$$

Mit den Zahlenwerten aus der Sprungantwort ergibt sich der Kapazitätswert der Doppelschicht zu:

$$C'_{DK} = \frac{0,021\text{s}}{0,012\Omega} = 1,75\text{F} \quad (85)$$

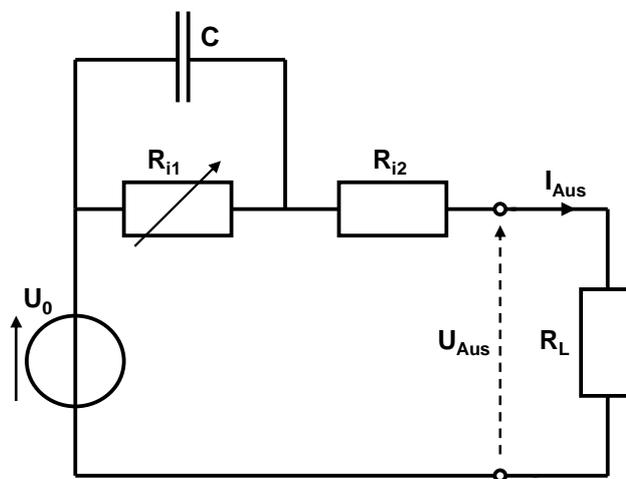


Abb. 51: Äquivalentschaltbild zur dynamischen und statischen Simulation der Brennstoffzellenklemmenspannung [54].

Abb 51 zeigt das Äquivalentschaltbild aus Kap. 4.2.2, erweitert durch den Kondensator C . Der Äquivalentkondensator im Modell simuliert die Doppelschichtkapazität an der Kathode C_{DK} . Das Produkt aus R_{i1} und C ist die Zeitkonstante des Stacks. Die Zeitkonstante wird der dynamischen Messung entnommen und beträgt für den untersuchten Stack 21 ms.

Der nichtlineare Innenwiderstand R_{i1} simuliert den Aktivierungsverlustwiderstand. Wie bereits in Kap. 2.3.2 erläutert wurde, existieren zwei Ansätze zur Simulation der Aktivierungsgegenspannung (*exponentielle Funktion* und \sinh^{-1} Funktion). Da der Kondensator parallel zu diesem Widerstand liegt, ist ein Einfluss auf das dynamische Verhalten zu erwarten. Die Modelle A und B untersuchen den Einfluss des Aktivierungswiderstandes auf das Simulationsergebnis. Modell A verwendet die *e-Funktion* zur Simulation des Aktivierungsverlustwiderstandes und Modell B die *\sinh^{-1} -Funktion* zur Simulation des Aktivierungsverlustwiderstandes.

Der Innenwiderstand R_{i1} simuliert den Membranwiderstand, zzgl. weiterer ohmscher Widerstände. Er kann in weiten Bereichen als linearer Innenwiderstand betrachtet werden und direkt aus der Messung bestimmt werden. Zur Simulation ist der Membranwiderstand aus Kap. 4.2.2 verwendet worden.

○ **Modell A**

$$U_{Aus} = U_0 - \frac{dU_{Ri1}}{dt} - U_{Ri2} \quad (86)$$

die Lösung des Differentials ergibt:

$$U_{Aus} = U_0 - I \cdot R_{i1} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) - I \cdot R_{i2} \quad (87)$$

Mit den Formeln zur Berechnung der Innenwiderstände R_{i1} , R_{i2} und der Zeitkonstante τ lässt sich das dynamische Modelle parametrieren.

$$\tau = 21ms$$

$$R_{i1} = n \cdot U_{Akt_{max}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{I}{I_{Akt_{max}} \cdot A}}\right) I^{-1} \quad (88)$$

$$R_{i1} = 5 \cdot 0,2V \cdot \left(1 - e^{-\frac{I}{0,024 \frac{A}{cm^2} \cdot 100cm^2}}\right) I^{-1} \quad (89)$$

$$R_{i2} = n \cdot \frac{R_{Mem}}{A} \quad (90)$$

$$R_{i2} = 5 \cdot \frac{0,4 \frac{\Omega}{cm^2}}{100cm^2} = 0,02\Omega \quad (91)$$

○ **Modell B**

$$U_{Aus} = U_0 - \frac{dU_{Ri1}}{dt} - U_{Ri2} \quad (92)$$

die Lösung des Differentials ergibt:

$$U_{Aus} = U_0 - I \cdot R_{i1} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) - I \cdot R_{i2} \quad (93)$$

Mit den Formeln zur Berechnung der Innenwiderstände R_{i1} , R_{i2} und der Zeitkonstante τ lässt sich das dynamische Modelle parametrieren.

$$\tau = 21ms \quad (94)$$

$$R_{i1} = \frac{n}{I} \cdot 28,44 \cdot \sinh^{-1}\left(\frac{I}{2I_0}\right) \quad (95)$$

$$R_{i2} = \frac{5}{I} \cdot 5 \cdot 28,44 \cdot \sinh^{-1}\left(\frac{I \cdot 10}{0,004 \frac{mA}{cm^2}}\right) \quad (96)$$

Da der Aktivierungsverlustwiderstand nach \sinh^{-1} -Funktion neben dem nichtlinearen auch einen linearen Teil enthält, kann der empirische Ansatz aus Kap. 4.2.2 zur experimentellen Bestimmung von R_{Mem} nicht angewendet werden. Von R_{i2} muss der lineare Anteil des Aktivierungsverlustwiderstandes $R_{Akt,linear}$ abgezogen werden um den tatsächlichen linearen Widerstandsanteil zu erhalten.

$$R_{i2} = n \cdot \frac{(R_{Mem} - R_{Akt,linear})}{A} \quad (97)$$

$$R_{Akt,linear} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \sinh^{-1}\left(\frac{I}{2I_0}\right) \cdot I^{-1} - U_{Akt,max} \cdot e^{\left(\frac{-I}{I_{Akt,max}}\right)} \quad (98)$$

Mit den berechneten Zahlenwerten kann das dynamische Äquivalentschaltbild aus Abb. 50 parametrieren werden. Eine Simulationsrechnung für einen Stromsprung von 30 A auf 10 A ist in Abb. 52 dargestellt und.

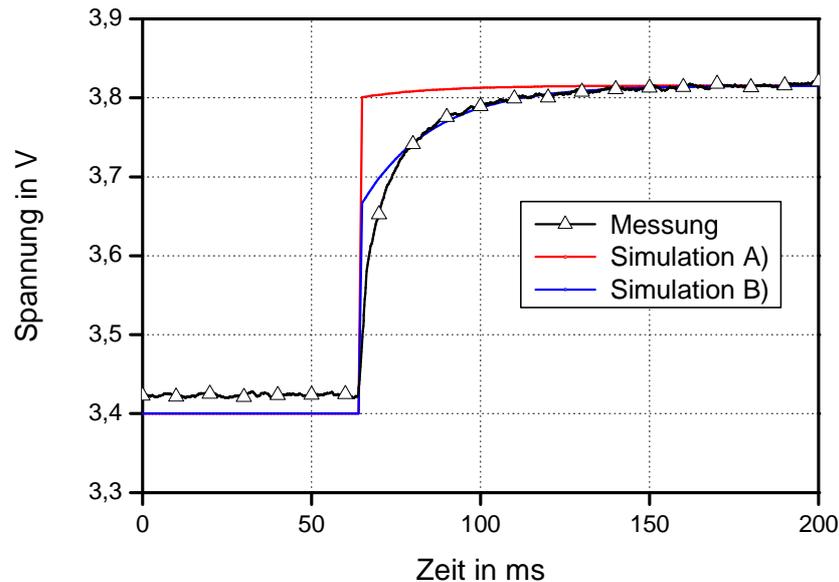


Abb. 52: Vergleich der dynamischen Messung mit den Simulationen nach Modell A und Modell B.

Abb. 52 zeigt die mit den Äquivalentmodellen simulierten Verläufe der Stackspannung und vergleicht diese mit realen Messergebnissen.

Simulation A entspricht dem Modell aus Kap. 4.3. Die statische Spannung des Brennstoffzellenstacks wird durch das Äquivalentmodell sehr gut abgebildet. Der dynamische Verlauf der Stackspannung nach dem Stromsprung weist jedoch sehr große Lücken im Vergleich mit dem gemessenen Verlauf der Klemmenspannung auf. Die mit Modell A simulierte Stackspannung springt unmittelbar nach dem Stromsprung bis knapp unterhalb des statischen Endwertes. Der typische, exponentielle Spannungsanstieg ist nur in einem sehr kleinen Bereich von ca. 10 mV zu erkennen. Für den dynamischen Verlauf (ab ca. 60 s Simulationszeit bis ca. 150 s) ist der mittlere Fehler berechnet worden, er beträgt 7 %. Dieses relativ schlechte Ergebnis begründet sich durch die Simulation des Widerstand R_{12} durch die *exponentielle* Simulation und dem entsprechend kleinem Widerstandswert. Die Simulation spiegelt die reale Verteilung des Widerstandswertes zwischen diesen in Reihe liegenden Innenwiderständen nicht wider. Dies zeigt sich besonders im dynamischen Verhalten, bei dem die Doppelschichtkapazität mit betrachtet werden muss. Diese liegt parallel zu R_{12} . Ein zu kleiner Wert für R_{12} führt daher zu einem unzureichenden Spannungsabfall am RC Glied, was sich im Vergleich von gemessenem und simuliertem dynamischen Spannungsverlauf deutlich zeigt und zu dem großen mittleren Fehler im dynamischen Verlauf führt. Da beide Widerstände in Reihe geschaltet sind, entspricht der resultierende Gesamtwiderstand trotzdem dem

realen Innenwiderstand der Brennstoffzelle und die Klemmenspannung für den statischen Betrieb wird dennoch sehr gut simuliert. Dies ist durch Abb. 41 belegt.

