

Richard Hanke-Rauschenbach

Strukturierte Modellierung
und nichtlineare Analyse
von PEM-Brennstoffzellen



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Max-Planck-Institut für
Dynamik komplexer technischer Systeme

Strukturierte Modellierung und nichtlineare Analyse von PEM-Brennstoffzellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von: Dipl.-Ing. (FH) Richard Hanke-Rauschenbach
geb. am: 10. Februar 1978
in: Leipzig

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Kai Sundmacher
Prof. Dr.-Ing. habil. Achim Kienle

eingereicht am: 30. August 2007
Promotionskolloquium am: 26. Oktober 2007

Kurzfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird ein Modellstrukturierungskonzept für elektrochemische Systeme vorgeschlagen und an einer zuvor formulierten und ausführlich studierten Modellfamilie für die Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle erprobt. Ein solches Strukturierungskonzept wird für die technische Umsetzung eines rechnergestützten Modellierungswerkzeuges für Brennstoffzellen benötigt. Es liefert eine Systematik, mit deren Hilfe die Modelle in einheitlicher Weise strukturiert und modularisiert werden können und sichert damit die Kompatibilität, Transparenz und Flexibilität der einzelnen Modellbausteine. Das vorgeschlagene Konzept baut auf der Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse auf. Diese hat sich als geeignete Methode für die Strukturierung verfahrenstechnischer und biochemischer Systeme bewährt. Im Unterschied zu nicht-elektrochemischen Systemen weisen elektrochemische Systeme jedoch zwei Besonderheiten auf, die eine direkte Anwendung der Netzwerktheorie nicht erlauben und deren Erweiterung erfordern. Das erweiterte Strukturierungskonzept sieht vor, das elektrochemische System in zwei Teilsysteme zu zerlegen. Das nicht-elektrische Teilsystem lässt sich dabei ohne Einschränkungen im Rahmen der Netzwerktheorie behandeln und macht sich damit dessen Vorteile zu eigen. Das elektrische Teilsystem wird im Rahmen der elektrischen Netzwerktheorie als Zweipol aufgefasst. Das hierfür formulierte Verknüpfungskonzept baut auf der Knotenpotentialanalyse auf und erlaubt eine intuitive und numerisch unproblematische Verschaltung derartiger Netzwerkelemente.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das obige Konzept eingesetzt, um einen Beitrag zur Analyse des nichtlinearen Betriebsverhaltens von PEM-Brennstoffzellen zu leisten. Mit Hilfe eines qualitativen Modells werden für den Betrieb mit moderat befeuchteten Eintrittsgasen Strom-Spannungs-Kennlinien mit ausgeprägten lokalen Extrema vorhergesagt. Diese unterscheiden sich deutlich von gewöhnlichen, monoton fallenden Kennlinien und führen zu mehrfach stationärem Verhalten im potentiostatischen und rheostatischen Betrieb. Ursache hierfür ist ein autokatalytischer Wasserproduktionsmechanismus, der im Detail erläutert wird. Für den aus praktischer Sicht besonders relevanten Betrieb ohne Gasbefeuchtung werden Kennlinien mit einem isolierten Hochstrom-Ast vorhergesagt. Dieser ist durch bloßes Variieren der Last nicht erreichbar, sondern erfordert stattdessen einen vorherigen Betrieb mit feuchten Gasen. Die vorliegende Analyse liefert zuverlässige, qualitative Ergebnisse und bereitet damit den Weg für eine systematische experimentelle Untersuchung dieses Phänomens.

Danksagung

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Fachgruppe Physikalisch-Chemische Prozesstechnik am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme in Magdeburg. Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denen bedanken, die an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt waren.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Kai Sundmacher, der diese Arbeit möglich gemacht hat und mich während meiner Promotionszeit fortwährend forderte und umfassend förderte. Bei ihm fand ich exzellente wissenschaftliche Rahmenbedingungen, die wesentlich zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Darüber hinaus geht mein Dank an Herrn Professor Dr. Achim Kienle für sein Interesse an meiner Arbeit und die zügige Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn Privatdozent Dr. Michael Mangold bin ich ebenfalls zu besonderem Dank verpflichtet. Er stand mir als Ratgeber, geduldiger Zuhörer und kritischer Diskussionspartner stets zur Seite. Sein Interesse an meinen Untersuchungen und seine wertvollen Impulse haben maßgeblich zum Erfolg der Arbeit beigetragen.

Weiterhin möchte ich mich bei Gabriele Krätzer und Dr. Peter Heidebrecht für die sorgfältige Durchsicht meines Manuskriptes bedanken. Constanze Langer danke ich sehr für die Unterstützung bei der Erstellung der Abbildungen und für ihre Ratschläge zum Layout der Arbeit.

Ich will es nicht versäumen, mich bei einer Reihe von Menschen zu bedanken, die indirekt an meiner Arbeit mitgewirkt haben. Dr. Thorsten Schultz danke ich für die zahlreichen Diskussionen zum Thema Brennstoffzellentechnik, die insbesondere zu Beginn meiner Arbeit von großem Wert gewesen sind. Torsten Schröder danke ich für seine kritische Sicht und seine Unterstützung in allen experimentellen Belangen. Martin Ginkel und Gerry Truschkewitz danke ich für ihre stetige Unterstützung im Bereich der Rechneranwendung. Meinen Studien- und Masterarbeitern, den Herren Julian Krüger, Alexander Reinhold und Christian Oettel, danke ich für ihre wissenschaftlichen Beiträge, welche meine Arbeit an ausgewählten Stellen flankieren und deren Fundament sichern.

Viele meiner Kollegen am Institut sind meine Freunde geworden. Ihnen möchte ich für das angenehme Arbeitsklima danken. Beate Seliger, Dr. Ulrike Krewer, Bianka Stein, Nancy Jirsak, Dr. Frank Rauscher, Dr. René Frömmichen und Dr. Jürgen Koch danke ich für die schöne Zeit und viele anregende Gespräche und Diskussionen.

Mein spezieller Dank richtet sich an Michael Gatzke und Herrn Professor Dr. Carsten Klöhn. Beide haben mich während meiner Abitur- bzw. Studienzeit fortwährend inspiriert und motiviert. Ihrer steten Förderung ist es zu verdanken, dass ich mein Promotionsvorhaben in Angriff nehmen konnte.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich schließlich bei meiner Familie bedanken. Meine Eltern haben mich nach besten Kräften unterstützt und in vielerlei Hinsicht die Voraussetzungen für meine Promotion geschaffen. Meine Frau Marlene hat mir den Rücken gestärkt und freigehalten und damit maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Insbesondere danke ich ihr für das Verständnis hinsichtlich meiner häufigen physischen und geistigen Abwesenheit im Familienleben.

Richard Hanke-Rauschenbach

Magdeburg, im Oktober 2007

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	vi
1 Einleitung	1
1.1 Aufbau und Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle	2
1.2 Stand der Technik und offene Fragestellungen	6
1.3 Hintergrund der Arbeit, Zielsetzung und Vorgehensweise	10
I Strukturierte Modellierung von PEM-Brennstoffzellen	13
2 Konsistente Modellfamilie für Membran-Elektroden-Einheiten	14
2.1 Basismodell (Modell I)	16
2.2 Zerlegung in elektroneutrale Abschnitte (Modell II)	26
2.3 Weitere Modellvereinfachungen	37
2.3.1 Quasistationäre Ladungsbilanz (Modell III)	40
2.3.2 Lokale Elektroneutralität (Modell IV)	44
2.4 Zusammenfassende Bemerkung	47
3 Erweiterte Netzwerktheorie für elektrochemische Systeme	49
3.1 Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse	50
3.2 Besondere Eigenschaft elektrochemischer Systeme	53
3.3 Strukturierung elektrochemischer Systeme und Erweiterung der Netzwerktheorie	60
3.3.1 Strukturierungskonzept für die elektrische Modellseite	60
3.3.2 Auftrennung elektrochemischer Systeme in elektrischen und nicht-elektrischen Teil	63
3.4 Interessante Modellbausteine und Beispiel	68
3.4.1 Modellbausteine für die Elektrolytmembran	69
3.4.2 Modellbaustein für die Elektroden	73
3.4.3 Strukturiertes Modell eines Brennstoffzellensystems	75
3.5 Zusammenfassende Bemerkung	78

II Nichtlineare Analyse von PEM-Brennstoffzellen	80
4 Analyse des nichtlinearen Verhaltens von PEM-Brennstoffzellen	81
4.1 Minimalmodell	84
4.1.1 Materialbilanzen	86
4.1.2 Elektrische Modellseite	91
4.1.3 Nützliche analytische Zusammenhänge	92
4.2 Analyse und Diskussion des Minimalmodells	93
4.2.1 Mehrdeutige Kennlinien und Vorüberlegungen	94
4.2.2 Lösungslandkarte für den potentiostatischen Betrieb und Einfluss ausgewählter Gestaltungs- und Betriebsparameter	99
4.2.3 Lösungslandkarte für den rheostatischen Betrieb	105
4.3 Grenzen der vorliegenden Analyse und flankierende experimentelle Befunde	107
4.4 Zusammenfassende Bemerkung	115
5 Zusammenfassung	117
Literaturverzeichnis	120

Symbolverzeichnis

Symbole, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur von lokalem Interesse sind, werden am Ort ihrer Verwendung erklärt und sind hier nicht aufgeführt.

Lateinische Symbole

$a_{\text{H}_2\text{O}}$	Relative Feuchte des Gases im Inneren der Zelle	[1]
ai_0	Produkt aus Austauschstromdichte und innerer Reaktionsoberfläche	$[\text{A} \cdot \text{m}^{-3}]$
A	Querschnittsfläche der Membran-Elektroden-Einheit	$[\text{m}^2]$
$c_{\text{O}_2,\text{ref}}$	Referenz-Sauerstoffkonzentration	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
d	Dicke	$[\text{m}]$
D_α	Diffusionskoeffizient der Spezies α	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
$D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$	Effektiver Diffusionskoeffizient von Sauerstoff	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
E	Elektrische Feldstärke	$[\text{V} \cdot \text{m}^{-1}]$
f	Volumenstrom, auf die Querschnittsfläche A der Membran-Elektroden-Einheit bezogen	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$
F	Faraday-Konstante	$9,64853 \cdot 10^4 [\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}]$
i	Elektrische Stromdichte	$[\text{A} \cdot \text{m}^{-2}]$
i_{lim}	Grenzstromdichte	$[\text{A} \cdot \text{m}^{-2}]$
i_{stoi}	Stöchiometrisch maximal mögliche Stromdichte	$[\text{A} \cdot \text{m}^{-2}]$
I	Elektrischer Strom	$[\text{A}]$
j_α	Massenstromdichte der Spezies α	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
\bar{j}_α	Molenstromdichte der Spezies α	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
J_α	Massenstrom der Spezies α	$[\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}]$
\bar{J}_α	Molenstrom der Spezies α	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$
M_α	Molare Masse der Spezies α	$[\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$
n_α	Stoffmenge der Spezies α	$[\text{mol}]$
N_c	Anzahl der Komponenten	[1]
p	Gesamtdruck	$[\text{Pa}]$
p_n	Normdruck	$1,01325 \cdot 10^5 [\text{Pa}]$

Lateinische Symbole (Fortsetzung)

p_α	Partialdruck der Spezies α	[Pa]
$p_{\text{H}_2\text{O}}^s$	Sättigungsdampfdruck von Wasser	[Pa]
q	Flächenladungsdichte	$[\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}]$
r_j	Reaktionsrate der j -ten Reaktion, auf die Querschnittsfläche A der Membran-Elektroden-Einheit bezogen	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$
r_{load}	Lastwiderstand, auf die Querschnittsfläche A der Membran-Elektroden-Einheit bezogen	$[\Omega\cdot\text{m}^2]$
r^M	Membranwiderstand, auf die Querschnittsfläche A der Membran-Elektroden-Einheit bezogen	$[\Omega\cdot\text{m}^2]$
R	Universelle Gaskonstante	$8,31451 [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
T_n	Normtemperatur	273,15 [K]
U	Elektrische Spannung	[V]
U_0	Ruheklemmenspannung	[V]
v	Konvektionsgeschwindigkeit	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
V	Volumen	$[\text{m}^3]$
$x_{\text{O}_2,\text{in,dry}}$	Sauerstoffmolenbruch im trockenen Eintrittsgas	[1]
X	Ionentauscherkapazität des Membranmaterials	$[\text{mol}_{\text{SO}_3\text{H}}\cdot\text{kg}^{-1}]$
z	Ortskoordinate	[m]
z_α	Ladungszahl der Spezies α	[1]

Griechische Symbole

α	Durchtrittskoeffizient	[1]
$\Delta\phi$	Potentialdifferenz	[V]
ϵ_0	Permittivität des Vakuums	$8,85419\cdot 10^{-12} [\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}]$
ϵ_r	Relative Permittivität	[1]
η	Überspannung	[V]
κ	Elektrische Leitfähigkeit	$[\text{S}\cdot\text{m}^{-1}]$
λ	Wassergehalt der Membran	$[\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}\cdot\text{mol}_{\text{SO}_3\text{H}}^{-1}]$
Λ	Stöchiometrisches Verhältnis	[1]

Griechische Symbole (Fortsetzung)

$\nu_{\alpha,j}$	Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies α in der j -ten Reaktion	[1]
ρ	Dichte	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$
ρ_{α}	Partialdichte der Spezies α	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$
$\tilde{\rho}$	Raumladungsdichte	$[\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}]$
τ	Zeitkonstante	[s]
φ_{in}	Relative Feuchte, Zelleintritt	[1]
ϕ	Elektrische Spannung	[V]
χ	Wasser-„Kapazität“ der Zelle	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}]$

Indizes

A	Anode
AG	Anodisches Gaskompartiment
C	Kathode
CC	Kathodische Katalysatorschicht
CD	Kathodische Diffusionsschicht
$CD CC$	Grenze zwischen kathodischer Gasdiffusionsschicht und Katalysatorschicht
CG	Kathodisches Gaskompartiment
$CG CD$	Grenze zwischen kathodischem Gaskompartiment und kathodischer Gasdiffusionsschicht
dry	trocken
G	Gasseite
in	Eingang
LB	Linker Rand (left boundary)
M	Membran, Membranseite
ox	Oxidationsmittel
out	Ausgang
red	Reduktionsmittel
RB	Rechter Rand (right boundary)
steady-state	Stationärer Zustand

Abkürzungen und Akronyme

APU	Auxiliary Power Unit
CFD	Computational Fluid Dynamics
DIVA	Dynamische Simulation verfahrenstechnischer Anlagen
EPrOx	Electrochemical Preferential Oxidation
MEA	Membrane Electrode Assembly
HN-NDR	Hidden „N-type“ Negative Differential Resistance
PBI	Phosphorsäuredotiertes Polybenzimidazol
PEM	Polymerelektrolytmembran
PTFE	Polytetrafluorethan
ProMoT	Process Modelling Tool
sPE _m K _n	Sulfonierte Polyetherketone

Kapitel 1

Einleitung

Die Reduktion von Treibhausgasen und lokalen Emissionen sowie die Unabhängigkeit von endlichen fossilen Ressourcen werden als Haupttriebkräfte für eine zukünftige wasserstofforientierte Energiewirtschaft gesehen (HFP, 2005). Wasserstoff stellt, sofern auf geeignetem Weg erzeugt, einen umweltfreundlichen Energieträger dar. Dieser bietet im Zusammenhang mit der Elektroenergiegewinnung einen vielversprechenden Ansatz zur Zwischenspeicherung von Energie und zur Integration nicht planbarer Energiequellen, wie z. B. Windkraft und Solarenergie. Langfristig (bis ca. 2050) wird davon ausgegangen, dass Wasserstoff weiträumig und zu einem wettbewerbsfähigen Preis verfügbar sein wird (HFP, 2005).

Brennstoffzellen nehmen in diesem Zusammenhang neben konventionellen Wärmekraftmaschinen eine Schlüsselrolle ein. Als hocheffiziente Energiewandler erlauben sie die direkte Verstromung von Wasserstoff und stellen damit potentielle Endgeräte einer wasserstofforientierten Energiewirtschaft dar. Angestrebt wird der künftige Einsatz sowohl im automobilen Sektor als auch in der stationären Energieversorgung in dezentralen und zentralen Anlagen. Mittelfristig wird davon ausgegangen, dass Brennstoffzellen vor allem über Nischenmärkte an Bedeutung gewinnen. Beispiele hierfür sind der Einsatz zur Notstromversorgung, in Lagertechnik-Fahrzeugen, für die Bordstromversorgung (sog. Auxiliary Power Unit, APU) sowie in Booten und Leichtfahrzeugen (SWB, 2007). Darüber hinaus wird ein früher Durchbruch der sog. Mikrobrennstoffzellen im Bereich der tragbaren Kleingeräte bei der Ablösung von Lithium-Ionen-Akkus erwartet (BMBF, 2005).

Die PEM-Brennstoffzelle (PEM = Polymerelektrolytmembran), mit der sich die vorliegende Arbeit näher befasst, kommt für alle der oben aufgeführten Anwendungsgebiete in Frage. Zu den Vorteilen gegenüber anderen Brennstoffzellentypen gehören neben der hohen Leistungsdichte und dem hohen Wirkungsgrad vor allem das schnelle Lastwechselverhalten sowie die kurzen Ein- und Ausschaltzeiten. Darüber hinaus lassen sich PEM-Brennstoffzellensysteme gut skalieren und weisen eine vergleichsweise hohe technische Reife auf. Zu den gegenwärtigen Nachteilen

vor allem im Vergleich zu Verbrennungsmotoren und Blockheizkraftwerken, mit denen sich die PEM-Brennstoffzelle im automobilen Sektor bzw. in der Hausenergieversorgung messen muss, gehören unter anderem der hohe Preis und die begrenzte Lebensdauer. Der *Strategierat Wasserstoff Brennstoffzellen* hat hierzu kürzlich in Anlehnung an den europäischen *Implementation Plan* (HFP, 2007) einen nationalen Entwicklungsplan vorgelegt, der die gegenwärtig offenen Fragestellungen zusammenfasst und Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten für die kommenden zehn Jahre empfiehlt (SWB, 2007). Zu den wichtigsten künftigen Zielsetzungen gehören, neben der Klärung einer breiten Palette von Materialfragen, die auf eine Kostenreduzierung und eine Erhöhung der Lebensdauer abzielen, Fragestellungen zur Systemgestaltung und zur Betriebsführung. Eine wichtige Grundlage hierfür stellt die mathematische Modellierung der PEM-Brennstoffzelle dar, mit der sich die vorliegende Arbeit auseinandersetzt.

Bevor hierauf näher eingegangen wird, soll zunächst der Aufbau und das Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle erklärt werden. Anschließend werden der Stand der Technik vorgestellt und gegenwärtig offene Fragestellungen kurz erläutert. Den Abschluss des Kapitels bildet die Formulierung der Problemstellung und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit sowie die Erläuterung der gewählten Vorgehensweise.

1.1 Aufbau und Funktionsprinzip der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle

Der Aufbau und das Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle hat inzwischen Eingang in Lehrbücher gefunden, die zahlreich in der vergangenen Dekade erschienen sind (z. B. Kordes und Simader, 1996; Larminie und Dicks, 2003; Barbir, 2005; O'Hayre *et al.*, 2006). Darüber hinaus existieren bereits Standardwerke zu diesem Themengebiet; einen umfassenden wissenschaftlichen Einstieg bieten z. B. Gottesfeld und Zawodzinski (1997) sowie Vielstich *et al.* (2003). An dieser Stelle soll deshalb nur kurz auf die für diese Arbeit wesentlichen Grundlagen eingegangen werden. Für weiterführende Details sei auf die obigen Quellen verwiesen.

Abbildung 1.1 zeigt eine schematische Darstellung der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle. „Herzstück“ dieser ist die sog. Membran-Elektroden-Einheit, häufig auch als MEA bezeichnet (MEA = Membrane Electrode Assembly). Sie besteht aus einer gasdichten, protonenleitenden Polymermembran mit einer Dicke von 25–250 μm und aus zwei Elektroden, die beidseitig mit dieser in engem Kontakt stehen. Die Membran übernimmt eine Doppelfunktion. Einerseits erlaubt sie als Elektrolyt

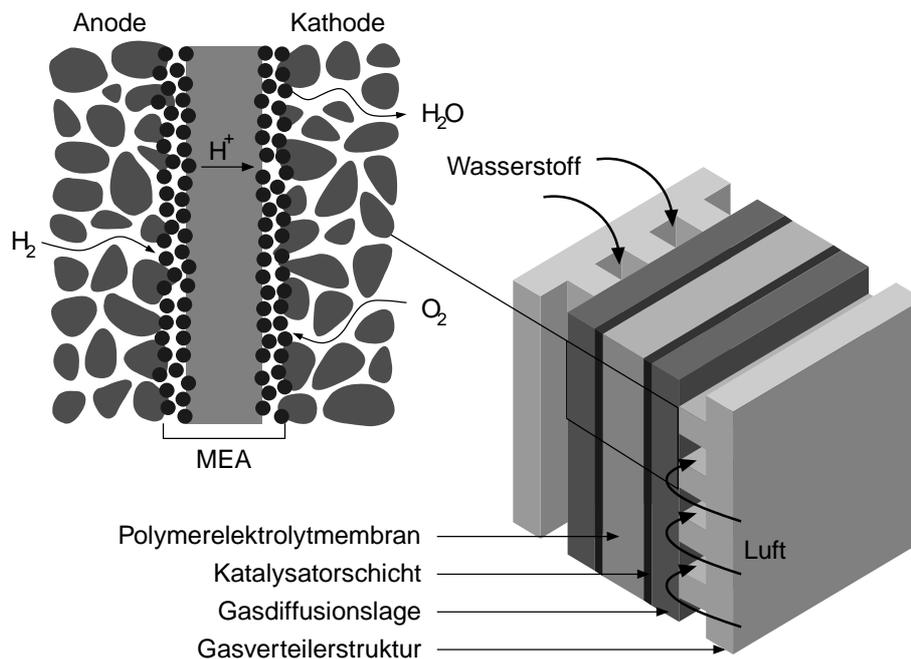


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (Dicken der einzelnen Schichten nicht maßstabsgerecht).

den Transport von Protonen von einer Elektrode zur anderen. Andererseits fungiert sie als Trennschicht und verhindert die Mischung der anodischen und kathodischen Reaktanten sowie den Austausch von Elektronen, die an den Elektroden freigesetzt bzw. konsumiert werden. Die Elektroden bestehen ihrerseits aus einer Mischung eines Platinkatalysators, eines Trägermaterials (z. B. Leitfähigkeitsruß) sowie einer Dispersion des Membranmaterials und haben eine Dicke von 5–50 μm . Sie bilden eine Dreiphasengrenze zwischen dem Ionenleiter, dem Katalysator/Elektronenleiter und den außen anschließenden Gasphasen. An der Anodenelektrode (links oben in Abbildung 1.1) wird das Brenngas Wasserstoff zu Protonen und Elektronen elektrochemisch oxidiert. Die Protonen bewegen sich durch den Elektrolyten zur benachbarten Kathodenelektrode (rechts oben in Abbildung 1.1). Die Elektronen hingegen werden durch einen äußeren elektrischen Stromkreis geleitet und verrichten in einem eingebundenen Verbraucher elektrische Arbeit. An der Kathodenelektrode werden sie gemeinsam mit den Protonen und dem Oxidationsmittel Sauerstoff elektrochemisch zum Reaktionsprodukt Wasser umgesetzt.

Die kathodische Sauerstoffreduktion verursacht unter normalen Betriebsbedingungen den höchsten Spannungsverlust der PEM-Brennstoffzelle und bestimmt die

erreichbare Leistungsdichte maßgeblich. Ursache hierfür sind die große Trägheit, mit der die elektrochemische Sauerstoffreduktion abläuft, und die daraus resultierende hohe Aktivierungsenergie. Die Austauschstromdichte dieser Reaktion liegt unter Brennstoffzellenbedingungen in der Größenordnung von 10^{-9} – 10^{-8} A·cm⁻², fünf Größenordnungen kleiner als die der anodenseitig ablaufenden Wasserstoffoxidation (Zhang *et al.*, 2006). Ein guter Einstieg zur elektrokatalytischen Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff in der PEM-Brennstoffzelle findet sich bei Gottesfeld und Zawodzinski (1997). Aktuelle Übersichten zu verwendeten Materialien, Gestaltung und Herstellung der Elektroden sind bei Litster und McLean (2004) zu finden.

Die Membran-Elektroden-Einheit wird zwischen zwei Gasverteilerstrukturen platziert (siehe Abbildung 1.1), die im Falle einer Reihenschaltung von Einzelzellen zu einem Zellstapel als Bipolarplatten bezeichnet werden. Diese gewährleisten durch die eingebrachten Kanalstrukturen eine gleichmäßige Zufuhr der Eduktgase sowie einen zuverlässigen Abtransport des dampfförmigen und gegebenenfalls auch flüssigen Produktwassers. Über eingebrachte Kühlkanäle (nicht dargestellt in Abbildung 1.1) erfolgt die Abfuhr von Reaktionswärme. Darüber hinaus fungieren die Bipolarplatten als Elektronensammler. Sie bestehen deshalb aus einem elektrisch leitfähigen Material wie z. B. Grafit, Grafit-Kunststoff-Mischungen oder geeigneten Metall-Legierungen und haben eine Dicke von wenigen Millimetern. Aktuelle Übersichten hierzu finden sich bei Li und Sabir (2005), Tawfik *et al.* (2007) sowie Brett und Brandon (2007).

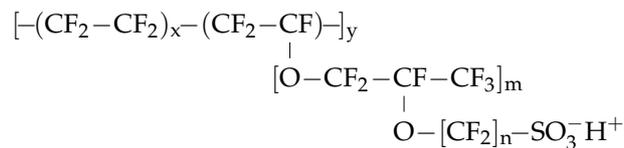
Zwischen den Bipolarplatten und der MEA befinden sich zusätzlich die sog. Gasdiffusionslagen (siehe Abbildung 1.1). Ihre Aufgabe ist es zum einen, die Elektroden vor mechanischen Belastungen oder Beschädigung während der Montage zu schützen. Zum anderen sollen sie die Reaktanten gleichmäßig über der gesamten katalytisch aktiven Fläche verteilen und sind für die Zu- bzw. Ableitung der in den Katalysatorschichten umgesetzten Elektronen verantwortlich. Die Gasdiffusionslagen haben üblicherweise eine Dicke von wenigen hundert Mikrometern und bestehen aus einem makroporösen Kohlefasergewebe oder aus karbonisiertem Papier. Das Material wird meist mit einer Suspension aus Teflon und Ruß hydrophobiert, um eine eventuelle Flutung des Porennetzwerkes mit flüssigem Produktwasser gezielt beeinflussen zu können. Weiterführende Informationen hierzu finden sich z. B. in den Übersichten von Mehta und Cooper (2003) sowie Litster und McLean (2004).

Die Polymermembran stellt den charakteristischen Bestandteil der PEM-Brennstoffzelle dar und soll hier noch etwas ausführlicher betrachtet werden. Stand der Technik ist der Einsatz perfluorierter Ionomere¹, die eine hohe chemische Beständig-

¹Als Ionomere werden organische Polymere mit Seitengruppen bezeichnet, die Ionen abspalten können.

keit aufweisen. Daneben kommen auch fluorfreie Makromoleküle in Frage. Vielversprechende Beispiele hierfür sind sulfonierte Polyetherketone (sPE_mK_n), welche aus einem polyaromatischen Grundgerüst mit angepfropften Sulfonsäuregruppen aufgebaut sind oder auch phosphorsäuredotiertes Polybenzimidazol (PBI), welches ein wasserunabhängiges Protonen-Leitungssystem auf Basis von Phosphorsäure bereitstellt. Beide Materialgruppen befinden sich jedoch gegenwärtig in einem vergleichsweise frühen Forschungsstadium und weisen noch keine ausreichende technische Reife auf. Vollständige und aktuelle Übersichten hierzu finden sich bei Hickner *et al.* (2004) sowie Smitha *et al.* (2005).

Am besten untersuchter und gegenwärtig bedeutendster Vertreter der erstgenannten perfluorierten Ionomere ist Nafion® (Hersteller: Fa. DuPont). Chemisch gesehen handelt es sich dabei um ein Copolymer aus Polytetrafluorethan (PTFE) und einem relativ aufwändig herzustellenden perfluorierten Vinylether-Comonomer. Die chemische Struktur von Nafion stellt sich wie folgt dar:



Dabei ist $x=5-13$, $y \approx 1000$, $m=0-3$ und $n=2-6$ (Vielstich *et al.*, 2003). Das PTFE-Grundgerüst verleiht Nafion eine hohe mechanische und chemische Stabilität, während die Seitengruppen, an deren Köpfen Sulfonsäuregruppen ($\text{SO}_3^- \text{H}^+$) angebracht sind, den Protonentransport ermöglichen. Da die Sulfonsäuregruppen im Unterschied zum Polymerrückgrat eine hohe Hydrophilität aufweisen, kommt es bei ausreichender Befeuchtung zu einer nanoskaligen Entmischung des Membranmaterials. Die an den Enden der flexiblen Seitengruppen angebrachten Sulfonsäuregruppen organisieren sich zu hydrophilen Clustern und dissoziieren zu SO_3^- -Gruppen, die am Polymerrückgrat fixiert bleiben und zu Protonen, die durch die anwesenden Wassermoleküle solvatisiert und damit mobilisiert werden. Für weiterführende Details zur Mikrostruktur der Membran sei auf die aktuellen Übersichtsartikel von Mauritz und Moore (2004) sowie Kreuer *et al.* (2004) verwiesen.

Die Größe und die Vernetzung der hydrophilen Bereiche bestimmt die Transporteigenschaften der Membran maßgeblich und wird makroskopisch durch den Wassergehalt λ charakterisiert. Dieser bezieht die Stoffmenge des sorbierten Wassers auf die Stoffmenge der Sulfonsäuregruppen und hängt über eine Phasengleichgewichtsbeziehung von der relativen Feuchte des mit der Membran im Gleichgewicht befindlichen Gases ab. Der Wassergehalt wächst bis zu einer Gasfeuchte von

ca. 75% schwach auf einen Wert von rund $6 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3\text{H}}^{-1}$ an, gefolgt von einem starken Anstieg bis auf ca. $14 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3\text{H}}^{-1}$ bei einer relativen Feuchte von 100%. Je nach thermischer Vorbehandlung des Materials kann die Membran auch bis zu $23 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3\text{H}}^{-1}$ aufnehmen (Onishi *et al.*, 2007).²

Die Protonenleitfähigkeit, eine der wichtigsten Transporteigenschaften der Membran, wächst linear mit dem Wassergehalt und erreicht für $\lambda = 14$, je nach Temperatur, Werte in der Größenordnung von $10 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. In Kombination mit der Beziehung zur Beschreibung des Phasengleichgewichts ergibt sich daraus ein stark nichtlinearer Zusammenhang zwischen relativer Gasfeuchte und Leitfähigkeit der Membran. Dieser lässt sich in guter Näherung durch eine Exponentialfunktion approximieren (Yang *et al.*, 2004). Eine ausreichend hohe Leitfähigkeit wird erst für hohe relative Gasfeuchten nahe 100% erreicht, was eine ausgiebige Befeuchtung der Reaktionsgase nötig macht. Im Betriebszustand kommt erschwerend hinzu, dass durch den Transport der Protonen, die, wie bereits erwähnt, von einer Solvathülle umgeben sind, fortwährend Wasser von der Anode zur Kathode „geschleppt“ wird (sog. Elektroosmose). Dieser Effekt wird je nach Vorzeichen und Betrag des Gradienten des chemischen Potentials von Wasser durch diffusiven Wassertransport abgemildert. Es bleibt aber dennoch ein zur Kathode gerichteter Netto-Wasserstrom, der unter Umständen in der Größenordnung des Protonenstroms liegen kann (Springer *et al.*, 1991). Insbesondere bei hohen Stromdichten führt dies zur anodenseitigen Austrocknung der Membran bei gleichzeitiger Flutung der Kathodenelektrode. Ersteres hat eine ausgeprägte Verschlechterung der lokalen Protonenleitfähigkeit zur Folge, während letzteres den Antransport des Oxidationsmittels Sauerstoff behindert. Dieser Effekt ist Ursache für eine Reihe von Hürden, die der Einsatz derzeit verfügbarer Membranmaterialien mit sich bringt. Seine Beherrschung wird unter dem Begriff *Wassermanagement* zusammengefasst.

1.2 Stand der Technik und offene Fragestellungen

Wie bereits eingangs erwähnt sind PEM-Brennstoffzellensysteme gegenwärtig noch zu teuer und weisen eine zu geringe Lebensdauer auf. Stand der Technik sind eine Lebensdauer von 500–5.000 Stunden und Kosten von 8.000–15.000 €·kW⁻¹. Perspek-

²Bisher wurde davon ausgegangen, dass Nafion ca. $14 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3\text{H}}^{-1}$ aufnehmen kann, falls es sich im Gleichgewicht mit wasserdampfgesättigtem Gas befindet und ca. $23 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3\text{H}}^{-1}$ für den Fall, dass es mit flüssigem Wasser im Gleichgewicht steht. Obwohl das chemische Potential von Wasser in beiden Fällen identisch ist, stellen sich in der Membran unterschiedliche Wassergehalte ein. Dieses Verhalten ist thermodynamisch inkonsistent und wird in der Literatur als Schroeder-Paradoxon bezeichnet (z. B. Mauritz und Moore, 2004). In einer kürzlichen Studie zeigen Onishi *et al.* (2007) jedoch, dass Nafion in beiden Fällen die gleiche Wassermenge aufnehmen kann. Die Autoren demonstrieren, dass insbesondere die thermische Vorbehandlung des Materials den maximal möglichen Wassergehalt maßgeblich bestimmt.

tivisch (bis 2015) werden eine Lebensdauer von >25.000 Stunden und ein Preis von $1.500\text{--}2.000 \text{ €}\cdot\text{kW}^{-1}$ im stationären Bereich bzw. >5.000 Stunden und $100 \text{ €}\cdot\text{kW}^{-1}$ im automobilen Bereich angestrebt (SWB, 2007). Wesentliche Kostentreiber sind derzeit das Membranmaterial und der Platinkatalysator. Aktuelle Anstrengungen zielen deshalb auf die Entwicklung neuer, kostengünstiger Membranmaterialien und platinfreier Katalysatoren ab. Gute Übersichten hierzu finden sich bei Hickner *et al.* (2004) und Smitha *et al.* (2005) sowie Gasteiger *et al.* (2005) und Wang (2005).