Modell B simuliert den Aktivierungsverlustwiderstand mit der \sinh^{-1} -Funktion. Hierbei steigt die über den Aktivierungsverlustwiderstand abfallende Spannung mit steigender Stromdichte weiter an. Was im Vergleich zu Modell A zu einem größeren Widerstandswert für R_{i2} führt. In dem Maße wie Widerstand R_{i2} größer wird, wird der Wert des Widerstandes R_{i1} kleiner. Die parallel zum Aktivierungsverlustwiderstand R_{i2} geschaltete Kapazität bildet mit dem Parallelwiderstand eine RC Glied und simuliert das dynamische Verhalten mit einer sehr guten Übereinstimmung im dynamischen Verlauf der Stackspannung. Der mittlere Fehler des Vergleichs zwischen simulierten und gemessenen dynamischen Verlauf beträgt 1,7 %. Dieser Fehler ist mit den Messpunkten zwischen der Simulationszeit 60 s und 150 s berechnet worden. Im direkten Vergleich zeigt sich eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem realen dynamischen Verlauf der Brennstoffzellenklemmenspannung. Der mittlere Fehler des kurzzeitdynamischen Modells ist mit 1,7 % im Vergleich zu 7,0 % ebenfalls wesentlich kleiner.

4.5.5 Parametrierung des langzeitdynamischen Modells

In Kap. 4.5.4 ist das kurzzeitdynamische Verhalten der Brennstoffzelle simuliert worden. Die typische Zeitkonstante entspricht dem RC Glied bestehend aus nichtlinearem Aktivierungsverlustwiderstand und der Doppelschichtkapazität, typische Zeitkonstanten für den untersuchten Stack liegen im Zeitbereich von 2 ms bis 10 ms.

Das langzeitdynamische Verhalten der untersuchten Brennstoffzelle liegt im Bereich von 60 s bis 90 s. Bei der Auswertung der Messungen (vgl. Kap. 3.6) fällt auf, dass nach einem Lastabwurf (negativer Stromsprung) die Zellspannung über ihren statischen Wert überschwingt. Für positive Stromsprünge gilt äquivalent ein Unterschwingen des statischen Wertes. Zur Entwicklung und Parametrierung eines empirischen Modells soll die Klemmenspannungsantwort auf einen Lastabwurf detailliert untersucht werden. Abb. 53 zeigt im Detail den Spannungsverlauf nach einem Stromsprung.

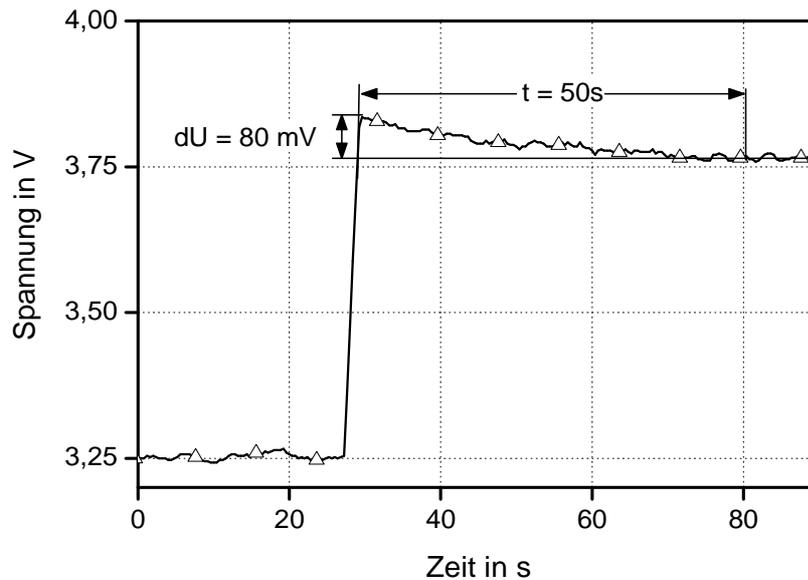


Abb. 53: Detailansicht des langzeitdynamischen Verhaltens der Brennstoffzellenstackspannung.

Der Detailanalyse des langzeitdynamischen Verlaufs der Brennstoffzellen-Klemmenspannung kann der Spannungsabfall nach dem Stromsprung mit $t = 50 \text{ s}$ entnommen werden. Wie die Messungen in Kap. 3.6 gezeigt haben, entspricht die Spannungsänderung einer exponentiellen Funktion, deren Zeitkonstante von der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser im Elektrolyten und der anoden- und kathodenseitigen Verzögerung beim Anpassen des Partialdrucks, abhängt. Die Messungen haben ebenfalls gezeigt, dass die Höhe des Über- bzw. Unterschwingen der Spannung vor allem von der Höhe der Stromänderung abhängt. Für die Modellierung wird ein empirischer Ansatz zur Simulation des langzeitdynamischen Verhaltens der Brennstoffzellenklemmenspannung gewählt. Hierbei wird die Änderung der Stromdichte auf die Nennstromdichte bezogen. Dieses Verhältnis kann als Maß für die Höhe des Über- bzw. Unterschwingers der Spannung herangezogen werden. Die Zeitkonstante τ_{\max} entspricht der in Kap. 2.6.3 beschriebenen Zeitverzögerung aufgrund der begrenzten Geschwindigkeit der Protonenbewegung und Gasdiffusion. Folgende empirische Formel konnte aus den Messungen ermittelt werden.

$$\Delta u = \frac{\Delta i}{I_N^{\text{Stack}}} \cdot c \cdot U_0^{\text{Stack}} \quad (99)$$

$$\frac{du}{dt} = \Delta u \cdot e^{\frac{-t}{\tau_{\max}}} \quad (100)$$

Die Simulation mit Gl. 92 und Gl. 93 ergibt den in Abb. 54 dargestellten dynamischen Verlauf der Klemmenspannung nach einem Stromsprung. Der Vergleich des simulierten und des gemessenen dynamischen Klemmenspannungsverlauf zeichnet sich durch eine gute Übereinstimmung aus. Der mittlere Fehler beträgt 0,6 %.

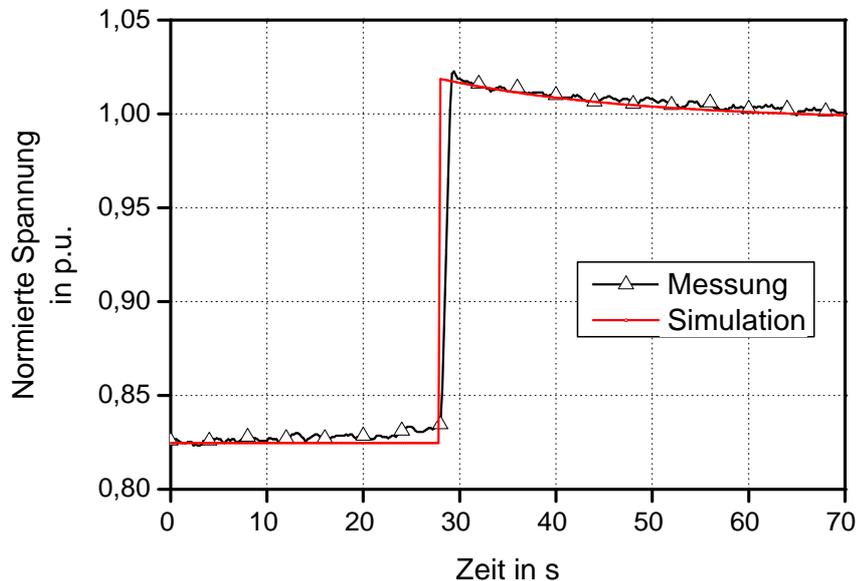


Abb. 54: Vergleich zwischen Messung und Simulation des Dynamischen Langzeitmodells.

4.6 Vollständiges Klemmenspannungsmodell

In Kap. 4.3 und 4.5 sind Äquivalentschaltbilder zur Simulation der Klemmenspannung von PEM Brennstoffzellen beschrieben worden. Das statische Modell aus Kap. 4.3 kann mit einer gemessenen U-I Kennlinie parametrisiert werden. Mit dem Äquivalentmodell wird das Klemmenspannungsverhalten des Arbeitsbereiches der PEM Brennstoffzelle simuliert. Die Parametrierung der Komponenten des Äquivalentschaltbildes erfolgt durch eine experimentell ermittelte U-I Kennlinie. Das Ergebnis liefert eine hohe Übereinstimmung mit dem realen Klemmenspannungsverhalten.

Zur Beschreibung und Simulation des kurzzeitigen, dynamischen Klemmenspannungsverhaltens kann das in Kap. 4.5 beschriebene physikalische Modell herangezogen werden. Hierbei wird das Äquivalentschaltbild durch die Doppelschichtkapazität ergänzt. Diese liegt parallel zum Aktivierungsverlustwiderstand und bildet mit diesem ein RC Glied mit entsprechendem Zeitverhalten. Die Parametrierung des dynamischen Äquivalentschaltbildes kann durch Messen der Sprungantwort erfolgen. Aus dem dynamischen Verlauf der Klemmenspannung als Antwort auf einen Stromsprung,

kann der Kapazitätswert der Doppelschicht berechnet werden. Um ein vollständiges Modell aufstellen zu können, das sowohl das statische als auch das dynamische Verhalten der PEM Brennstoffzelle beschreibt, werden beide Modelle kombiniert. Hierbei ist problematisch, dass die Doppelschichtkapazität parallel zum Aktivierungsverlustwiderstand liegt. Daher soll der nichtlineare Aktivierungsverlustwiderstand möglichst exakt für den zu untersuchenden Arbeitspunkt bestimmt werden. Aus der experimentellen U-I Kurve kann der exakte Wert nicht für jeden Arbeitspunkt bestimmt werden. Gute Simulationsergebnisse werden mit einem arcussinushyperbolischen Verlauf für die Simulation des Aktivierungsverlustwiderstandes erzielt werden. Aus dem Vergleich der Äquivalentschaltbilder für das statische Verhalten und dem realen Äquivalentschaltbild aus Kap. 4.5 können die Werte des Aktivierungswiderstandes und die Werte des Membranwiderstandes abgeschätzt werden. Unter der Annahme dass keine parasitären Widerstände existieren gilt für das Äquivalentschaltbild:

$$R_{i1} = R_{Akt} \quad (101)$$

$$R_{i2} = R_{Mem} \quad (102)$$

Aus dem in Kap. 4.5.4 ermittelten Wert für die Doppelschichtkapazität kann der Wert einer Zelle, bezogen auf einen Quadratzentimeter (cm²) aktiver Oberfläche berechnet werden. Das statische Äquivalentmodell mit Doppelschichtkapazität beschreibt das kurzzeitdynamische Klemmenspannungsverhalten ohne Nennenswerte Abweichungen von den realen Messergebnissen.

Zur Simulation des statischen und vollständigen dynamischen Klemmenspannungsverhaltens muss das Äquivalentschaltbild erweitert werden damit dynamische Vorgänge im Zeitbereich bis zu einer Minute simuliert werden können. Diese langzeitdynamischen Vorgänge existieren aufgrund der Kopplung der Protonenbewegung von der Anode zur Kathode an die Geschwindigkeit der Wasserdiffusion im Elektrolyten. Die Protonenbewegung läuft somit wesentlich langsamer ab, als die Elektronenbewegung von der Anode zur Kathode über einen äußeren Stromkreis. Aufgrund der zeitlichen Differenz kommt es bei einer Lasterhöhung zu einem Unterschwingen der Klemmenspannung und einer mit der Geschwindigkeit der Wasserdiffusion ablaufenden Erholung auf den statischen Klemmenspannungswert. Entsprechend kommt es bei einem Lastabwurf zu einem Überschwingen der Spannung. Die Geschwindigkeit mit der die Klemmenspannungsänderung erfolgt ist zusätzlich zur Wasserdiffusion von der Dicke der Membran abhängig. Die absolute Höhe der Über- bzw. Unterschwingens der Spannung ist von der Membranfeuchte und von der Höhe der Stromänderung

abhängig. Im Äquivalentmodell kann dieses Über- bzw. Unterschwingen der Spannung als zeitabhängiger Anteil des Membranwiderstandes interpretiert werden.

- **Elektrisches Äquivalentschaltbild**

Das vollständige Modell simuliert die statische Klemmenspannung einer Brennstoffzelle und kann zur Simulation ganzer Stacks skaliert werden. Es werden dynamische Zeitkonstanten aufgrund der Doppelschichtkapazität und der Wasserdiffusion berücksichtigt. Der Vergleich der simulierten Klemmenspannung mit realen Messungen ist in Abb. 55 dargestellt. Das Ergebnis zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen dynamischen Klemmenspannungsverlauf. Der mittlere Fehler des Simulationsergebnisses beträgt 0,7 %. Die Höhe der Über- bzw. Unterschwinger wird wiedergegeben und der zeitliche Verlauf gut nachgebildet. Die Messungen sind an einem Stack bestehend aus 5 Einzelzellen mit einer Membranfläche von 100 cm² je Zelle durchgeführt worden.

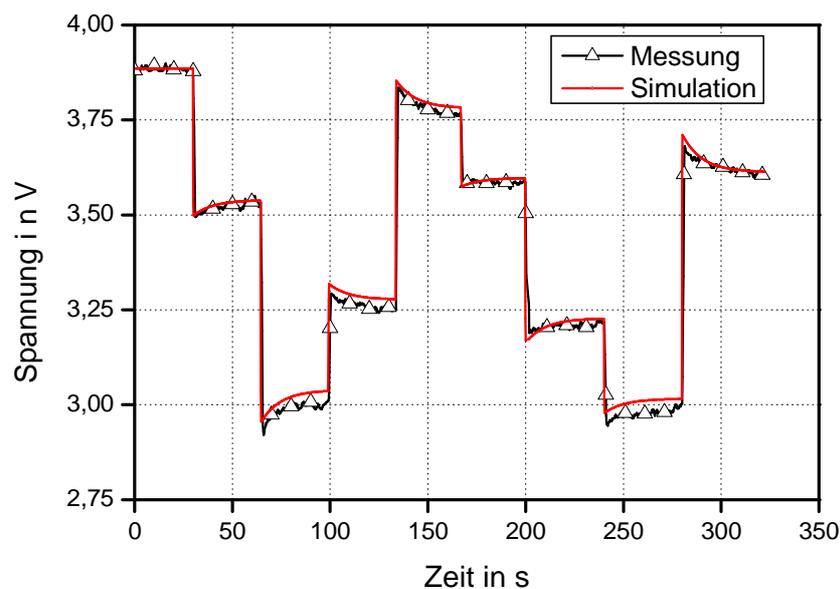


Abb. 55: Vergleich des dynamischen Klemmenspannungsverlaufs zwischen Simulationsergebnis des kombinierten Modells mit einer Messung.

Mit dem dynamischen Modell können Steueralgorithmen für Brennstoffzellenanlagen an Modellen erprobt werden. Besonders eine dynamische Betriebsweise führt aufgrund der häufigen und schnellen Laständerungen zu starken Klemmenspannungsunterschwingen der Brennstoffzelle. Dies gilt es zu vermeiden, um ein Absinken der Klemmenspannung unterhalb der Notabschaltswelle zu verhindern.

5 Modellverifikation

5.1 Einführung

Mobile und portable Energieversorgungsanlagen (vgl. Abb. 2) versorgen einen oder eine Gruppe von Verbrauchern autonom mit elektrischer Energie. Eine Verbindung zum Elektrizitätsnetz ist nicht vorhanden. Die angeschlossenen Verbraucher müssen zu jedem Zeitpunkt vollständig von der autonomen Energieversorgungsanlage mit elektrischer Energie versorgt werden. Bei stochastischen Verbrauchern kann es dabei zu massiven Lastsprüngen kommen. Ein Auszug aus dem Lastgang eines stochastischen Verbrauchers ist in Abb. 56 dargestellt. Der abgebildete Verlauf ist ein Ausschnitt des Lastgangs einer Verkehrsnebenanlage. Verkehrsnebenanlagen dienen entlang von Kraftfahrzeugstraßen als Messstation für z.B. Klimadaten wie Sichtweite und Asphalttemperatur und steuern Verkehrsleitsysteme. Deutlich sind massive Laständerungen von 200 W auf 300 W und von 200 W auf 410 W zu erkennen. Die Spitzenlast der Anlage beträgt 410 W [8].

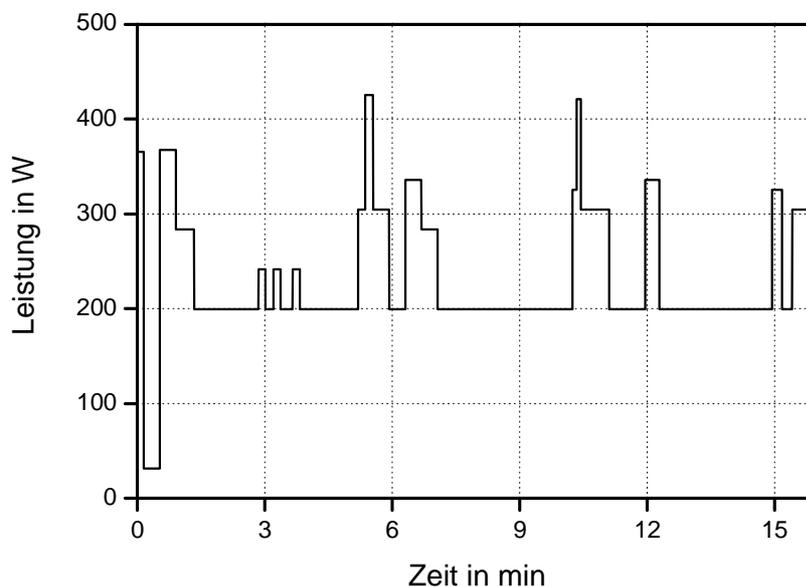


Abb. 56: Ausschnitt eines typischen Lastgangs einer Verkehrsnebenanlage [8]

Anhand eines Ausschnitts des Beispiels der Verkehrsnebenanlage als reale technische Anwendung für Brennstoffzellenanlagen soll das statische und das dynamische Äquivalentmodell mit Messungen verglichen werden.

Mit dem statischen und dem dynamischen Äquivalentmodell wird jeweils eine Brennstoffzellenanlage simuliert, die eine autonome Verkehrsnebenanlage mit elektrischer Energie versorgt. Die modellierte PEM Brennstoffzelle hat eine Membranfläche von 100 cm^2 je Zelle und wird mit Wasserstoff als Anodengas und Luft als Kathodengas betrieben. Es wird angenommen, dass die Brennstoffzelle an der Anode und Kathode mit konstantem Druck versorgt wird und es durch die Änderung der elektrischen Last keine Druckschwankungen im Anoden und Kathodengasraum gibt. Der modellierte Brennstoffzellenstack besteht aus 20 in Reihe geschalteten Einzelzellen. Weiterhin wird der Energieeigenbedarf der Brennstoffzellenanlage vernachlässigt. Zum Vergleich der Simulationsergebnisse wird eine reale Brennstoffzelle mit dem Lastgangsausschnitt der Verkehrsnebenanlage belastet. Der Verlauf der Klemmenspannung und der Stackstrom werden gemessen und gespeichert.

5.2 Mathematisches Simulationsmodell

Das Modell basiert auf dem statischen Äquivalentmodell und berücksichtigt die Zusammenhänge die in Kap. 2.2 und 2.3. ausführlich dargestellt sind. Das Modell ist in Matlab-Simulink[®] umgesetzt worden. Abb. 57 zeigt die Struktur des Simulationsmodells.

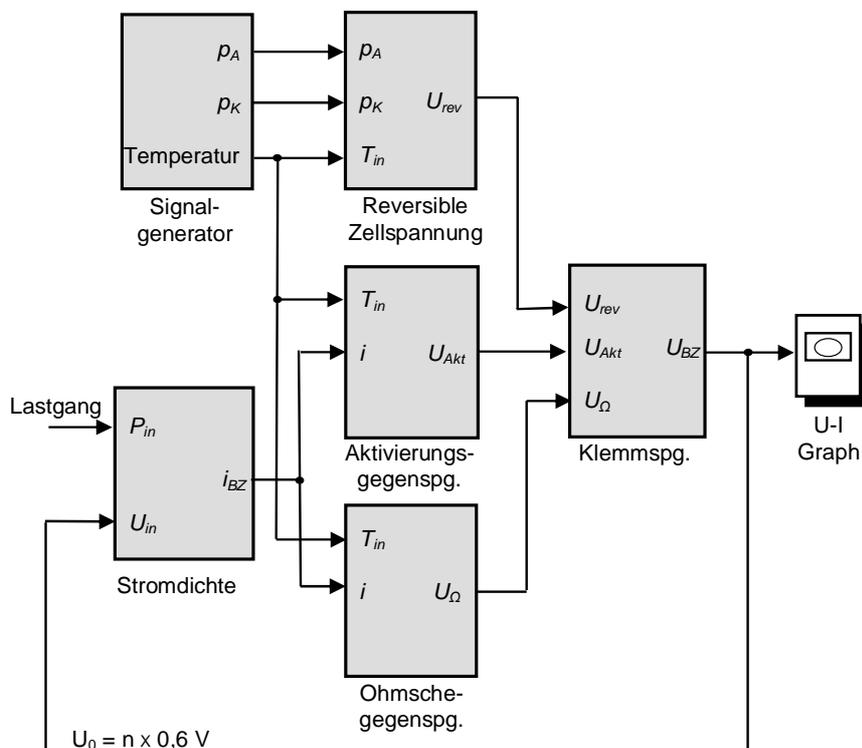


Abb. 57: Funktionsblöcke des stationären Brennstoffzellemodells.