Die Lebensdauer betreffend ist inzwischen deutlich geworden, dass ein ungünstiger Einfluss insbesondere von Verunreinigungen der Reaktionsgase ausgeht (siehe hierzu Wilkinson und St-Pierre, 2003; Cheng *et al.*, 2007). Beispielhaft soll auf den negativen Einfluss von Metall-Ionen hingewiesen werden, die z. B. bei der Korrosion metallischer Systembestandteile freigesetzt werden können. Diese weisen eine hohe Affinität zu den SO_3^- -Gruppen auf und setzen zum einen die Membranleitfähigkeit irreversibel herab (Okada, 2003) und sind zum anderen an der Bildung von Wasserstoffperoxidradikalen beteiligt, die das Membranmaterial angreifen (LaConti *et al.*, 2003). Darüber hinaus beeinflusst auch die Betriebsführung die Lebensdauer maßgeblich. Knights *et al.* (2004) diskutieren hierzu anhand von durchgeführten Langzeitexperimenten den negativen Einfluss von zu hoher bzw. zu niedriger Betriebstemperatur und die langfristigen Auswirkungen, die von unzureichender bzw. überschüssiger Gasbefeuchtung ausgehen. Ebenso kann eine verkürzte Lebensdauer durch die zeitweise Brenngas- und Oxidationsmittel-Unterversorgung einzelner Zellen eines Zellstapels verursacht werden.

Ein weiteres wesentliches Problemfeld ergibt sich, wie bereits kurz erwähnt, aus dem wasserabhängigen Protonenleitungssystem und der damit verbundenen Notwendigkeit, die Reaktionsgase ausreichend zu befeuchten. Zum Ersten stellt dies hohe Anforderungen an die Gestaltung und Betriebsführung der Brennstoffzelle, um einerseits eine ausreichende Membranbefeuchtung zu gewährleisten und andererseits die Flutung der Elektroden zu verhindern (Wassermanagement). Zum Zweiten ist die Einbindung eines Gasbefeuchters als zusätzliche periphere Komponente im Brennstoffzellensystem erforderlich. Dieser kann bis zu einem Fünftel des Systemvolumens ausmachen und ist darüber hinaus auch aus energetischen Gründen kritisch zu sehen.³ Drittens begrenzt das Phasenverhalten von Wasser das mögliche Betriebstemperaturfenster. Die untere Grenze ergibt sich durch die Bildung von Eiskristallen unterhalb von 0°C (z. B. Ge und Wang, 2007; Mao und Wang, 2007). Dies stellt vor allem im automobilen Bereich eine Hürde dar und macht eine besondere

³Mit dem Wasserdampf wird der Zelle eine große Menge an latenter Wärme zugeführt, die zum einen dem Befeuchter zuzuführen ist und zum anderen im Falle einer Kondensation über den Kühlmittelstrom aus der Brennstoffzelle abgeführt werden muss.

Kaltstartstrategie bzw. ein Kaltstartsystem notwendig. Die obere Grenze ergibt sich durch die Lage der Siedelinie und beträgt ca. 90°C für atmosphärisch arbeitende Brennstoffzellen. Für aufgeladene Zellen ergibt sich bei einem maximalen Betriebsdruck von gegenwärtig 4 bar abzüglich 0,5 bar Partialdruck für die Reaktanten eine Temperaturgrenze für wasserabhängige Systeme von ca. 140°C.

Das niedrige Temperaturniveau ist einerseits vorteilhaft, da die PEM-Brennstoffzelle dadurch schnell an- bzw. abgefahren werden kann. Andererseits resultieren daraus eine Reihe von Problemen. Hierzu zählt insbesondere die hohe Empfindlichkeit gegenüber Schadgasen wie z. B. Kohlenmonoxid, welches bei der Wasserstoffgewinnung aus Kohlenwasserstoffverbindungen wie z. B. Methan oder Biomethanol entsteht. Kohlenmonoxid adsorbiert bei niedrigen Temperaturen bevorzugt auf dem Platinkatalysator und vermindert dadurch die zur Verfügung stehende Reaktionsoberfläche. Schon geringe Mengen in der Größenordnung von wenigen 10 ppm reichen aus, um die Zelleistung merklich zu reduzieren (siehe hierzu Übersicht von Baschuk und Li, 2001). Auch andere Bestandteile des Brenngases, wie z. B. Ammoniak oder Schwefelverbindungen, sowie Luftverunreinigungen wie z. B. Stickoxide, Schwefeloxide, Ozon oder Benzolverbindungen wirken sich bei niedrigen Betriebstemperaturen nachteilig auf die Zelleistung aus. Eine umfassende und aktuelle Übersicht hierzu findet sich bei Cheng *et al.* (2007).

Als ein möglicher Weg, die Toleranz der PEM-Brennstoffzelle gegenüber Schadgasen zu verbessern, wird derzeit die Steigerung der Betriebstemperatur auf bis zu 200°C diskutiert. Gute Übersichten hierzu finden sich bei Li *et al.* (2003a) und Zhang *et al.* (2006). Li *et al.* (2003b) zeigen, dass sich z. B. die Empfindlichkeit gegenüber Kohlenmonoxid von 10–20 ppm bei 80°C auf 1.000 ppm bei 130°C und auf bis zu 30.000 ppm bei 200°C steigern lässt. Eine derartig hohe CO-Toleranz ließe eine erhebliche Vereinfachung des Gasaufbereitungssystems zu und würde damit zu einer Senkung der Systemkosten beitragen. Die Erhöhung des Temperaturniveaus hätte darüber hinaus noch weitere Vorteile. Zum Ersten würde dies zu einer Verkleinerung des Kühlsystems im automobilen Bereich bzw. zu einer vereinfachten Wärmeauskopplung in der Hausenergieversorgung führen. Zweitens lassen höhere Temperaturen eine Verbesserung der Kathodenkinetik erwarten. Messungen unterhalb von 100°C zeigen einen Anstieg der Austauschstromdichte mit wachsender Betriebstemperatur. Bestätigende Messungen oberhalb von 100°C fehlen derzeit (Zhang *et al.*, 2006). Drittens führt ein Betrieb bei höheren Temperaturen und potentiell geringeren Gasfeuchten zu einer Milderung der Flutungsprobleme und damit zu einem vereinfachten Wassermanagement. Bei wasserunabhängigen Protonenleitern könnte das Befeuchtersystem sogar vollständig entfallen.

Schlüsselkomponente für die Entwicklung derartiger Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen ist das Membranmaterial. Hierfür sind gegenwärtig verschiedene Materialgruppen in der Diskussion. Detaillierte Übersichten zur Synthese, zu den Eigenschaften und zur Lebensdauer dieser finden sich in den bereits erwähnten Übersichten von Hickner *et al.* (2004), Smitha *et al.* (2005) sowie Li *et al.* (2003a). Zhang *et al.* (2006) diskutieren darüber hinaus noch weitere Hürden der Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle, wie z. B. beschleunigte Alterung sowie weiterführende Materialfragen die Dichtungen und Bipolarplatten betreffend, und konstatieren eine gegenwärtig unzureichende technische Reife.

Unabhängig von einer Steigerung der Betriebstemperatur kann eine Verbesserung der CO-Toleranz und die Beherrschung des Wasserhaushaltes auch durch andere Maßnahmen erreicht werden. Stand der Technik zur Vermeidung von Leistungsverlusten, verursacht durch Kohlenmonoxidspuren im Brenngas, stellen sog. *Air-Bleeding*-Techniken dar, die auf Gottesfeld und Pafford (1988) zurückgehen. Hierbei wird das Anodengas am Zelleingang mit geringen Mengen (wenige Volumenprozent) eines Oxidationsmittels, wie z. B. Luft, Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid gemischt. Als nachteilig erweisen sich eine Minderung der Brennstoffausnutzung, da das Oxidationsmittel auch mit Wasserstoff reagiert, sowie Sicherheitsfragen hinsichtlich des Explosionsschutzes. Eine aktuelle Übersicht hierzu findet sich bei Cheng *et al.* (2007). Darüber hinaus werden weitere Methoden vorgeschlagen, wie z. B. periodisches Pulsen des Laststromes (Carrette *et al.*, 2001) oder auch die Ausnutzung von autonomen Spannungszillationen, die bei der Verwendung von Platin-Ruthenium-Gemischen als Anodenkatalysator beim Betrieb mit CO-haltigen Brenngasen auftreten (Zhang und Datta, 2004, 2005). Eine weitere Möglichkeit stellt die Modifikation des Anodenkatalysators dar. Hier sind verschiedene binäre Systeme, bestehend aus Platin und zumeist Übergangsmetallen wie z. B. Ruthenium, Cobalt, Chrom etc., oder PtRu-basierte ternäre Systeme mit Molybdän, Niob und Tantal als dritte Komponente in der Diskussion. Eine aktuelle Übersicht hierzu findet sich bei Wee und Lee (2006).

Die Beherrschung des Wasserhaushaltes betreffend konnten vor allem durch den Einsatz von Simulationsmodellen und durch Anwendung bzw. Entwicklung einer Reihe von Messverfahren⁴ umfangreiche Kenntnisse gesammelt werden. Bereits in frühen Simulationsarbeiten wird das Wechselspiel zwischen Elektroosmose und Diffusion als wesentlich für das Wassermanagement erkannt (Springer *et al.*, 1991) und

⁴Hierzu gehören optische Methoden (z. B. Tuber *et al.*, 2003), Methoden auf Basis der Kernspintomographie (z. B. Feindel *et al.*, 2006) sowie Verfahren zur Messung der Stromdichteverteilung (z. B. Wieser *et al.*, 2000), die indirekte Aussagen zum Wasserhaushalt zulassen.

erste Prinzipien zur Auslegung und Gestaltung der Gasbefeuchtung diskutiert (Bernardi und Verbrugge, 1992; Nguyen und White, 1993; Fuller und Newman, 1993). Stand der Technik ist die externe Befeuchtung des Anodengases, des Kathodengases oder beider Gasströme gleichzeitig. Bei kleinen Systemen, insbesondere im Labor, kommen hierfür Gaswaschflaschen oder Membranbefeuchter zum Einsatz. Bei größeren Systemen erfolgt die Befeuchtung zumeist durch direkte Wasser- oder Dampfeinspritzung. Ebenso werden Zirkulationspumpen eingesetzt, um die Gasströme anoden- und kathodenseitig jeweils im Kreislauf zu fahren und so das produzierte Wasser im System zu halten. Weiterführende Details hierzu sind beispielsweise bei Larminie und Dicks (2003) sowie Barbir (2005) zu finden. 1997 zeigten Büchi und Srinivasan erstmals, dass im Gegenstrom betriebene PEM-Brennstoffzellen bei Temperaturen von bis zu 60°C auch ohne externe Befeuchtung auskommen. Durch geeignete Kopplung der Gaszufuhr an den Zellstrom lässt sich eine ausreichende Befeuchtung der Membran durch das Produktwasser erreichen (sog. Selbstbefeuchtungsbetrieb). Darüber hinaus sind weitere Konzepte vorgeschlagen worden, die durch Modifikation der Membran-Elektroden-Einheit oder der Gasverteilerstrukturen eine externe Befeuchtung erübrigen. Bei Ge *et al.* (2004) und Nguyen (2006) sind hierzu kurze Übersichten zu finden.

1.3 Hintergrund der Arbeit, Zielsetzung und Vorgehensweise

Wesentliche Beiträge zum Erreichen des heutigen Standes in der PEM-Brennstoffzellentechnik sind durch den Einsatz von Simulationsmodellen geleistet worden. Eine gute Übersicht hierzu ist bei Weber und Newman (2004) zu finden. Wie bereits erwähnt, liefern schon die ersten PEM-Brennstoffzellenmodelle fundamentale Beiträge zum Verständnis des stationären Betriebsverhaltens und insbesondere zum Wasserhaushalt (Springer *et al.*, 1991; Bernardi und Verbrugge, 1992). Nguyen und White (1993) sowie Fuller und Newman (1993) diskutieren zeitig erste örtlich zweidimensionale Modelle, die wichtige Aussagen zu den Geschehnissen entlang der Strömungskanäle zulassen. Ende der 1990er Jahre wurde versucht, vor allem die Vorgänge an der Kathode modelltheoretisch zu verstehen (z. B. Perry *et al.*, 1998; Antoine *et al.*, 1998; Eikerling und Kornyshev, 1998), was schließlich eine Senkung des Edelmetallgehaltes der Elektrode erlaubte. Ebenso galt das Interesse den Stofftransportprozessen in der Polymermembran (z. B. Okada *et al.*, 1998; Eikerling *et al.*, 1998). Erste Modelle wurden publiziert, welche die Mikrostruktur der Membran explizit berücksichtigen (Paddison und Zawodzinski, 1998). Zu Beginn dieses Jahrzehntes

standen unter anderem zweiphasige Modelle im Mittelpunkt der publizierten Arbeiten. Diese berücksichtigen erstmals den Flüssigwassertransport in den porösen Elektroden und Gasdiffusionslagen (z. B. Baschuk und Li, 2000; Wang *et al.*, 2001) und belegen dessen wesentlichen Einfluss auf den Sauerstofftransport an der Kathode, insbesondere bei hohen Stromdichten. Ebenso wurden wichtige Beiträge zur modelltheoretischen Beschreibung der Anodenelektrode und dessen Betrieb mit CO-haltigen Brenngasen geleistet (Springer *et al.*, 2001). Begünstigt durch den Fortschritt in der Rechentechnik wurden um die Jahrtausendwende die ersten CFD-Modelle (CFD = Computational Fluid Dynamics) veröffentlicht. Diese erlauben eine detaillierte Analyse des Stoff- und Energietransportes in allen drei Raumrichtungen entlang einzelner Strömungskanäle oder sogar über vollständige Zellen. Eine umfassende Übersicht hierzu ist bei Wang (2004) zu finden.

Der PEM-Brennstoffzellenmodellierer verfügt heute über einen reichhaltigen Fundus an detaillierten Modellierungsansätzen für die in den einzelnen Schichten der Zelle wesentlichen Zusammenhänge. Hieraus lassen sich komplexe Brennstoffzellenmodelle zusammenstellen, die besonders für die Analyse des Betriebsverhaltens über weite Bereiche des Betriebsfensters geeignet sind. Im Kontrast hierzu wird es in der kommenden Dekade nötig sein, kompakte Modelle unterschiedlichen Detailgrades zu formulieren, die auf bestimmte Fragestellungen zugeschnitten sind. Hierzu zählen Modelle für den Reglerentwurf, für die Diagnose, für die Auslegung und Systemgestaltung, sowie PEM-Brennstoffzellenmodelle, die sich für die Simulation von Zellstapeln oder sogar ganzen Systemen eignen. Derartige Modelle können als Mitglieder einer Modellfamilie aufgefasst werden und lassen sich durch das schrittweise Treffen begründeter Annahmen aus einem komplexen Modell ableiten. Dieses liefert hierbei zum einen Anhaltspunkte für mögliche Modellvereinfachungen, wie z. B. die Quasistationaritätsannahme oder die Vernachlässigung von Ortsgradienten bestimmter Zustandsvariablen. Zum anderen dient es anschließend im Sinne eines Referenzmodells zur Beurteilung der Qualität der vereinfachten Modelle. Ein anschauliches Beispiel für eine solche Modellfamilie aus dem Bereich Schmelzkarbonatbrennstoffzelle ist bei Heidebrecht (2004) zu finden. Ausgehend von einem komplexen, örtlich zweidimensionalen Referenzmodell werden eine Reihe von vereinfachten Modellen abgeleitet (Mangold *et al.*, 2004a; Heidebrecht und Sundmacher, 2005a,b), die anschließend für die Optimierung der Katalysatorverteilung (Heidebrecht und Sundmacher, 2005c), für Konzeptstudien (Heidebrecht und Sundmacher, 2005b) und für den Reglerentwurf zum Einsatz kommen (Sheng *et al.*, 2006).

Mit Hilfe eines rechnergestützten Modellierungswerkzeuges lassen sich derartige Modellfamilien effizient behandeln und die vorhandenen Gemeinsamkeiten der einzelnen Modelle gezielt ausnutzen. Hierbei können die verschiedenen Modelle

bzw. Teilmodelle in einer Bibliothek abgelegt werden. Später lassen sich diese bei der Erstellung von Modellvarianten oder vereinfachten Modellen teilweise wiederverwenden oder auf geeignete Weise anpassen. Der Modellierungsprozess kann dadurch erheblich vereinfacht und beschleunigt werden. Voraussetzung für die Umsetzung eines solchen Modellierungswerkzeuges ist der Einsatz eines geeigneten Modellstrukturierungskonzeptes. Ein solches Konzept muss dabei dem Nutzer einerseits die höchstmögliche Flexibilität bieten und andererseits garantieren, dass die formulierten Modelle kompatibel, konsistent und numerisch behandelbar bleiben (SFB 412, 2004).

Zielsetzung des ersten Teils der vorliegenden Arbeit ist der Entwurf eines derartigen Modellstrukturierungskonzeptes für die Behandlung von Brennstoffzellenmodellen. Ausgangspunkt hierfür ist die Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse (Gilles, 1997, 1998; Mangold *et al.*, 2002), die im Rahmen dieser Arbeit für die Betrachtung elektrochemischer Systeme zu erweitern ist. Hierzu wird im folgenden **zweiten Kapitel** zunächst eine konsistente Modellfamilie für die Membran-Elektroden-Einheit hergeleitet und ausführlich diskutiert. Dieser Bestandteil der Brennstoffzelle macht im Vergleich zu rein verfahrenstechnischen Modellen die Besonderheit elektrochemischer Systeme aus und bedarf im Hinblick auf das Modellstrukturierungskonzept deshalb besonderer Aufmerksamkeit. Im **dritten Kapitel** wird dann mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse das Modellstrukturierungskonzept für elektrochemische Systeme formuliert und ausführlich diskutiert.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das entworfene Modellstrukturierungskonzept zum Einsatz gebracht, um das nichtlineare Betriebsverhalten der PEM-Brennstoffzelle näher zu untersuchen. In den vergangenen fünf Jahren sind hierzu einige interessante experimentelle Befunde publiziert worden. Neben autonomen Spannungsozillationen beim Betrieb mit CO-haltigen Brenngasen (Zhang und Datta, 2002) oder als mögliche Folge von Degradationserscheinungen (Kulikovsky *et al.*, 2004a) sind galvanostatisch mehrdeutige Kennlinien bei kleinen Wasserstoffpartialdrücken gefunden worden (Katsaounis *et al.*, 2005a). Benziger und Mitarbeiter beobachten ausgeprägtes Zünd-Lösch-Verhalten beim Betrieb der Brennstoffzelle ohne externe Befeuchtung (Moxley *et al.*, 2003). Als Ursache hierfür wird ein autokatalytischer Wasserproduktionsmechanismus identifiziert, der unter anderem durch den bereits erwähnten, stark nichtlinearen Zusammenhang zwischen Membranleitfähigkeit und relativer Gasfeuchte möglich wird. Im **vierten Kapitel** der Arbeit wird dieser Mechanismus näher betrachtet und dessen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinie der PEM-Brennstoffzelle untersucht.

Teil I

**Strukturierte Modellierung von
PEM-Brennstoffzellen**

Kapitel 2

Konsistente Modellfamilie für Membran-Elektroden-Einheiten

Durch die ablaufenden Reaktionen und den Transport von Ionen kommt es im Unterschied zu nicht-elektrochemischen Systemen im Inneren der Brennstoffzelle zu einer örtlichen Verteilung von Ladungsträgern. Diese Ladungsverteilung erregt ein elektrisches Feld und ein zugehöriges Potentialfeld, welches wiederum auf die physikalisch-chemischen Vorgänge im Inneren der Membran-Elektroden-Einheit rückkoppelt: (a) die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt bestimmt maßgeblich die Geschwindigkeit der ablaufenden elektrochemischen Reaktionen, (b) der Potentialgradient im Inneren des Elektrolyten stellt die wesentliche Triebkraft für den Ionentransport dar und (c) die Potentialdifferenz zwischen den Elektronenleitern der beiden Elektroden liefert die Klemmenspannung der Brennstoffzelle, die experimentell leicht zugänglich ist.

Die örtlich-zeitliche Entwicklung des Potentialfeldes ist bei der Brennstoffzellenmodellierung deshalb von besonderer Bedeutung. Sie lässt sich durch Lösen der Ladungsbilanz und der Poisson-Gleichung bestimmen. Im Zusammenhang mit den beschreibenden Gleichungen für die übrigen Bestandteile der Brennstoffzelle ergibt sich dabei allerdings ein aus numerischer Sicht ungünstig behandelbares Modell. Ursache hierfür ist, dass die elektrodynamischen Prozesse auf wesentlich kleineren Zeit- und Längenskalen ablaufen. Zum Vergleich: die Dicke der elektrochemischen Doppelschichten, in der sich im Nahbereich der Elektroden die ionischen Ladungsträger sammeln, liegt in der Größenordnung von 10^{-9} m (Franco *et al.*, 2006) und ist damit klein gegen die übrigen Abmessungen der PEM-Brennstoffzelle. Die charakteristische Zeit für den Wassertransport durch die Membran beträgt 10^2 s, die für den Stofftransport in trockenen Gasdiffusionslagen 10^{-1} s (Benziger *et al.*, 2004). Im Unterschied hierzu betragen die typischen Zeitkonstanten⁵ für die elektrochemischen

⁵Erstere abgeschätzt aus Impedanzmessungen an einer PEM-Brennstoffzelle (Springer *et al.*, 1996). Letztere abgeschätzt aus der dielektrischen Relaxationszeit $\tau = \epsilon/\kappa$. Näheres hierzu folgt auf Seite 38.

Prozesse an der kathodischen Doppelschicht 10^{-2} s und die für das Einschwingen der Ladungsbilanz im Inneren des Elektrolyten 10^{-10} s. Für die Formulierung von PEM-Brennstoffzellenmodellen werden deshalb, die Ladungsbilanzen und Feldgleichungen⁶ betreffend, üblicherweise eine Reihe von Vereinfachungen gemacht. Zu den Wichtigsten gehören die Zerlegung des Lösungsgebietes in drei jeweils global elektroneutrale Teile, die Annahme von lokaler Elektroneutralität im Inneren des Elektrolyten sowie die Quasistationaritätsannahme für die Ladungsbilanzen im Nahbereich der Elektroden. Fast alle der bisher veröffentlichten PEM-Brennstoffzellenmodelle verwenden diese Vereinfachungen (siehe hierzu Weber und Newman, 2004; Wang, 2004). Nach Kenntnis des Autors haben im Bereich der PEM-Brennstoffzellenmodellierung bisher nur Franco *et al.* (2006, 2007) versucht, die Effekte im Nahfeld der Elektroden auf der Nanoskala dynamisch aufzulösen.

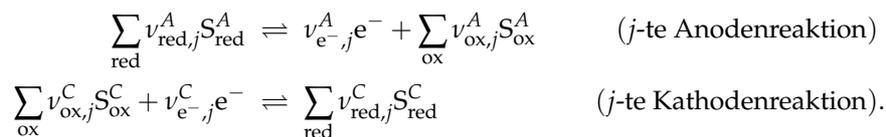
Trotz der weiten Verbreitung und der Zweckmäßigkeit dieser Annahmen soll sichergestellt werden, dass das zu entwickelnde Modellstrukturierungskonzept (Kapitel 3) nicht nur auf die vereinfachten Modellformulierungen anwendbar ist, sondern auch für „strenge“ Modelle Gültigkeit besitzt. Es ist deshalb zunächst erforderlich, die Unterschiede verschiedener Modellformulierungen zu studieren und zu bewerten. Hierzu wird im Folgenden eine konsistente Modellfamilie für die Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle hergeleitet. Ausgangspunkt ist ein „strenges“ Modell, welches die Ladungsbilanz und Feldgleichungen vollständig berücksichtigt und im Folgenden als Basismodell (Modell I) bezeichnet wird. Dieses wird anschließend in drei Schritten vereinfacht. Im ersten Schritt erfolgt die oben erwähnte Zerlegung des Lösungsgebietes in drei jeweils global elektroneutrale Teile (Modell II). Im zweiten Schritt wird das vergleichsweise schnelle Einschwingen der Ladungsbilanz im Inneren des Elektrolyten als quasistationär berücksichtigt (Modell III). Im dritten Schritt wird schließlich die Annahme lokaler Elektroneutralität im Inneren des Elektrolyten eingearbeitet (Modell IV). Die vier Modelle weisen interessante Unterschiede auf. Dies gilt insbesondere für den örtlichen Verlauf der Feldgrößen und der Raumladungsdichte. Darüber hinaus ergeben sich durch die eingebrachten Annahmen auch Auswirkungen auf die Partialdichtefelder der geladenen Spezies, die unter Umständen merkliche Auswirkungen auf die Prozessfelder haben können. Beide Aspekte werden ausführlich dargestellt und diskutiert.

⁶Als Feldgleichungen werden im Folgenden das Gaußsche Gesetz $\nabla \epsilon_0 \epsilon_r E = \vec{q}$ und die Differentialgleichung zur Bestimmung des zugehörigen Potentialfeldes $\nabla \phi = -E$ verstanden. Beide Gleichungen können im Falle konstanter Permittivität zur Poisson-Gleichung $\Delta \phi = -\vec{q} / \epsilon_0 \epsilon_r$ kombiniert werden.

2.1 Basismodell (Modell I)

Das hier zu formulierende Basismodell muss im Hinblick auf die folgende Diskussion zwei wesentliche Eigenschaften besitzen. Zum Ersten soll es möglichst „streng“ und allgemein formuliert sein, um dessen Gültigkeit nicht unnötig einzuschränken. Besonderes Gewicht soll auf die Ladungsbilanz, die Feldgleichungen und deren Rückwirkung auf die Materialbilanzen gelegt werden. Zum Zweiten soll das Modell möglichst übersichtlich bleiben, um eine effektive Diskussion der verschiedenen Modellvarianten zu gewährleisten und um Besonderheiten leicht hervorheben zu können. Aus diesem Grund werden bereits in das Basismodell eine Reihe von Annahmen eingearbeitet. Zu den wichtigsten Vereinfachungen gehören: (a) die Betrachtung eines örtlich eindimensionalen Systems. Die Ortskoordinate des Modells wird orthogonal zur Elektrodenfläche angesetzt und erlaubt die Bilanzierung aller Schichten der Brennstoffzelle. Derartige Modelle werden in der Literatur als *Sandwich-Modelle* bezeichnet und sind für die Brennstoffzellenmodellierung weit verbreitet (Weber und Newman, 2004). Es werden (b) die Transportvorgänge in den Gasdiffusionslagen und den Gaskompartimenten der Bipolarplatten nicht weiter betrachtet. Die entsprechenden Bilanzgleichungen liefern keinen Beitrag zur Diskussion und sollen deshalb ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit unberücksichtigt bleiben. Stattdessen wird davon ausgegangen, dass die Partialdichten der durch das Porennetzwerk transportierten Spezies am Reaktionsort bekannt sind. Es wird (c) von einem isothermen System ausgegangen. Die Energiebilanz liefert ebenfalls keinen Beitrag zur Diskussion. Darüber hinaus ist bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen die Kopplung zwischen Ladungsbilanz, Feldgleichungen und Energiebilanz durch die schwache Temperaturabhängigkeit der Elektrolytleitfähigkeit kaum ausgeprägt. Schließlich soll der Übersichtlichkeit wegen (d) die Mikrostruktur der beiden Elektroden vernachlässigt werden. Stattdessen wird von planaren Elektroden ausgegangen. Letzteres stellt eine erhebliche Vereinfachung der tatsächlichen Situation an den Gasdiffusionselektroden dar. Dennoch ist diese Annahme bei der PEM-Brennstoffzellenmodellierung nicht unüblich (Weber und Newman, 2004) und für die folgende Diskussion nur von geringer Bedeutung.

Die an den beiden Elektroden ablaufenden Reaktionen werden wie folgt dargestellt:



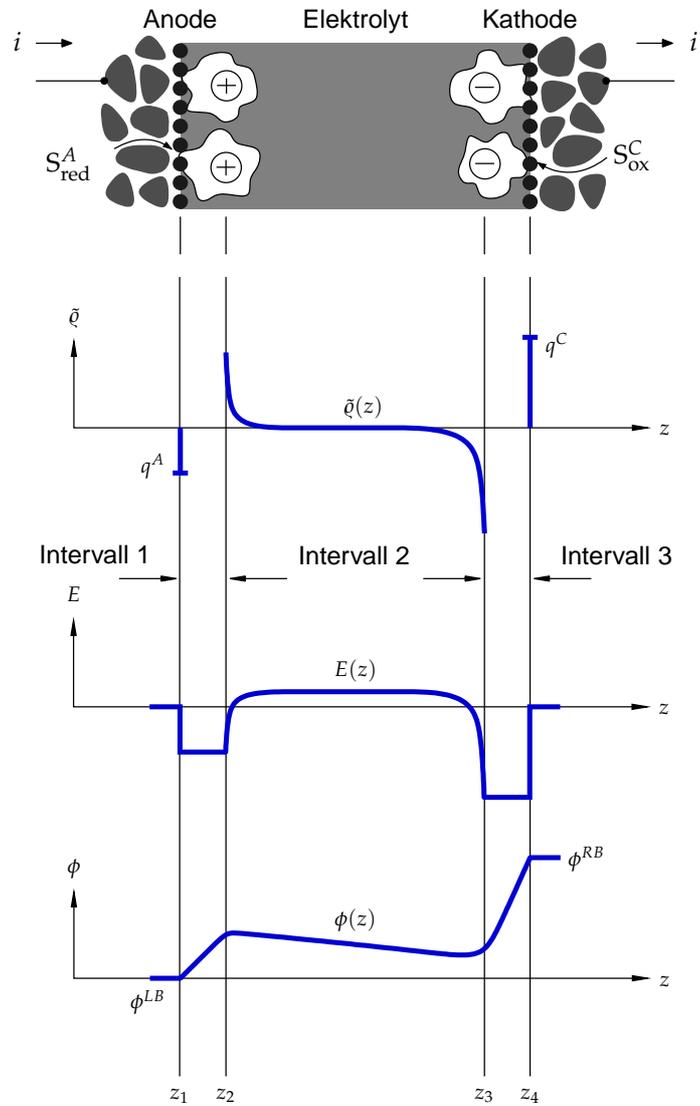


Abbildung 2.1: Skizze der Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle (nicht maßstabsgerecht) und schematische Darstellung des örtlichen Verlaufs der Raumladungsdichte \bar{q} , der elektrischen Feldstärke E und des elektrischen Potentials ϕ für den Fall $i > 0$.

Dabei sind S_{red}^A die Reduktionsmittel an der Anodenelektrode und $\nu_{\text{red},j}^A$ die entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies in der j -ten Anodenreaktion. Die Oxidationsmittel an der Anode werden mit S_{ox}^A und die zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten mit $\nu_{\text{ox},j}^A$ bezeichnet. S_{ox}^C und S_{red}^C sind die Oxidationsmittel und Reduktionsmittel an der Kathodenelektrode und $\nu_{\text{ox},j}^C$ bzw. $\nu_{\text{red},j}^C$ die entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten in der j -ten Kathodenreaktion. Die stöchiometrischen Koeffizienten der Elektronen in den Elektrodenreaktionen $\nu_{e^-,j}^A$ und $\nu_{e^-,j}^C$ geben die Anzahl der an den Elektroden durchtretenden Elektronen an.

Das Lösungsgebiet ist in Abbildung 2.1 dargestellt und wird in drei Intervalle unterteilt: den anodischen ladungsfreien Raum (Intervall 1), das Innere des Elektrolyten (Intervall 2) und den kathodischen ladungsfreien Raum (Intervall 3). Der Übersichtlichkeit halber werden die drei Intervalle im Folgenden jeweils separat bilanziert und über geeignete Randbedingungen mit einander verknüpft.

Intervall 1: Anodischer ladungsfreier Teil des Elektrolyten ($z_1 < z < z_2$)

Der linke Rand des ersten Intervalls stellt die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt dar. Durch die hier ablaufenden elektrochemischen Reaktionen laden sich Elektronenleiter und Elektrolyt entgegengesetzt auf. Infolge der Ladungstrennung kommt es zu einer rückstellenden elektrostatischen Kraftwirkung zwischen den Überschuss-Ionen⁷ im Elektrolyten und der entgegengesetzt geladenen Elektrodenoberfläche. Ein Teil der Ionen nähert sich deshalb der Elektrodenoberfläche möglichst weit an und bildet eine parallel dazu ausgerichtete Ladungsschicht, die als äußere Helmholtz-Fläche bezeichnet wird (z. B. Hamann und Vielstich, 1998). Der Abstand zwischen der äußeren Helmholtz-Fläche und der gegenüberliegenden Elektrode ist durch die räumliche Ausdehnung der solvatisierten Überschuss-Ionen begrenzt. Er entspricht in etwa deren Radius und liegt im Falle der PEM-Brennstoffzelle in der Größenordnung von 10^{-9} m (Franco *et al.*, 2006). Der sich daraus ergebende ladungsfreie Teil des Lösungsgebietes wird durch das hier betrachtete Intervall 1 repräsentiert (Abbildung 2.2). Die Feldgleichungen lauten unter Berücksichtigung der Ladungsfreiheit:

$$\frac{\partial E}{\partial z} = 0 \qquad \frac{\partial \phi}{\partial z} = -E . \qquad (2.1)$$

⁷Überschuss ist hier im Sinne von Ladungsüberschuss gemeint.