Das Modell berechnet die reversible Zellspannung in Abhängigkeit der Partialdrücke der Reaktionsgase und der Betriebstemperatur. Im Funktionsblock „Signalgenerator“ können diese Werte komfortabel verändert werden. Der Block „Stromdichte“ berechnet aus dem eingelesenen Lastgang die Stromdichte. Die beiden Blöcke „Aktivierungs- und ohmsche Gegenspannung“ (vgl. Kap. 2.3.2 und 2.3.5.) berechnen die Gegenspannungen die an den Innenwiderständen des Äquivalentschaltbildes abfallen anhand der Stromdichte. Im Block „Klemmenspannung“ wird die Klemmenspannung berechnet. Die Klemmenspannung wird auf den Block „Stromdichte“ als Eingangsgröße zurückgeführt. Die Berechnung der Klemmenspannung und der Stromdichte erfolgt in mehreren Iterationsschritten [59]. Die Klemmenspannung für die erste Berechnung ist auf 0,6 V je Zelle voreingestellt.

5.3 Dynamisches Klemmenspannungsmodell

Das Vergleichsmodell entspricht dem in Kap. 4.5 beschriebenen dynamischen Äquivalentschaltbild Modell. Die Parametrierung ist entsprechend der in Kap. 4.5.4 und 4.5.5 beschriebenen Vorgehensweise experimentell durchgeführt worden. Abb. 58 zeigt die Funktionsblöcke des dynamischen Klemmenspannungsmodells.

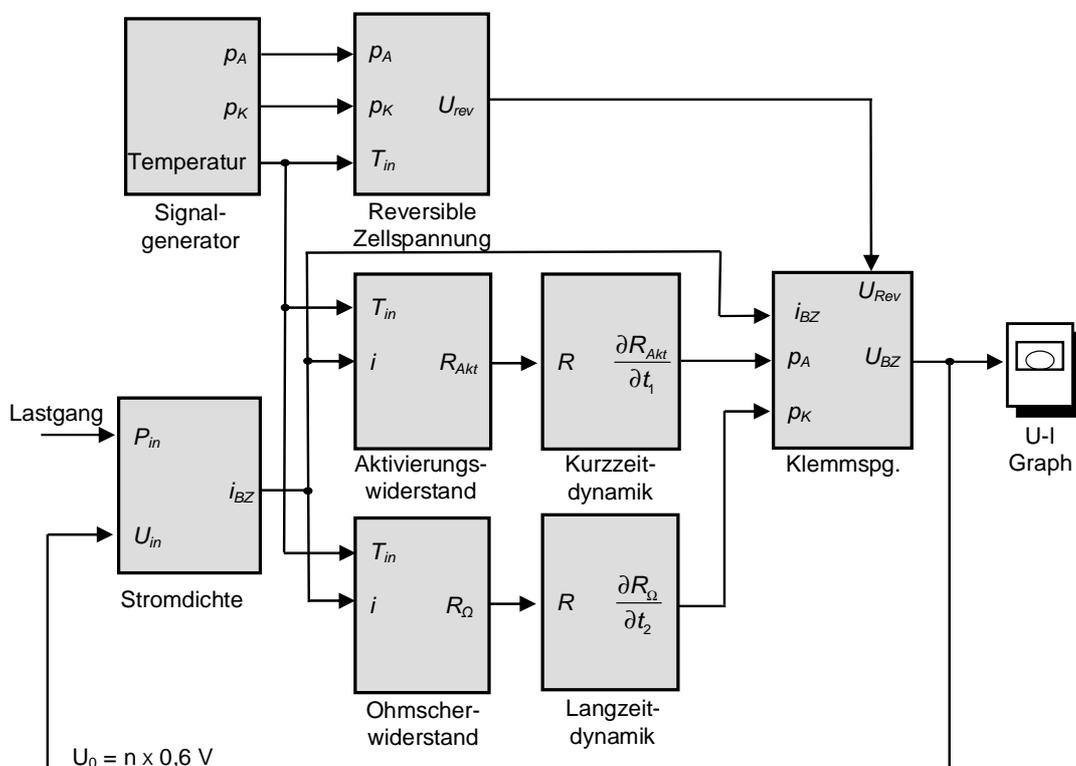


Abb. 58: Funktionsblöcke des dynamischen Klemmenspannungsmodells.

Das dynamische Klemmenspannungsmodell berechnet die reversible Zellspannung in Abhängigkeit der Partialdrücke der Reaktionsgase und der Betriebstemperatur. Im Block „*Signalgenerator*“ können diese Werte komfortabel verändert werden. Der Funktionsblock „*Stromdichte*“ liest den Lastgang ein und berechnet anhand der Brennstoffzellenspannung die entsprechende Stromdichte. Die Blöcke „*Ohmscher- und Aktivierungswiderstand*“ berechnen die Verlustwiderstände in Abhängigkeit der Stromdichte, die anschließend dynamisiert in den Blöcken „*Kurz- und Langzeitdynamik*“ entsprechend Kap. 4.5 parametrisiert werden. Mit dem dynamischen Widerstandsverlauf wird die dynamische Klemmenspannung im Block „*Klemmenspannung*“ berechnet. Bei der ersten Berechnung der Stromdichte aus dem Lastgang ist noch kein Wert für die Klemmenspannung vorhanden. Der Anfangswert der Zellspannung ist mit 0,6 V je Zelle vordefiniert. Durch eine iterative Berechnung der Klemmenspannung erfolgt eine näherungsweise Bestimmung des dynamischen Klemmenspannungsverlaufs [58].

5.4 Simulationsvergleich

Zum Vergleich der beschriebenen Modelle ist der Verlauf des Stackstroms und der Stackspannung für den Lastgang der Verkehrsnebenanlage (vgl. Abb. 56) simuliert worden. Ein Ausschnitt des Simulationsergebnisses im Vergleich mit einer Messung ist in Abb. 59 und Abb. 60 dargestellt. Beide Abbildungen zeigen den zeitlichen Strom- und Klemmenspannungsverlauf für eine Brennstoffzellenbasierte Energieversorgung einer autarken Verkehrsnebenanlage. Die Verläufe sind jeweils getrennt dargestellt. Abb. 59 zeigt das Simulationsergebnis des statischen Klemmenspannungsmodells (Modell A) und vergleicht den Stromverlauf und den Klemmenspannungsverlauf getrennt mit einer Messung. Beide Simulationsverläufe zeigen kein dynamisches Zeitverhalten. Die Simulation der Spannung weist einen mittleren Fehler von 1 % auf. Die Simulation des Stroms weist einen mittleren Fehler von 2 % auf. Der geringe Fehler belegt die hohe Genauigkeit des statischen Äquivalentmodells.

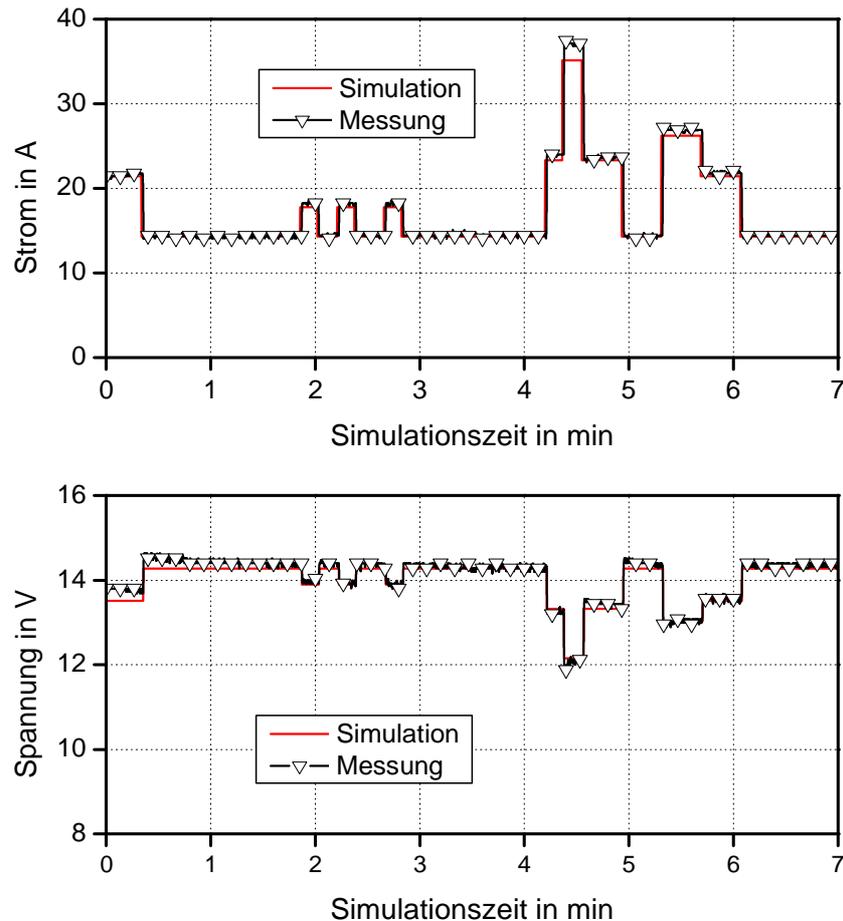


Abb. 59: Simulationsergebnis des statischen Äquivalentschaltbild Klemmenspannungsmodells .