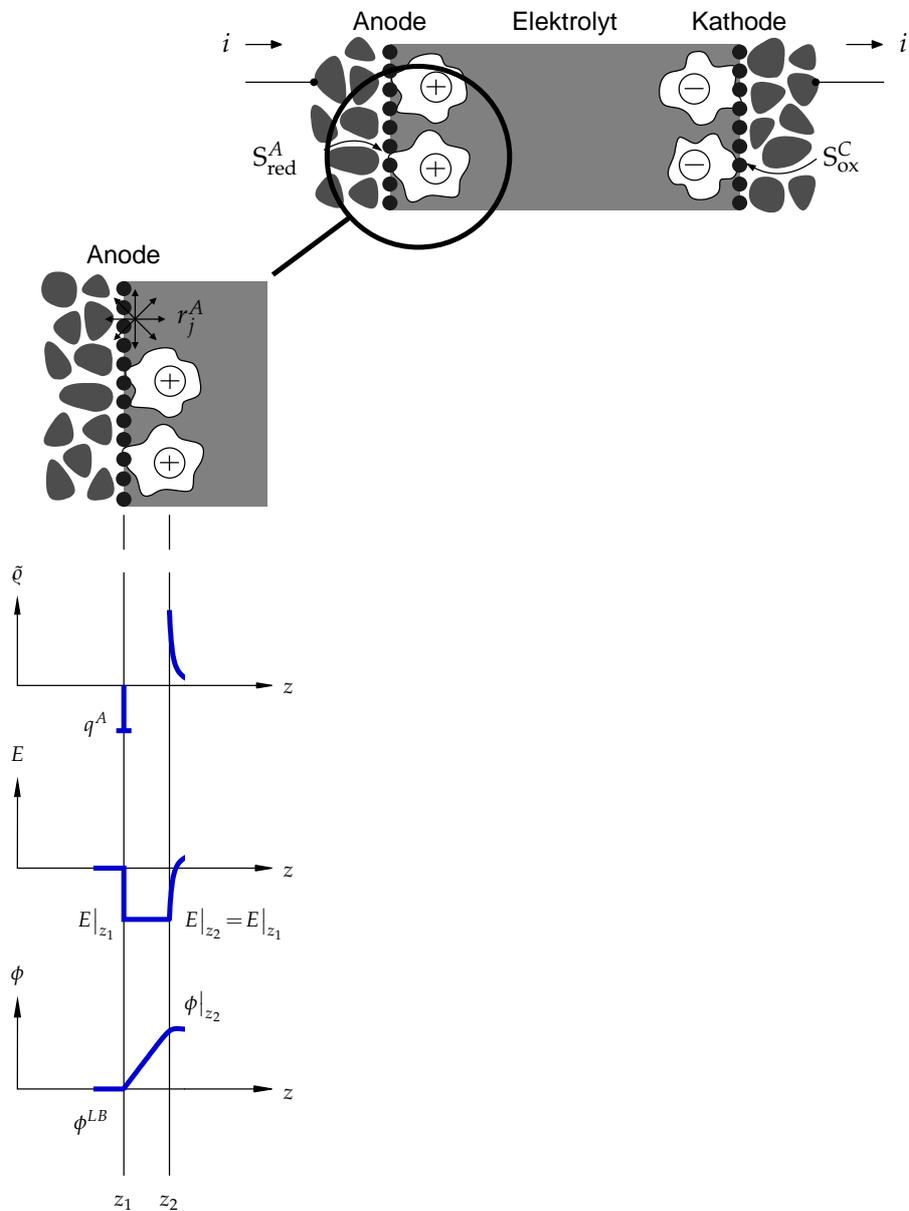


Abbildung 2.2: Skizze des ersten Lösungsintervalls — Anodischer ladungsfreier Teil des Elektrolyten (nicht maßstabsgerecht) und schematische Darstellung des örtlichen Verlaufs der Raumladungsdichte \tilde{q} , der elektrischen Feldstärke E und des elektrischen Potentials ϕ für den Fall $i > 0$.

Dabei ist E [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$] die elektrische Feldstärke und ϕ [V] das elektrische Potential. Mit den Randbedingungen

$$E|_{z_1} = \frac{q^A}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad \phi|_{z_1} = \phi^{LB} \quad (2.2)$$

folgt aus Ortsintegration der beiden Gleichungen

$$E(z_2) = \frac{q^A}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad \phi(z_2) = \phi^{LB} - q^A \frac{(z_2 - z_1)}{\epsilon_0\epsilon_r} . \quad (2.3)$$

Die Symbole ϵ_0 [$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$] und ϵ_r [1] stehen für die Permittivität des Vakuums und die relative Permittivität des Membranmaterials. Letztere wird als konstant angenommen. Die Variable ϕ^{LB} steht für das elektrische Potential am linken Rand des Systems und q^A [$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$] ist die Flächenladungsdichte der Anodenelektrode. Diese lässt sich aus der Ladungsbilanz für den Elektronenleiter der Elektrode gewinnen:

$$\frac{dq^A}{dt} = i - F \sum_j r_j^A v_{e^-}^A . \quad (2.4)$$

Hierin ist i [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$] die Stromdichte, F [$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$] die Faraday-Konstante und r_j^A [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] die flächenbezogene Reaktionsrate der j -ten anodischen Reaktion.

Tatsächlich können innerhalb der Ladungsdoppelschicht neben neutralen Molekülen auch Lösungsmitteldipole und teilweise desolvatisierte Ionen direkt an der Elektrodenoberfläche adsorbieren (z. B. Hamann und Vielstich, 1998). Die durch die Ladungsschwerpunkte adsorbierter Spezies gebildete Schicht wird als innere Helmholtz-Fläche bezeichnet. Diese wird in der vorliegenden Betrachtung der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt. Das Intervall 1 wird als ladungsfrei betrachtet. Eine Ladungsbilanz ist somit überflüssig. Aufgrund der im Vergleich zur Gesamtdicke des Elektrolyten sehr geringen Abmessung wird darüber hinaus angenommen, dass sich abgesehen vom Lösungsmittel darin überhaupt keine Spezies befinden. Das Intervall kommt deshalb auch ohne Materialbilanzen aus.

Intervall 2: Inneres des Elektrolyten ($z_2 < z < z_3$)

Im benachbarten Intervall 2 können sowohl Ionen als auch ungeladene Spezies auftreten (Abbildung 2.3). Die Materialbilanzen zur Bestimmung der N_c Ortsprofile der Partialdichten lauten (mit N_c der Anzahl der Komponenten):

$$\frac{\partial Q_\alpha}{\partial t} = - \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad \alpha = 1 \dots N_c . \quad (2.5)$$

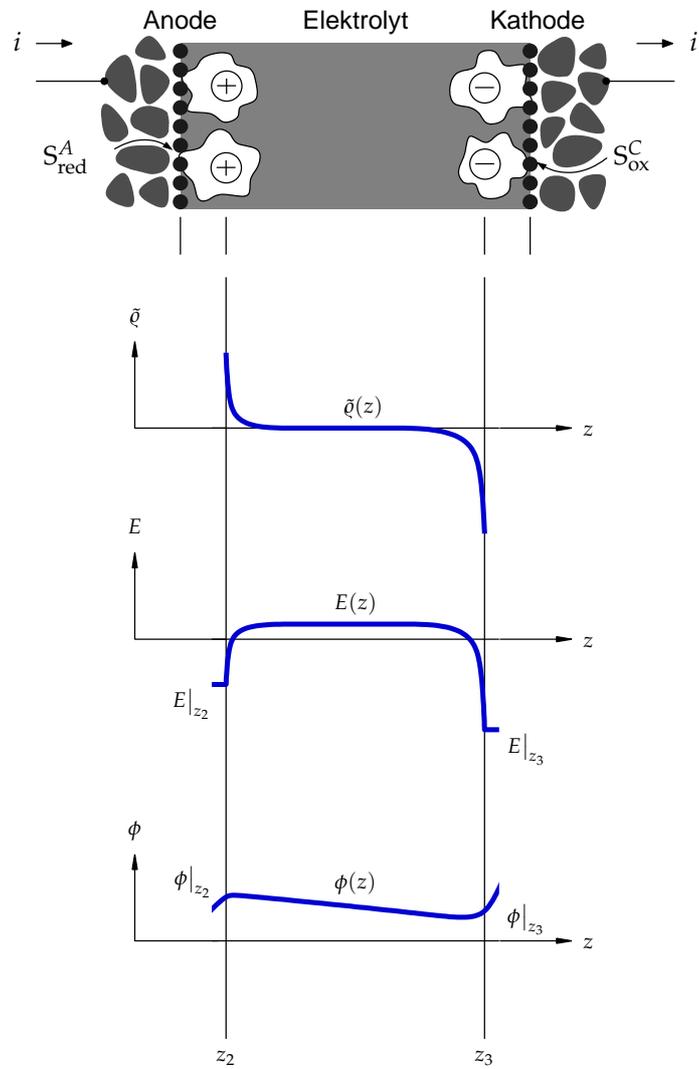


Abbildung 2.3: Skizze des zweiten Lösungsintervalls — Inneres des Elektrolyten (nicht maßstabsgerecht) und schematische Darstellung des örtlichen Verlaufs der Raumladungsdichte $\bar{\rho}$, der elektrischen Feldstärke E und des elektrischen Potentials ϕ für den Fall $i > 0$.

Dabei ist ρ_α [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] die Partialdichte der Spezies α und j_α [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] die Massenstromdichte der Spezies α durch Diffusion, Konvektion und Migration. Die Randbedingungen für die obige Differentialgleichung ergeben sich aus der Bilanzierung der speicherlosen Intervallränder. Am linken und rechten Rand laufen die anodischen bzw. kathodischen Elektrodenreaktionen ab und sorgen für einen Zu- bzw. Abfluss der einzelnen Spezies. Für den Fall, dass eine Komponente nicht an den Elektrodenreaktionen beteiligt ist, sondern nur durch den Elektrolyten hindurch transportiert wird, kann die entsprechende Stoffübergangskinetik als quasi-Elektrodenreaktion aufgefasst und analog zu den elektrochemischen Reaktionen behandelt werden. Die Randbedingungen lauten ($\alpha = 1 \dots N_c$):

$$0 = M_\alpha \sum_j r_j^A v_{\alpha,j}^A - j_\alpha \Big|_{z_2} \quad 0 = j_\alpha \Big|_{z_3} + M_\alpha \sum_j r_j^C v_{\alpha,j}^C \quad (2.6)$$

mit M_α [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$] der molaren Masse der Spezies α und r_j^C [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] der flächenbezogenen Reaktionsrate der j -ten kathodischen Reaktion.

Für die weitere Diskussion erweist es sich als nützlich, die Materialbilanz einer geladenen Spezies (z. B. $\alpha = N_c$ mit $z_{N_c} \neq 0$) durch die Ladungsbilanz zu ersetzen. Aus dem Faradayschen Gesetz (2.9) und den Materialbilanzen ergibt sich dann:

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} . \quad (2.7)$$

Dabei ist \tilde{q} [$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$] die Raumladungsdichte und z_α [1] die Ladungszahl der Spezies α . Die Randbedingungen für die Ladungsbilanz folgen aus den Randbedingungen der Materialbilanzen, dem Faradayschen Gesetz und den stöchiometrischen Beziehungen der ablaufenden elektrochemischen Reaktionen:

$$0 = \sum_j r_j^A v_{e^-,j}^A - \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \Big|_{z_2} \quad 0 = \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \Big|_{z_3} + \sum_j r_j^C v_{e^-,j}^C . \quad (2.8)$$

Die „fehlende“ Partialdichte ρ_{N_c} wird mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes aus der Raumladungsdichte \tilde{q} und den $N_c - 1$ bekannten Partialdichten ρ_α bestimmt:

$$\tilde{q} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \rho_\alpha . \quad (2.9)$$

Als nächstes werden die Feldgleichungen betrachtet. Sie lauten:

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\tilde{q}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = -E . \quad (2.10)$$

Mit den zugehörigen Randbedingungen, die aus der analytischen Lösung (2.3) des benachbarten Intervalls 1 folgen

$$E|_{z_2} = \frac{q^A}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \phi|_{z_2} = \phi^{LB} - q^A \frac{(z_2 - z_1)}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (2.11)$$

lassen sich die Ortsprofile der elektrischen Feldstärke und des elektrischen Potentials, sowie insbesondere deren Werte auf dem rechten Intervallrand $E(z_3)$ und $\phi(z_3)$ bestimmen. Letztere werden als Randbedingungen für das folgende Intervall 3 benötigt.

Intervall 3: Kathodischer ladungsfreier Teil des Elektrolyten ($z_3 < z < z_4$)

Die beschreibenden Gleichungen für das letzte Intervall können in vollständiger Analogie zum Intervall 1 gewonnen werden. Die Materialbilanzen entfallen und die Feldgleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = -E \quad (2.12)$$

lassen sich analytisch lösen. Mit den Randbedingungen ergibt sich aus Ortsintegration obiger Gleichungen für das elektrische Potential auf dem rechten Intervallrand:

$$\phi^{RB} = \phi|_{z_3} - E|_{z_3} (z_4 - z_3). \quad (2.13)$$

Die Ladungsbilanz der Kathodenelektrode

$$\frac{dq^C}{dt} = -F \sum_j r_j^C v_{e^-,j}^C - i \quad (2.14)$$

mit q^C [$A \cdot s \cdot m^{-2}$], der Flächenladungsdichte des Elektronenleiters, schließt die globale Ladungsbilanz des Gesamtsystems und sichert dessen Elektroneutralität. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für derartige Systeme und soll hier deshalb kurz diskutiert werden.

Ein elektrochemisches System muss sich nach außen stets elektroneutral verhalten. In seinem Innerem können keine Ladungen entstehen, sondern nur getrennt werden. Aus dieser Überlegung ergibt sich für das vorliegende Problem die Schlussfolgerung:

$$q^A + \int_{z_2}^{z_3} \tilde{q} dz + q^C = 0 \quad \forall t. \quad (2.15)$$

Hierzu ist notwendig, dass:

$$\frac{dq^A}{dt} + \frac{d}{dt} \int_{z_2}^{z_3} \tilde{q} dz + \frac{dq^C}{dt} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{dq^A}{dt} + \int_{z_2}^{z_3} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} dz + \frac{dq^C}{dt} = 0,$$

was sich durch Einsetzen der Ladungsbilanzen (2.4), (2.7) und (2.14) und der zugehörigen Randbedingungen zeigen lässt:

$$\underbrace{i - F \sum_j r_j^A v_{e^-,j}^A}_{\frac{dq^A}{dt}} + \underbrace{F \sum_j r_j^C v_{e^-,j}^C + F \sum_j r_j^A v_{e^-,j}^A - F \sum_j r_j^C v_{e^-,j}^C}_{\int_{z_2}^{z_3} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} dz = F \int_{z_2}^{z_3} \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{\partial j_{\alpha}}{\partial z} dz} - i = 0.$$

Die Bestimmung der Flächenladungsdichte der Kathodenelektrode q^C kann wahlweise mit Hilfe der Ladungsbilanz (2.14) oder der globalen Elektroneutralitätsbedingung (2.15) erfolgen. Bei Verwendung der Ladungsbilanz müssen die Anfangsbedingungen $q^A(t=0)$, $\tilde{q}(t=0, z)$ und $q^C(t=0)$ dann allerdings konsistent mit Gleichung (2.15) sein.

Bilanzgerüst für das Basismodell (Modell I)

Um das Modell zu vervollständigen, müssen noch einige konstitutive Gleichungen ergänzt werden. Hierzu gehören reaktionskinetische Ansätze für die elektrochemischen Reaktionen und ein Ansatz für den Stofftransport im Inneren des Elektrolyten. Für die Reaktionskinetiken wird oft die sog. Butler-Volmer-Gleichung angesetzt, die typischerweise die Reaktionsraten mit den Partialdichten der beteiligten Reaktanten und der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt verknüpft:

$$r_j^A = r_j^A(q_{\alpha}|_{z_2}, \Delta\phi^A) \quad r_j^C = r_j^C(q_{\alpha}|_{z_3}, \Delta\phi^C). \quad (2.16)$$

Dabei ist im vorliegenden Fall $\Delta\phi^A = \phi^{LB} - \phi|_{z_2}$ und $\Delta\phi^C = \phi^{RB} - \phi|_{z_3}$. Für den Stofftransport kommt häufig die sog. Nernst-Planck-Gleichung oder allgemeiner der Stephan-Maxwell-Ansatz zum Einsatz. Erstere verknüpft beispielsweise die Massendichten der einzelnen Spezies mit deren Partialdichtefeldern (Konvektion, Diffusion) und dem elektrischen Feld (Migration):

$$j_{\alpha} \Big|_z = j_{\alpha} \left(q_{\alpha} \Big|_z, \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial z} \Big|_z, \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_z \right) \quad \alpha = 1 \dots N_c. \quad (2.17)$$

Weiterführende Details hierzu sind für die folgenden Betrachtung nur von geringer Bedeutung und können bei Bedarf z. B. bei Newman (1991) nachgelesen werden.

Darüber hinaus müssen noch zwei Variablen von außen vorgegeben werden. Dies können entweder die beiden Potentiale ϕ^{LB} und ϕ^{RB} sein oder eines der beiden Potentiale und der elektrische Strom i . Damit ist das Modell komplett formuliert. Des- sen Bilanzgerüst soll abschließend noch einmal vollständig dargestellt werden.

Materialbilanzen

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2 < z < z_3, \alpha = 1 \dots N_c - 1 \quad (2.18)$$

$$RB'en: \quad 0 = M_\alpha \sum_j r_j^A v_{\alpha,j}^A - j_\alpha|_{z_2} \quad 0 = j_\alpha|_{z_3} + M_\alpha \sum_j r_j^C v_{\alpha,j}^C \quad (2.19)$$

Ladungsbilanzen

$$\frac{dq^A}{dt} = i - F \sum_j r_j^A v_{e^-,j}^A \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2 < z < z_3 \quad (2.21)$$

$$\tilde{q} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \rho_\alpha \quad z_2 < z < z_3 \quad (2.22)$$

$$0 = q^A + \int_{z_2}^{z_3} \tilde{q} dz + q^C \quad (2.23)$$

$$RB'en: \quad 0 = \sum_j r_j^A v_{e^-,j}^A - \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha|_{z_2} \quad 0 = \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha|_{z_3} + \sum_j r_j^C v_{e^-,j}^C \quad (2.24)$$

Feldgleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\tilde{q}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad z_2 < z < z_3 \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = -E \quad z_2 < z < z_3 \quad (2.26)$$

$$\phi^{RB} = \phi|_{z_3} - E|_{z_3} (z_4 - z_3) \quad (2.27)$$

$$RB'en: \quad E|_{z_2} = \frac{q^A}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \phi|_{z_2} = \phi^{LB} - q^A \frac{(z_2 - z_1)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.28)$$

Mit Hilfe der $N_c - 1$ Materialbilanzen (2.18) und den zugehörigen Randbedingungen (2.19) lassen sich $N_c - 1$ Ortsprofile der Partialdichten bestimmen. Das Ortsprofil der

N_c -ten Spezies lässt sich mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes (2.22) aus der Raumladungsdichte berechnen. Diese folgt aus der Ladungsbilanz (2.21) und den zugehörigen Randbedingungen (2.24). Die Flächenladungsdichte der Anodenelektrode folgt aus Gleichung (2.20), die der Kathodenelektrode aus der globalen Elektroneutralitätsbeziehung (2.23). Aus der bekannten Ladungsverteilung lässt sich mit Hilfe der Feldgleichungen (2.25)–(2.27) und den zugehörigen Randbedingungen (2.28) schließlich der Potentialverlauf im Inneren der Membran-Elektroden-Einheit bestimmen.

2.2 Zerlegung in elektroneutrale Abschnitte (Modell II)

Die Ladungsdichteverteilung kann im Nahbereich der Elektroden, d. h. am linken und rechten Rand des zweiten Intervalls, extreme Ortsgradienten aufweisen. Wie bereits erwähnt sammelt sich ein Teil der Überschuss-Ionen in der äußeren Helmholtz-Fläche. Die restlichen überschüssigen Ladungsträger formieren sich in der Nähe dieser und bilden eine mit zunehmenden Abstand von der Elektrode schwächer werdende Raumladung. Dieser Bereich wird als sog. diffuse Doppelschicht bezeichnet (z. B. Hamann und Vielstich, 1998). Dessen Dicke hängt im Wesentlichen von der Ionenstärke des Elektrolyten ab und beträgt im Falle der PEM-Brennstoffzelle weniger als 10^{-9} m (Franco *et al.*, 2006).

Für den Fall, dass der numerische Aufwand für die Auflösung dieser Gebiete die Verwendbarkeit des Modells z. B. hinsichtlich der Rechenzeit einschränkt, kann mit Hilfe einer geeigneten integralen Betrachtung Abhilfe geschaffen werden. Das zweite Intervall des Lösungsgebietes wird hierzu in drei Unterabschnitte zerlegt: zwei dünne Randintervalle 2_α mit $z_2 < z < z_2^*$ und 2_γ mit $z_3^* < z < z_3$ und das in der Mitte verbleibende Intervall 2_β mit $z_2^* < z < z_3^*$ (Abbildung 2.4). Die beiden Randintervalle werden im Unterschied zur bisherigen Vorgehensweise nicht mehr ortsaufgelöst betrachtet und die zugehörigen Bilanzgleichungen stattdessen über den Ort integriert. Die genaue Lage der zusätzlich einzuführenden Intervallgrenzen z_2^* und z_3^* ist hierbei noch unbekannt und muss zunächst geklärt werden. Nur durch geschickte Wahl dieser lässt sich die angestrebte Vereinfachung sinnvoll in das Modell einarbeiten.

Eine geeignete Möglichkeit hierfür stellt die Unterteilung des Gesamtsystems in drei jeweils global elektroneutrale Abschnitte dar. Ausgangspunkt ist die globale Elektroneutralität des Gesamtsystems (2.23):

$$q^A + \int_{z_2}^{z_3} \tilde{q} dz + q^C = 0 \quad \forall t .$$

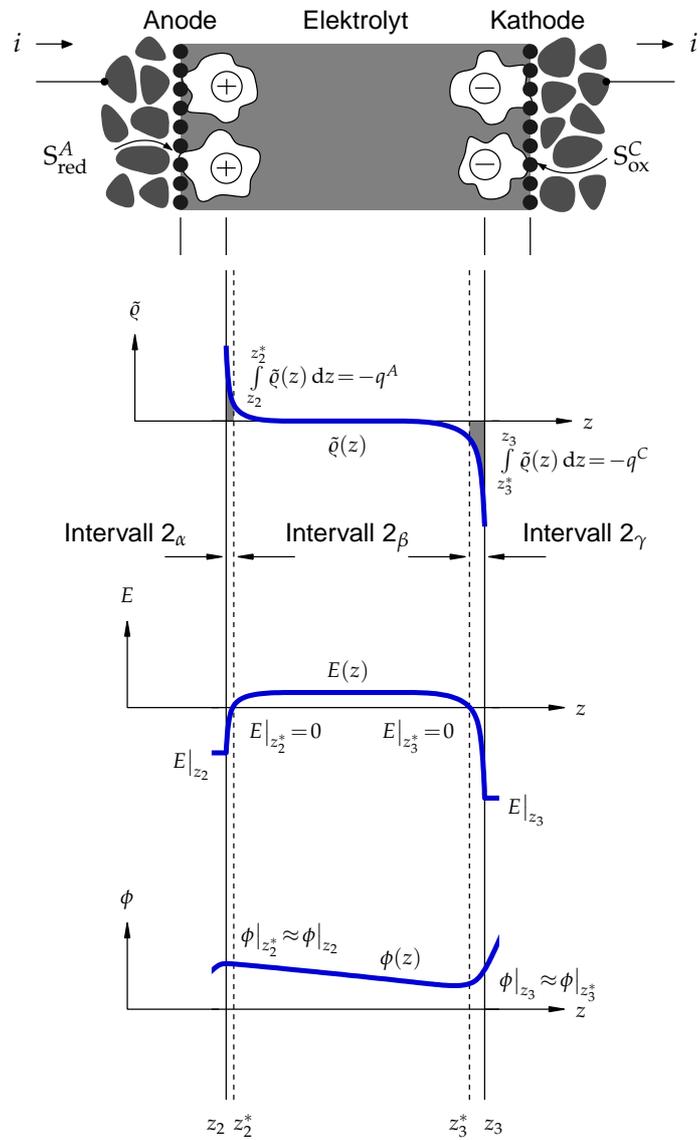


Abbildung 2.4: Zerlegung des zweiten Lösungsintervalls in drei Teilgebiete: zwei dünne Randgebiete 2_α und 2_γ und ein in der Mitte liegendes Gebiet 2_β .

Die Wahl von z_2^* und z_3^* soll nun so erfolgen, dass das Intervall 2_α die Flächenladungsdichte q^A und das Intervall 2_γ die Flächenladungsdichte q^C kompensiert:

$$q^A + \underbrace{\int_{z_2}^{z_2^*} \tilde{q} dz}_{\stackrel{!}{=} 0} + \underbrace{\int_{z_2^*}^{z_3^*} \tilde{q} dz}_{\stackrel{!}{=} 0} + \underbrace{\int_{z_3^*}^{z_3} \tilde{q} dz}_{\stackrel{!}{=} 0} + q^C = 0 \quad \forall t. \quad (2.29)$$

Aus dieser Forderung lässt sich dann die Lage der beiden Intervallgrenzen z_2^* und z_3^* bestimmen. Es gilt:

$$z_2^* : \int_{z_2}^{z_2^*} \tilde{q} dz = -q^A \quad z_3^* : \int_{z_3^*}^{z_3} \tilde{q} dz = -q^C. \quad (2.30)$$

Da sich sowohl die Flächenladungsdichten der Elektroden $q^A(t)$ und $q^C(t)$ als auch die Raumladungsdichte im Inneren des Elektrolyten $\tilde{q}(t, z)$ zeitlich unabhängig voneinander entwickeln können, sind die Grenzen z_2^* und z_3^* allerdings streng genommen zeitlich veränderlich. Wie bereits erwähnt, bleibt die Breite der beiden Randintervalle 2_α und 2_γ jedoch in jedem Fall klein im Vergleich zu den Abmessungen des gesamten zweiten Intervalls:

$$(z_2^* - z_2) \ll (z_3 - z_2) \quad (z_3 - z_3^*) \ll (z_3 - z_2). \quad (2.31)$$

Vereinfachend soll deshalb, ähnlich wie bei der Einführung eines Filmmodells, davon ausgegangen werden, dass die Zeitabhängigkeit der beiden Intervallgrenzen vernachlässigbar ist. Die Größen z_2^* und z_3^* werden damit zu (zeitlich konstanten) Modellparametern, die mit Hilfe von Gleichung (2.30) aus den Ergebnissen des Basismodells abgeschätzt werden können.⁸

Im Folgenden soll diese Vereinfachung in den Gleichungssatz des Basismodells (2.18)–(2.28) eingearbeitet werden. Hierzu werden schrittweise die Konsequenzen für die Ladungsbilanzen, die Feldgleichungen und schließlich die Materialbilanzen diskutiert.

Zusammenstellen der Ladungsbilanzen

Aus der Bilanz für den Elektronenleiter der Anodenelektrode (2.20) und der oben formulierten Elektroneutralitätsbeziehung (2.29) folgen die Bestimmungsgleichun-

⁸Diese Abschätzung muss für $i > 0$ erfolgen, da für den Fall $i = 0$ z_2^* und z_3^* identisch gleich $(z_3 - z_2)/2$ sind.

gen für die Flächenladungsdichte der Anodenelektrode und der integralen Ladungsdichte des Intervalls 2_α ($z_2 < z < z_2^*$):

$$\frac{dq^A}{dt} = i - F \sum_j r_j^A v_{e^-,j}^A \quad \int_{z_2}^{z_2^*} \tilde{q} dz = -q^A. \quad (2.32)$$

Analog ergibt sich für die Flächenladungsdichte der Kathode sowie die integrale Ladungsdichte im Intervall 2_γ ($z_3^* < z < z_3$):

$$\frac{dq^C}{dt} = -F \sum_j r_j^C v_{e^-,j}^C - i \quad \int_{z_3^*}^{z_3} \tilde{q} dz = -q^C. \quad (2.33)$$

Als Nächstes soll die Raumladungsdichte im Kern des Elektrolyten betrachtet werden (Intervall 2_β). Die Ladungsbilanz lautet:

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2^* < z < z_3^*. \quad (2.34)$$

Die Randbedingungen für die obige Differentialgleichung lassen sich mit Hilfe der Elektroneutralitätsbeziehung (2.29) beschaffen. Aus

$$q^A + \int_{z_2}^{z_2^*} \tilde{q} dz = 0 \quad \int_{z_3^*}^{z_3} \tilde{q} dz + q^C = 0$$

folgt jeweils durch Zeitableitung und unter Berücksichtigung der Leibniz-Regel:

$$\frac{dq^A}{dt} + \int_{z_2}^{z_2^*} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} dz = 0 \quad \int_{z_3^*}^{z_3} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} dz + \frac{dq^C}{dt} = 0.$$

Einsetzen der Ladungsbilanzen (2.32), (2.33) und (2.21) führt mit Hilfe der bekannten Randbedingungen (2.24) schließlich auf den gesuchten Zusammenhang:

$$0 = i - F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \Big|_{z_2^*} \quad 0 = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \Big|_{z_3^*} - i. \quad (2.35)$$

Folgerichtig fließt über die beiden neu eingeführten Grenzen z_2^* und z_3^* jeweils die Stromdichte i und sichert damit die globale Elektroneutralität der einzelnen Abschnitte.

Für die Formulierung von Modell II werden die Beziehungen (2.20) und (2.21) sowie (2.23) und (2.24) aus dem Basismodell durch die obigen Gleichungen (2.32)–(2.35) ersetzt.

Konsequenzen für die Feldgleichungen

Als Nächstes werden die Feldgleichungen diskutiert. Da die diffusen Doppelschichten nicht länger orts aufgelöst betrachtet werden, sind auch die Ortsprofile der Feldstärke und des elektrischen Potentials in den betreffenden Intervallen 2_α und 2_γ nicht mehr bestimmbar. Für die korrekte Beschreibung des in der Mitte liegenden Intervalls 2_β und für die Bestimmung des elektrischen Potentials auf dem rechten Rand des Gesamtsystems ϕ^{RB} müssen allerdings zumindest die Zusammenhänge zwischen den Feldgrößen auf den Intervallrändern z_2 und z_2^* , sowie z_3^* und z_3 angegeben werden.

Zunächst soll eine Beziehung zwischen der bekannten elektrischen Feldstärke auf dem Rand z_2 und der Feldstärke auf dem Rand z_2^* hergestellt werden. Aus Ortsintegration des Gaußschen Gesetzes über das Intervall 2_α

$$\int_{z_2}^{z_2^*} \frac{\partial E}{\partial z} dz = \int_{z_2}^{z_2^*} \frac{\tilde{q}}{\epsilon_0 \epsilon_r} dz \quad \text{bzw.} \quad E|_{z_2^*} - E|_{z_2} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_{z_2}^{z_2^*} \tilde{q} dz$$

folgt aus der bekannten Feldstärke auf dem Rand z_2 (2.28) und dem Zusammenhang für die integrale Ladungsdichte im Intervall 2_α (2.32) das interessante Ergebnis:

$$E|_{z_2^*} = 0. \quad (2.36)$$

Auf ähnliche Weise lassen sich die Zusammenhänge für das Intervall 2_γ beschaffen. Es kann gezeigt werden, dass ebenfalls

$$E|_{z_3^*} = 0 \quad \text{sowie} \quad E|_{z_3} = -\frac{q^C}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (2.37)$$

Im zweiten Schritt muss eine Aussage zu den elektrischen Potentialen auf den Rändern z_2^* und z_3^* getroffen werden. Formal würden sich diese aus den folgenden beiden Beziehungen bestimmen lassen:

$$\int_{z_2}^{z_2^*} \frac{\partial \phi}{\partial z} dz = - \int_{z_2}^{z_2^*} E dz \quad \int_{z_3^*}^{z_3} \frac{\partial \phi}{\partial z} dz = - \int_{z_3^*}^{z_3} E dz.$$

Wird davon ausgegangen, dass sich die integrale Raumladung in den beiden Intervallen 2_α und 2_γ beispielsweise jeweils örtlich homogen verteilt, lassen sich die obigen Gleichungen analytisch auswerten. Es kann allerdings gezeigt werden, dass die resultierenden Potentialdifferenzen, unabhängig von der örtlichen Verteilung der Ladungen, aufgrund der geringen Intervalldicke klein im Vergleich zu den restlichen Potentialdifferenzen sind (z. B. Unbehauen, 1994). In guter Näherung kann deshalb angenommen werden, dass

$$\phi|_{z_2^*} = \phi|_{z_2} \qquad \phi|_{z_3} = \phi|_{z_3^*} . \qquad (2.38)$$

Mit Hilfe der obigen Zusammenhänge lassen sich nun die Randbedingungen für die Feldgleichungen im Intervall 2_β ($z_2^* < z < z_3^*$)

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\tilde{q}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \qquad \frac{\partial \phi}{\partial z} = -E \qquad (2.39)$$

zusammenstellen. Aus (2.36), (2.38) und (2.28) folgt:

$$E|_{z_2^*} = 0 \qquad \phi|_{z_2^*} = \phi^{LB} - q^A \frac{(z_2 - z_1)}{\epsilon_0 \epsilon_r} . \qquad (2.40)$$

Für ϕ^{RB} ergibt sich schließlich aus den Beziehungen (2.37), (2.38) und (2.27):

$$\phi^{RB} = \phi|_{z_3^*} + q^C \frac{(z_4 - z_3)}{\epsilon_0 \epsilon_r} . \qquad (2.41)$$

Für die Formulierung von Modell II werden die Beziehungen (2.25)–(2.28) aus dem Basismodell im Folgenden durch die obigen Gleichungen (2.39)–(2.41) ersetzt.

Konsequenzen für die Materialbilanzen

Abschließend sollen die Materialbilanzen für die Intervalle 2_α – 2_γ betrachtet werden. Wie eingangs erwähnt, werden die beiden Randgebiete 2_α und 2_γ nicht länger ortsaufgelöst. Ausgangspunkt sind die Materialbilanzen (2.18)

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} = - \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \qquad z_2 < z < z_3, \alpha = 1 \dots N_c - 1$$

mit den zugehörigen Randbedingungen (2.19) für die Ränder z_2 und z_3 :

$$0 = M_\alpha \sum_j r_j^A v_{\alpha,j}^A - j_\alpha|_{z_2} \quad 0 = j_\alpha|_{z_3} + M_\alpha \sum_j r_j^C v_{\alpha,j}^C .$$

Zunächst soll das Intervall 2_α diskutiert werden. Ortsintegration der Materialbilanzen liefert:

$$\int_{z_2}^{z_2^*} \frac{\partial q_\alpha}{\partial t} dz = - \int_{z_2}^{z_2^*} \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} dz \quad \text{bzw.} \quad \frac{d}{dt} \int_{z_2}^{z_2^*} q_\alpha dz = j_\alpha|_{z_2} - j_\alpha|_{z_2^*} .$$

Wird für den Zustand $q_\alpha(t, z)$ im Inneren des Intervalls 2_α ein örtlich konstantes Profil $q_{\alpha,2_\alpha}(t)$ angenommen, so folgt schließlich gemeinsam mit der bekannten Randbedingung (2.19):

$$(z_2^* - z_2) \frac{dq_{\alpha,2_\alpha}}{dt} = M_\alpha \sum_j r_j^A v_{\alpha,j}^A - j_\alpha|_{z_2^*} \quad \alpha = 1 \dots N_c - 1 . \quad (2.42)$$

Analog lässt sich für das Intervall 2_γ herleiten:

$$(z_3 - z_3^*) \frac{dq_{\alpha,2_\gamma}}{dt} = j_\alpha|_{z_3^*} + M_\alpha \sum_j r_j^C v_{\alpha,j}^C \quad \alpha = 1 \dots N_c - 1 . \quad (2.43)$$

Die Größen $q_{\alpha,2_\alpha}$ und $q_{\alpha,2_\gamma}$ stellen dabei jeweils die mittleren Partialdichten der Spezies α im Inneren des betreffenden Intervalls dar. Die noch unbekanntenen Massenstromdichten $j_\alpha|_{z_2^*}$ und $j_\alpha|_{z_3^*}$ folgen aus der Auswertung der Materialbilanzen für das innere Intervall 2_β :

$$\frac{\partial q_\alpha}{\partial t} = - \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2^* < z < z_3^*, \quad \alpha = 1 \dots N_c - 1 . \quad (2.44)$$

Hierzu müssen allerdings die Partialdichten auf den Rändern z_2^* und z_3^* bekannt sein. Vereinfachend soll angenommen werden, dass hierfür gilt:

$$q_\alpha|_{z_2^*} = q_{\alpha,2_\alpha} \quad q_\alpha|_{z_3^*} = q_{\alpha,2_\gamma} . \quad (2.45)$$

Die Partialdichte der N_c -ten Spezies folgt im inneren Intervall 2_β wie gehabt mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes

$$\tilde{q} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} q_\alpha \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.46)$$

aus der bekannten Raumladungsdichte. In den beiden Randintervallen ist dies ähnlich. Hier lassen sich die mittleren Partialdichten der N_c -ten Spezies aus den integralen Ladungsdichten der Intervalle 2_α und 2_γ bestimmen. Es gilt:

$$\frac{1}{(z_2^* - z_2)} \int_{z_2}^{z_2^*} \tilde{q} \, dz = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \varrho_{\alpha,2_\alpha} \quad \frac{1}{(z_3 - z_3^*)} \int_{z_3^*}^{z_3} \tilde{q} \, dz = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \varrho_{\alpha,2_\gamma} .$$

Mit Hilfe der Beziehungen (2.32) und (2.33) folgen $\varrho_{N_c,2_\alpha}$ und $\varrho_{N_c,2_\gamma}$ schließlich aus:

$$-\frac{q^A}{(z_2^* - z_2)} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \varrho_{\alpha,2_\alpha} \quad -\frac{q^C}{(z_3 - z_3^*)} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \varrho_{\alpha,2_\gamma} . \quad (2.47)$$

Abschließend soll die Bestimmung der Partialdichten auf den Rändern z_2 und z_3 betrachtet werden. Diese sind für die Auswertung der Reaktionskinetik (2.16) nötig. Vereinfachend soll hierfür angenommen werden, dass⁹

$$\varrho_\alpha|_{z_2} = \varrho_{\alpha,2_\alpha} \quad \varrho_\alpha|_{z_3} = \varrho_{\alpha,2_\gamma} . \quad (2.48)$$

Für die Formulierung von Modell II werden die Materialbilanzen (2.18) und die zugehörigen Randbedingungen (2.19) aus dem Basismodell im Folgenden durch die Gleichungen (2.42)–(2.45) und (2.48) ersetzt. Die Beziehung (2.22) zur Bestimmung des Dichtefeldes $\varrho_{N_c}(t, z)$ im Intervall 2 wird durch Gleichungen (2.46) und (2.47) ersetzt.

⁹Diese Vorgehensweise stellt nur *eine* Möglichkeit dar, um die gesuchten Partialdichten $\varrho_\alpha|_{z_2}$ und $\varrho_\alpha|_{z_3}$ zu approximieren. Alternativ wäre es beispielsweise denkbar die Stofftransportkinetik auf den Rändern z_2 und z_3 auszuwerten:

$$0 = M_\alpha \sum_j r_j^A v_{\alpha,j}^A - j_\alpha|_{z_2} \quad 0 = j_\alpha|_{z_3} + M_\alpha \sum_j r_j^C v_{\alpha,j}^C .$$

Hierzu müssten die im kinetischen Ansatz $j_\alpha|_z = f(\varrho_\alpha|_z, \partial\varrho_\alpha/\partial z|_z, E|_z)$ auftretenden Ortsgradienten auf den Rändern z_2 und z_3 jeweils mit den verfügbaren „Stützstellen“ $\varrho_\alpha|_{z_2}$ und $\varrho_{\alpha,2_\alpha}$ bzw. $\varrho_\alpha|_{z_3}$ und $\varrho_{\alpha,2_\gamma}$ approximiert werden. Die gleiche Überlegung lässt sich für die Größen $\varrho_\alpha|_{z_2^*}$ und $\varrho_\alpha|_{z_3^*}$ anstellen.

Bilanzgerüst für Modell II

Materialbilanzen ($\alpha = 1 \dots N_c - 1$)

$$(z_2^* - z_2) \frac{dq_{\alpha,2\alpha}}{dt} = M_\alpha \sum_j r_j^A v_{\alpha,j}^A - j_\alpha \Big|_{z_2^*} \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial q_\alpha}{\partial t} = - \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.50)$$

$$(z_3 - z_3^*) \frac{dq_{\alpha,2\gamma}}{dt} = j_\alpha \Big|_{z_3^*} + M_\alpha \sum_j r_j^C v_{\alpha,j}^C \quad (2.51)$$

$$RB'en: \quad q_\alpha \Big|_{z_2^*} = q_{\alpha,2\alpha} \quad q_\alpha \Big|_{z_3^*} = q_{\alpha,2\gamma} \quad (2.52)$$

mit den Partialdichten auf den Rändern z_2 und z_3 aus ($\alpha = 1 \dots N_c$):

$$q_\alpha \Big|_{z_2} = q_{\alpha,2\alpha} \quad q_\alpha \Big|_{z_3} = q_{\alpha,2\gamma} \quad (2.53)$$

Ladungsbilanzen

$$\frac{dq^A}{dt} = i - F \sum_j r_j^A v_{e^-,j}^A \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.55)$$

$$\frac{dq^C}{dt} = -F \sum_j r_j^C v_{e^-,j}^C - i \quad (2.56)$$

$$RB'en: \quad 0 = i - F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \Big|_{z_2^*} \quad 0 = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \Big|_{z_3^*} - i \quad (2.57)$$

mit dem Dichtefeld der N_c -ten Spezies aus:

$$- \frac{q^A}{(z_2^* - z_2)} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} q_{\alpha,2\alpha} \quad \rightsquigarrow q_{N_c,2\alpha}(t) \quad (2.58)$$

$$\tilde{q} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} q_\alpha \quad z_2^* < z < z_3^* \quad \rightsquigarrow q_{N_c}(t, z) \quad (2.59)$$

$$- \frac{q^C}{(z_3 - z_3^*)} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} q_{\alpha,2\gamma} \quad \rightsquigarrow q_{N_c,2\gamma}(t) \quad (2.60)$$

Feldgleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\tilde{Q}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = -E \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.62)$$

$$\phi^{RB} = \phi|_{z_3^*} + q^C \frac{(z_4 - z_3)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.63)$$

$$RB'en: \quad E|_{z_2^*} = 0 \quad \phi|_{z_2^*} = \phi^{LB} - q^A \frac{(z_2 - z_1)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.64)$$

Für die vorliegende Modellformulierung wird das in der Mitte liegende, zweite Lösungsintervall in drei Teilgebiete zerlegt. Die zusätzlichen Intervallgrenzen z_2^* und z_3^* sind dabei so gewählt, dass die in den Randintervallen 2_α und 2_γ eingeschlossenen Ladungen jeweils die auf den Elektroden befindlichen Flächenladungen q^A und q^C kompensieren. Das gesamte Lösungsgebiet zerfällt damit in drei global elektro-neutrale Teilgebiete, an deren Grenzen zu jedem Zeitpunkt jeweils die Stromdichte i fließt und das elektrische Feld verschwindet. Diese Modelleigenschaft erlaubt die bei der Brennstoffzellenmodellierung übliche Unterteilung der beschreibenden Gleichungen für die Membran-Elektroden-Einheit in (a) einen anodischen Doppelschichtkondensator (Flächenladung q^A sowie Intervalle 1 und 2_α), (b) einen kathodischen Doppelschichtkondensator (Intervalle 2_γ und 3 sowie Flächenladung q^C) und (c) den Kern des Elektrolyten (Intervall 2_β).

Die Bilanzierung des Elektrolytkerns erfolgt dabei wie gehabt. Die $N_c - 1$ Ortsprofile der Partialdichten lassen sich mit Hilfe der Materialbilanzen (2.50) und den zugehörigen Randbedingungen bestimmen. Die örtlich-zeitliche Entwicklung der N_c -ten Spezies folgt über das Faradaysche Gesetz (2.59) aus der Raumladungsdichte, welche sich ihrerseits aus der Ladungsbilanz (2.55) bestimmen lässt. Der Verlauf der Feldgrößen folgt schließlich aus den Differentialgleichungen (2.61) und (2.62) und den zugehörigen Randbedingungen.

Bei der Bilanzierung der beiden Randintervalle 2_α und 2_γ ergeben sich jedoch im Vergleich zum Basismodell erhebliche Unterschiede. Zur Senkung des numerischen Aufwands, der bei der Ortsauflösung der beide Intervalle entsteht, werden diese über den Ort integriert. Dies hat Auswirkungen sowohl für den örtlichen Verlauf der Feldgrößen als auch für die Auswertung der Materialbilanzen. Abbildung 2.5 illustriert zunächst die Folgen für die Feldgrößen. An den neu eingeführten Grenzen z_2^* und z_3^* wird die ehemals kontinuierliche Verteilung der Raumladungsdichte jeweils in zwei Teile aufgespaltet. Der dem Elektrolytkern zugewandte und auch dort bilanzierte Teil (Gleichung (2.55)) sorgt für die Ausbildung des E-Feldes im Inne-

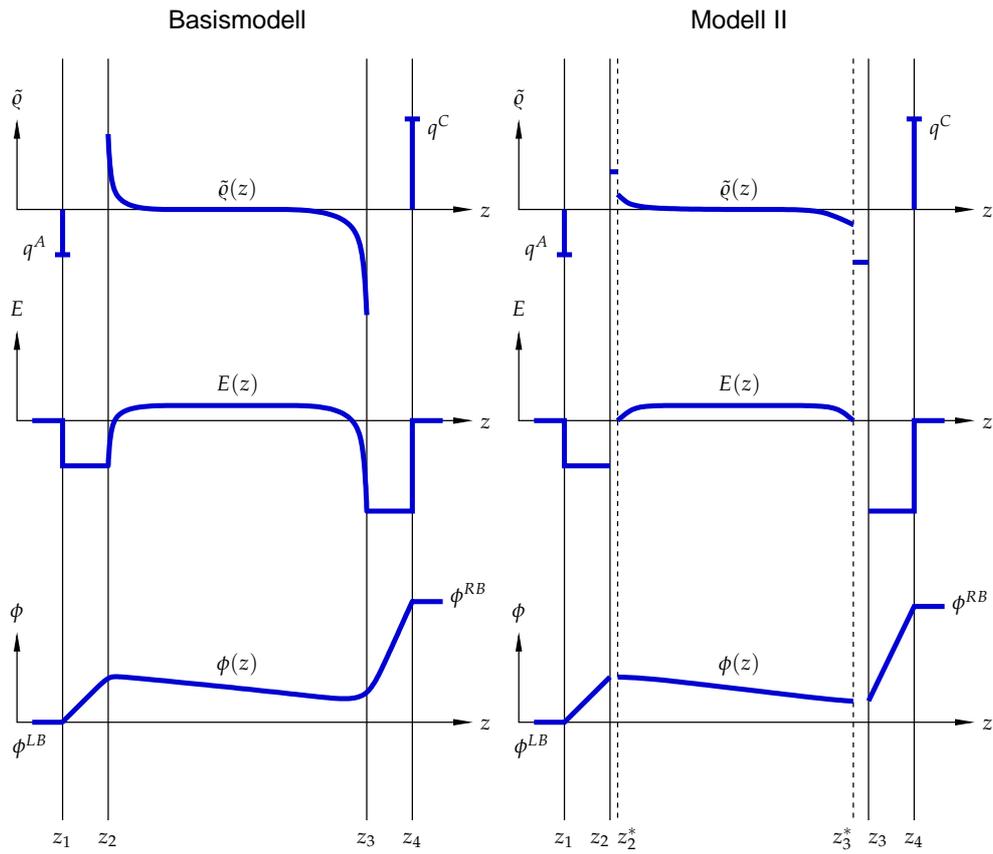


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des örtlichen Verlaufs der Raumladungsdichte \bar{q} , der elektrischen Feldstärke E und des elektrischen Potentials ϕ im zweiten Lösungsintervall — Vergleich Basismodell (links) und Modell II (rechts).

ren des Elektrolyten. Der der Elektrode zugewandte, größere Teil der Raumladung kompensiert, wie bereits erwähnt, die Ladung der zugehörigen Elektrode (Bilanzgleichungen (2.54) und (2.56)). In den neu eingeführten Intervallen ist der genaue Verlauf der Feldstärke und des elektrischen Potentials unbekannt. Bekannt sind nur deren Werte auf den Rändern z_2 und z_2^* sowie z_3 und z_3^* . Die Auswirkungen auf die Feldgrößen, d. h. insbesondere auf den Potentialverlauf $\phi(t, z)$ sind dabei aber insgesamt gering, weil die Dicke der beiden Intervalle 2_α und 2_γ klein ist.

Drastischer fallen die Konsequenzen für die Materialbilanzen aus. Durch die Ortsintegration der Intervalle 2_α und 2_γ lassen sich die Partialdichten auf den Rändern z_2 und z_3 , die für die Auswertung der Reaktionskinetiken nötig sind, nur noch grob aus den jeweiligen mittleren Partialdichten $\rho_{\alpha, 2_\alpha}$ und $\rho_{\alpha, 2_\gamma}$ abschätzen. Zum einen stellen die Beziehungen (2.53) eine starke Vereinfachung dar und liefern tendenziell betragsmäßig zu kleine Differenzen zum zugehörigen Wert im Kern des Lösungsgebietes. Zum anderen sind die mittleren Partialdichten der geladenen Spezies, abgesehen vom Mittelungsfehler, zusätzlich fehlerbehaftet. Ursache hierfür ist, dass die mittlere Raumladungsdichte in den beiden Intervallen 2_α und 2_γ , die in die Bestimmung der Partialdichte der N_c -ten Spezies einfließt, direkt von der „frei wählbaren“ Intervallbreite ($z_2^* - z_2$) bzw. ($z_3 - z_3^*$) abhängig ist (siehe Beziehungen (2.58) und (2.60)). Für die Brennstoffzellenmodellierung werden die reaktionskinetischen Ansätze jedoch vielfach aus einer sehr makroskopischen Sicht formuliert. Als wichtigste Einflussgrößen finden neben der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt vor allem die Konzentrationen der in der Gesamtzellreaktion auftretenden Reaktanten Berücksichtigung. Die Konzentration der beteiligten Ionen hingegen wird im Ansatz meist vernachlässigt. In einem solchen Fall sind die Konsequenzen für die Materialbilanzen weniger drastisch, weil die diskutierten Fehler bei der Bestimmung der Partialdichten auf den Rändern z_2 und z_3 nicht über die Reaktionskinetiken auf das System rückkoppeln.

2.3 Weitere Modellvereinfachungen

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels sollen ausgehend von Modell II zwei weitere Annahmen diskutiert werden, mit dessen Hilfe der zugehörige Gleichungssatz (2.49)–(2.64) noch weiter vereinfacht werden kann. Beide Annahmen betreffen hierbei die Ladungsbilanz und die Feldgleichungen für den Elektrolytkern (Intervall 2_β) und wirken sich damit auf die Beziehungen (2.55), (2.61) und (2.62) sowie die zugehörigen Randbedingungen aus. Alle anderen Gleichungen bleiben davon unbeeinflusst und behalten ihre Gültigkeit.

Zunächst soll die erste Vereinfachung motiviert werden. Hierzu wird die Ladungsbilanz (2.55) für den Elektrolytkern noch einmal genauer betrachtet:

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2^* < z < z_3^* .$$

Wird die bereits erwähnte Nernst-Planck-Gleichung

$$j_\alpha = -D_\alpha \frac{\partial q_\alpha}{\partial z} - F z_\alpha q_\alpha \frac{D_\alpha}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial z} + q_\alpha v \quad (2.65)$$

in obige Bilanz eingesetzt, so folgt:

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha D_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial q_\alpha}{\partial z} + \underbrace{F^2 \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha^2 q_\alpha D_\alpha}{M_\alpha RT}}_{\kappa} \frac{\partial \phi}{\partial z} - F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} q_\alpha v \right) .$$

Hierin ist D_α [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] der Diffusionskoeffizient der Spezies α , R [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] die universelle Gaskonstante, T [K] die Temperatur und v [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] die Konvektionsgeschwindigkeit.

Für die folgende Überlegung soll vereinfachend davon ausgegangen werden, dass die elektrische Leitfähigkeit κ [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$] unabhängig vom Ort ist. Darüber hinaus soll berücksichtigt werden, dass sich die Überschussladungen im Wesentlichen im Nahbereich der Elektroden sammeln. Wie im Anschluss gezeigt wird, ist die Raumladungsdichte im Elektrolytkern hingegen klein. Folglich liefern Konvektions- und Diffusionsterm in obiger Gleichung nur geringe Beiträge und sollen deshalb für diese Überlegung vernachlässigt werden. Die Ladungsbilanz vereinfacht sich dann zu:

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} .$$

In Kombination mit der Poisson-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = - \frac{\tilde{q}}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

ergibt sich daraus schließlich:

$$\tau \frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = -\tilde{q} \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\kappa} . \quad (2.66)$$

Die Variable τ [s] wird als dielektrische Relaxationszeit bezeichnet (z. B. Lehner, 1996; Küpfmüller und Kohn, 2000) und stellt die Zeitkonstante dar, mit welcher eine

Überschussladung im Inneren des Elektrolyten abklingt. Sie liegt für Nafion in der Größenordnung von 10^{-10} s ($\epsilon_r \approx 80$, $\kappa \approx 10 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$). Wie bereits eingangs diskutiert ist diese Zeitkonstante klein im Vergleich zu den übrigen charakteristischen Zeiten der PEM-Brennstoffzelle. Die Ladungsbilanz kann deshalb im Elektrolytkern in guter Näherung als quasistationär angenommen werden:

$$0 = -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2^* < z < z_3^* .$$

Diese Annahme soll im anschließenden Abschnitt 2.3.1 in das Modell II eingearbeitet und diskutiert werden.

Als Nächstes wird die zweite Vereinfachung motiviert. Deren Konsequenzen sollen im Abschnitt 2.3.2 näher betrachtet werden. Ausgangspunkt hierfür ist das Gaußsche Gesetz:

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\tilde{q}}{\epsilon_0 \epsilon_r} .$$

Einsetzen des Faradayschen Gesetzes in obige Gleichung liefert:

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} q_\alpha .$$

Der Proportionalitätsfaktor $F/\epsilon_0 \epsilon_r$, der die Summe der ladungsgewichteten Konzentrationen mit dem Ortsgradienten der elektrischen Feldstärke verknüpft, ist hierbei sehr groß. Die Faradaykonstante F liegt in der Größenordnung $10^5 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$, die Permittivität des Vakuums ϵ_0 in der Größenordnung $10^{-11} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ und die relative Permittivität ϵ_r liegt für die meisten Elektrolyten in der Größenordnung von 10^2 . Daraus ergibt sich für $F/\epsilon_0 \epsilon_r$ eine Größenordnung von $10^{14} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$ pro $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Dies hat zur Folge, dass bereits kleine Abweichungen von der lokalen Elektroneutralität große Feldstärkegradienten hervorrufen. Es kann deshalb in guter Näherung angenommen werden, dass im Kern des Elektrolyten lokale Elektroneutralität herrscht (z. B. Newman, 1991):

$$\tilde{q}(t, z) = 0 \quad z_2^* < z < z_3^* .$$

Beide Vereinfachungen haben interessante Konsequenzen, insbesondere für die Struktur des Gleichungssystems. Diese werden im Folgenden diskutiert.

2.3.1 Quasistationäre Ladungsbilanz (Modell III)

Die erste Vereinfachung lässt sich auf den ersten Blick relativ problemlos in Modell II einarbeiten. Aus der quasistationären Ladungsbilanz

$$0 = -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{\partial j_{\alpha}}{\partial z} \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.67)$$

den zugehörigen Randbedingungen

$$0 = i - F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_{\alpha}}{M_{\alpha}} j_{\alpha} \Big|_{z_2^*} \quad 0 = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_{\alpha}}{M_{\alpha}} j_{\alpha} \Big|_{z_3^*} - i \quad (2.68)$$

und den Stofftransportkinetiken folgt das Ortsprofil der Raumladungsdichte $\tilde{q}(t, z)$, welches sich unverzüglich einstellen muss, damit an allen Stellen im Intervall 2_{β} die Stromdichte i fließen kann. Aus der bekannten Raumladungsdichte lässt sich wie gehabt mit Hilfe der Feldgleichungen (2.61) und (2.62) das zugehörige Potentialfeld bestimmen und mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes (2.59) und den aus der Lösung der Materialbilanzen (2.50) bekannten $N_c - 1$ Ortsprofilen $\varrho_{\alpha}(t, z)$ das Partialdichtefeld der N_c -ten Spezies ermitteln. Die restlichen Beziehungen für die verbleibenden Intervalle behalten, wie bereits erwähnt, ebenfalls ihr volle Gültigkeit.

Auf den zweiten Blick wird jedoch deutlich, dass das stationäre Problem (2.67), (2.68) aus mathematischer Sicht *schlecht gestellt* ist und sich deshalb in der vorliegenden Form nicht lösen lässt. Die Ursache hierfür kann anhand der folgenden Überlegung verdeutlicht werden. Wird in die Bilanz (2.67) ein geeigneter Stofftransportansatz eingesetzt, so ergibt sich daraus eine Differentialgleichung zweiter Ordnung im Ort, mit deren Hilfe das Ortsprofil der Raumladungsdichte bestimmt werden kann. Die beiden Neumannschen Randbedingungen (2.68), die die elektrischen Ströme auf den beiden Intervallgrenzen vorgeben, reichen jedoch im vorliegenden Fall nicht aus, um die Eindeutigkeit der Lösung zu sichern. Diese legen nur die Ortsgradienten der Raumladungsdichte an den Stellen z_2^* und z_3^* fest, nicht jedoch deren absolutes Niveau.

Ein vollkommen analoges, jedoch etwas einfacher zu überschauendes Problem ergibt sich bei der Betrachtung eines langen, dünnen und an seiner Mantelfläche thermisch ideal isolierten Stabes der Länge l . Die stationäre Energiebilanz lautet:

$$0 = \frac{d}{dz} \left(\lambda \frac{dT}{dz} \right) .$$

Hierin ist λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] die Wärmeleitfähigkeit des Stabes. Auch hier gäbe es bei Vorgabe eines konstanten Wärmestroms q auf dem linken und rechten Rand

$$0 = q + \lambda \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} \qquad 0 = -\lambda \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=l} - q$$

keine eindeutige Lösung. Genau genommen existieren unendlich viele Temperaturprofile $T(z)$, die die obigen Gleichungen erfüllen. Durch die Vorgabe der Temperatur auf einem der beiden Ränder ließe sich beispielsweise Abhilfe schaffen. Kann von konstanter Wärmeleitfähigkeit ausgegangen werden, folgt dann die eindeutige Lösung ($0 \leq z \leq l$):

$$T(z) = T|_{z=0} - \frac{q}{\lambda}z \qquad \text{bzw.} \qquad T(z) = T|_{z=l} + \frac{q}{\lambda}(l - z).$$

Eine andere Möglichkeit hierfür stellt die Vorgabe der im gesamten Stab gespeicherten Energie dar:

$$U = A \rho c \int_0^l T(z) dz. \qquad (2.69)$$

Hierin ist U [J] die vorgegebene innere Energie und A [m^2] die Querschnittsfläche des Stabes. Die Variablen ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] und c [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] stehen für die Dichte und die als konstant angenommene spezifische Wärmekapazität des Stabmaterials. Mit bekanntem U und $\lambda \neq \lambda(T)$ lautet die Lösung dann ($0 \leq z \leq l$):

$$T(z) = K - \frac{q}{\lambda}z \qquad \text{mit } K \text{ aus} \qquad U = A \rho c \int_0^l \left(K - \frac{q}{\lambda}z \right) dz.$$

Letztere der beiden diskutierten Varianten soll für das vorliegende Problem (2.67), (2.68) zum Einsatz gebracht werden. Auch hier lässt sich eine zu Gleichung (2.69) äquivalente Beziehung finden. Es handelt sich dabei folgerichtig um die Elektroneutralitätsbeziehung für das Intervall 2_β :

$$\int_{z_2^*}^{z_3^*} \tilde{q}(t, z) dz = 0 \qquad \forall t, \qquad (2.70)$$

mit dessen Hilfe schließlich die Eindeutigkeit der Lösung der Gleichungen (2.67), (2.68) gewährleistet werden kann.

Für die abschließende Formulierung von Modell III lassen sich die eben erwähnten Beziehungen noch etwas kompakter schreiben. Aus Ortsintegration der quasistationären Ladungsbilanz (2.67) ergibt sich gemeinsam mit den zugehörigen Randbedingungen (2.68):

$$i = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \quad z_2^* < z < z_3^* . \quad (2.71)$$

Für die Formulierung von Modell III werden die Beziehungen (2.55) und (2.57) im Folgenden durch die Gleichungen (2.70) und (2.71) ersetzt. Die restlichen Gleichungen aus Modell II behalten ihre Gültigkeit.

Bilanzgerüst für Modell III

Materialbilanzen ($\alpha = 1 \dots N_c - 1$)

$$(z_2^* - z_2) \frac{dq_{\alpha,2\alpha}}{dt} = M_\alpha \sum_j r_j^A v_{\alpha,j}^A - j_\alpha |_{z_2^*} \quad (2.72)$$

$$\frac{\partial q_\alpha}{\partial t} = - \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.73)$$

$$(z_3 - z_3^*) \frac{dq_{\alpha,2\gamma}}{dt} = j_\alpha |_{z_3^*} + M_\alpha \sum_j r_j^C v_{\alpha,j}^C \quad (2.74)$$

$$RB'en: \quad q_\alpha |_{z_2^*} = q_{\alpha,2\alpha} \quad q_\alpha |_{z_3^*} = q_{\alpha,2\gamma} \quad (2.75)$$

mit den Partialdichten auf den Rändern z_2 und z_3 aus ($\alpha = 1 \dots N_c$):

$$q_\alpha |_{z_2} = q_{\alpha,2\alpha} \quad q_\alpha |_{z_3} = q_{\alpha,2\gamma} \quad (2.76)$$

Ladungsbilanzen

$$\frac{dq^A}{dt} = i - F \sum_j r_j^A v_{e-,j}^A \quad (2.77)$$

$$i = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.78)$$

$$0 = \int_{z_2^*}^{z_3^*} \tilde{q}(t, z) dz \quad (2.79)$$

$$\frac{dq^C}{dt} = -F \sum_j r_j^C v_{e-,j}^C - i \quad (2.80)$$

mit dem Dichtefeld der N_c -ten Spezies aus:

$$-\frac{q^A}{(z_2^* - z_2)} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \varrho_{\alpha,2\alpha} \quad \rightsquigarrow \varrho_{N_c,2\alpha}(t) \quad (2.81)$$

$$\tilde{\varrho} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \varrho_\alpha \quad z_2^* < z < z_3^* \quad \rightsquigarrow \varrho_{N_c}(t, z) \quad (2.82)$$

$$-\frac{q^C}{(z_3 - z_3^*)} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \varrho_{\alpha,2\gamma} \quad \rightsquigarrow \varrho_{N_c,2\gamma}(t) \quad (2.83)$$

Feldgleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\tilde{\varrho}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.84)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = -E \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.85)$$

$$\phi^{RB} = \phi|_{z_3^*} + q^C \frac{(z_4 - z_3)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.86)$$

$$RB'en: \quad E|_{z_2^*} = 0 \quad \phi|_{z_2^*} = \phi^{LB} - q^A \frac{(z_2 - z_1)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.87)$$

Für die vorliegende Modellformulierung wird die zuvor motivierte Quasistationaritätsannahme für die Ladungsbilanz im Elektrolytkern (Intervall 2_β) eingearbeitet. Die quasistationäre Ladungsbilanz stellt hierbei gemeinsam mit den beiden Neumannschen Randbedingungen aus Modell II ein schlecht gestelltes Problem dar. Die Eindeutigkeit dessen Lösung muss durch eine Zusatzbedingung gesichert werden. Hierzu wird die globale Elektroneutralität (2.79) für das Intervall 2_β explizit gefordert. Der Approximationsfehler der eingearbeiteten Vereinfachung ist dabei klein. Modell III gibt die „langsame“ Dynamik des ursprünglichen Systems, d. h. dessen Verhalten nach dem Einschwingen der Ladungsbilanz, mit guter Genauigkeit wieder. Die stationäre Lösung ist exakt.

Aus mathematischer Sicht wird durch die Quasistationaritätsannahme die Ordnung des Gleichungssystems reduziert und damit die Anzahl der dynamischen Freiheitsgrade verringert. Allerdings lässt sich im vorliegenden Fall daraus keine wesentliche Senkung des numerischen Lösungsaufwandes insbesondere für die Zeitintegration des Problems erreichen. Ursache hierfür ist, dass das nach Ortsdiskretisierung zugehörige steife ODE-Problem in ein DAE-System überführt wird, bei dem die aus der Ladungsbilanz entstandenen algebraischen Beziehungen zum einen nur einen impliziten Zusammenhang für das Ortsprofil der Raumladungsdichte darstellen und zum anderen mit den verbleibenden Gleichungen stark verkoppelt sind.