Das statische eignet sich bereits sehr gut zur Simulation der Strom und Spannungsverläufe von PEM Brennstoffzellen. Die Kenntnis der Höhe der Ober- bzw. Unterschwinger ist für die Entwicklung und Dimensionierung von Brennstoffzellenanlagen jedoch von Bedeutung. Bei einer sprunghaften Erhöhung der Last, kommt es zu einem Unterschwinger der Klemmenspannung, was einen Lastabwurf des Schutzsystems aufgrund einer Unterschreitung der Mindestspannung provozieren kann. Ebenfalls werden dynamische Modelle benötigt um Beobachter basierte Steuerungen zu realisieren. Das Ergebnis in Abb. 60 zeigt den zeitlichen Strom- und Spannungsverlauf des dynamischen Klemmenspannungsmodells. Das Modell entspricht dem in dieser Arbeit beschriebenen dynamischen Klemmenspannungsmodell. In den Simulationsergebnissen ist das dynamische Verhalten der Zellspannung deutlich zuerkennen, da die Last keine Zeitverzögerung zulässt, weist auch das Simulationsergebnis des Stackstroms einen dynamischen Verlauf auf. Deutlich sind die ausgeprägten Spannungsunter- bzw. Überschwinger bei einer sprunghaften Laständerung zu erkennen.

Die Simulation der Spannung weist einen mittleren Fehler von 0,8 % auf. Die Simulation des Stroms weist einen mittleren Fehler von 1,5 % auf. Im direkten Vergleich mit dem statischen Simulationsergebnissen stellt sich das dynamische Modell ebenfalls als genauer dar. Dies liegt vor allem in der besseren Darstellung der zeitlichen Verläufe der Klemmenspannung und des Stackstroms.

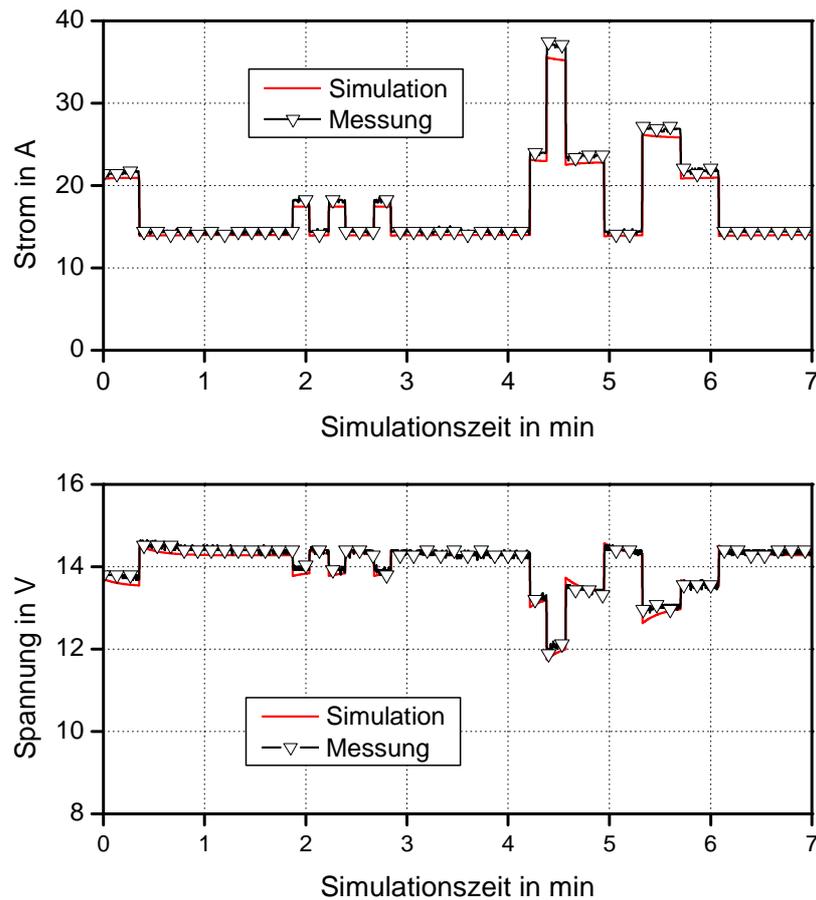


Abb. 60: Simulationsergebnis des dynamischen Äquivalentschaltbild Klemmenspannungsmodells.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit ist das statische und dynamische Klemmenspannungsverhalten von PEM Brennstoffzellen untersucht worden. Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse ist ein elektrisches Äquivalentschaltbild für statische und dynamische Zeitbereiche entwickelt und parametrisiert worden.

Das statische Klemmenspannungsverhalten von PEM Brennstoffzellen wird mit der U-I Kennlinie beschrieben. Zur besseren Vergleichbarkeit wird die Einzelzellspannung und die Stromdichte zur Darstellung der U-I Kennlinie verwendet. Die elektrochemische Reaktion in der Brennstoffzelle führt zu einer vom Druck der Reaktanden und von der Betriebstemperatur abhängigen Spannung reversiblen Zellspannung. Im Leerlauf treten bereits Aktivierungsverluste auf, die diese Spannung weiter auf die Leerlaufspannung reduzieren. Im Betrieb der Brennstoffzelle treten weitere Verluste auf, welche die nutzbare Klemmenspannung der Brennstoffzelle weiter reduzieren. Die Verlustwiderstände sind vor allem von der Stromdichte abhängig. Im Bereich kleiner Stromdichten (bis ca. 150 mA/cm^2) sind vor allem die Aktivierungsverluste wirksam. Der Widerstandswert der Aktivierungsverluste sinkt jedoch mit steigender Stromdichte ab. Daher tritt im Bereich mittlerer Stromdichten ein linearer Spannungsabfall auf, der durch die Aktivierungsverluste und vor allem durch die ohmschen Verluste der Brennstoffzelle verursacht werden. Der ohmsche Verlustwiderstand setzt sich zusammen aus den Widerständen der elektronenleitenden Komponenten wie der Graphitplatten und Gasdiffusionsschichten, sowie dem Widerstand der protonenleitenden Membran. Steigt die Stromdichte in Folge einer Lasterhöhung weiter an, treten zunehmend die Massentransportverluste in den Vordergrund und reduzieren die Klemmenspannung bis diese bei der Kurzschlussstromdichte schließlich auf Null sinkt. Die beschriebenen Verlustmechanismen können als Innenwiderstände der Brennstoffzelle interpretiert werden, wobei eine Spannungsquelle die Leerlaufklemmenspannung repräsentiert. In dieser Arbeit ist das Äquivalentschaltbild zur Simulation des statischen Verhaltens ausführlich diskutiert worden. Eine Methodik zur experimentellen Bestimmung der Größen des elektrischen Äquivalentschaltbildes ist angegeben.

Das dynamische Verhalten der Klemmenspannung einer PEM Brennstoffzelle hängt von drei Mechanismen ab und verursacht zwei typische Zeitkonstanten. Die elektrochemische Energiewandlung in einer PEM Brennstoffzelle bewirkt die Ausbildung einer Doppelschichtkapazität an der Grenzfläche zwischen Elektronen- und Ionenleitenden Komponenten. Die Doppelschichtkapazität kann im elektrischen Äquivalentschaltbild als Kapazität parallel zum Aktivierungs- und

Massentransportverlustwiderstand modelliert werden. Die Kapazität beeinflusst das dynamische Klemmenspannungsverhalten maßgeblich. Aufgrund der verhältnismäßig großen Kapazitätswerte der Doppelschichtkapazität ist die Zeitkonstante entsprechend gering. Bei einem Stromsprung fällt die Klemmenspannung zunächst stark ab und nimmt anschließend den Kurvenverlauf einer abklingenden *exponentielle Funktion* an. Die Zeitkonstante ist entsprechend der Größe der Doppelschichtkapazität sehr klein und liegt im Bereich unter einer Sekunde.

Die Stromdichte der Brennstoffzelle ist direkt proportional dem Wasserstoff- und Sauerstoffmassenstrom. Bei einem schnellen Lastwechsel ändert sich die Stromdichte der Brennstoffzelle, weshalb auch der Wasserstoff- und Sauerstoffmassenstrom sich ändert. Die Massenbilanz wird durch die Stefan-Maxwell-Gleichung beschrieben, aus der die Zeitkonstanten der Massendurchflussverzögerung berechnet werden kann. Eine wichtige Rolle bei der Zeitverzögerung ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers. Die Protonenbewegung von der Anode zur Kathode erfolgt in einer Hydrathülle, weshalb die Zeitverzögerung im Wesentlichen von der Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers im Elektrolyten abhängt. Typische Zeitkonstanten liegen im Bereich einiger Zehntelsekunden bis hundert Sekunden. Nach einem Stromsprung bzw. einer sprunghaften Laständerung kommt es daher zu einer zeitlichen Verzögerung des Massentransportes durch die porösen Schichten und des Elektrolyten. Die Klemmenspannung der Brennstoffzelle bricht daher bei einem Stromsprung ein und unterschreitet den stationären Wert. Die Klemmenspannung erholt sich nach einigen Zehn- bis Hundertsekunden und erreicht den Wert des stationären Zustandes.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass ein elektrisches Äquivalentschaltbild zur Simulation des dynamischen Klemmenspannungsverhaltens herangezogen werden kann. Die Größen des Äquivalentschaltbildes und die entsprechenden Zeitkonstanten des dynamischen Klemmenspannungsverhaltens können experimentell aus der Sprungantwort der Brennstoffzelle bestimmt werden. Das so erstellte und parametrisierte Klemmenspannungsmodell ist mit Vergleichsmessungen verifiziert worden.

Mit dem erstellten elektrischen Äquivalentmodell können weiterführende Arbeiten zur Entwicklung geeigneter Steueralgorithmen für PEM Brennstoffzellenanlagen durchgeführt werden. Im Hinblick auf eine netzgekoppelte Betriebsweise von Brennstoffzellenanlagen können Untersuchungen zum Lastfolgeverhalten der Brennstoffzelle mit dem vorgestellten dynamischen Klemmenspannungsmodell erstellt werden.