2.3.2 Lokale Elektroneutralität (Modell IV)

In einem letzten Schritt soll die Annahme lokaler Elektroneutralität im Elektrolytkern (Intervall 2_β) in das zuvor diskutierte Modell III eingearbeitet werden. Wie bereits am Anfang des Kapitels erwähnt, wird diese Vereinfachung in fast allen der bisher publizierten Brennstoffzellenmodelle verwendet. Ausgangspunkt für die Formulierung von Modell IV ist die lokale Elektroneutralität:

$$\tilde{q}(t, z) = 0 \quad z_2^* < z < z_3^* . \quad (2.88)$$

Die Integralbeziehung (2.79) aus Modell III ist damit stets erfüllt. Sie trägt nicht weiter zur Lösung bei und kann deshalb im Folgenden entfallen. Aus dem Faradayschen Gesetz (2.82) folgt mit obigem Zusammenhang das Partialdichtefeld der N_c -ten Spezies im Intervall 2_β :

$$0 = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \rho_\alpha \quad z_2^* < z < z_3^* . \quad (2.89)$$

Als Nächstes wird die Ladungsbilanz (2.78) betrachtet. Im Unterschied zur bisherigen Betrachtung wird diese nun zu einer Bestimmungsgleichung für das Ortsprofil des elektrischen Potentials:

$$i = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \quad z_2^* < z < z_3^* . \quad (2.90)$$

Dies lässt sich beispielsweise durch Einsetzen der Nernst-Planck-Gleichung (2.65) zeigen. Aus obiger Gleichung folgt dann:

$$i = -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha D_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial z} - \underbrace{F^2 \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha^2 \rho_\alpha D_\alpha}{M_\alpha RT}}_{\kappa} \frac{\partial \phi}{\partial z} + \underbrace{F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \rho_\alpha v}_{\tilde{q}=0} .$$

Der Konvektionsterm entfällt aufgrund der lokalen Elektroneutralität (2.88). Mit den bekannten Partialdichtefeldern für alle N_c Spezies ergibt sich schließlich:

$$\kappa \frac{\partial \phi}{\partial z} = -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha D_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial z} - i \quad z_2^* < z < z_3^* . \quad (2.91)$$

Die Feldgleichungen für das Intervall 2_β müssen aus Konsistenzgründen entfallen. Das Einsetzen der Elektroneutralitätsbeziehung (2.88) in die Feldgleichungen (2.84) und (2.85) würde zu einem Widerspruch führen. Während die obige Gleichung eine

ortsveränderliche elektrische Feldstärke, insbesondere in Abhängigkeit der Partialdichtefelder $q_\alpha(t, z)$ zulässt, würde aus den Feldgleichungen eine konstante Feldstärke im Intervall 2_β folgen:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = \text{const.} \quad z_2^* < z < z_3^* .$$

Wird schließlich die Randbedingung (2.87) für die Feldstärke berücksichtigt

$$E|_{z_2^*} = 0 ,$$

ergibt sich dann

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \quad z_2^* < z < z_3^*$$

und steht damit eindeutig im Widerspruch zu Beziehung (2.91). Die Randbedingung (2.87) für das elektrische Potential auf dem Rand z_2^* hingegen behält weiter ihre Gültigkeit. Sie stellt im Folgenden die Randbedingung für die Differentialgleichung zur Bestimmung des elektrischen Potentials (2.90) dar.

Für die Formulierung von Modell IV wird schließlich die Beziehung (2.82) durch die Gleichung (2.89) ersetzt. Die Gleichungen (2.84) und (2.85) inklusive der Randbedingung für die Feldstärke auf dem Rand z_2^* (2.87) entfallen. Alle anderen Gleichungen aus Modell III behalten ihre Gültigkeit.

Bilanzgerüst für Modell IV

Materialbilanzen ($\alpha = 1 \dots N_c - 1$)

$$(z_2^* - z_2) \frac{d q_{\alpha, 2_\alpha}}{d t} = M_\alpha \sum_j r_j^A v_{\alpha, j}^A - j_\alpha |_{z_2^*} \quad (2.92)$$

$$\frac{\partial q_\alpha}{\partial t} = - \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2^* < z < z_3^* \quad (2.93)$$

$$(z_3 - z_3^*) \frac{d q_{\alpha, 2_\gamma}}{d t} = j_\alpha |_{z_3^*} + M_\alpha \sum_j r_j^C v_{\alpha, j}^C \quad (2.94)$$

$$RB'en: \quad q_\alpha |_{z_2^*} = q_{\alpha, 2_\alpha} \quad q_\alpha |_{z_3^*} = q_{\alpha, 2_\gamma} \quad (2.95)$$

mit den Partialdichten auf den Rändern z_2 und z_3 aus ($\alpha = 1 \dots N_c$):

$$q_\alpha |_{z_2} = q_{\alpha, 2_\alpha} \quad q_\alpha |_{z_3} = q_{\alpha, 2_\gamma} \quad (2.96)$$

Ladungsbilanzen

$$\frac{dq^A}{dt} = i - F \sum_j r_j^A v_{e^-,j}^A \quad (2.97)$$

$$i = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \quad z_2^* < z < z_3^* \quad \rightsquigarrow \phi(t, z) \quad (2.98)$$

$$\frac{dq^C}{dt} = -F \sum_j r_j^C v_{e^-,j}^C - i \quad (2.99)$$

mit dem Dichtefeld der N_c -ten Spezies aus:

$$-\frac{q^A}{(z_2^* - z_2)} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \rho_{\alpha,2\alpha} \quad \rightsquigarrow \rho_{N_c,2\alpha}(t) \quad (2.100)$$

$$0 = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \rho_\alpha \quad z_2^* < z < z_3^* \quad \rightsquigarrow \rho_{N_c}(t, z) \quad (2.101)$$

$$-\frac{q^C}{(z_3 - z_3^*)} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \rho_{\alpha,2\gamma} \quad \rightsquigarrow \rho_{N_c,2\gamma}(t) \quad (2.102)$$

Feldgleichungen

$$\phi|_{z_2^*} = \phi^{LB} - q^A \frac{(z_2 - z_1)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.103)$$

$$\phi^{RB} = \phi|_{z_3^*} + q^C \frac{(z_4 - z_3)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.104)$$

Für die vorliegende Modellformulierung wird die Annahme lokaler Elektroneutralität im Elektrolytkern (Intervall 2_β) in Modell III eingearbeitet. Der damit verbundene Modellfehler ist klein.¹⁰ Diese Vorgehensweise führt zu einer erheblichen Senkung des numerischen Aufwands zur Lösung des Gleichungssystems, vor allem durch das Entfallen der beiden Differentialgleichungen zur Bestimmung der Feldgrößen. Das Ortsprofil des elektrischen Potentials lässt sich im vorliegenden Fall aus der Ladungsbilanz (2.98) ermitteln. Unter bestimmten Umständen kann hieraus nach Ortsdiskretisierung ein expliziter Zusammenhang für $\phi(t, z)$ gewonnen werden, wodurch sich die numerische Behandlung noch einmal zusätzlich vereinfacht.

Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, werden neben der Annahme lokaler Elektroneutralität im Kern des Elektrolyten häufig die Ladungsbilanzen im Nahbereich

¹⁰Diese Aussage trifft zu, solange im Elektrolytkern keine Reaktionen mit Beteiligung geladener Spezies ablaufen. Diese treten in Brennstoffzellen nicht auf. Ein interessantes Gegenbeispiel hierzu stellen sog. elektrolytische Dioden dar, in deren Innerem je nach elektrischer Polung eine Neutralisationsreaktion ablaufen kann. Lindner *et al.* (2002) diskutieren für derartige Systeme im Detail die Konsequenzen der Annahme lokaler Elektroneutralität.

der Elektroden als quasistationär aufgefasst. Diese Annahme lässt sich relativ einfach in alle vier der vorgestellten Modelle einführen. Es wird dazu davon ausgegangen, dass die Lade- und Entladevorgänge der elektrochemischen Doppelschichten schnell im Vergleich zu allen übrigen Prozessen ablaufen. Aus den entsprechenden Differentialgleichungen (2.97) und (2.99) ergeben sich dann zwei nichtlineare algebraische Gleichungen zur Bestimmung der Potentialdifferenzen $\Delta\phi^A = \phi^{LB} - \phi|_{z_2^*}$ bzw. $\Delta\phi^C = \phi^{RB} - \phi|_{z_3^*}$:

$$0 = i - F \sum_j r_j^A (\Delta\phi^A) v_{e^-,j}^A \quad 0 = -F \sum_j r_j^C (\Delta\phi^C) v_{e^-,j}^C - i. \quad (2.105)$$

Die vereinfachten Feldgleichungen (2.103) und (2.104) für die beiden Intervalle 1 und 3 werden dann zur Rückrechnung der Flächenladungsdichten q^A und q^C verwendet.

Anknüpfend an Modell IV lassen sich eine Reihe von interessanten Sonderfällen ableiten, welche die numerische Behandlung des Gleichungssatzes noch weiter erleichtern. Für den Fall, dass z. B. ein binärer Elektrolyt zum Einsatz kommt, können Materialbilanzen und Ladungsbilanz entkoppelt werden. Die zeitlich veränderlichen Konzentrationsprofile der beiden entgegengesetzt geladenen Ionen lassen sich dann unabhängig vom Potentialverlauf bestimmen. Dieser kann anschließend aus den bekannten Konzentrationsprofilen ermittelt werden. Eine ähnliche Situation ergibt sich bei Betrachtung einer Elektrolytlösung, deren Leitfähigkeit durch Zugabe eines sog. *indifferenten Elektrolyten*¹¹ erhöht wird und das elektrische Feld stark abschwächt. Auch dann lassen sich die Materialbilanzen unabhängig von der Ladungsbilanz lösen, wodurch die numerische Behandlung des Modells erheblich erleichtert wird.

2.4 Zusammenfassende Bemerkung

Im vorliegenden Kapitel wird eine konsistente Modellfamilie für eine allgemeine Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle formuliert und ausführlich diskutiert. Ausgangspunkt hierfür ist ein „strenges“ Basismodell, dessen drei Lösungsintervalle schrittweise betrachtet werden. Die beiden Randintervalle 1 und 3, die jeweils den ladungsfreien Raum vor den beiden Elektroden abbilden, kommen ohne Material- und Ladungsbilanzen aus. Die Feldgleichungen lassen sich analytisch lösen. Im mittleren Lösungsintervall, welches das Innere des Elektrolyten repräsentiert, wird neben den Materialbilanzen eine Bilanzgleichung für die Raumladungs-

¹¹Häufig auch als *Leitsalz* oder im englischen Sprachgebrauch *Supporting Electrolyte* bezeichnet. Der indifferente Elektrolyt ist dabei nicht an den ablaufenden elektrochemischen Reaktion beteiligt.

dichte formuliert. Aus dem bekannten Ortsprofil der Ladungsdichte kann dann mit Hilfe der Feldgleichungen der interessierende Potentialverlauf bestimmt werden. Sämtliche Bilanzbeziehungen sind über die Feldgleichungen und das Faradaysche Gesetz stark miteinander verkoppelt.

In das Basismodell werden anschließend schrittweise die für die Brennstoffzellenmodellierung typischen Annahmen eingearbeitet. Dadurch wird das beschreibende Gleichungssystem vereinfacht und dessen numerische Behandlung erleichtert. Zunächst wird hierzu die Membran-Elektroden-Einheit durch die Einführung zweier weiterer Intervallgrenzen in drei jeweils global elektroneutrale Gebiete unterteilt (Modell II). Erst danach ist es möglich, die Quasistationarität für die Ladungsbilanz (Modell III) und die lokale Elektroneutralitätsannahme (Modell IV) als Modellvereinfachungen sinnvoll zu berücksichtigen. Die beiden letztgenannten Annahmen lassen sich hierbei relativ leicht in das jeweilige Vorgängermodell einarbeiten. Die damit verbundenen Modellfehler fallen vergleichsweise gering aus. Drastischer stellen sich die Konsequenzen der mit Modell II verknüpften Annahmen dar. Die mittlere Ladungsdichte in den beiden Randintervallen 2_α und 2_γ ist durch die Fixierung der beiden neuen, eigentlich zeitabhängigen Intervallgrenzen z_2^* und z_3^* fehlerbehaftet. Dies hat zwar nur geringe Auswirkungen auf die örtlich-zeitliche Entwicklung der Feldgrößen, verfälscht aber über das Faradaysche Gesetz die mittlere Partialdichte der N_c -ten Spezies und wirkt damit auf die Materialbilanzen zurück. Darüber hinaus lassen sich die Partialdichten auf den Rändern z_2 und z_3 nur grob aus den mittleren Partialdichten in den Intervallen 2_α und 2_γ abschätzen. Da diese im allgemeinen Fall in die Auswertung der Reaktionskinetiken einfließen und die wiederum als Randbedingungen in den Materialbilanzen Berücksichtigung finden, koppelt der Approximationsfehler zusätzlich auf das System zurück.

Aus struktureller Sicht haben vor allem die Vereinfachungen, die zu Modell II und zu Modell IV führen, interessante Auswirkungen. Durch die Einführung der zusätzlichen Intervallgrenzen z_2^* und z_3^* in Modell II zerfällt das System, wie bereits erwähnt, in drei jeweils global elektroneutrale Teilgebiete. An deren Grenzen verschwindet die elektrische Feldstärke und es fließt zu jedem Zeitpunkt die Stromdichte i . Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, erweist sich diese Eigenschaft als wertvoll und kann für die Modellstrukturierung ausgenutzt werden. Das Modell IV betreffend führt die Annahme lokaler Elektroneutralität im Elektrolytkern zum Entfallen der Feldgleichungen. Dies stellt einen ausgeprägten strukturellen Unterschied im Vergleich zu den anderen Mitgliedern der Modellfamilie dar und erlaubt eine Bewertung der Robustheit des im Folgenden zu entwickelnden Modellstrukturierungskonzeptes.

Kapitel 3

Erweiterte Netzwerktheorie für elektrochemische Systeme

Wie eingangs bereits erwähnt, findet sich in der Literatur inzwischen eine umfangreiche Sammlung detaillierter Ansätze für die modelltheoretische Beschreibung von PEM-Brennstoffzellen. Hiermit lassen sich komplexe Modelle zusammenstellen, mit deren Hilfe das stationäre und dynamische Verhalten der Brennstoffzelle über weite Bereiche des Betriebsfensters ausführlich studiert werden kann. Gute Übersichten hierzu sind bei Weber und Newman (2004) sowie Wang (2004) zu finden.

Ein wichtiger Zweck zukünftiger Modellierungsarbeiten im Bereich der PEM-Brennstoffzelle wird es sein, Fragestellungen zum Reglerentwurf, zur Diagnose, zur Auslegung und Systemgestaltung sowie zum Betriebsverhalten ganzer Systeme zu bearbeiten. Einen geeigneten Ansatz hierfür stellt die Verwendung von Modellfamilien dar, denen Modelle verschiedenen Detailgrades angehören. Für den Entwurf eines Regelungskonzeptes ist es beispielsweise nötig, ein umfangreiches und gut verstandenes Referenzmodell gezielt zu vereinfachen, um zu einem kompakten und aus mathematischer Sicht leicht zu behandelnden, aber dennoch hinreichend repräsentativen Modell zu gelangen. Im Anschluss muss die Funktion des entworfenen Konzeptes am Referenzmodell überprüft werden. Oft kann es dann notwendig sein, dass vereinfachte Modell zu verändern und den Entwurfsprozess erneut zu beginnen.

Um derartige Aufgabenfelder effizient zu behandeln, benötigt der Modellierer umfangreiche Kenntnisse und Erfahrungen, zum einen hinsichtlich der physikalisch-chemischen Grundlagen des Prozesses und zum anderen in Bezug auf die zum Einsatz kommenden mathematischen Verfahren. Mit Hilfe eines rechnergestützten Modellierungswerkzeuges kann er hierbei wirkungsvoll unterstützt und der Modellierungsprozess vereinfacht und beschleunigt werden. Eine wesentliche Grundvoraussetzung für die programmtechnische Umsetzung eines derartigen Werkzeuges ist der Einsatz einer Systematik, mit deren Hilfe die Modelle in einheitlicher Weise strukturiert und modularisiert werden können (SFB 412, 2004). Ohne ein solches

Strukturierungskonzept wäre die Kompatibilität, Transparenz und Flexibilität der einzelnen Modellbausteine langfristig nicht gewährleistet.

Die von Gilles vorgeschlagene *Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse* (Gilles, 1997, 1998; Mangold *et al.*, 2002) hat sich für die Modellstrukturierung als geeignet erwiesen und wurde in den vergangenen Jahren erfolgreich zur Modellierung verfahrenstechnischer Fragestellungen (z. B. Tränkle *et al.*, 1999; Mangold *et al.*, 2004a; Angeles-Palacios, 2005; Waschler *et al.*, 2006) und zur Beschreibung biochemischer Systeme (z. B. Kremling *et al.*, 2000; Saez-Rodriguez *et al.*, 2005) zum Einsatz gebracht. Daneben existieren eine Reihe von anderen Ansätzen, die der Netzwerktheorie ähneln. Bei Mangold (2006) findet sich hierzu eine kurze Übersicht. In der vorliegenden Arbeit soll das Konzept von Gilles weiterverfolgt und für die Strukturierung elektrochemischer Systeme verfeinert werden.

In einem ersten Abschnitt werden hierzu zunächst die wichtigsten Aspekte zur Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse zusammengefasst. Anschließend wird geprüft, inwieweit sich das Modellstrukturierungskonzept auf elektrochemische Systeme anwenden lässt. Hierfür werden die wesentlichen Unterschiede zwischen elektrochemischen und nicht-elektrochemischen Systemen herausgearbeitet und deren Auswirkungen diskutiert. Im dritten Abschnitt wird schließlich ein erweitertes Strukturierungskonzept zur Beschreibung elektrochemischer Systeme vorgeschlagen und anhand des im vorherigen Kapitel formulierten Basismodells erläutert. Zum Abschluss wird das Modellstrukturierungskonzept auf die hergeleitete Modellfamilie (Modelle II–IV) angewendet. Hierzu wird eine kleine Sammlung von Modellbausteinen unterschiedlichen Detailgrades für die Beschreibung der Membran-Elektroden-Einheit zusammengestellt und daran die Robustheit des Strukturierungskonzeptes überprüft.

3.1 Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse

Die Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse (im Folgenden auch kurz: Netzwerktheorie) wurde ursprünglich für die Strukturierung örtlich konzentrierter Systeme formuliert (Gilles, 1997) und später für die Beschreibung örtlich verteilter und eigenschaftsverteilter Systeme erweitert (Mangold *et al.*, 2002). Der Ansatz orientiert sich an den Gesetzen der irreversiblen Thermodynamik. Dessen wesentliche Ideen sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Für weiterführende Details sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

Dem Konzept liegen zwei Prinzipien zu Grunde: (a) die strukturelle Zerlegung des Prozesses in zwei Sorten von elementaren Bausteinen und (b) die Strukturierung des Prozesses auf verschiedenen hierarchischen Ebenen.

Strukturelle Zerlegung in Komponenten und Verknüpfungselemente

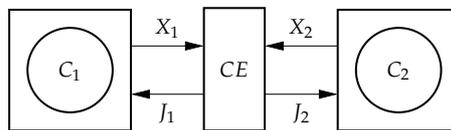
Die Netzwerktheorie unterscheidet zwei verschiedene Klassen elementarer Bausteine: die sog. *Komponenten* und die sog. *Verknüpfungselemente*. Bei den Komponenten handelt es sich um speicherbehaftete Bausteine. Deren Speicherfähigkeit bezieht sich dabei auf bilanzierbare, physikalische Größen wie beispielsweise Masse oder Energie. Der Zustand eines solchen Bausteins ist durch die Angabe seines Potentialvektors X eindeutig beschrieben. Dieser kann durch einen Stromvektor J geändert werden. Es gilt die allgemeine Bilanzgleichung:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = J . \quad (3.1)$$

Im Unterschied hierzu werden die Verknüpfungselemente als speicherlose elementare Bausteine verstanden. Sie stellen das Gegenstück zu den Komponenten dar und bestimmen aus den Potentialvektoren X mit Hilfe von algebraischen Beziehungen die Stromvektoren J :

$$0 = g(X, J) . \quad (3.2)$$

Der Potentialvektor und der zugehörige Stromvektor bilden hierbei den Gesetzen der irreversiblen Thermodynamik folgend ein Paar korrespondierender Flüsse und Kräfte (z. B. Atkins und de Paula, 2006).



Obige Skizze zeigt den Informationsfluss bei Verschaltung zweier Komponenten C_1 und C_2 mittels eines Verknüpfungselementes CE . Die Potentialvektoren X_1 und X_2 charakterisieren den Zustand der beiden Komponenten und bilden deren Ausgangssignale. Die beiden Stromvektoren J_1 und J_2 dienen als Eingangssignale für die Komponenten und stellen die Ausgangssignale des Verknüpfungselementes dar. Potential- und Stromvektoren bilden somit ein Paar konjugierter und einander entgegengerichteter Signalvektoren. Mangold *et al.* (2002) zeigen, dass das resultierende differential-algebraische Gleichungssystem bei strenger Einhaltung dieses Konzeptes einen differentiellen Index¹² $k_d \leq 1$ besitzt.

¹²Zum Begriff des *differentiellen Index* eines differential-algebraischen Gleichungssystem siehe beispielsweise Dieterich *et al.* (1992).

Hierarchische Ebenen der Prozessstrukturierung

Die beschriebene Zerlegung in Komponenten und Verknüpfungselemente kann auf verschiedenen hierarchischen Ebenen erfolgen. Dabei lässt sich die Verschaltung von elementaren Bausteinen jeweils als aggregierte Komponente einer darüber liegenden Ebene auffassen. Gilles (1997) schlägt hierzu drei Ebenen vor. Auf der untersten Ebene, der sog. *Speicherebene*, werden Speicher makroskopischer thermodynamischer Größen wie z. B. Masse oder innere Energie als Komponenten aufgefasst.¹³ Konvektive, diffusive und reaktive Flüsse werden hingegen als Verknüpfungselemente berücksichtigt. Ein Aggregat aus Bausteinen der Speicherebene wird als thermodynamische Phase bezeichnet. Derartige Modellbausteine stellen die Komponenten der darüberliegenden *Phasenebene* dar. Sie lassen sich mit Hilfe der zugehörigen Verknüpfungselemente, im vorliegenden Fall Phasengrenzen, miteinander verschalten. Ein Aggregat aus derartigen Bausteinen wird schließlich als Apparat bezeichnet und stellt eine Komponente auf der sog. *Apparateebene* dar. Als Verknüpfungselemente kommen auf dieser Ebene beispielsweise Ventile und Pumpen in Frage. Aggregate von Bausteinen dieser Ebene bilden komplexe Anlagen.

Zusammenfassend ergibt sich aus den beiden Grundprinzipien eine horizontale und eine vertikale Struktur des Prozessmodells. Die horizontale Struktur (Komponenten und Verknüpfungselemente) erlaubt den Austausch beliebiger Modellbausteine und ermöglicht damit eine hohe Modellflexibilität. Die vertikale Struktur (hierarchische Ebenen) führt zu einer geringen Anzahl an elementaren Bausteinen auf einer Ebene und trägt damit zu einer hohen Modelltransparenz bei.

Im anschließenden Abschnitt 3.2 ist ein erläuterndes Beispiel für die Strukturierung eines einfachen örtlich konzentrierten Systems aufgeführt. Weitere Beispiele, insbesondere zur Behandlung örtlich verteilter Systeme, sind z. B. bei Mangold *et al.* (2002, 2004b) zu finden.

Umsetzung des Strukturierungskonzeptes — Modellierungswerkzeug ProMoT

Für die technische Umsetzung des beschriebenen Modellstrukturierungskonzeptes ist eine leistungsfähige Softwareumgebung notwendig. Hierfür kommt gegenwärtig das Modellierungswerkzeug *ProMoT* (*ProMoT* = *Process Modelling Tool*) zum Einsatz (z. B. Ginkel *et al.*, 2003; Mangold *et al.*, 2005). *ProMoT* unterstützt die objektorientierte, gleichungsbasierte Modellierung verfahrenstechnischer und biochemischer Prozesse. Es ermöglicht zum einen die Unterteilung des Prozessmodells in

¹³Gilles (1997) diskutiert noch eine Ebene unterhalb der Speicherebene, die sog. *molekulare Ebene*. Diese ist bisher jedoch noch nicht für die Modellstrukturierung zum Einsatz gekommen und soll hier nicht weiter berücksichtigt werden.

einzelne Module, deren Verhalten jeweils durch einen Satz differential-algebraischer Gleichungen beschrieben wird. Die Module können über Schnittstellen Signale austauschen. Diese Eigenschaft ermöglicht die Unterteilung in Komponenten und Verknüpfungselemente. Zum anderen unterstützt ProMoT zwei Mechanismen, mit deren Hilfe neue Module aus bereits bestehenden abgeleitet werden können. Dies sind die mehrstufige Aggregation, welche die Strukturierung auf hierarchischen Ebenen erlaubt und die Mehrfach-Vererbung. Der kombinierte Einsatz beider Mechanismen ermöglicht den Aufbau einer Wissensbasis bestehend aus gut dokumentierten und leicht wiederverwendbaren Bausteinen mit einheitlichen Schnittstellen. Am Ende des Modellierungsprozesses erzeugt ProMoT aus den Modellinformationen einen Satz differential-algebraischer Gleichungen, die anschließend in der Simulationsumgebung *DIVA* (z. B. Mangold *et al.*, 2000) numerisch behandelt werden können.

3.2 Besondere Eigenschaft elektrochemischer Systeme

Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, ob und in welcher Form die Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse für die Strukturierung elektrochemischer Systeme geeignet ist. Elektrochemische Systeme verfügen im Unterschied zu nicht-elektrochemischen Systemen über ein elektrisches Klemmenpaar, über welches sie in ein elektrisches Netzwerk eingebunden werden können. Es sollen deshalb zunächst anhand von kurzen Beispielen die wesentlichen Unterschiede zwischen elektrischen und nicht-elektrischen Systemen herausgearbeitet werden.

Erster Unterschied: Phasenübergreifender Charakter der Feldgleichungen

Abbildung 3.1 zeigt die Skizze eines nicht-elektrischen Beispielsystems: zwei zur Umgebung thermisch isolierte Flüssigkeitsbehälter, die über eine dünne Wand Energie austauschen. Für den Fall, dass die beiden Behälter als örtlich konzentrierte Systeme aufgefasst werden können (z. B. durch erzwungene Konvektion mittels eines Rührwerkes) und für den Fall, dass die Wärmekapazität der Behälterinhalte sehr viel größer als die der dünnen Wand ist, kann das Problem mit dem folgenden Gleichungssatz beschrieben werden:

$$m_1 \frac{du_1}{dt} = Q_1 \qquad m_2 \frac{du_2}{dt} = Q_2 \qquad (3.3)$$

$$u_1 = u_0 + \int_{T_0}^{T_1} c(\theta) d\theta \qquad u_2 = u_0 + \int_{T_0}^{T_2} c(\theta) d\theta \qquad (3.4)$$

$$Q_1 = kA (T_2 - T_1) \qquad 0 = Q_1 + Q_2 . \qquad (3.5)$$

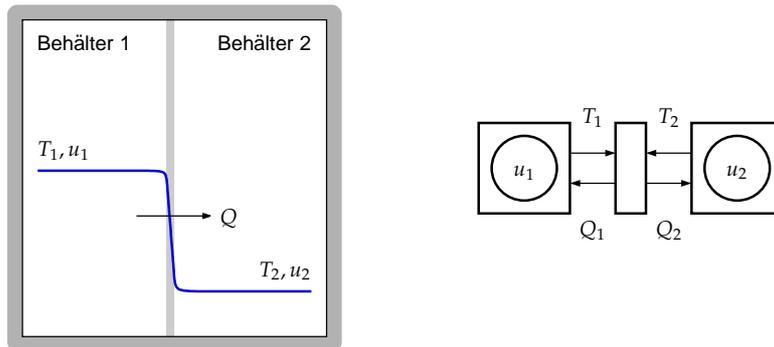


Abbildung 3.1: Nicht-elektrisches Beispielsystem — zwei zur Umgebung thermisch isolierte Flüssigkeitsbehälter, die über eine dünne Wand Energie austauschen; Systemskizze (links), strukturierte Darstellung des Modells (rechts).

Hierbei ist m [kg] die Masse der Flüssigkeit im jeweiligen Behälter, u [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$] die spezifische innere Energie, u_0 [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$] die spezifische innere Energie bei Bezugstemperatur T_0 und c [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] die spezifische Wärmekapazität. Das Symbol T [K] steht für die Temperatur des jeweiligen Behälters, Q [W] für den Wärmestrom, A [m^2] für die Querschnittsfläche der Wand und k [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$] für den Wärmedurchgangskoeffizienten.

Entsprechend den Gesetzmäßigkeiten der irreversiblen Thermodynamik lässt sich der Wärmestrom Q als Funktion der Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ darstellen (Gleichung (3.5)). Beide Temperaturen können mit Hilfe der kalorischen Zustandsgleichung (3.4) aus der spezifischen inneren Energie für jeden der beiden Speicher *separat* bestimmt werden. Im Sinne der Netzwerktheorie lassen sich die einzelnen Gleichungen eindeutig in das Komponenten-Verknüpfungselemente-Konzept einordnen (rechts in Abbildung 3.1). Jeder der beiden Behälter wird durch eine Komponente repräsentiert. Diese enthalten die Gleichungen (3.3) und (3.4) und liefern als Ausgangssignale die Temperaturen T_1 bzw. T_2 . Als Eingangssignal benötigen sie jeweils den zugehörigen Wärmestrom Q_1 bzw. Q_2 . Das Verknüpfungselement enthält die Beziehungen (3.5) und liefert gerade diese beiden Flüsse. Als Eingangssignale benötigt es hierfür die Ausgangssignale der beiden Komponenten.

Ein elektrisches System lässt sich auf den ersten Blick in analoger Art und Weise darstellen. Abbildung 3.2 zeigt das Beispielsystem: zwei entgegengesetzt geladene, dünne Plattenelektroden mit sehr großer Querschnittsfläche. Die beiden Platten sind über einen elektrischen Widerstand miteinander verbunden. Für den Fall, dass die Randverzerrungen des elektrischen Feldes vernachlässigt werden, lässt sich das Problem mit dem folgenden Gleichungssatz beschreiben:

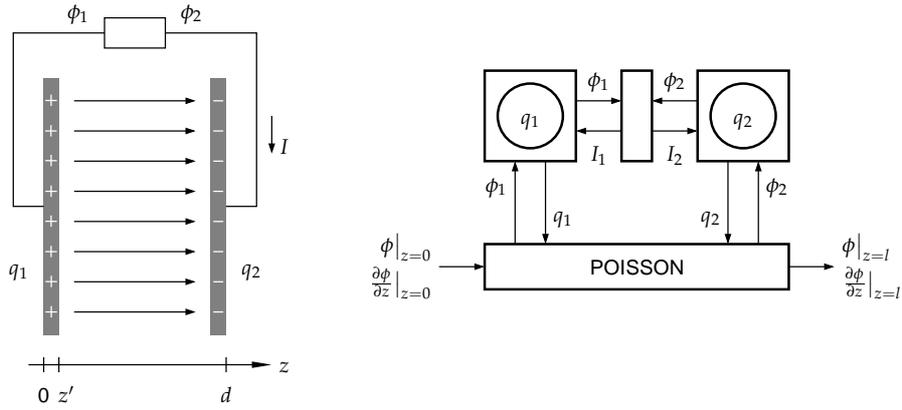


Abbildung 3.2: Elektrisches Beispielsystem — zwei entgegengesetzt geladene, dünne Plattenelektroden mit sehr großer Querschnittsfläche, die über einen elektrischen Widerstand miteinander verbunden sind; Systemskizze (links), strukturierte Darstellung des Modells (rechts).

$$A \frac{dq_1}{dt} = I_1 \qquad A \frac{dq_2}{dt} = I_2 \qquad (3.6)$$

$$I_1 = G(\phi_2 - \phi_1) \qquad 0 = I_1 + I_2 . \qquad (3.7)$$

Hierbei steht A [m^2] für die Querschnittsfläche der Plattenelektroden, q [$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$] für die darauf befindliche Flächenladungsdichte, I [A] für den elektrischen Strom, G [Ω^{-1}] für den Leitwert des Verbindungswiderstandes und ϕ [V] für das elektrische Potential.

Auch für dieses Beispiel lässt sich der irreversible Thermodynamik entsprechend der elektrische Strom I als Funktion der Potentialdifferenz $\phi_2 - \phi_1$ darstellen (I und ϕ bilden ebenfalls ein Paar korrespondierender Flüsse und Kräfte). Allerdings wird der Zusammenhang zwischen der Potentialvariable ϕ und der eigentlichen Bilanzgröße q , im vorliegenden Fall nicht durch eine Zustandsgleichung im klassischen Sinn bereitgestellt, sondern ist durch die Poisson-Gleichung gegeben:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = - \frac{\tilde{q}}{\epsilon_0 \epsilon_r} .$$

Hierin ist \tilde{q} [$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$] die Raumladungsdichte, ϵ_0 [$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$] die Permittivität des Vakuums und ϵ_r [1] die relative Permittivität.

Während sich im nicht-elektrischen Beispielsystem die beiden Temperaturen unabhängig voneinander aus der jeweiligen inneren Energie bestimmen lassen (Gleichung (3.4)), stellt im vorliegenden Fall das elektrische Potential der ersten Platte

die Randbedingung der obigen Differentialgleichung dar und das der zweiten Platte dessen Lösung an der Stelle $z = d$:

$$\phi_1 = \phi|_{z=0} \quad (3.8)$$

$$\phi_2 = \phi|_{z=d} - d \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0} + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \underbrace{\int_0^{z'} \tilde{q} dz}_{q_1} \right). \quad (3.9)$$

Hierbei ist d [m] der Abstand der beiden Plattenelektroden und z' [m] die Elektrodendicke, wobei angenommen wird, dass $z' \ll d$.

Genauere Betrachtung der obigen Beziehungen zeigt, dass je nach Integrationsrichtung ϕ_2 von ϕ_1 bzw. umgekehrt ϕ_1 von ϕ_2 abhängig ist. Darüber hinaus sind die genaue örtliche Lage der Ladungsspeicher, hier der Abstand d der beiden Plattenelektroden, und je nach Integrationsrichtung der Potentialgradient $\partial\phi/\partial z|_{z=0}$ bzw. $\partial\phi/\partial z|_{z=d}$ für die Bestimmung der Elektrodenpotentiale nötig.

Die Poisson-Gleichung *könnte* deshalb im Sinne der Netzwerktheorie als phasenübergreifende „Zustandsgleichung“ verstanden werden. Abbildung 3.2 (rechts) zeigt für diesen Fall eine mögliche Form der strukturierten Darstellung des Modells. Auch hier enthalten die beiden Komponenten die Bilanzgleichungen (3.6) und das Verknüpfungselement die algebraischen Kopplungsbeziehungen (3.7). Zur Bestimmung der elektrischen Potentiale ϕ_1 und ϕ_2 „übermitteln“ die beiden Komponenten ihre Flächenladungsdichten an den *Poisson*-Baustein. Dieser enthält die Beziehungen (3.8) und (3.9) und kann aus der Lageinformation d und mit Hilfe der Randbedingungen die Potentiale ϕ_1 und ϕ_2 bestimmen.

Wird dieser erste Ansatz auf die Beschreibung eines einfachen Stromkreises erweitert, so werden dessen Grenzen jedoch relativ schnell deutlich. In einem solchen Fall müsste der Poisson-Baustein mit sämtlichen Ladungsspeichern des Stromkreises verknüpft werden und benötigt zusätzlich deren genaue Position im Raum. Der Baustein enthielte damit sämtliche topologische Informationen des elektrischen Netzwerkes. Eine modulare und transparente Zerlegung des Modells wäre dadurch erheblich erschwert. Dieser erste Ansatz wird deshalb verworfen.

Zweiter Unterschied: Quasistationarität des elektrischen Strömungsfeldes

Neben diesem ersten wesentlichen Unterschied lässt sich ein zweites Alleinstellungsmerkmal für elektrische und damit auch elektrochemische Systeme herausarbeiten. Hierzu sollen die Anschlussklemmen eines beliebigen elektrischen Bauteils betrachtet werden (Abbildung 3.3). Das Bauteil sei von einer geschlossenen Fläche A um-

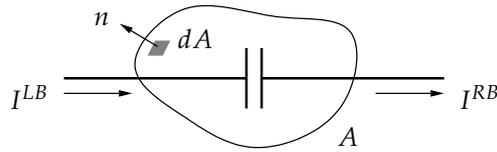


Abbildung 3.3: Von einer Hüllfläche A umgebenes elektrisches Bauteil.

geben, dessen Oberflächennormalenvektor n nach außen zeige. Für die Oberfläche soll das verallgemeinerte Durchflutungsgesetz, eine der Maxwellschen Gleichungen formuliert werden:

$$\oint_{\partial A} H \, ds = \iint_A \left(i + \frac{\partial D}{\partial t} \right) dA .$$

Hierin ist H [$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$] die magnetische Feldstärke, i [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$] die Stromdichte und D [$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$] die elektrische Flussdichte. A ist dabei eine beliebige Fläche und ∂A dessen Randkurve. Da im vorliegenden Fall A eine geschlossene Fläche sein soll, besitzt diese keine Randkurve. Das Linienintegral auf der linken Seite der obigen Beziehung verschwindet deshalb:

$$0 = \iint_A i \, dA + \iint_A \frac{\partial D}{\partial t} dA .$$

Das erste der beiden Integrale auf der rechten Seite lässt sich für den vorliegenden Fall unter Berücksichtigung des Oberflächennormalenvektors leicht auswerten. Auf das zweite Integral wird die Leibniz-Regel angewendet:

$$0 = I^{RB} - I^{LB} + \frac{d}{dt} \iint_A D \, dA .$$

Wird angenommen, dass die räumliche Ausdehnung des D -Feldes auf das Bauteil begrenzt bleibt und auf der Hüllfläche A nur an den Schnittflächen mit den beiden Anschlussdrähten einen Wert verschieden von Null aufweist, so folgt mit Hilfe der Materialgleichungen $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$ und $i = \kappa E$ hieraus:

$$0 = I^{RB} - I^{LB} + \frac{d}{dt} \iint_A \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\kappa} i \, dA .$$

Hierin ist ϵ_0 [$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$] die Permittivität des Vakuums, ϵ_r [1] die relative Permittivität der Leiter und κ [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$] deren elektrische Leitfähigkeit. Wird weiter ange-

nommen, dass das Material im Bereich der beiden Anschlussklemmen des Bauteils identisch ist, folgt schließlich:

$$0 = I^{RB} - I^{LB} + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\kappa} \frac{d}{dt} (I^{RB} - I^{LB}) .$$

Die Zeitkonstante obiger Differentialgleichung ist die bereits angesprochene¹⁴ dielektrische Relaxationszeit. Sie liegt für gute Leiterwerkstoffe, wie z. B. Kupfer, in der Größenordnung von 10^{-19} s (z. B. Lehner, 1996). Im Rahmen der klassischen elektrischen Netzwerktheorie wird deshalb von der Quasistationarität der obigen Gleichung

$$I^{RB} = I^{LB} \quad \forall t \quad (3.10)$$

bzw. allgemeiner von der Quasistationarität des elektrischen Strömungsfeldes ausgegangen. Gemeinsam mit einigen anderen Annahmen¹⁵ erlaubt diese Idealisierung die Anwendung der Kirchhoffschen Regeln.

Obige Gleichung bzw. allgemeiner die Kirchhoffsche Knotenregel stellt eine Zwangsbedingung für den elektrischen Strom auf einem der beiden Ränder eines elektrischen Bauteils bzw. eines elektrochemischen Systems dar. Diese ist im Sinne der Netzwerktheorie problembehaftet. Das Komponenten-Verknüpfungselemente-Konzept sieht vor, dass ein speicherbehafteter Baustein als Eingangssignale stets Stromvektoren erhält und als Ausgangssignal einen Potentialvektor liefert. Im vorliegenden Fall darf der Strom jedoch nur an einem Systemrand frei gewählt werden. Der Strom auf dem anderen Rand ergibt sich aus Gleichung (3.10).

Ein Verzicht auf die obige Annahme ergibt nur begrenzt Sinn. Eine rigorose Behandlung der auf stark unterschiedlichen Zeitskalen ablaufenden Prozesse würde zu einem außerordentlich steifen Differentialgleichungssystem führen, für dessen numerische Behandlung zusätzlicher Aufwand anfällt. Diesem Aufwand stünde nur ein geringer Struktur- und Informationsgewinn gegenüber. Im Folgenden soll deshalb, wie auch für die Analyse elektrischer Netzwerke allgemein üblich, an der Quasistationarität des elektrischen Strömungsfeldes festgehalten werden.

¹⁴Siehe hierzu Abschnitt 2.3 auf Seite 38.

¹⁵Zu diesen Annahmen gehört, dass die Ausbreitungszeiten der elektromagnetischen Erscheinungen vernachlässigbar sind. Darüber hinaus muss angenommen werden, dass die räumliche Ausdehnung des elektrischen Feldes in einem Kondensator bzw. die Ausdehnung des magnetischen Feldes einer Spule auf die Bauteile beschränkt bleiben und nicht mit anderen Teilen einer Schaltung wechselwirken. Näheres hierzu ist z. B. bei Pregla (2001) zu finden. In Abhängigkeit der Abmessungen der Schaltung verliert das Konzept der gewöhnlichen elektrischen Netzwerktheorie bei hohen Frequenzen jedoch seine Gültigkeit (z. B. > 10 MHz für Tisch-Schaltungen (Unbehauen, 1990)).

Schlussfolgerungen und Anforderungen an das Strukturierungskonzept

Aus dem vorliegenden Abschnitt ergeben sich im Sinne der Netzwerktheorie zusammenfassend zwei wesentliche Strukturmerkmale, welche die elektrischen und damit auch die elektrochemischen Systeme eindeutig gegen die nicht-elektrochemischen Systeme abgrenzen. Dies sind:

- (a) das Auftreten der Poisson-Gleichung mit dem Charakter einer phasenübergreifenden „Zustandsgleichung“ (d. h. Abhängigkeit der Potentialgrößen einer Komponente von denen des linken bzw. rechten Nachbarn, Notwendigkeit einer Lageinformation) und
- (b) die Zwangsbedingung für den elektrischen Strom am linken und rechten Rand eines elektrochemischen Systems, die sich aus der üblichen Idealisierung elektrischer Netzwerke ergibt (Quasistationaritätsannahme für das elektrische Strömungsfeld).

Aufgrund der genannten Unterschiede erscheint die Strukturierung elektrochemischer bzw. rein elektrischer Systeme im strengen Rahmen der Netzwerktheorie ungünstig. Zum einen liegt dies daran, dass einzelne Komponenten durch den phasenübergreifenden Charakter der Poisson-Gleichung nicht in der Lage sind, aus ihren Bilanzgrößen einen vollständigen Potentialvektor zu bestimmen. Der Potentialvektor einer Komponente hängt damit, je nach Integrationsrichtung, stets vom Potential seiner linksseitig bzw. rechtsseitig liegenden Nachbarn ab. Dies führt zu einem ungünstigen Signalfluss für die Potentialvektoren. Zum Zweiten führt die Zwangsbedingung für den elektrischen Strom zu einem ungünstigen Informationsfluss bei den Stromvektoren. Die Stromvektoren, die als Eingangssignal für eine Komponente dienen, sind nicht länger unabhängig voneinander. Auch hier hängt der Strom am rechten Rand einer Komponente vom Strom auf dem linken Rand derselben bzw. umgekehrt ab.

Das im folgenden Abschnitt zu formulierende erweiterte Modellstrukturierungskonzept soll die obigen Strukturmerkmale explizit berücksichtigen und falls möglich ausnutzen. Darüber hinaus soll es möglich sein, elektrochemische und rein elektrische Modellbausteine elektrisch beliebig in Reihen- und Parallelschaltungen mit einander zu verknüpfen. Im Rahmen der Netzwerktheorie wäre dies nicht ohne Weiteres möglich. Insbesondere ist die direkte Verknüpfung von speicherbehafteten Bausteinen (z. B. zwei Kondensatoren) ohne zwischengeschaltete Verknüpfungselemente bisher nicht vorgesehen.

3.3 Strukturierung elektrochemischer Systeme und Erweiterung der Netzwerktheorie

Wie im vorangegangenen Abschnitt erörtert wird, lassen sich elektrochemische Systeme nur sehr ungünstig mit Hilfe der Netzwerktheorie darstellen. Die besonderen Eigenschaften der zum Einsatz kommenden Modelle stellen insbesondere die Anwendung des Komponenten-Verknüpfungselemente-Konzeptes in Frage. Im folgenden Abschnitt soll deshalb untersucht werden, ob dieses Hindernis durch eine Zerlegung des elektrochemischen Systems in zwei gekoppelte Teilsysteme überwunden werden kann. Die Unterteilung soll hierbei so geschehen, dass sich das eine Teilsystem, welches als *nicht-elektrisches Teilsystem* bezeichnet wird, im Rahmen der herkömmlichen Netzwerktheorie behandeln lässt. Die Schnittstellen dieses Teilsystems sollen hierbei die Kompatibilität des elektrochemischen Modellbausteins zu nicht-elektrochemischen Modellen gewährleisten.

Das andere Teilsystem, welches als *elektrisches Teilsystem* bezeichnet wird, sollte hingegen im Rahmen eines Strukturierungskonzeptes zur Analyse rein elektrischer Netzwerke beschreibbar sein, um eine sinnvolle und intuitive Strukturierung der elektrischen Modellseite zu ermöglichen. Insbesondere muss es erlaubt sein, elektrochemische und rein elektrische Netzwerkelemente beliebig in Reihen- oder Parallelschaltung miteinander zu verknüpfen.

Im ersten Teil dieses Abschnitts soll zunächst ein geeigneter Ansatz für die Strukturierung der elektrischen Modellseite ausgewählt und diskutiert werden. Anschließend wird dann auf die Aufspaltung des elektrochemischen Systems in den elektrischen und den nicht-elektrischen Teil näher eingegangen.

3.3.1 Strukturierungskonzept für die elektrische Modellseite

Für die folgenden Überlegungen wird von einem rein elektrischen Netzwerk ausgegangen. Ein solches Netzwerk kann durch beliebiges Zusammenschalten von elektrischen Bauteilen unter Verwendung von verlustlos gedachten Verbindungsleitungen gewonnen werden. Die Punkte, in denen die Netzwerkelemente miteinander verknüpft sind, werden als *Knoten* bezeichnet. Die Verbindungen zwischen den Knoten werden *Zweige* genannt. Dabei verbindet ein Zweig immer genau zwei Knoten.

In einem Netzwerk bestehend aus n Knoten und b Zweigen treten insgesamt $2b+n$ unbekannte Größen auf. Dies sind: b unbekannte Zweigströme I_β , b unbekannte Zweigspannungen U_β und n unbekannte Knotenpotentiale ϕ_v . Zur Bestimmung dieser Größen sind dementsprechend $2b+n$ unabhängige Gleichungen nötig, für deren Formulierung eine Reihe bewährter Methoden existieren. Allen Metho-

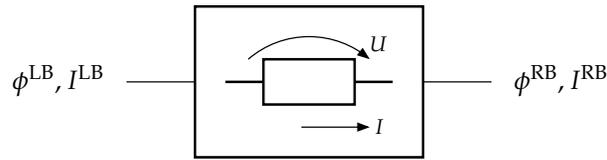


Abbildung 3.4: Signaltheoretische Repräsentation eines elektrischen Zweipols.

den gemein ist die Anwendung (a) der Kirchhoffschen Knotenregel (b) der Kirchhoffschen Maschenregel und (c) die Verwendung der konstitutiven Gleichungen der Netzwerkelemente, die den Zusammenhang zwischen Zweigspannung und Zweigstrom herstellen.

Für die rechnergestützte Analyse linearer und nichtlinearer elektrischer Netzwerke ist das sog. *Knotenpotentialverfahren* besonders geeignet. Bei diesem Verfahren wird ausgenutzt, dass sich alle Spannungen und Ströme im Netzwerk durch die sog. *Knotenpotentiale* ausdrücken lassen. Der wesentliche Vorteil dieses Ansatzes besteht darin, dass sich die zur vollständigen Beschreibung des Netzwerkes notwendigen Gleichungen quasi automatisch generieren lassen. Eine Inspektion des Netzwerkes und die anschließende Auswahl der unabhängigen Maschengleichungen, wie dies z. B. beim Maschenstromverfahren nötig ist, entfällt bei dieser Methode vollständig.¹⁶

Das für die vorliegende Aufgabenstellung benötigte Verknüpfungskonzept lässt sich in Anlehnung an das Knotenpotentialverfahren ableiten. Dazu wird davon ausgegangen, dass die hier diskutierten elektrochemischen und elektrischen Netzwerkelemente ausschließlich über ein elektrisches Klemmenpaar von außen betrieben werden können. Derartige Elemente werden im Sinne der elektrischen Netzwertheorie als *Zweipol*¹⁷ bezeichnet.

Abbildung 3.4 zeigt die signaltheoretische Repräsentation eines solchen Zweipols für den hier zu diskutierenden Anwendungsfall. Der Baustein verknüpft die Signale ϕ^{LB} , ϕ^{RB} , I^{LB} und I^{RB} miteinander. Die Pfeile, die üblicherweise die Signalrichtung angeben, entfallen vollständig, da eine eindeutige Richtung des Signalflusses nicht vorliegt. Wie im vorangegangenen Abschnitt 3.2 gezeigt wird, kann durch das Lösen der Feldgleichungen immer nur ein Zusammenhang zwischen dem elektrischen Potential am linken und rechten Rand angegeben werden. Von einer Signalrichtung zu sprechen, wäre hier abwegig. Ähnliches gilt für den elektrischen Strom. Aus der Quasistationaritätsannahme für das elektrische Strömungsfeld folgt

¹⁶Weitere Details hierzu siehe z. B. Unbehauen (1990), Schüssler (1991), McCalla (1997).

¹⁷Häufig auch *Eintor* oder im englischen Sprachgebrauch *Oneport* genannt.

die Gleichheit der Ströme am linken und rechten Rand eines Netzwerkelementes. Auch hier wäre die Angabe einer Signalrichtung nicht sinnvoll.

In einem ersten Schritt wird das Innere eines Netzwerkelementes β betrachtet. Das Modell eines solchen Elementes soll die folgenden Gleichungen enthalten:

$$0 = I_{\beta}^{LB} - I_{\beta}^{RB} \quad (3.11)$$

$$0 = f \left(I_{\beta}^{LB}, (\phi_{\beta}^{LB} - \phi_{\beta}^{RB}) \right) . \quad (3.12)$$

Bei Gleichung (3.11) handelt es sich um die bereits diskutierte Zwangsbedingung für den elektrischen Strom. Gleichung (3.12) stellt die konstitutive Gleichung des Netzwerkelementes dar. Diese verknüpft den Spannungsabfall über dem Element mit dem zugehörigen elektrischen Strom. Aus den obigen Beziehungen lassen sich für insgesamt b Netzwerkelemente genau $2b$ unabhängige Gleichungen formulieren. Dem gegenüber stehen $2b$ unbekannte Zweigströme I_{β}^{LB} und I_{β}^{RB} , sowie $2b$ unbekannte Potentiale ϕ_{β}^{LB} und ϕ_{β}^{RB} — insgesamt soweit also $4b$ unbekannte Variablen.

Um die fehlenden Gleichungen zu erhalten, wird in einem zweiten Schritt das Netzwerk an sich, d. h. die Verknüpfungspunkte der einzelnen Zweipole, betrachtet. Für einen beliebigen Knoten ν , welcher die linken und rechten Ränder verschiedener Zweige verbindet, gilt:

$$\sum_{\beta=1}^b \left(l_{\nu\beta} I_{\beta}^{LB} + r_{\nu\beta} I_{\beta}^{RB} \right) = 0 \quad (3.13)$$

$$\left. \begin{array}{l} l_{\nu\beta} \phi_{\beta}^{LB} = \phi_{\nu} \\ r_{\nu\beta} \phi_{\beta}^{RB} = \phi_{\nu} \end{array} \right\} \quad \beta = 1, \dots, b . \quad (3.14)$$

Die Einträge $l_{\nu\beta}$ und $r_{\nu\beta}$ der beiden Koeffizientenmatrizen L und R berücksichtigen, welche Zweige über welche Knoten miteinander verbunden sind. L und R enthalten damit die topologischen Informationen des Netzwerkes. Deren Einträge sind entweder 1 oder 0, je nachdem ob die betreffende Seite des Zweiges β an den Knoten ν angeschlossen ist oder nicht.

Gleichung (3.13) stellt die Knotenregel dar. Aus dieser Beziehung lassen sich für die n Knoten des Netzwerkes insgesamt $n-1$ voneinander unabhängige Gleichungen formulieren. Gleichung (3.14) verknüpft die links- bzw. rechtsseitigen Potentiale der Netzwerkelemente ϕ_{β}^{LB} , ϕ_{β}^{RB} mit den Knotenpotentialen ϕ_{ν} . Hieraus lassen sich insgesamt $2b$ unabhängige Gleichungen gewinnen. Im Gegenzug treten weitere n unbekannte Knotenpotentiale ϕ_{ν} auf, sodass den nun insgesamt $4b+n$ Unbekannten $4b+(n-1)$ unabhängige Gleichungen gegenüber stehen.

Um das Gleichungssystem zu vervollständigen, wird ein beliebiger Knoten μ als Bezugsknoten festgelegt. Das elektrische Potential dieses Bezugsknoten kann frei gewählt werden, z. B. im Sinne einer Erdungsklemme:

$$\phi_{\mu} = 0 . \quad (3.15)$$

Damit ist die elektrische Modellseite vollständig beschrieben. Die Beziehungen (3.13) und (3.14), welche die Netzwerktopologie berücksichtigen, lassen sich mit Hilfe der graphischen Benutzeroberfläche des Modellierungswerkzeuges ProMoT auf einfache Weise automatisch generieren. Hierzu können die (Signal-)Anschlüsse der einzelnen Modellbausteine entsprechend derer konkreten elektrischen Verschaltung mit einander verknüpft werden. ProMoT verfügt über eine Funktionalität, mit dessen Hilfe die Potentiale an den Verknüpfungspunkten gleichgesetzt (Gleichung (3.14)) und die Ströme aufsummiert werden (Gleichung (3.13)). Im Rahmen der Arbeit von Krüger (2007) wurde das vorgeschlagene Konzept kürzlich umgesetzt und dessen Funktion nachgewiesen. Abschließend sollen hier die für den folgenden Abschnitt wichtigen Aspekte zusammengefasst werden.

Der erste Teil der zur vollständigen Beschreibung der elektrischen Modellseite notwendigen Gleichungen wird aus der konkreten Topologie des elektrischen Netzwerkes erzeugt. Die Anschlüsse der einzelnen Bauteile können mit Hilfe der graphischen Benutzeroberfläche des zum Einsatz kommenden Modellierungswerkzeuges intuitiv entsprechend ihrer elektrischen Verschaltung miteinander verknüpft werden. Reihen- und Parallelschaltungen von Netzwerkelementen sind ohne Probleme möglich. An den Verknüpfungspunkten wird mit Hilfe der Beziehungen (3.13)–(3.15) der erste Teil des beschreibenden Gleichungssatzes erzeugt. Dessen zweiter Teil folgt aus den im Inneren der Modellbausteine definierten Gleichungen (3.11) und (3.12). Die konstitutive Gleichung eines Netzwerkelementes (3.12) verknüpft dabei den elektrischen Strom, der durch das Element hindurch fließt, mit der anliegenden Spannung und beschreibt damit dessen Charakter. Für einen idealen Widerstand wäre hierfür beispielsweise das Ohmsche Gesetz anzuschreiben. Für die Darstellung eines elektrochemischen Netzwerkelementes hingegen muss eine geeignete Beziehung erst gewonnen werden. Dies wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

3.3.2 Auftrennung des elektrochemischen Systems

Nachdem die gewünschten Eigenschaften und Schnittstellen der beiden Teilsysteme nun feststehen, soll im Folgenden diskutiert werden, auf welche Art und Weise ein elektrochemisches System in einen elektrischen und einen nicht-elektrischen Teil

zerlegt werden kann. Darüber hinaus muss betrachtet werden, wie die Kopplungsbeziehungen zwischen den beiden Teilsystemen auszusehen haben. Die Zerlegung soll hierbei insgesamt drei Anforderungen genügen.

- (1) Der Gleichungssatz des nicht-elektrischen Teilsystems muss den Anforderungen der Netzwerktheorie genügen. D. h. ist der Baustein speicherbehaftet, so muss ein vollständiger Potentialvektor bereitgestellt werden. Ist der Baustein speicherlos, muss ein Zusammenhang existieren, der den anliegenden Potentialvektoren einen entsprechenden Vektor korrespondierender Flüsse zuordnet. Die Kompatibilität des nicht-elektrischen Teilsystems zu reinen nicht-elektrochemischen Bausteinen ist zu gewährleisten.
- (2) Die Schnittstellen des elektrischen Teilsystems müssen den Anforderungen des im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Strukturierungskonzeptes für die elektrische Modellseite entsprechen. D. h. neben der Trivialbeziehung (3.11) muss ein Zusammenhang zur Verknüpfung der elektrischen Potentiale ϕ^{LB} , ϕ^{RB} und dem elektrischen Strom I bzw. der Stromdichte i bereitstehen (Gleichung (3.12)).
- (3) Um einen modularen Aufbau der Modellbausteine zu gewährleisten, muss zusätzlich die Möglichkeit bestehen, die beiden Teilsysteme *unabhängig* voneinander mit den üblichen Annahmen zu vereinfachen.

Anhand des in Abschnitt 2.1 hergeleiteten Basismodells der Membran-Elektroden-Einheit (Gleichungen (2.18)–(2.28), inklusive der kinetischen Beziehungen (2.16) und (2.17)) soll das Zerlegungskonzept diskutiert werden.

Nicht-elektrisches Teilsystem

Zunächst wird das nicht-elektrische Teilsystem näher betrachtet. Die Materialbilanzen (2.18), die zugehörigen Randbedingungen (2.19)

$$\frac{\partial q_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2 < z < z_3, \quad \alpha = 1, \dots, N_c - 1 \quad (3.16)$$

$$RB'en: \quad 0 = M_\alpha \sum_j r_j^A v_{\alpha,j}^A - j_\alpha|_{z_2} \quad 0 = j_\alpha|_{z_3} + M_\alpha \sum_j r_j^C v_{\alpha,j}^C \quad (3.17)$$

sowie die Kinetikansätze zur Beschreibung der ablaufenden elektrochemischen Reaktion (2.16) und des Stofftransportes (2.17)

$$r_j^A = r_j^A(q_\alpha|_{z_2}, q_\alpha^A, \Delta\phi^A) \quad r_j^C = r_j^C(q_\alpha|_{z_3}, q_\alpha^C, \Delta\phi^C) \quad (3.18)$$

$$j_\alpha \Big|_z = j_\alpha \left(\varrho_\alpha \Big|_z, \frac{\partial \varrho_\alpha}{\partial z} \Big|_z, \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_z \right) \quad \alpha = 1, \dots, N_c \quad (3.19)$$

sollen als nicht-elektrischer Teil des Modells aufgefasst werden. Die Symbole ϱ_α^A [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] und ϱ_α^C [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] in der Reaktionskinetik (3.18) wurden ergänzt. Sie stehen für die Partialdichten der Spezies α in den anodenseitig bzw. kathodenseitig angrenzenden Porennetzwerken und sind bisher aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht weiter berücksichtigt worden (siehe hierzu Abschnitt 2.1 auf Seite 16). Im vorliegenden Fall sind sie jedoch von Bedeutung. Der Übersicht wegen und ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit des Modells sollen für deren Bestimmung örtlich konzentrierte Bilanzen formuliert werden:

$$V^A \frac{d\varrho_\alpha^A}{dt} = J_\alpha^A + A M_\alpha \sum_j r_j^A v_{\alpha,j}^A \quad \alpha = 1, \dots, N_c \quad (3.20)$$

$$V^C \frac{d\varrho_\alpha^C}{dt} = J_\alpha^C + A M_\alpha \sum_j r_j^C v_{\alpha,j}^C \quad \alpha = 1, \dots, N_c. \quad (3.21)$$

Hierin sind J_α^A [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$] und J_α^C [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$] die anodenseitig bzw. kathodenseitig in das Porennetzwerk eintretenden Massenströme. Das Symbol V [m^3] steht für das Volumen des bilanzierten Teils des Porennetzwerkes und A [m^2] für die Querschnittsfläche der Membran-Elektroden-Einheit. Alle übrigen Variablen sind im vorherigen Kapitel eingeführt worden.

Das so definierte Teilsystem ist in der Lage, jeweils N_c Partialdichten auf dem linken (ϱ_α^A) bzw. rechten Systemrand (ϱ_α^C) als Ausgangssignale zu liefern. Als Eingangssignale benötigt es die Massenströme J_α^A und J_α^C und verhält sich damit eindeutig wie ein speicherbehafteter Modellbaustein. Die äußeren Schnittstellen sind vollständig kompatibel zu nicht-elektrochemischen Modellbausteinen. Die auf Seite 64 formulierte Anforderung 1 ist damit erfüllt. Bei genauer Betrachtung des Gleichungssatzes wird allerdings erkennbar, dass hierfür einige Zusatzinformationen notwendig sind. Dies betrifft im Einzelnen:

- (a) die Potentialdifferenzen $\Delta\phi^A$ und $\Delta\phi^C$, die zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten r_j^A und r_j^C benötigt werden (Gleichungen (3.18)),
- (b) das Ortsprofil des Potentialgradienten $\partial\phi/\partial z$ im zweiten Intervall ($z_2 < z < z_3$), das zur Bestimmung der Massenstromdichten j_α bekannt sein muss (Gleichungen (3.16), (3.19)) und
- (c) das Ortsprofil der Partialdichte ϱ_{N_c} im zweiten Intervall ($z_2 < z < z_3$), welches sowohl in die reaktionskinetischen Ansätze (3.18) für r_j^A und r_j^C als auch in den Stofftransportansatz (3.19) für j_α einfließt.

Diese Zusatzinformationen müssen über eine innere Schnittstelle durch das elektrische Teilsystem bereitgestellt werden. Im Folgenden wird geprüft, ob dieses dazu in der Lage ist.

Elektrisches Teilsystem

Der verbleibende Teil des Basismodells, d. h. die Ladungsbilanzen (2.20)–(2.24)

$$\frac{dq^A}{dt} = i - F \sum_j r_j^A v_{e^-,j}^A \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \quad z_2 < z < z_3 \quad (3.23)$$

$$\tilde{q} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} q_\alpha \quad z_2 < z < z_3 \quad (3.24)$$

$$0 = q^A + \int_{z_2}^{z_3} \tilde{q} dz + q^C \quad (3.25)$$

$$RB'en: \quad 0 = \sum_j r_j^A v_{e^-,j}^A - \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \Big|_{z_2} \quad 0 = \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \Big|_{z_3} + \sum_j r_j^C v_{e^-,j}^C \quad (3.26)$$

und die Feldgleichungen (2.25)–(2.28)

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\tilde{q}}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = -E \quad z_2 < z < z_3 \quad (3.27)$$

$$\phi^{RB} = \phi \Big|_{z_3} - E \Big|_{z_3} (z_4 - z_3) \quad (3.28)$$

$$RB'en: \quad E \Big|_{z_2} = \frac{q^A}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \phi \Big|_{z_2} = \phi^{LB} - q^A \frac{(z_2 - z_1)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3.29)$$

bilden das elektrische Teilsystem. Die nähere Betrachtung der Gleichungen zeigt, dass hieraus die an der inneren Schnittstelle zum nicht-elektrischen Teilsystem benötigten Größen bestimmt werden können: $\Delta \phi^A = \phi^{LB} - \phi \Big|_{z_2}$ und $\Delta \phi^C = \phi^{RB} - \phi \Big|_{z_3}$ folgen aus den Beziehungen (3.29) bzw. (3.28), die Feldgleichungen (3.27) liefern $\partial \phi / \partial z$ im zweiten Intervall ($z_2 < z < z_3$) und das Partialdichteprofil $q_{N_c}(t, z)$ wird mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes (3.24) bestimmt.

Im Gegenzug benötigt das elektrische Teilsystem die im Folgenden aufgeführten Signale. Diese müssen wiederum durch das nicht-elektrische Teilsystem zur Verfügung gestellt werden. Dies betrifft im Einzelnen:

- (a) die $N_c - 1$ Ortsprofile der Partialdichten ρ_α im zweiten Intervall ($z_2 < z < z_3$), die zur Bestimmung des Ortsprofils der Partialdichte ρ_{N_c} nötig ist (Gleichung (3.24)) und
- (b) die N_c Ortsprofile der Massenstromdichten j_α zweiten im Intervall ($z_2 < z < z_3$), die in die Lösung der Ladungsbilanz (3.23) und über die Randbedingung (3.26) in die Bilanzgleichung (3.22) für q^A einfließen.

Die Untersuchung des Gleichungssatzes (3.16)–(3.21) für das nicht-elektrische Teilsystem zeigt, dass dieses ebenfalls in der Lage ist, die geforderten Signale bereitzustellen: die $N_c - 1$ Ortsprofile der Partialdichten ρ_α folgen aus Gleichung (3.16) und die N_c Ortsprofile der Massenstromdichten j_α ergeben sich aus der Beziehung (3.19). Die innere Schnittstelle, d. h. die Kopplungsbeziehungen für die beiden Teilsysteme, sind damit eindeutig definiert.

In einem zweiten Schritt muss abschließend geprüft werden, ob das elektrische Teilsystem und dessen äußere Schnittstellen den Anforderungen des im vorherigen Abschnitt diskutierten Strukturierungskonzeptes für die elektrische Modellseite genügen. Die Trivialbeziehung $i^{RB} = i^{LB}$, die den Strom am linken und rechten Systemrand starr miteinander verknüpft, ist bereits bei der Formulierung des Basismodells stillschweigend in den Gleichungssatz eingeflossen (siehe hierzu Gleichungen (2.4) und (2.14)). Die konstitutive Gleichung des Modellbausteins, welche die Spannungsdifferenz $\phi^{LB} - \phi^{RB}$ mit der elektrischen Stromdichte i in Zusammenhang bringt, ist ebenfalls im Gleichungssatz des elektrischen Teilsystems enthalten. Über die Beziehungen (3.22), (3.26), (3.23) und (3.25) wird ein Zusammenhang zwischen der Stromdichte i und den Ladungsdichten q^A , q^C und \bar{q} hergestellt. Die Feldgleichungen (3.27)–(3.29) verknüpfen diese dann mit den elektrischen Potentialen ϕ^{LB} und ϕ^{RB} . Die eingangs formulierte Anforderung 2 (siehe Seite 64) ist damit ebenfalls erfüllt.

Beide so definierten Teilsysteme lassen sich auf einfache Weise und wie gefordert voneinander unabhängig verändern. Für den Fall, dass z. B. ein anderer Stofftransportansatz in das nicht-elektrische Teilsystem eingeführt werden soll, bleiben Struktur und Informationsfluss des elektrischen Teilsystems davon unberührt. Analog verhält es sich für Änderungen im elektrischen Teilsystem. Dies wird im anschließenden Abschnitt 3.4 anhand einiger Beispiele demonstriert. Auch die dritte der eingangs formulierten Anforderungen kann damit als erfüllt betrachtet werden.