Weiterführende Arbeiten zur Optimierung des dynamischen Klemmenspannungsmodells sind in der Integration des Einflusses eines Wassermanagements auf die Dynamik der PEM Brennstoffzelle sinnvoll. Der vorhandene Teststand ist hierzu mit einem Feuchtemesssystem und einer regelbaren Gasbefeuchtung zu erweitern. Ebenfalls interessant ist die Integration eines dynamischen thermischen Modells damit Startvorgänge mit dem Modell simulieren werden können.

Auf der Systemtechnischen Ebene sind Untersuchungen hinsichtlich des Zusammenspiels und der Auswirkungen zwischen Brennstoffzelle und Wechselrichter in Bezug auf das dynamische Verhalten viel versprechende Ansätze.

7 Literatur

- [1] U. Bossel: The Birth of the Fuel Cell. European Fuel Cell Forum 2000, ISBN 3-905592-09-6.
- [2] K. J. Euler: Entwicklung der elektrochemischen Brennstoffzellen, K. Thiemig Verlag München 1984, ISBN: 3-52106-09-26.
- [3] R. B. Ferguson: Apollo Fuel Cell Power System. Proceedings 23rd Annual Power Sources Conference 1969.
- [4] R. Cohen: Gemini Fuel Cell System. Proceedings 20th Annual Power Sources Conference 1966.
- [5] C. H. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie. 3. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley/VCH Verlag, Weinheim 1998.
- [6] R. O`Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F. Prinz: Fuel Cell Fundamentals. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey 2006.
- [7] M. Miller, T. Golec: SOFC Brennstoffzellenforschung in Polen. Tagungsband 3. Dresdener Wasserstofftag Dresden 2007.
- [8] A. Dildey: Die PEM Brennstoffzelle als alternativer PKW Antrieb. Dissertation, TU Braunschweig 2005.
- [9] U. Arndt, F. Hauptmann, D. Kraus, S. Richter: Brennstoffzellensystem für portable und stationäre Kleingeräte. Endbericht der Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V. FfE Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft, Verkehr und Technologie, München 2003.
- [10] G. Heideck: Ein autonomes Brennstoffzellensystem: Optimierungsansätze. Magdeburger Forum zur Elektrotechnik MAFO 14, ISBN 3-929757-94-X, Dissertation Uni Magdeburg 2006.
- [11] G. Hoogers (Ed.): Fuel Cell Technology Handbook. ISBN 0-8493-0877-1 CRC Press Boca Raton 2003.
- [12] Handbook of Fuel Cells, Seventh Edition. US Department of Energy, National Technology Library Morgantown, West Virginia 2004.
- [13] J. Haubrock, G. Heideck, Z. Styczynski: Brennstoffzellen USV im liberalisierten Energiemarkt. Tagungsband Energiewirtschaftstage TU Wien 2005.
- [14] VDE Studie: Dezentrale Energieversorgung 2020. Energietechnische Gesellschaft im VDE, VDE Verlag Frankfurt 2007.

- [15] J. E. Larminie and Dicks.: Fuel Cell Systems Explained. John Wiley & Sons, Chichester 2002.
- [16] M. Wöhr: Instationäres, thermodynamisches Verhalten der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle. Fortschrittberichte VDI, ISBN 3-18-363003-6, Düsseldorf 2000.
- [17] US Department of Energy: Fuel Cell Handbook, EG&G Servoces Parson, Inc. Science Applications International Corporation, West Virginia 2000.
- [18] R. A. Costa, J. R. Camacho: The dynamic and state behaviour of a PEM fuel cell as an Electric Energy Source. J. Power Sources. Vol. 161. Elsevir 2006
- [19] J. C. Amphlett, R. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppely, P. R. Roberge: Performance Modelling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell. J. Electrochem. Soc. Vol. 142. Elsevir 1995.
- [20] R. Cownden, M. Nahon, M. A. Rosen: Modelling and Analysis of a Solid Polymer Fuel Cell System for Transportation Applications. Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26. Elsevir 2001.
- [21] C. Wang, M. Nehrir, S. R. Shaw: Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits. IEEE Transactions on Energy Conversion, Vol. 20. IEEE 2005.
- [22] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld: Polymer electrolyte fuel cell model. J. Electrochem. Vol. 138. Elsevir 1991.
- [23] B. H. Andreaus.: Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle: Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie. Dissertation École Polytechnique Fédéral de Lausanne EPFL, Lausanne 2002.
- [24] K. Krüger: Simulation einer Brennstoffzelle und Verifikation anhand von Messungen. Studienarbeit Universität Dortmund, Lehrstuhl für Energieversorgung, Dortmund 2004.
- [25] T. V. Nguyen, R. E. White: A Water and Heat Management Model for Proton Exchange Membran Fuel Cells. J. Electrochem. Society. Vol. 140. Elsevir 1993.
- [26] X. Kong, A. M. Khambadkone, S. K. Thum. A Hybrid Model With Combined Steady-state and Dynamic Characteristics of PEMFC Fuel Cell Stack. IEEE IAS, pp. 1618-1625, IEEE 2005.

- [27] T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld: The Water Content Dependence of Electro-Osmotic Drag in Proton-Conducting Polymer Electrolytes. *Electrochemical Acta*. Vol. 40. Elsevir 1995.
- [28] T. E. Springer, Z. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, S. Gottesfeld.: Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cell Using AC Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Society*. Vol. 143. Elsevir 1996.
- [29] J. T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka: Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapour. *J. Electrochem. Society*. Vol. 141. Elsevir 1994.
- [30] C. Siegel, J. J. Scheuren: Vergleich und Bewertung unterschiedlicher Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen Modellierungsansätze. *Revue Technique Luxembourgeoise* 2006.
- [31] K. Steinhart, L. Jörissen: Datenblatt PEM Fuel Cell Stack. UBzM Ulm 2006.
- [32] K. Tüber: Analyse des Betriebsverhaltens von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen für portable Systeme. Dissertation Uni Duisburg-Essen 2004.
- [33] O. Garcia: DC/DC-Wandler für die Leistungsverteilung in einem Elektrofahrzeug mit Brennstoffzellen und Superkondensatoren. Dissertation Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 2002.
- [34] M. Käbisch: Modellierung des dynamischen Verhaltens einer PEM-Brennstoffzelle unter Beachtung der Doppelschichtkapazität. Diplomarbeit Uni Magdeburg 2006.
- [35] D. Thorn: Elektrochemisch initiierte Strukturbildung durch Phasenübergänge, untersucht mit dem Rastertunnelmikroskop. Dissertation FU Berlin, Berlin 2005.
- [36] Z. Lemes, A. Vath, Th. Hartkopf, H. Mäncher: Dynamic Fuel Cell Models and their Application in Hardware in the Loop Simulation. *J. Power Sources*. Vol. 154. Elsevir 2006.
- [37] H. v. Bussel, F. Koene, R. Mallant: Dynamic Model of Solid Polymer Fuel Cell Water Management. *J. Power Sources*. Vol 71. Elsevir 1998.
- [38] M. Ceraolo, C. Miulli, A. Pozio: Modelling Static and Dynamic Behaviour of Proton Exchange Fuel Cells on the Basis of Electro-Chemical Description. *J. Power Sources*. Vol. 113. Elsevir 2003.

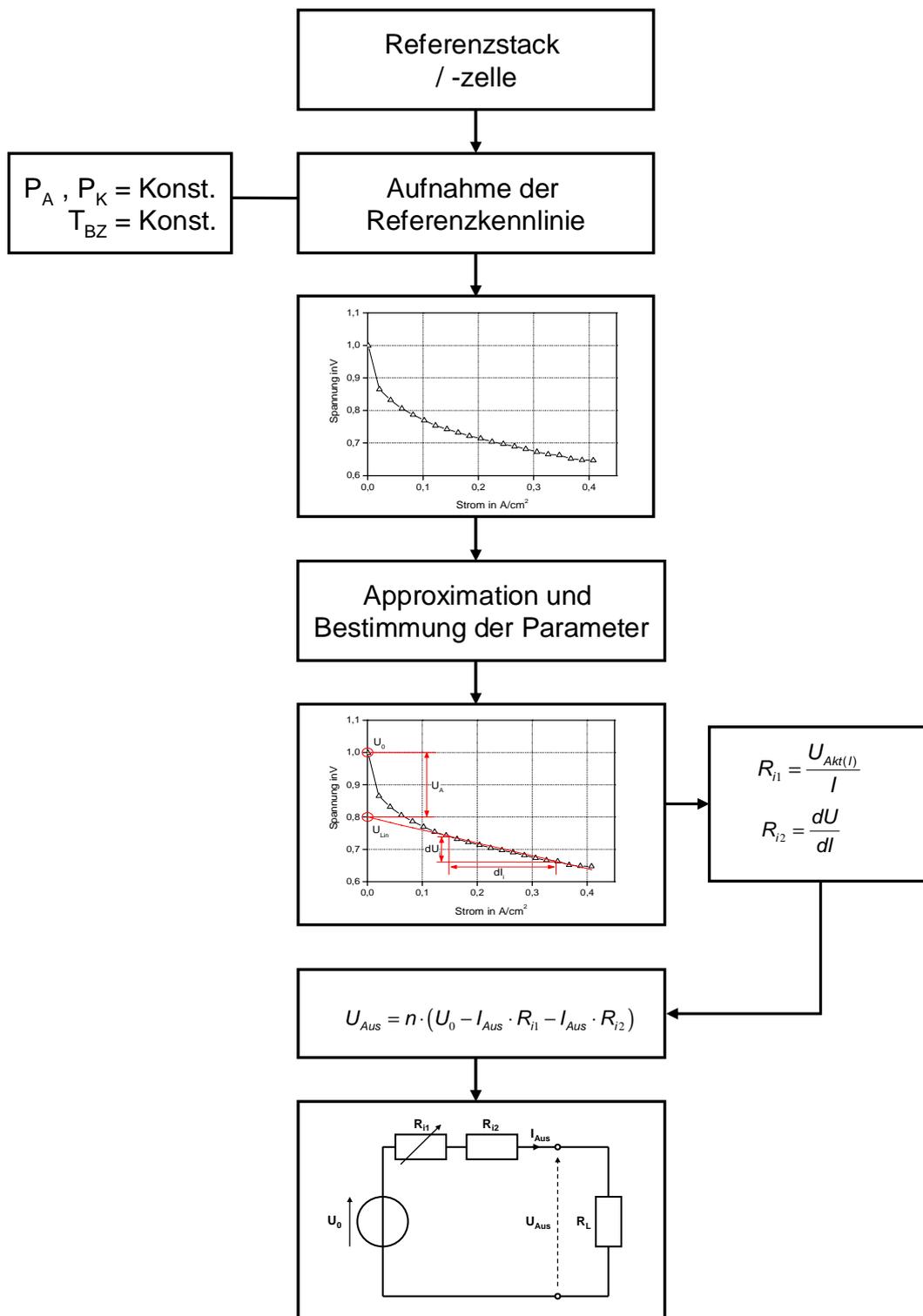
- [39] H. Wendt, G. Kreysa: Electrochemical Engineering. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999.
- [40] J. M. Gorrea, F. A. Farret, L. A. Canha, M. G. Simeos: An Electrochemical-Based Fuel Cell Model suitable for Electrical Engineering Automation Approach. Colorado School of Mines Golden. CO. 2001.
- [41] M. Stötzer: Untersuchung des statischen und dynamischen Verhalten der PEM-Brennstoffzelle und statistische Auswertung. Studienarbeit Uni Magdeburg 2006.
- [42] S. Theuring: Untersuchungen an einer PEM-Brennstoffzelle. Diplomarbeit Uni Magdeburg 2006.
- [43] P. Trefflinger, M. Baur, J. Ungetüm, O. Thalau: Energiemanagement von Brennstoffzellenfahrzeugen. Symposium: Hybridfahrzeuge und Energiemanagement. Braunschweig 2006
- [44] C. Wang: Modelling and Control of Hybrid Wind / Photovoltaic / Fuel Cell Distributed Generation System. Dissertation Montana State University, Bozeman 2006.
- [45] Y. Qiangu, H. Toghiani, H. Causey: Steady State and Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) under Various Operating Conditions and Load Changes. J. Power Sources. Vol. 161. Elsevir 2006.
- [46] T. Smolinka: Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen Brennstoffzelle. Dissertation Uni Ulm, Fraunhofer ISE Freiburg 2005.
- [47] E. Schrüfer: Elektrische Messtechnik. Carl Hanser Verlag 2004.
- [48] O. Justus: Berechnung linearer und nichtlinearer Netzwerke. Fachbuchverlag Leipzig-Köln, ISBN 3-343-00865-6, Köln 1994.
- [49] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld.: Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. J. Electrochem. Society. Vol. 138. Elsevir 2006.
- [50] J. Haubrock, G. Heideck, Z. Styczynski: Dynamic Investigation on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems. Proceedings of the IEEE PES GM 2007, Tampa IEEE 2007.
- [51] J. T. Pukrushpan, A. G. Stefanopoulou, H. Peng: Control of Fuel Cell Power Systems – Principles, Modeling, Analysis and Feedback Design. Springer Verlag 2004.

- [52] D. U. Sauer, T. Sanders: Ortsaufgelöste Strom-, Temperatur- und Potentialmessung und Modellierung in BZ als Basis für Alterungsmodell. Workshop Lebensdauerprognosen von Brennstoffzellen, ULM 2007.
- [53] M. Mikkola: Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks. Master`s Thesis Helsinki University of Technology 2001.
- [54] Z. Lemes, A. Vath, Th. Hatkopf, H. Mäncher: Dynamic fuel cell models and their application in hardware in the loop simulation. J. of Power Sources. Vol. 154. Elsevir 2006.
- [55] S. Pasricha, S. R. Shaw: Dynamic PEM Fuel Cell Model. IEEE Transactions on Energy Conversion. Vol 21. IEEE 2006.
- [56] X. Kong, A. M. Khambadkone, S. K. Thum.: A Hybrid Model with Combined Steady-Sate and Dynamic Characteristics of PEM Fuel Cell Stack. IEEE Transactions IAS. IEEE 2005.
- [57] M. Powalko: Mathematische Modellierung von PEM Brennstoffzellen. Forschungsprojekt Uni Magdeburg 2006.
- [58] T. V. Nguyen, R. E. White: A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. J. Electrochemical Society. Vol. 1, No. 1, pp 66-71, 2001.
- [59] X. Yang: Simulation des dynamischen Verhaltens von PEM Brennstoffzellen. Diplomarbeit, Uni Magdeburg 2007.
- [60] J. Schiffer, O. Bohlen, D. U. Sauer, R. De Doncker, K. Ahn: Optimized Energy Management for Fuel Cell-Super Cap Hybrid Electric Vehicles. Proceedings IEEE Vehicle Power Propulsion Conference

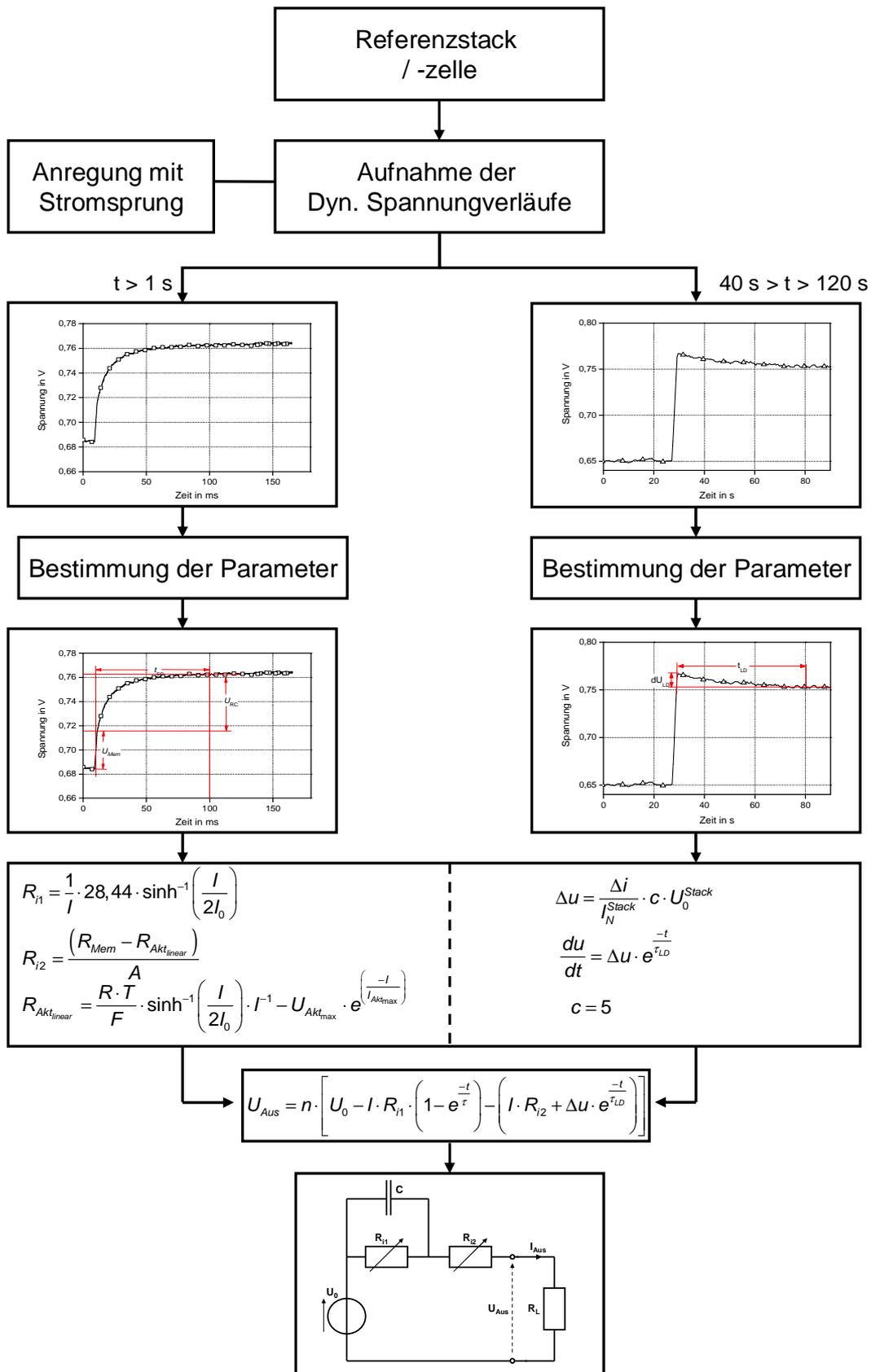
8 Anhang

A. Modellparametrierung

Stationäres Äquivalentmodell



Dynamisches Äquivalentmodell



B. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 1: Vergleich des Carnot Prozesses und des elektrochemischen Brennstoffzellenprozesses [6].	2
Abb. 2: Zusammengefasste Darstellung der Anwendungsgebiete der Brennstoffzelle [8].	3
Abb. 3: Reversible Zellspannung einer H ₂ /O ₂ PEM Brennstoffzelle in Anhängigkeit der Betriebstemperatur [17].	9
Abb. 4: Reversible Zellspannung einer H ₂ /O ₂ PEM Brennstoffzelle in Abhängigkeit des Partialdrucks [17].	11
Abb. 5: Spannungsverlauf über eine MEA, im Leerlauf (U _{Rev}) und im Betrieb (U _{BZ}) [16].	15
Abb. 6: Kathodenseitige Aktivierungsgegenspannung bei verschiedenen Austauschstromdichten.	17
Abb. 7: Simulierte ohmsche Gegenspannung für zwei Innenwiderstände in Abhängigkeit der resultierenden Stromdichte.	20
Abb. 8: Simulierte Konzentrationsgegenspannungen in Abhängigkeit der resultierenden Stromdichte.	21
Abb. 9: Simulierte vollständige U-I Kennlinie einer einzelnen PEM Brennstoffzelle [12].	22
Abb. 10: Schematischer Aufbau einer PEM Brennstoffzelle.	23
Abb. 11: Gemessene U-I Kennlinie bei 40°C und 50°C Betriebstemperaturen.	25
Abb. 12: Gemessene U-I Kennlinie bei 100 mbar und 200 mbar Betriebsüberdruck.	25
Abb. 13: Gemessene Leistungskennlinie eines Brennstoffzellenstacks mit 5 Einzelzellen und 100 cm ² Membranfläche.	26
Abb. 14: Eine Laständerung führt zu einer Verschiebung des Arbeitspunktes entlang der statischen U-I Kennlinie der Brennstoffzelle.	28
Abb. 15: Schema der Doppelschicht nach dem Modell von Helmholtz [12].	29
Abb. 16: Konzentration mobiler Protonen in der Membran bei einer sprunghaften Stromänderung zum Zeitpunkt t = 20s [38].	31
Abb. 17: Technologieschema des Brennstoffzellenversuchsstandes.	34
Abb. 18: Messschema für die U-I Messung.	37
Abb. 19: Experimentell ermittelte U-I Kennlinie bei verschiedenen Betriebstemperaturen und 100 mbar Kathoden- und Anodengasdruck.	38
Abb. 20: Experimentell ermittelte U-I Kurve bei verschiedenen Betriebsüberdrücken und konstanter Betriebstemperatur von 50°C.	39
Abb. 21: Schematischer Messaufbau zur experimentellen Untersuchung des dynamischen Zellspannungsverlaufs.	41
Abb. 22: Zeitlicher Verlauf des Stromsprungs von 20 A auf 10 A.	41