Hierarchische Ebenen der Prozessstrukturierung

Abschließend werden die beiden Teilsysteme miteinander gekoppelt (siehe Abbildung 3.5) und bilden die strukturierte Darstellung des Basismodells. Das so for-

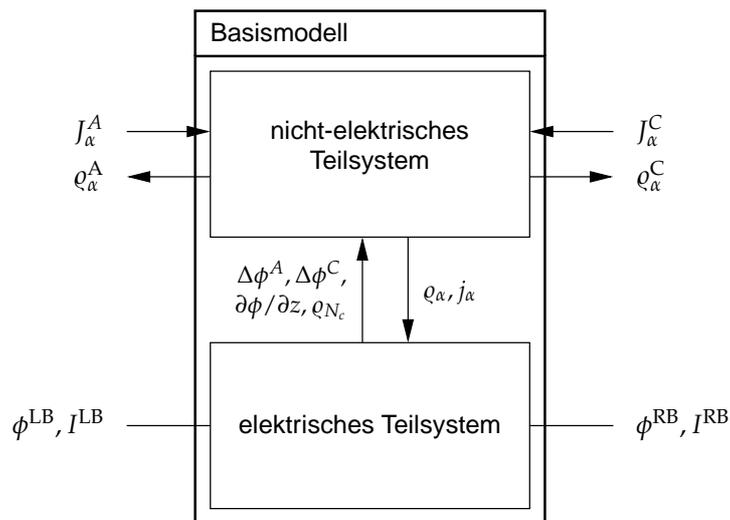


Abbildung 3.5: Strukturierte Darstellung des Basismodells; Kopplung des nicht-elektrischen (oben) und des elektrischen Teilsystems (unten).

multierte Modell stellt im Sinne der Netzwerktheorie einen elementaren Baustein der Phasenebene dar. Die einzelnen Gleichungen der beiden Teilsysteme können bei Bedarf ohne Einschränkungen aus elementaren Bausteinen der darunter liegenden Speicherebene zusammengestellt werden.

Eine Aggregation elektrochemischer und nicht-elektrochemischer Modellbausteine wird durch das vorgestellte erweiterte Strukturierungskonzept ebenfalls nicht ausgeschlossen. Derartige „gemischte“ Aggregate — elementare Bausteine der darüberliegenden Apparateebene — erhalten dann ebenfalls zwei Schnittstellen. Ein Beispiel für einen solches gemischtes Apparatemodell stellt ein Brennstoffzellen-Modellbaustein dar. Dieser kann beispielsweise durch Aggregation des oben beschriebenen Modellbausteins für die Membran-Elektroden-Einheit und jeweils zwei Bausteinen zur Abbildung der Gasdiffusionslagen und der Gasverteilerstrukturen gewonnen werden. Das so entstandene Apparatemodell verfügt dann über zwei elektrische Anschlussklemmen, mit dessen Hilfe es z. B. mit einem Lastwiderstand verknüpfbar ist, sowie über mehrere stoffliche Schnittstellen, über welche es in ein verfahrenstechnisches Netzwerk eingebunden werden kann. Dies wird am Ende des folgenden Abschnittes an einem kurzen Beispiel illustriert.

3.4 Interessante Modellbausteine und Beispiel

Das im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte erweiterte Strukturierungskonzept zur Beschreibung elektrochemischer Systeme sieht vor, das Modell unter Berücksich-

tigung einer Reihe von Anforderungen in zwei gekoppelte Teilsysteme zu zerlegen. Das elektrische Teilsystem muss hierbei einen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Strom I und der anliegenden Spannung $\phi^{LB} - \phi^{RB}$ herstellen. Darüber hinaus soll insbesondere die Trivialbeziehung $I^{RB} = I^{LB}$ erfüllt sein, welche die elektrischen Ströme auf dem linken und rechten Systemrand starr miteinander verknüpft.

Bei genauer Betrachtung der in den Abschnitten 2.2 und 2.3 vorgestellten Modelle II–IV zeigt sich, dass derartige Zusammenhänge auch im Inneren des Lösungsgebietes existieren. Durch die Einführung der zusätzlichen Intervallgrenzen z_2^* und z_3^* in Abschnitt 2.2 zerfällt das Lösungsgebiet in drei jeweils global elektroneutrale Teilgebiete. An deren Grenzen fließt zu jedem Zeitpunkt die Stromdichte i . Jedes der Teilgebiete erfüllt damit die Trivialbeziehung $I^{RB} = I^{LB}$. Darüber hinaus verschwindet an den Stellen z_2^* und z_3^* stets die elektrische Feldstärke. Dies erlaubt es, für jedes der drei Teilgebiete einen separaten Zusammenhang zwischen der anliegenden Spannung und dem elektrischen Strom herzustellen.

Diese Eigenschaft wird im Folgenden ausgenutzt, um einige erste Modellbausteine für eine Brennstoffzellen-Modellbibliothek zusammenstellen. Der Schwerpunkt des vorliegenden Abschnittes soll dabei allerdings nicht auf die Vollständigkeit der Bibliothek gelegt werden. Stattdessen wird anhand von drei anschaulichen Modellbausteinen die Anwendung des vorgeschlagenen Strukturierungskonzeptes noch einmal verdeutlicht und dessen Robustheit überprüft. Am Ende des Abschnittes wird in einem abschließenden Beispiel skizziert, wie sich mit Hilfe der formulierten Modellbausteine ein einfaches Modell eines Brennstoffzellensystems zusammenstellen lässt.

3.4.1 Modellbausteine für die Elektrolytmembran

Im Folgenden werden zwei verschiedene Modellbausteine zur Beschreibung des Intervalls 2_β ($z_2^* < z < z_3^*$) aus Kapitel 2 vorgestellt. Ausgangspunkt hierfür ist das Modell II. Der zugehörige elementare Modellbaustein soll anschließend durch Modifikation des elektrischen Teilsystems in Modell IV überführt werden. Die zu formulierenden Modellbausteine werden im Folgenden als Membranmodell bezeichnet.

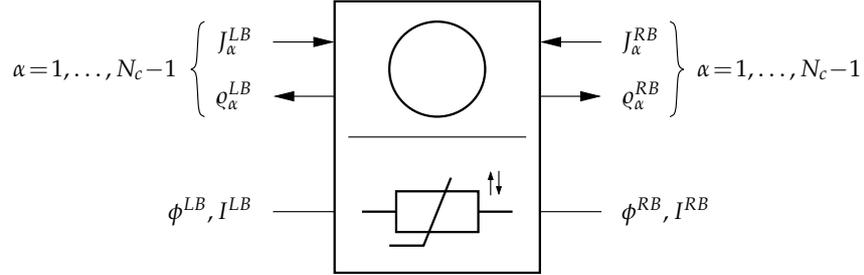
Membranmodell mit dynamischer Ladungsbilanz (entsprechend Modell II)

Elementarer Modellbaustein der Phasenebene

Die Beziehungen für den vorliegenden Modellbaustein können aus dem Gleichungssatz (2.49)–(2.64) des Modells II gewonnen werden. Die Materialbilanzen inklusive dem Kinetikansatz für den Stofftransport (2.17) für das Intervall 2_β bilden dabei ana-

log zu den Überlegungen aus Abschnitt 3.3.2 das nicht-elektrische Teilsystem. Das elektrische Teilsystem enthält die Ladungsbilanz und die Feldgleichungen. Die ursprünglichen Grenzen z_2^* und z_3^* werden für die vorliegende Formulierung in $z = 0$ und $z = d^M$ umbenannt. Das Symbol d^M [m] steht dabei für die Membrandicke und A [m²] für die Querschnittsfläche der Membran-Elektroden-Einheit.

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen nicht-elektrischer Teil:

$$\left. \begin{aligned} 0 &= J_\alpha^{LB} - A j_\alpha \Big|_{z=0} \\ \frac{\partial Q_\alpha}{\partial t} &= - \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \\ 0 &= A j_\alpha \Big|_{z=d^M} - J_\alpha^{RB} \end{aligned} \right\} \alpha = 1, \dots, N_c - 1 \quad (3.30)$$

$$Q_\alpha^{LB} = Q_\alpha \Big|_{z=0}, \quad Q_\alpha^{RB} = Q_\alpha \Big|_{z=d^M} \quad \alpha = 1, \dots, N_c - 1 \quad (3.31)$$

$$j_\alpha \Big|_z = j_\alpha \left(Q_\alpha \Big|_z, \frac{\partial Q_\alpha}{\partial z} \Big|_z, \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_z \right) \quad \alpha = 1, \dots, N_c \quad (3.32)$$

- Verhaltensbeschreibende Beziehungen elektrischer Teil:

$$\begin{aligned} 0 &= I^{LB} - AF \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \Big|_{z=0} \\ \frac{\partial \tilde{Q}}{\partial t} &= -F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial j_\alpha}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$0 = AF \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} j_\alpha \Big|_{z=d^M} - I^{RB}$$

$$\tilde{Q} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} Q_\alpha \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\tilde{q}}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad E|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = -E, \quad \phi|_{z=0} = \phi^{LB} \quad (3.35)$$

$$\phi^{RB} = \phi|_{z=d^M}, \quad I^{RB} = I^{IB} \quad (3.36)$$

Die obigen Gleichungen sollen kurz diskutiert werden. Die Beziehungen (3.30) und (3.31) lassen sich aus den Materialbilanzen (2.50) und den zugehörigen Randbedingungen (2.52) zusammenstellen. J_α^{LB} [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$] und J_α^{RB} [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$] sind die links- bzw. rechtsseitig zufließenden Massenströme. Sie stellen die Eingangssignale des nicht-elektrischen Teilsystems dar. Die Beziehungen (3.31) liefern dessen Ausgangssignale. Im Unterschied zur strukturierten Formulierung des Basismodells stimmt die Schnittstelle des nicht-elektrischen Teilsystems nicht exakt mit den Schnittstellen eines nicht-elektrochemischen Modellbausteins überein: es fehlt jeweils ein Massenstrom und eine Partialdichte ($\alpha = 1, \dots, N_c - 1$). Der vorliegende Baustein kann deshalb nicht fälschlicherweise mit einem nicht-elektrochemischen Baustein verknüpft werden, sondern benötigt den Baustein zur Beschreibung der elektrolytischen Doppelschichten als Gegenstück.

Mit Hilfe der Ladungsbilanz (3.33) wird über die Randbedingungen wie vorgesehen ein Zusammenhang zwischen dem elektrischen Strom I^{LB} und der Ladungsdichte hergestellt, der schließlich über die Feldgleichungen (3.35) in eine Potentialdifferenz $\phi^{LB} - \phi^{RB}$ „übersetzt“ wird. Gemeinsam mit der Trivialbeziehung (3.36) weist das elektrische Teilsystem damit die zuvor geforderten Eigenschaften auf.

Abschließend soll die innere Schnittstelle betrachtet werden. Beide Teilsysteme tauschen wie vorgesehen untereinander Informationen aus. Das elektrische Teilsystem liefert, wie auch bei der strukturierten Darstellung des Basismodells, das elektrische Potentialfeld (Gleichung (3.35)) und das Partialdichtefeld der N_c -ten Spezies (Gleichung (3.34)). Im Gegenzug erhält es vom nicht-elektrischen Teilsystem der Partialdichtefelder der verbleibenden $N_c - 1$ Spezies (Beziehung (3.30)) und das Feld der N_c Massenstromdichten j_α (Gleichung (3.32)).

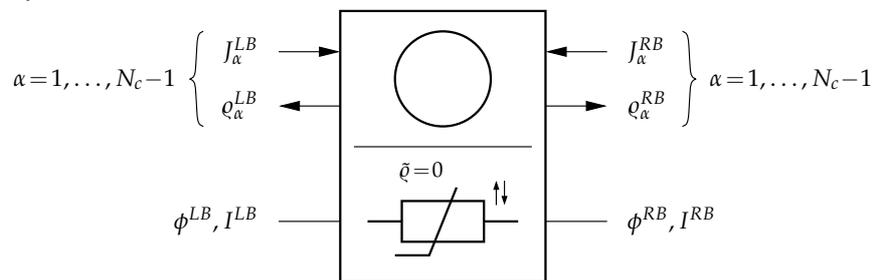
Der zusammengestellte Modellbaustein kann auf einfache Weise durch Modifikation des elektrischen Teilsystems in die Modellformulierungen III und IV überführt werden. Wie im Folgenden anhand von Modell IV gezeigt wird, bleibt dies wie gefordert ohne Konsequenzen für die vereinbarten Schnittstellen.

Membranmodell mit Elektroneutralitätsannahme (entsprechend Modell IV)

Elementarer Modellbaustein der Phasenebene

In einem nächsten Schritt soll aus dem oben diskutierten Gleichungssatz ein Baustein gewonnen werden, mit dessen Hilfe Modell IV (Annahme lokaler Elektroneutralität) zusammengestellt werden kann. Hierzu muss lediglich das elektrische Teilsystem entsprechend den Ladungsbilanzen (2.97)–(2.102) aus Modell IV angepasst werden. Der nicht-elektrische Teil des Modells (Beziehungen (2.92)–(2.96)) ist identisch mit dem aus Modell II und kann deshalb unverändert übernommen werden.

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen nicht-elektrischer Teil: analog zum nicht-elektrischen Teilsystem des Modellbausteins „Membranmodell mit dynamischer Ladungsbilanz“ (siehe Seite 70)
- Verhaltensbeschreibende Beziehungen elektrischer Teil:

$$I^{LB} = AF \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_{\alpha}}{M_{\alpha}} j_{\alpha}, \quad \phi|_{z=0} = \phi^{LB} \quad (3.37)$$

$$0 = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_{\alpha}}{M_{\alpha}} q_{\alpha} \quad (3.38)$$

$$\phi^{RB} = \phi|_{z=d^M}, \quad I^{RB} = I^{LB} \quad (3.39)$$

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, führt die Annahme lokaler Elektroneutralität im Kern des Elektrolyten zum Entfallen der Feldgleichungen und ändert damit die Struktur des beschreibenden Gleichungssystems maßgeblich. Im Folgenden soll kurz geprüft werden, ob dies Auswirkungen auf die innere Schnittstelle zwischen den beiden Teilsystemen bzw. auf die äußere Schnittstelle des elektrischen Teilsystems hat.

Zuerst wird die äußere elektrische Schnittstelle betrachtet. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 gezeigt wurde, lässt sich mit Hilfe der Beziehung (3.37) das elektrische Potentialfeld bestimmen, welches sich einstellen muss, um an allen Stellen des Lösungsgebietes die Stromdichte i fließen zu lassen. Diese Beziehung verknüpft damit die anliegende Spannungsdifferenz mit dem elektrischen Strom und kann eindeutig als konstitutive Gleichung identifiziert werden. Die Trivialbeziehung $I^{RB} = I^{LB}$ ist ebenfalls im Gleichungssatz enthalten (Gleichung (3.39)). Die elektrische Schnittstelle des Bausteins ist damit eindeutig definiert.

Gleiches gilt für die innere Schnittstelle. Wie vorgesehen ist das elektrische Teilsystem in der Lage, das elektrische Potentialfeld (Gleichung (3.37)) und das Partialdichtefeld der N_c -ten Spezies (Gleichung (3.38)) an der inneren Schnittstelle bereitzustellen. Im Gegenzug benötigt es hierfür wie gehabt alle übrigen Partialdichteprofile und das Feld der N_c Massenstromdichten. Die Vereinfachung des elektrischen Teilsystems bleibt damit wie gefordert ohne Konsequenzen für die vorher vereinbarten Schnittstellen.

3.4.2 Modellbaustein für die Elektroden

Wie bereits erwähnt, stimmen die nicht-elektrischen Schnittstellen der diskutierten Membranmodelle nicht exakt mit den Schnittstellen nicht-elektrochemischer Systeme überein und machen eine fälschliche Verknüpfung mit diesen unmöglich. In den Schnittstellen fehlt jeweils eine Partialdichte und ein Massenstrom, die als Raumladungsdichte und elektrischer Strom ihr Pendant im elektrischen Teilsystem bzw. in dessen Schnittstelle haben. Die Modellbausteine zur Beschreibung der verbleibenden Intervalle 1 und 2_α bzw. 2_γ und 3 aus dem vorherigen Kapitel bilden die Gegenstücke zu dieser Schnittstelle und sollen hier näher betrachtet werden. Diese werden im Folgenden als Elektrodenmodelle bezeichnet.

Die Modelle II–IV sind in der Beschreibung der oben genannten Intervalle identisch. Darüber hinaus lässt sich aus den zugehörigen Gleichungssätzen erkennen, dass die Beziehungen für die Intervalle 1 und 2_α sowie 2_γ und 3 ebenfalls identisch sind. Es genügt daher, im Folgenden ein einziges Elektrodenmodell zu formulieren, um die Modelle II–IV zusammenzustellen zu können.

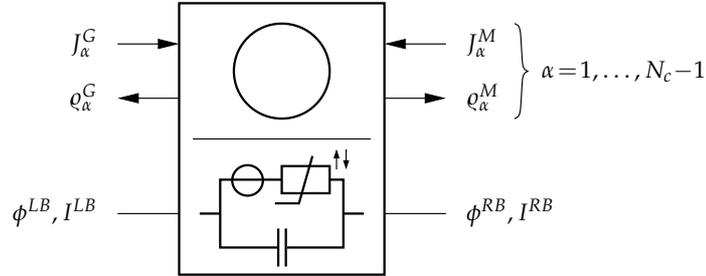
Elektrodenmodell (entsprechend Modellen II–IV)

Elementarer Modellbaustein der Phasenebene

Ausgangspunkt für die Formulierung dieses Modellbausteins sind die Beziehungen für die Intervalle 1 und 2_α aus dem Gleichungssatz (2.49)–(2.64) für das Modell II.

Zusätzlich werden die Gleichungen (3.20) zur Beschreibung des gasseitig angrenzenden Porennetzwerkes sowie die reaktionskinetische Beziehung (3.18) benötigt.

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen nicht-elektrischer Teil:

$$V^G \frac{dq_\alpha^G}{dt} = J_\alpha^G + A M_\alpha \sum_j r_j \nu_{\alpha,j} \quad \alpha = 1, \dots, N_c \quad (3.40)$$

$$A d^* \frac{dq_\alpha^M}{dt} = A M_\alpha \sum_j r_j \nu_{\alpha,j} + J_\alpha^M \quad \alpha = 1, \dots, N_c - 1 \quad (3.41)$$

$$r_j = r_j(q_\alpha^M, q_\alpha^G, \Delta\phi) \quad (3.42)$$

- Verhaltensbeschreibende Beziehungen elektrischer Teil:

$$A \frac{dq}{dt} = I^{LB} - AF \sum_j r_j \nu_{e^-,j} \quad (3.43)$$

$$-\frac{q}{d^*} = F \sum_{\alpha=1}^{N_c} \frac{z_\alpha}{M_\alpha} q_\alpha^M \quad (3.44)$$

$$\Delta\phi = q \frac{d^*}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad \phi^{RB} = \phi^{LB} - \Delta\phi, \quad I^{RB} = I^{LB} \quad (3.45)$$

In der vorliegenden Formulierung wurden die folgenden Umbenennungen vorgenommen: in den Materialbilanzen (3.40) zur Beschreibung des Porennetzwerkes erhält die Partialdichte und der gasseitig in das Porenvolumen einströmende Massenstrom den Index G. V^G [m³] ist dabei das Volumen des bilanzierten Teils des Porennetzwerkes und A [m²] die Querschnittsfläche der Membran-Elektroden-Einheit. Ähnliches gilt für die Materialbilanzen (3.41) für das „Membran-Scheibchen“. Hier wird der Index 2_α durch den Index M ersetzt. Das Symbol d^* [m] steht dabei für die Dicke des ehemaligen Intervalls 2_α . Weiterhin wurde der Index A an den Variablen r_j [mol·m⁻²·s⁻¹], q [A·s·m⁻²] und $\Delta\phi$ [V] getilgt. Diese stehen nun allgemein für

die flächenbezogene Reaktionsrate der j -ten Reaktion, die Flächenladungsdichte der Elektrode und die Potentialdifferenz zwischen Elektronenleiter und Elektrolyt.

Auch hier sollen die obigen Gleichungen kurz diskutiert werden. Mit Hilfe der Ladungsbilanz (3.43) und den vereinfachten Feldgleichungen (3.45) ist das elektrische Teilsystem in der Lage, einen Zusammenhang zwischen der anliegenden Spannung und dem fließenden Strom herzustellen. Die äußere Schnittstelle arbeitet damit bestimmungsgemäß. An der inneren Schnittstelle übergibt das elektrische Teilsystem das elektrische „Potentialfeld“, welches im vorliegenden Fall zur Spannungsdifferenz $\Delta\phi$ entartet, und die mittlere Partialdichte der N_c -ten Spezies in der Membranphase $\varrho_{N_c}^M$ (Gleichung (3.44)). Im Gegenzug erhält es dafür die restlichen $N_c - 1$ mittleren Partialdichten ϱ_α^M (folgen aus Gleichung (3.41)) und die Reaktionsraten r_j (folgen aus Gleichung (3.42)). Auch die innere Schnittstelle weist damit die geforderten Eigenschaften auf. Das nicht-elektrische Teilsystem verfügt schließlich über zwei unterschiedliche äußere Schnittstellen. Auf der der Membran zugewandten Seite fehlen jeweils ein Massenstrom und eine Partialdichte. Diese Schnittstelle ist damit kompatibel zu den bereits vorgestellten Membranbausteinen. Auf der anderen Seite verfügt der Baustein über eine Schnittstelle, an der sämtliche N_c Massenströme und Partialdichten übergeben werden, und sichert damit die Kompatibilität zu nicht-elektrochemischen Bausteinen.

Ausgehend vom vorliegenden Modellbaustein sind eine Reihe von Modifikationen denkbar. Hierzu gehört z. B. die Quasistationaritätsannahme für die Ladungsbilanz, die sich nur auf das elektrische Teilsystem auswirkt, oder beispielsweise eine pseudohomogene Formulierung der Materialbilanzen, die sich ausschließlich auf das nicht-elektrische Teilsystem auswirkt.

3.4.3 Strukturiertes Modell eines Brennstoffzellensystems

In einem letzten Schritt soll erläutert werden, wie sich die vorgestellten Modellbausteine zu einem Brennstoffzellenmodell verknüpfen lassen. Das auf diese Weise gewonnene Apparatemodell soll anschließend auf der Apparateebene mit anderen Modellbausteinen zu einem einfachen Brennstoffzellensystem verschaltet werden.

Abbildung 3.6 zeigt die strukturierte Darstellung des Brennstoffzellenmodells auf der Phasenebene. Die Zelle ist in sieben thermodynamische Phasen unterteilt. In der Mitte befindet sich das im vorangegangenen Abschnitt 3.4.1 vorgestellte Membranmodell mit lokaler Elektroneutralitätsannahme. Dieses wird jeweils rechts- und linksseitig mit dem Elektrodenmodell (Abschnitt 3.4.2) zur Membran-Elektroden-Einheit verbunden. Die stoffliche Kopplung erfolgt jeweils über eine Innenrandbedingung. Ein derartiges Verknüpfungselement wird benötigt, um zwei örtlich ver-

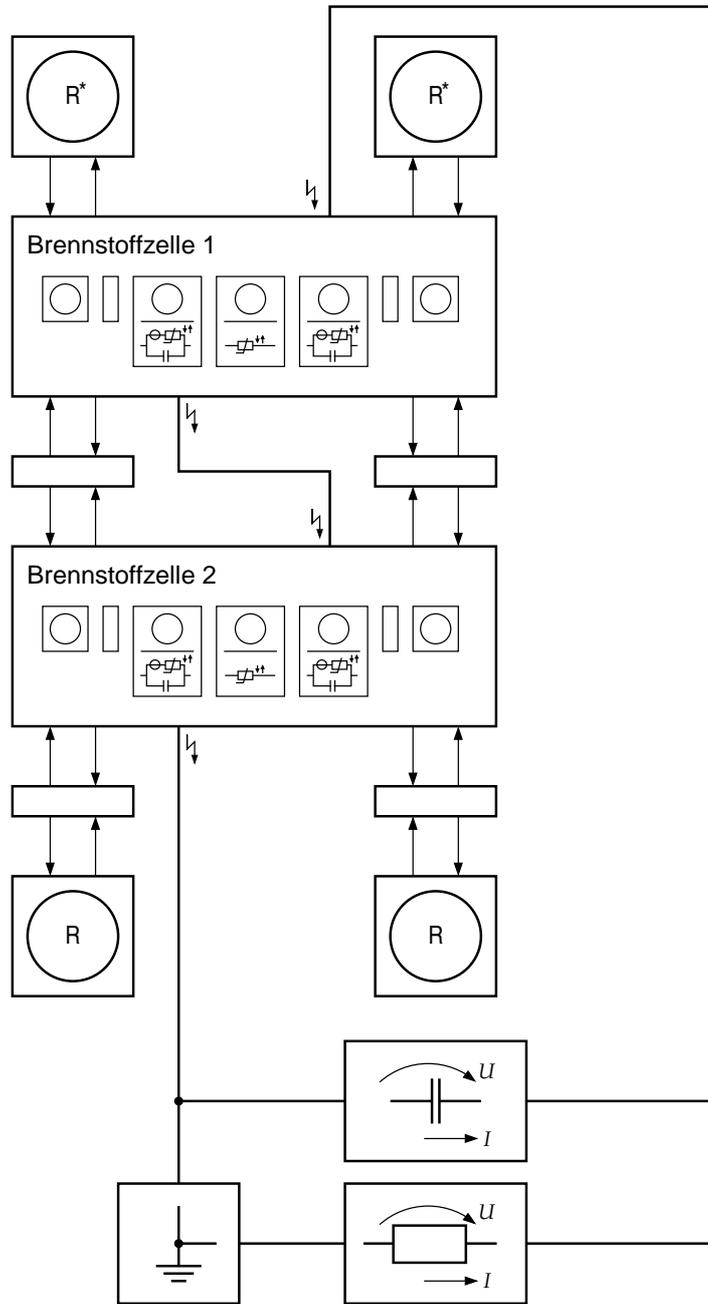


Abbildung 3.7: Strukturierte Darstellung des Anlagenmodells für ein einfaches Brennstoffzellensystem auf der Apparateebene — zwei Einzelzellen in Kombination mit einem Superkondensator und einem Lastwiderstand.

Modell einer ideal geregelten Brenngasaufbereitung. Untereinander sind die beiden Brennstoffzellen über zwei Verknüpfungselemente miteinander verbunden. Die Verknüpfungselemente beschreiben dabei die Strömungsverluste zwischen den beiden Zellen. Die Ausgänge des zweiten Brennstoffzellenmodells (unten in Abbildung 3.7) werden schließlich jeweils über ein Ventilmodell, ebenfalls ein Verknüpfungselement, mit zwei Reservoirien zur Repräsentation der „Abgasseite“ verkoppelt.

Elektrisch werden die beiden Zellen in Reihe geschaltet und bilden gemeinsam einen aktiven Zweipol. Dieser ist mit einem ohmschen Lastwiderstand verknüpft. Der Baustein links unten in Abbildung 3.7 bildet die in Abschnitt 3.3.1 erwähnte Erdungsklemme ab. Zum Ausgleich etwaiger dynamischer Lastschwankungen wird der Brennstoffzellenstapel mit einem Superkondensator, der als Kurzzeit-Energiespeicher fungiert, kombiniert.¹⁹

Das diskutierte Anlagenmodell kann nun mit Hilfe des Modellierungswerkzeuges ProMoT formuliert und anschließend in der Simulationsumgebung DIVA untersucht werden.

3.5 Zusammenfassende Bemerkung

Das vorliegende Kapitel befasst sich mit einem Konzept zur strukturierten Modellierung von elektrochemischen Systemen, wie z. B. Brennstoffzellen. Als Ausgangspunkt für dessen Entwurf dient die Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse, die sich als ein hilfreiches Werkzeug zur Modellierung verfahrenstechnischer und biochemischer Systeme bewährt hat.

Wie dargelegt wird, weisen elektrochemische Systeme Besonderheiten auf. Dies ist zum einen der phasenübergreifende Charakter der Feldgleichungen, der es speicherbehafteten elektrischen Modellbausteinen unmöglich macht, aus ihren Bilanzgrößen einen vollständigen Potentialvektor zu bestimmen. Zum anderen ist dies die Quasistationaritätsannahme für das elektrische Strömungsfeld, die als typische Idealisierung die Ströme auf dem linken und rechten Rand eines elementaren Modellbausteins starr mit einander verknüpft. Beide Eigenschaften machen eine direkte Anwendung der Netzwerktheorie unmöglich und erfordern eine Erweiterung des Strukturierungskonzeptes.

Das vorgeschlagene erweiterte Strukturierungskonzept sieht vor, das elektrochemische System in zwei gekoppelte Teilsysteme zu zerlegen. Das sog. nicht-elektri-

¹⁹Die direkte Verknüpfung einer Brennstoffzelle mit einem Superkondensator ist allerdings nur begrenzt sinnvoll, da die Lastanforderung nicht beliebig zwischen den beiden aktiven Bauelementen aufgeteilt werden kann. Der Kondensator wirkt in der vorliegenden Schaltung ausschließlich als Tiefpassfilter. Wesentlich sinnvoller ist die Kombination der beiden Bauteile über einen oder zwei DC/DC-Wandler (Garcia, 2002).

sche Teilsystem enthält dabei die Materialbilanzen und kinetischen Beziehungen für Stofftransport und elektrochemische Reaktionen. Die Eigenschaften und äußeren Schnittstellen dieses Teilsystems erlauben dessen vollständige Beschreibung im Rahmen der Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse. Das zweite Teilsystem, das sog. elektrische Teilsystem, enthält die Ladungsbilanz und die elektrischen Feldgleichungen und kann im Sinne der elektrischen Netzwerktheorie als Zweipol aufgefasst werden. Das Strukturierungskonzept der elektrischen Modellseite, das als eine Variante der Knotenpotentialanalyse gesehen werden kann, erlaubt eine intuitive und numerisch unproblematische Verschaltung des elektrochemischen Systems mit beliebigen elektrischen Netzwerkelementen.

Die beiden Teilsysteme tauschen untereinander Informationen aus. Das elektrische Teilsystem stellt das elektrische Potentialfeld und das Partialdichtefeld einer geladenen Spezies zur Verfügung. Das nicht-elektrische Teilsystem liefert im Gegenzug die verbleibenden Partialdichten und die Massenstromdichten. Die auf diese Art und Weise definierte innere Schnittstelle erlaubt die unabhängige Modifikation der beiden Teilsysteme. Dies wird an einem Beispiel demonstriert.

Die erweiterte Netzwerktheorie für elektrochemische Systeme ermöglicht eine hierarchisch gegliederte, modulare Strukturierung von Brennstoffzellenmodellen. Das Konzept ebnet damit den Weg für den Einsatz eines rechnergestützten Modellierungswerkzeuges zur effizienten Behandlung zukünftiger Fragestellungen in der PEM-Brennstoffzellentechnik. Insbesondere wird es möglich, mit dem Aufbau einer Brennstoffzellen-Modellbibliothek zu beginnen, um damit die in der Literatur befindliche umfangreiche Modellsammlung gezielt nutzbar zu machen. Ein erster Schritt hierzu wurde kürzlich im Rahmen der Arbeit von Reinhold (2007) unternommen.

Teil II

**Nichtlineare Analyse von
PEM-Brennstoffzellen**

Kapitel 4

Analyse des nichtlinearen Verhaltens von PEM-Brennstoffzellen

Die PEM-Brennstoffzelle weist eine Vielzahl möglicher Quellen für nichtlineares Betriebsverhalten auf. Hierzu zählen stark nichtlineare Beziehungen für die Elektrodenreaktionen, komplexe Ansätze zur Beschreibung des Phasengleichgewichtes an den Grenzflächen der Membran und nichtlineare Beziehungen zur Beschreibung des Stofftransportes, vor allem in der Membran (gekoppelter Transport von Wasser und Protonen) und in den Gasdiffusionsschichten (Mehrphasen-Strömung durch kondensierendes Produktwasser). In den vergangenen fünf Jahren sind einige erste Analysen veröffentlicht worden, die sich systematisch mit dem nichtlinearen Betriebsverhalten der PEM-Brennstoffzelle befassen. Diese sind noch relativ überschaubar und sollen hier zunächst kurz zusammengefasst werden.

Zhang und Datta (2002) diskutieren erstmals autonome Spannungszillationen beim Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle (Pt/Ru-Katalysator) mit CO-haltigem Brenngas, die zuvor von Murthy *et al.* (2001) beobachtet wurden. Mit Hilfe eines kompakten, örtlich konzentrierten Modells wird gezeigt, dass die Spannungszillationen mit einem zyklischen Selbstreinigungsprozess der Anodenelektrode einhergehen. 2004 veröffentlichen Zhang *et al.* eine umfassende systemtheoretische Analyse des in 2002 formulierten Modells und klassifizieren das System als elektrochemischen HN-NDR-Oszillator (HN-NDR = Hidden „N-type“ Negative Differential Resistance (z. B. Krischer, 2003)). Die untersuchten Zusammenhänge werden später als Möglichkeit zur Steigerung der CO-Toleranz der PEM-Brennstoffzelle diskutiert (Zhang und Datta, 2004; Thomason *et al.*, 2004) und als Ansatz für einen alternativen Gasreinigungsprozess vorgeschlagen (sog. EPrOx = Electrochemical Preferential Oxidation (Zhang und Datta, 2005)).