Abb. 23: Spannungsantwort des PEM Brennstoffzellenstacks auf Stromsprünge von 5 A, 10 A und 15 A (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C).....	43
Abb. 24: Spannungsantwort bei einem Stromsprung aus verschiedenen Arbeitspunkten (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C)	44
Abb. 25: Spannungsantwort auf einen Stromsprung von 20 A bei verschiedenen Betriebstemperaturen (Überdruck: 200mbar).	45
Abb. 26: Spannungsantwort auf einen Stromsprung von 20 A bei verschiedenen Betriebsdrücken (Temperatur 50°C).	46
Abb. 27: Zeitlicher Verlauf der Spannung bei Stromsprüngen (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C).	48
Abb. 28: Zeitlicher Verlauf der Spannung bei Stromänderungen von 10 A aus verschiedenen Arbeitspunkten der Brennstoffzelle (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C)	48
Abb. 29: Spannungsverlauf nach einem Stromsprung von 30 A auf 10 A bei 40 und 50°C (Überdruck 200 mbar).	49
Abb. 30: Spannungsverlauf nach einem Stromsprung von 30 A auf 10 A bei 100 mbar und 200 mbar (Temperatur 50°C).	50
Abb. 31: Normierter Spannungsverlauf bei Stromsprüngen von 5 A, 10 A und 15 A (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C).	51
Abb. 32: Normierter Spannungsverlauf bei Stromsprüngen von 5 A auf 15 A und von 15 A auf 25 A (Überdruck: 200mbar, Temperatur 50°C).	51
Abb. 33: Vertrauensbereich der statischen Messung (prinzipielles Beispiel).....	54
Abb. 34: Vertrauensbereich der dynamischen Messung (prinzipielles Beispiel).....	54
Abb. 35: Äquivalentschaltbild zur Simulation der Klemmenspannung einer PEM Brennstoffzelle im Arbeitsbereich.	58
Abb. 36: Ermittlung der Äquivalentschaltbild-Parameter aus der gemessenen U-I Kennlinie der Brennstoffzelle.	59
Abb. 37: Simulation der Aktivierungsgegenspannung, mit der \sinh^{-1} und der exponentiellen Funktion.	61
Abb. 38: Simulation des nichtlinearer und des linearer Innenwiderstands der PEM Brennstoffzelle.	61
Abb. 39: Äquivalentschaltbild zur Simulation der Klemmenspannung einer PEM Brennstoffzelle im Arbeitsbereich.	62
Abb. 40: Empirische Ermittlung der Parameter der Aktivierungsverluste anhand einer U-I Messung.	63
Abb. 41: Vergleich zwischen Messung und Äquivalentmodell mit linearem und nichtlinearem Innenwiderstand.	64
Abb. 42: Bestimmung der Austauschstromdichte aus der Aktivierungsgegenspannungs-Stromdichte-Kurve.	65
Abb. 43: Vollständiges statisches Äquivalentschaltbild der PEM Brennstoffzelle mit drei Verlustwiderständen.....	66
Abb. 44: Simulierter Verlauf des Konzentrationsverlustwiderstandes in Abhängigkeit der Stromdichte.....	67

Abb. 45: Qualitativer Verlauf der vollständigen U-I Kennlinie einer PEM Brennstoffzelle, simuliert mit dem vollständigen Äquivalentschaltbild.....	67
Abb. 46: Aufbau und Funktion einer PEM Brennstoffzelle.....	69
Abb. 47: Physikalisches Äquivalentschaltbild der Brennstoffzelle (A: Anode, GF: Grenzfläche, K: Kathode) [33].....	71
Abb. 48: Reduziertes Äquivalentschaltbild einer Brennstoffzelle mit Doppelschichtkapazität.....	72
Abb. 49: Konzentriertes Äquivalentschaltbild eines PEM Brennstoffzellestacks [50].....	73
Abb. 50: Experimentell ermittelter Spannungsverlauf eines Brennstoffzellenstacks bei einem Lastsprung von 30A auf 10A Laststrom.....	75
Abb. 51: Äquivalentschaltbild zur dynamischen und statischen Simulation der Brennstoffzellenklemmenspannung [54].....	77
Abb. 52: Vergleich der dynamischen Messung mit den Simulationen nach Modell A und Modell B.....	80
Abb. 53: Detailansicht des langzeitdynamischen Verhaltens der Brennstoffzellenstackspannung.....	82
Abb. 54: Vergleich zwischen Messung und Simulation des Dynamischen Langzeitmodells.....	83
Abb. 55: Vergleich des dynamischen Klemmenspannungsverlaufs zwischen Simulationsergebnis des kombinierten Modells mit einer Messung.....	85
Abb. 56: Ausschnitt eines typischen Lastgangs einer Verkehrsnebenanlage [8].....	86
Abb. 57: Funktionsblöcke des stationären Brennstoffzellemodells.....	87
Abb. 58: Funktionsblöcke des dynamischen Klemmenspannungsmodells.....	88
Abb. 59: Simulationsergebnis des statischen Äquivalentschaltbild Klemmenspannungsmodells.....	90
Abb. 60: Simulationsergebnis des dynamischen Äquivalentschaltbild Klemmenspannungsmodells.....	91
Tab. 1: Thermodynamische Daten der Wasserstoff – Sauerstoff Brennstoffzelle [5]..	8
Tab. 2: Kapazitätsbeläge der Doppelschicht [34].	29
Tab. 3: Parameter des verwendeten BZ Stacks [41].	33
Tab. 4: Aus der Sprungantwort abgelesene Werte zur Parametrierung des dynamischen Klemmenspannungsmodells.....	76

C. Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

Formelzeichen

F	[C kmol ⁻¹]	Faraday Konstante (96,48534 C kmol ⁻¹)
ΔH	[J kmol ⁻¹]	Freie Reaktionsenthalpie
T	[K]	Temperatur
ΔS	[J kmol ⁻¹ K ⁻¹]	Reaktionsentropie
U_{th}	[V]	Thermoneutrale Spannung
U_{rev}	[V]	Reversible Zellspannung
U_{Nernst}	[V]	Nernstspannung
V	[mol s ⁻¹]	Volumenstrom
ΔV	[m ³]	Volumenänderung
R	[J kmol ⁻¹ K ⁻¹]	Ideale Gaskonstante (8,314472)
ν_j	[-]	Stöchiometriefaktor
i	[A cm ⁻²]	Stromdichte
R	[Ω]	Widerstand
d ϕ	[V]	Galvani Spannung
K	[-]	Konzentration
D	[-]	Diffusionskoeffizient
δ	[m]	Nernstdiffusionsschichtdicke
k_B	[J K ⁻¹]	Boltzmann-Konstante (1,38066 10 ⁻²³)
h	[J s]	Plancksches Wirkungsquantum (6,6260755 10 ⁻³⁴)
α	[-]	Aktivität
P	[bar]	Druck
p	[bar]	Partialdruck
M	[kg mol ⁻¹]	Molare Masse
N	[-]	Anzahl der Zellen / Zahl
l	[m]	Länge zw. Kanal und Elektrodenoberfläche
i_0	[mA/cm ²]	Austauschstromdichte

Indizes

Hochgestellt

A	Anode
K	Kathode
(D)	Gasförmiger Aggregatzustand (Dampf)
Sat	Sättigung

Tiefgestellt

x	Ort
q	Quelle
D	Diffusion
K	Konzentration
w	Widerstand
O	Oxidationsreaktion
R	Reduktionsreaktion
H ₂	Wasserstoff
O ₂	Sauerstoff
H ₂ O	Wasser
i, j	Index

Abkürzungen

AFC	Alkalische-Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell)
APU	Unabhängige Energieversorgungseinheit (Auxiliary Power Unit)
MEA	Membran Elektroden Einheit (Membrane Electrode Assembling)
PEMBZ	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (Polymer-Membrane-Fuel-Cell)
BHKW	Blockheizkraftwerk
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzellen (Direct Methanol Fuel Cell)
MCFC	Karbonatschmelze-Brennstoffzellen (Molton Carbonate Fuel Cell)

SOFC	Festelektrolyt-Brennstoffzelle (Solid Oxid Fuel Cell)
FRA	Frequency Response Analyzer
EIS	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

D. Messgeräte

Physikalische Größe	Messgerät	Messbereich	Fehlertoleranz
Strom	Hallsonde LA 55-P	0 – 50 A	± 1,1 %
Spannung	LENA Pro 1	0 – 999 mV (10 bit)	± 1 %
Spannung	Speicheroszilloskop TDS 2014B	8 bit 5 ns bis 50 s/div	± 3 %
Temperatur	Thermoelement Typ K	-200 °C – 1100 °C	± 5 % (bei 30 °C)
Temperatur	Halbleiter LM 35 CZ	-5 °C – 150 °C	± 1 % (bei 40 °C)
Druck	Differenzdrucksensor 26PCC	0 – 1 bar	± 1 %
Datenverarbeitung	Meilhaus ME-2600i	0 – 1,25 V (12 bit)	± 0,2 % (± 3 LSB)
Messverstärker			± 1 %
Messwiderstand	1 mΩ	40 A / 40 mV	± 1 %