Mench *et al.* (2003) diskutieren ausführlich sog. Komma-förmige lokale Strom-Spannungs-Kennlinien, die erstmals von Stumper *et al.* (1998) experimentell erwähnt werden. Die galvanostatisch mehrdeutigen *lokalen* Kennlinien können in der Nähe

des Brennstoffzellenaustritts nachgewiesen werden. Die Ursache hierfür liegt entweder in einem zunehmenden Stofftransportwiderstand entlang der Gaskanäle durch Flutungserscheinungen oder in einer Reaktantenverarmung im sub-stöchiometrischen Betrieb (Mench *et al.*, 2003; Ju und Wang, 2004; Kulikovskiy *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2006). Die Polarisationskurve der gesamten Zelle bleibt dabei jedoch stets eindeutig. Kulikovskiy *et al.* (2004b) diskutieren die mehrdeutigen lokalen Kennlinien als eine mögliche Ursache für zuvor experimentell beobachtete Spannungszitterungen (Kulikovskiy *et al.*, 2004a). Die Autoren zeigen mit Hilfe eines analytischen, stationären 1-D Modells des Kathodenkanals, dass unter Umständen nicht nur die lokalen Polarisationskurven, sondern auch die Kennlinie der gesamten Zelle galvanostatisch mehrdeutig sein können. Voraussetzung hierfür ist, dass die Stromdichte beispielsweise durch Degradationserscheinungen lokal limitiert ist. In einem solchen Fall lassen sich mit Hilfe des Modells zwei koexistierende Stromdichteprofile bestimmen, die beide die gleiche mittlere Stromdichte liefern. Nach Ansicht der Autoren alterniert das System dann zwischen den beiden Zuständen, was zu den experimentell beobachteten Spannungszitterungen führen soll.

Katsaounis *et al.* (2005a,b, 2006) berichten galvanostatisch mehrdeutige Strom-Spannungs-Kennlinien für den Betrieb der PEM-Brennstoffzelle bei geringen Wasserstoff-Partialdrücken ($p_{\text{H}_2} < 1,5 \text{ kPa}$). Die Autoren vermuten, dass das beobachtete Verhalten in Zusammenhang mit einem quantenmechanischen Tunnel-Mechanismus für den Protonentransport steht, der insbesondere bei geringen Wasserstoffpartialdrücken und hohen Feldstärken dominiert (Katsaounis *et al.*, 2005a,b, 2006; Tampakas *et al.*, 2006). Vayenas *et al.* (2007) publizieren kürzlich auf Basis dieser These ein analytisches Modell zur Vorhersage der Protonenleitfähigkeit vollständig befeuchteter Nafion-Membranen. Dieses reproduziert die experimentell beobachteten Abhängigkeiten nach Aussage der Autoren „halb-quantitativ“ und bestätigt einen zuvor gefundenen empirischen Zusammenhang (Katsaounis *et al.*, 2005a).

Grötsch *et al.* (2007) finden kürzlich mit Hilfe eines dynamischen, zweiphasigen und isothermen *Sandwich*-Modells (Ziegler *et al.*, 2005; Ziegler, 2005) galvanostatisch und rheostatisch mehrdeutige Kennlinien. Als Ursache hierfür identifizieren die Autoren Flutungserscheinungen in den Katalysatorschichten und Gasdiffusionslagen.

Im vorliegenden Kapitel soll ein autokatalytischer Wasserproduktionsmechanismus als weitere Quelle für nichtlineares Betriebsverhalten näher betrachtet werden. Umfassende Vorarbeiten hierzu sind von Benziger und Mitarbeitern erbracht worden. In einer frühen Studie entdecken Moxley *et al.* (2003) erstmals mehrfach stationäres Verhalten beim Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle ohne externe Befeuchtung. Die Zelle wird hierzu ausgehend von unterschiedlichen Anfangsbedingungen jeweils mit tro-

ckenen Reaktionsgasen beschickt und über einem konstanten Lastwiderstand betrieben. Je nach Membranwassergehalt zu Beginn des Experimentes, der durch vorheriges Spülen mit feuchtem Stickstoff eingestellt wird, beobachten die Autoren den Übergang in einen stationären Zustand, der entweder durch einen niedrigen oder einen hohen Zellstrom charakterisiert ist. Die Autoren bezeichnen den Zustand mit niedrigem Zellstrom als *gelöschten*, den mit hohem Zellstrom als *gezündeten Zustand* und stellen die Analogie zu einem gekühlten Rührkesselreaktor her. Als Ursache wird ein autokatalytischer Wasserproduktionsmechanismus identifiziert, der im anschließenden Abschnitt 4.1 im Detail erläutert wird. Mit Hilfe eines einfachen Modells erklären die Autoren die experimentellen Beobachtungen und diskutieren den Einfluss verschiedener Betriebsparameter (Moxley *et al.*, 2003; Chia *et al.*, 2004).

Die Benziger-Gruppe präsentiert anschließend eine Fülle von experimentellen Befunden, welche das im Zusammenhang mit dem autokatalytischen Mechanismus stehende komplexe nichtlineare Verhalten demonstrieren (Benziger *et al.*, 2004, 2005). Neben Sprungbefragungen des Systems über die Zelltemperatur und den Eingangsvolumenstrom der Reaktanten, diskutieren die Autoren insbesondere das transiente Verhalten nach Änderungen des Lastwiderstandes und entdecken dabei ungewöhnlich große Zeitkonstanten von mehreren Stunden. Die Ursache hierfür wird ursprünglich in einem Wechselspiel zwischen Membranquellung und Verformung der porösen Gasdiffusionslagen vermutet (Benziger *et al.*, 2005). Aus modelltheoretischen (Nazarov und Promislow, 2006) und experimentellen Analysen (Benziger *et al.*, 2007) stellt sich jedoch kürzlich heraus, dass sich beim Übergang von einem gelöschten Zustand (geringer Membranwassergehalt) in einen gezündeten Zustand (hoher Wassergehalt) im Inneren der Membran eine Wasserkonzentrationsfront ausprägt. Diese bewegt sich nur sehr langsam und verursacht damit das träge Systemverhalten.

Im Rahmen der vorliegenden Analyse soll geklärt werden, wie sich der autokatalytische Wasserproduktionsmechanismus auf die Strom-Spannungs-Kennlinie der PEM-Brennstoffzelle auswirkt. Die Kennlinie erlaubt eine effiziente Charakterisierung des stationären Betriebsverhaltens. In den bisherigen Arbeiten ist dieser Aspekt jedoch noch nicht berücksichtigt worden und lässt damit Raum für einen Beitrag zu diesem Thema. Darüber hinaus soll die „Lücke“ zwischen Normal-Betrieb, d. h. mit ausreichender Befeuchtung der Reaktionsgase, und Selbstbefeuchtungsbetrieb geschlossen werden. Im Unterschied zu den obigen Quellen wird deshalb erstmals die relative Feuchte der Eingangsgase als Betriebsparameter berücksichtigt und dessen Auswirkungen auf die Kennlinie studiert. Der Selbstbefeuchtungsbetrieb, der dabei von besonderer praktischer Bedeutung ist, ist in der vorliegenden Studie als Spezialfall enthalten.

Im ersten Abschnitt des Kapitels wird hierzu zunächst ein qualitatives Modell formuliert, welches die relevanten Grundphänomene berücksichtigt. Dieses wird im Folgenden als Minimalmodell bezeichnet. Im zweiten Abschnitt wird dessen Verhalten untersucht und ausführlich diskutiert. Zum Abschluss erfolgt die Betrachtung der Grenzen der vorliegenden Analyse und eine flankierende Diskussion ausgewählter experimenteller Befunde aus der Literatur.

4.1 Minimalmodell

Als Ursache für das beobachtete nichtlineare Verhalten (Moxley *et al.*, 2003) lässt sich ein autokatalytischer Mechanismus identifizieren. Dieser kommt durch das Zusammenwirken dreier Effekte zustande:

- (1) durch den nichtlinearen Zusammenhang zwischen relativer Gasfeuchte und Membranleitfähigkeit,
- (2) durch eine positive Rückkopplung eines sinkenden Membranwiderstandes auf den Zellstrom und
- (3) durch die Kopplung zwischen Zellstrom und relativer Feuchte der Reaktionsgase im Inneren der Zelle.

Die drei Effekte sollen im Folgenden näher betrachtet werden. Zu (1): wie bereits in der Einleitung erwähnt, erhöht sich mit zunehmendem Membranwassergehalt die Mobilität der Protonen und damit die Membranleitfähigkeit. Umfangreiche Messungen hierzu wurden vor allem in der ersten Hälfte der 1990er Jahre durchgeführt (z. B. Springer *et al.*, 1991; Morris und Sun, 1993; Zawodzinski *et al.*, 1993; Sone *et al.*, 1996). Abbildung 4.1 zeigt den Zusammenhang zwischen relativer Gasfeuchte und Membranleitfähigkeit. Deutlich erkennbar ist, dass die Leitfähigkeit mit wachsender Feuchte um mehrere Zehnerpotenzen zunimmt.

Zu (2): im potentiostatischen und rheostatischen Betrieb erlaubt der äußere elektrische Stromkreis eine positive Rückkopplung eines sinkenden Membranwiderstandes auf dem Zellstrom. Dies soll hier für den potentiostatischen Betrieb gezeigt werden. Ausgangspunkt ist die Maschenregel für eine Brennstoffzelle, die mit einem Potentiostaten verknüpft ist:

$$U_{\text{const}} = U_0 - \eta(i) - r^M i .$$

Hierin ist U_{const} [V] die konstante Spannung des Potentiostaten, U_0 [V] die Ruhespannung der Brennstoffzelle, η [V] eine Überspannung, welche die Spannungsverluste der anodischen und kathodischen Prozesse repräsentiert, i [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$] die Stromdichte der Zelle und r^M [$\Omega \cdot \text{m}^2$] schließlich der auf die Querschnittsfläche

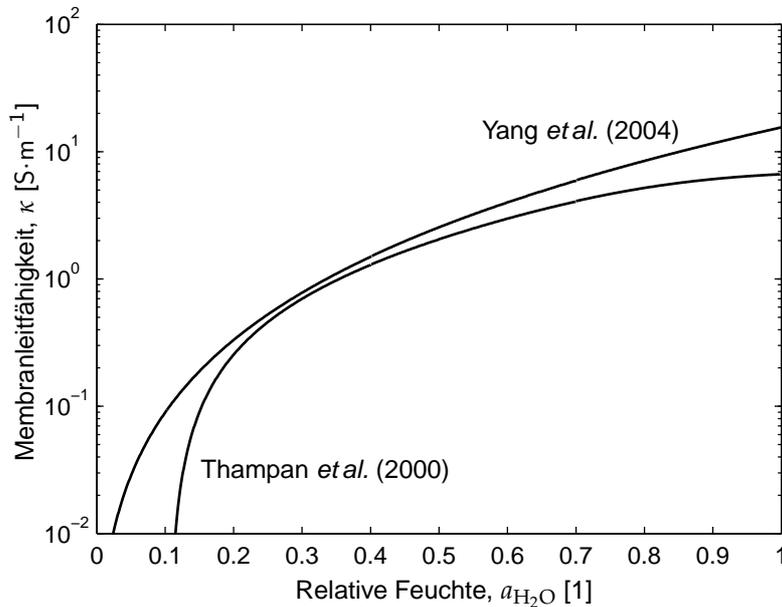


Abbildung 4.1: Zusammenhang zwischen relativer Gasfeuchte und Membranleitfähigkeit für $T = 353,15 \text{ K}$; empirische Korrelation nach Yang *et al.* (2004) und modelltheoretischer Zusammenhang von Thampan *et al.* (2000).

der Membran-Elektroden-Einheit bezogene Membranwiderstand. Aus obiger Gleichung wird die implizite Funktion

$$F(r^M, i) = U_0 - U_{\text{const}} - \eta(i) - r^M i = 0$$

gewonnen und daraus die Ableitung $\partial i / \partial r^M$ gebildet:

$$\frac{\partial i}{\partial r^M} = -\frac{i}{\frac{\partial \eta}{\partial i} + r^M}.$$

Wird berücksichtigt, dass die Überspannung η mit steigendem Strom stets zunimmt und deshalb $\partial \eta / \partial i > 0$ gilt, folgt schließlich gemeinsam mit $i, r^M > 0$:

$$\frac{\partial i}{\partial r^M} < 0. \quad (4.1)$$

Damit führt ein sinkender Membranwiderstand r^M stets zu einem Anstieg der Stromdichte i . Analog lässt sich dies für den rheostatischen Betrieb zeigen.

Zu (3): der letzte der drei Zusammenhänge koppelt den Zellstrom und damit die Wasserproduktionsrate mit der relativen Feuchte der Reaktionsgase im Inneren der Zelle. Er wird durch die in der Brennstoffzelle ablaufenden physikalisch-chemischen

Prozesse bestimmt und bedarf einer sorgfältigen Untersuchung. Wie sich zeigen wird, führt ein Anstieg des Zellstromes unter bestimmten Betriebsbedingungen zu einem Anstieg des Wassergehaltes in der Zelle.

In Summe ergeben die drei Zusammenhänge einen autokatalytischen Mechanismus für die Wasserproduktion: aufgrund des ersten Zusammenhangs führt eine Erhöhung der Gasfeuchte stets zu einer Erhöhung der Membranleitfähigkeit und damit zu einem Sinken des Membranwiderstandes. Dies bewirkt aufgrund des zweiten Zusammenhangs im potentiostatischen und rheostatischen Betrieb eine Erhöhung des Zellstroms und damit eine Erhöhung der Wasserproduktionsrate. Über den dritten Zusammenhang führt dies schließlich zu einer weiteren Erhöhung der Gasfeuchte im Zellinneren.

Ob sich aufgrund der genannten Effekte tatsächlich mehrdeutiges Betriebsverhalten ausprägt, hängt von den Nichtlinearitäten selbst und den gewählten Betriebsparametern ab. Mit Hilfe des im Folgenden herzuleitenden Modells soll dies untersucht werden. Zielsetzung ist es dabei, ein möglichst leicht behandelbares, qualitativ richtiges Modell zu formulieren, mit dessen Hilfe grundlegende Prinzipien verstanden werden können. Die hierzu nötigen Modellannahmen und die daraus resultierenden Grenzen der folgenden Analyse werden im Abschnitt 4.3 ausführlich diskutiert.

Im Folgenden werden die Materialbilanzen und die elektrische Modellseite hergeleitet. Abschließend werden einige, für die spätere Diskussion nützliche, analytische Zusammenhänge gewonnen.

4.1.1 Materialbilanzen

Zuerst soll eine einfache Wasserbilanz für die Brennstoffzelle formuliert werden. Diese stellt den oben erwähnten Zusammenhang zwischen Zellstrom und relativer Gasfeuchte im Zellinneren her. Danach wird die Sauerstoffbilanz hergeleitet. Diese ist nötig, um den Sauerstoffpartialdruck in der kathodischen Katalysatorschicht zu bestimmen, der im anschließenden Abschnitt 4.1.2 in die Funktion $\eta^C(i)$ einfließt.

Wasserbilanz

Ausgangspunkt ist eine integrale Wasserbilanz für die gesamte Brennstoffzelle:

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \bar{j}_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{AG}} + \bar{j}_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{CG}} - \bar{j}_{\text{H}_2\text{O},\text{out}}^{\text{AG}} - \bar{j}_{\text{H}_2\text{O},\text{out}}^{\text{CG}} + \frac{Ai}{2F} \quad (4.2)$$

Hierin ist $n_{\text{H}_2\text{O}}$ [mol] die Wassermenge im Inneren der Zelle, $\bar{j}_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{AG}}$ [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$] der dem anodischen Gaskompartiment zugeführte Wasserdampfstrom und $\bar{j}_{\text{H}_2\text{O},\text{out}}^{\text{AG}}$

[mol·s⁻¹] der das anodische Gaskompartiment verlassende Wasserdampfstrom. $\bar{J}_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{CG}}$ [mol·s⁻¹] und $\bar{J}_{\text{H}_2\text{O},\text{out}}^{\text{CG}}$ [mol·s⁻¹] sind der dem kathodischen Gaskompartiment zufließende bzw. der daraus abfließende Wasserdampfstrom. A [m²] steht für die Querschnittsfläche der Membran-Elektroden-Einheit, i [A·m⁻²] für die Stromdichte und F [A·s·mol⁻¹] für die Faraday-Konstante.

Die Wassermenge ist einerseits in der Membran und andererseits in den Gasphasen auf der Anoden- und Kathodenseite gespeichert (Gaskompartimente, Gasdiffusionslagen und Katalysatorschichten). Wird von idealem Gasverhalten ausgegangen (*Annahme 1*), ein isothermes System angenommen (*Annahme 2*) und flüssiges Wasser vernachlässigt (*Annahme 3*) gilt:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \int_{V^A} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^A}{RT} dV + \int_{V^C} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^C}{RT} dV + \int_{V^M} \lambda \rho^M X dV . \quad (4.3)$$

V^A , V^C und V^M [m³] sind dabei das Gasvolumen der Anode und Kathode bzw. das Volumen der Membran. R [J·mol⁻¹·K⁻¹] ist die universelle Gaskonstante, T [K] die Temperatur und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [Pa] der Partialdruck von Wasserdampf. Die Größen λ [mol_{H₂O}·mol_{SO₃H}⁻¹], ρ^M [kg·m⁻³] und X [mol_{SO₃H}·kg⁻¹] sind der Wassergehalt, die Dichte und die Ionentauscherkapazität der Membran (z. B. Neubrand, 1999).

Für die weitere Herleitung soll die starke Vereinfachung getroffen werden, dass sich das Wasser innerhalb der gesamten Zelle homogen verteilt (*Annahme 4*). Dies hat zum einen zur Folge, dass etwaige Wasserkonzentrationsprofile entlang der Strömungskanäle vernachlässigt werden. Insbesondere für kleine Zellen ist dies eine zulässige Annahme. Zum anderen werden durch die obige Vereinfachung die Ortsgradienten orthogonal zur Membran vernachlässigt. Diese Annahme ist besonders für dünne Membranen geeignet und setzt einen geringen Stofftransportwiderstand in den Gasdiffusionslagen voraus. Es folgt:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (V^A + V^C) \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} + V^M \lambda \rho^M X . \quad (4.4)$$

Als nächstes soll die Stoffmenge $n_{\text{H}_2\text{O}}$ als Funktion der relativen Feuchte

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s} \quad (4.5)$$

im Inneren der Zelle ausgedrückt werden. Die Größe $p_{\text{H}_2\text{O}}^s$ [Pa] ist dabei der Sättigungsdampfdruck von Wasser. Mit Hilfe der Variable $a_{\text{H}_2\text{O}}$ lässt sich der Zustand des Wasserdampfes gut charakterisieren. Da die Anwesenheit von flüssigem Wasser ausgeschlossen wird (*Annahme 3*), darf die relative Feuchte nur Werte zwischen Null

und Eins annehmen. Dies liefert einen guten Indikator zur Beurteilung der Modellgrenzen. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der Tatsache, dass der Zusammenhang zur Membranleitfähigkeit als Ansatz der Form $\kappa = \kappa(a_{\text{H}_2\text{O}})$ bereitsteht und damit weitere Umrechnungen unnötig sind. Wird die obige Beziehung in Gleichung (4.4) eingesetzt und das Phasengleichgewicht $\lambda = \lambda(a_{\text{H}_2\text{O}})$ berücksichtigt, so folgt:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (V^A + V^C) \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^s a_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} + V^M \lambda(a_{\text{H}_2\text{O}}) q^M X. \quad (4.6)$$

Zeitableitung liefert unter Berücksichtigung der Zusammenhänge $q^M = q^M(\lambda)$ und $X = X(\lambda)$ (z. B. Neubrand, 1999)

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{da_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \left\{ (V^A + V^C) \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^s}{RT} + \dots \right. \\ \left. + V^M \frac{\partial \lambda}{\partial a_{\text{H}_2\text{O}}} \left(q^M X + \lambda X \frac{\partial q^M}{\partial \lambda} + \lambda q^M \frac{\partial X}{\partial \lambda} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Der Term in der geschweiften Klammer dividiert durch die Querschnittsfläche A der Membran-Elektroden-Einheit soll im Folgenden als Wasserkapazität der Zelle χ [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$] zusammengefasst werden. Es folgt damit:

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = A \chi \frac{da_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}. \quad (4.8)$$

Als Nächstes wird die rechte Seite der Bilanzgleichung (4.2) als Funktion der Größe $a_{\text{H}_2\text{O}}$ formuliert. Hierzu werden die Molenströme unter Berücksichtigung des idealen Gasverhaltens (Annahme 1) und unter Vernachlässigung von Flüssigwasser (Annahme 3) wie folgt ausgedrückt:

$$\bar{j}_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{AG}} = A \frac{f_{\text{in}}^{\text{AG}} p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{AG}}}{RT} \quad \bar{j}_{\text{H}_2\text{O},\text{out}}^{\text{AG}} = A \frac{f_{\text{out}}^{\text{AG}} p_{\text{H}_2\text{O},\text{out}}^{\text{AG}}}{RT}. \quad (4.9)$$

Gleiches gilt für die Kathodenseite. Das Symbol f [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$] steht hierbei für den auf die Fläche der Membran-Elektroden-Einheit bezogenen Volumenstrom.

Aus der bereits getroffenen Annahme, dass sich das Wasser homogen in der gesamten Zelle verteilt (Annahme 4), lassen sich die Wasserdampfpartialdrücke am Austritt der Anodenseite $p_{\text{H}_2\text{O},\text{out}}^{\text{AG}}$ und am Austritt Kathodenseite $p_{\text{H}_2\text{O},\text{out}}^{\text{CG}}$ mit Hilfe der relativen Feuchte $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ausdrücken. Für die Wasserbilanz folgt dann gemeinsam mit dem Zusammenhang (4.8):

$$\chi \frac{da_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{f_{\text{in}}^{\text{AG}} p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{AG}}}{RT} + \frac{f_{\text{in}}^{\text{CG}} p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{CG}}}{RT} - \frac{(f_{\text{out}}^{\text{AG}} + f_{\text{out}}^{\text{CG}})}{RT} p_{\text{H}_2\text{O}}^s a_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{i}{2F}. \quad (4.10)$$

Mit Hilfe der Vereinfachung $p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{AG}} = p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{CG}} =: p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}$ und der weiteren Annahme $f_{\text{out}}^{\text{AG}} + f_{\text{out}}^{\text{CG}} = f_{\text{in}}^{\text{AG}} + f_{\text{in}}^{\text{CG}}$ (Annahme 5) folgt:

$$\chi \frac{da_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{(f_{\text{in}}^{\text{AG}} + f_{\text{in}}^{\text{CG}})}{RT} (p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^s a_{\text{H}_2\text{O}}) + \frac{i}{2F}. \quad (4.11)$$

Mit dem Gesamtvolumenstrom $f_{\text{in}} := f_{\text{in}}^{\text{AG}} + f_{\text{in}}^{\text{CG}}$ ergibt sich daraus schließlich:

$$\chi \frac{da_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{f_{\text{in}}}{RT} (p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^s a_{\text{H}_2\text{O}}) + \frac{i}{2F}. \quad (4.12)$$

Obige Differentialgleichung wird im Folgenden als Wasserbilanz bezeichnet und stellt den Ausgangspunkt für alle weiteren Betrachtungen dar. Die Beziehung verknüpft auf plausible Weise die Stromdichte i , die im Quellterm der Bilanz auftritt mit der integralen relativen Feuchte des Gases im Inneren der Zelle. Der Term $f_{\text{in}} p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} / RT$ stellt die der Zelle zugeführte Wasserdampfmenge dar und $f_{\text{in}} p_{\text{H}_2\text{O}}^s a_{\text{H}_2\text{O}} / RT$ repräsentiert den abgeführten Wasserdampfstrom.

Die eingeführte Wasserkapazität χ [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$] ist hierbei eine Funktion der Zustandsvariable $a_{\text{H}_2\text{O}}$ (siehe Gleichung (4.7)). Da die relative Feuchte $a_{\text{H}_2\text{O}}$ die einzige dynamische Zustandsvariable des Modells darstellen wird und in der folgenden Analyse nur das stationäre Verhalten des Systems von Interesse ist, ist der exakte Wert von χ irrelevant. Wichtig ist nur, dass $\chi > 0$ ist. Dies lässt sich für das interessierende Betriebsfenster $0 \leq a_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1$ rechnerisch nachweisen.

Sauerstoffbilanz

In einem zweiten Schritt soll ein Zusammenhang für den Sauerstoffpartialdruck in der kathodischen Katalysatorschicht hergeleitet werden. Ausgangspunkt hierfür ist zunächst die quasi-stationäre (Annahme 6) Sauerstoffbilanz für das kathodische Gas-kompartiment:

$$0 = \bar{J}_{\text{O}_2,\text{in}}^{\text{CG}} - \bar{J}_{\text{O}_2,\text{out}}^{\text{CG}} - A \bar{j}_{\text{O}_2}^{\text{CD}} |_{\text{CG}|_{\text{CD}}}. \quad (4.13)$$

Hierin ist \bar{J}_{O_2} [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$] der Sauerstoffmolenstrom und $\bar{j}_{\text{O}_2}^{\text{CD}} |_{\text{CG}|_{\text{CD}}}$ [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] die Sauerstoffmolenstromdichte in der kathodischen Gasdiffusionsschicht (CD) an der Grenze zum Gaskompartiment (CG). Mit Hilfe der Annahme idealen Gasverhaltens (Annahme 1) und der Gegenwart einer dritten Spezies, z. B. Stickstoff (Annahme 7) folgt dann:

$$0 = \frac{f_{\text{in}}^{\text{CG}} (p - p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}) x_{\text{O}_2,\text{in,dry}}}{RT} - \frac{f_{\text{out}}^{\text{CG}} p_{\text{O}_2}^{\text{CG}}}{RT} - \bar{j}_{\text{O}_2}^{\text{CD}} |_{\text{CG}|_{\text{CD}}}. \quad (4.14)$$

Hierbei ist p [Pa] der Gesamtdruck und $x_{\text{O}_2,\text{in,dry}}$ [1] der Sauerstoffmolenbruch im trockenen Kathodengas am Eintritt der Zelle. Mit Hilfe der Annahme $f_{\text{out}}^{\text{CG}} = f_{\text{in}}^{\text{CG}}$ (Annahme 5') lässt sich aus obiger Gleichung der Sauerstoffpartialdruck im kathodischen Gaskompartiment bestimmen:

$$p_{\text{O}_2}^{\text{CG}} = (p - p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}) x_{\text{O}_2,\text{in,dry}} - \frac{RT}{f_{\text{in}}^{\text{CG}}} \bar{j}_{\text{O}_2}^{\text{CD}} \Big|_{\text{CG}|\text{CD}} . \quad (4.15)$$

Als Nächstes wird die quasi-stationäre (Annahme 6') Sauerstoffbilanz für die kathodische Gasdiffusionsschicht formuliert:

$$0 = -\frac{\partial}{\partial z} \bar{j}_{\text{O}_2}^{\text{CD}} . \quad (4.16)$$

Die Variable z stellt die Ortskoordinate orthogonal zur Membran-Elektroden-Einheit dar. An der Grenze $\text{CG}|\text{CD}$ sei $z=0$. Die Gradienten in den anderen beiden Ortsrichtungen werden vernachlässigt (Annahme 8). Die Randbedingungen für die obige Gleichung lauten:

$$p_{\text{O}_2}^{\text{CD}} \Big|_{\text{CG}|\text{CD}} = p_{\text{O}_2}^{\text{CG}} \quad (4.17)$$

$$\bar{j}_{\text{O}_2}^{\text{CD}} \Big|_{\text{CD}|\text{CC}} = \frac{i}{4F} . \quad (4.18)$$

Der Index $\text{CD}|\text{CC}$ steht hierbei für die Grenze zwischen kathodischer Gasdiffusionsschicht und Katalysatorschicht. Aus den Beziehungen (4.16) und (4.18) ergibt sich:

$$\bar{j}_{\text{O}_2}^{\text{CD}} = \frac{i}{4F} \quad \forall z . \quad (4.19)$$

Mit Hilfe des Fickschen Gesetzes (Annahme 9) folgt hieraus:

$$-\frac{D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}}{RT} \frac{\partial p_{\text{O}_2}^{\text{CD}}}{\partial z} = \frac{i}{4F} . \quad (4.20)$$

Nach Ortsintegration und unter Berücksichtigung der Randbedingung (4.17) ergibt sich für den Sauerstoffpartialdruck in der kathodischen Katalysatorschicht:

$$p_{\text{O}_2}^{\text{CC}} = p_{\text{O}_2}^{\text{CG}} - \frac{d^{\text{CD}} RT}{D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}} \frac{i}{4F} . \quad (4.21)$$

Hierin ist d^{CD} [m] die Dicke der kathodischen Gasdiffusionsschicht und $D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] der effektive Diffusionskoeffizient von Sauerstoff. Wird die Beziehung (4.21) mit

Gleichung (4.15) kombiniert und angenommen, dass $f_{\text{in}}^{\text{CG}} = f_{\text{in}}/2$ ist (*Annahme 10*), dann folgt schließlich der gesuchte Zusammenhang:

$$p_{\text{O}_2}^{\text{CC}} = (p - p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}) x_{\text{O}_2,\text{in,dry}} - i \frac{RT}{4F} \left(\frac{2}{f_{\text{in}}} + \frac{d^{\text{CD}}}{D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}} \right). \quad (4.22)$$

Auch die obige Beziehung liefert plausible Ergebnisse. Für den Fall $i = 0$ ist der Sauerstoffpartialdruck am Reaktionsort identisch mit dem am Zelleintritt. Der Term $(p - p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}})$ berücksichtigt hierbei die Verdünnung des trockenen Eintrittsgases durch Wasserdampf. Für eine zunehmende Stromdichte fällt der Sauerstoffpartialdruck in der Reaktionszone. Der Anstieg $\partial p_{\text{O}_2}^{\text{CC}} / \partial i$ hängt dabei erwartungsgemäß vom Eingangsvolumenstrom f_{in} und dem Sauerstoff-Transportwiderstand $d^{\text{CD}}/D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$ ab.

4.1.2 Elektrische Modellseite

Ausgangspunkt für die Herleitung der elektrischen Modellseite ist erneut die Maschenregel. Folgende Annahmen werden getroffen: die anodischen Spannungsverluste sind vernachlässigbar (*Annahme 11*) und die Ladungsbilanzen für das Membraninnere und die kathodische Doppelschicht sind quasi-stationär, da deren Zeitkonstanten sehr viel kleiner als die der Wasserbilanz sind (*Annahme 12*). Darüber hinaus wird angenommen, dass die Reaktionsrate innerhalb der dünnen kathodischen Katalysatorschicht einheitlich ist (*Annahme 13*). Es folgt dann:

$$U = U_0 - \underbrace{\frac{RT}{\alpha F} \ln \left\{ \frac{i}{d^{\text{CC}} a_{\text{I}_0}} \frac{c_{\text{O}_2,\text{ref}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{CC}} / RT} \right\}}_{\eta^{\text{C}}(i)} - \underbrace{\frac{d^{\text{M}}}{\kappa(a_{\text{H}_2\text{O}})}}_{\Delta\phi^{\text{M}}(i)} i. \quad (4.23)$$

Hierin ist U [V] die Klemmenspannung der Brennstoffzelle und η^{C} [V] die kathodische Überspannung. Letztere wird mit Hilfe eines Tafel-Ansatzes bestimmt (Wang und Wang, 2005). Der Spannungsverlust über der Membran $\Delta\phi^{\text{M}}$ [V] ergibt sich aus dem Ohmschen Gesetz. Der Term d^{M}/κ steht hierbei für den flächenbezogenen Widerstand der Membran mit d^{M} [m] der Membrandicke und κ [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$] der Membranleitfähigkeit. Für den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit κ und der relativen Feuchte $a_{\text{H}_2\text{O}}$ wird die empirische Korrelation von Yang *et al.* (2004) verwendet, die aus Untersuchungen an Nafion-Membranen gewonnen wurde:

$$\kappa = 1,3 \cdot 10^{-5} \exp \left(14 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{0,2} \right) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}. \quad (4.24)$$

Wie bereits erwähnt, stellt die obige Beziehung einen der drei Bestandteile des autokatalytischen Wasserproduktionsmechanismus dar. Im Unterschied zu bisherigen Analysen werden in dieser Arbeit hierfür erstmals auch andere Ansätze getestet. Hierauf wird im Abschnitt 4.2 näher eingegangen.

Abschließend wird eine Beziehung benötigt, welche die Klemmenspannung der Brennstoffzelle U mit der Stromdichte i verknüpft und damit die elektrische Last der Zelle charakterisiert. Die Gleichungen (4.25) und (4.26) geben hierfür zwei Beziehungen an, die alternativ für den potentiostatischen und rheostatischen Betrieb gelten:

$$0 = U_{\text{const}} - U \quad (4.25)$$

$$0 = r_{\text{load}} i - U . \quad (4.26)$$

Hierin ist U_{const} [V] die konstante Spannung des Potentiostaten und r_{load} [$\Omega \cdot \text{m}^2$] ein auf die Fläche der Membran-Elektroden-Einheit bezogener Lastwiderstand.

4.1.3 Nützliche analytische Zusammenhänge

Zum Abschluss dieses Abschnittes sollen einige für die spätere Diskussion nützliche Zusammenhänge aus den Modellgleichungen (4.12) und (4.22)–(4.26) gewonnen werden. Zunächst wird die stationäre Lösung der Wasserbilanz (4.12) betrachtet:

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{steady-state}} = \frac{RT}{f_{\text{in}} p_{\text{H}_2\text{O}}^s} \frac{i}{2F} + \frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s} . \quad (4.27)$$

Die obige Gleichung verknüpft die stationäre relative Feuchte des Gases im Zellinneren mit der Stromdichte und der der Zelle zugeführten Wassermenge. Für den Fall, dass kein Strom fließt und folglich kein Wasser produziert wird, ist die relative Feuchte des Gases im Zellinneren erwartungsgemäß identisch mit der des Gases am Zelleintritt. Für eine zunehmende Stromdichte und damit eine zunehmende Wasserproduktionsrate wächst $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{steady-state}}$ an. Wie groß der Einfluss der Stromdichte auf die relative Feuchte ist, hängt dabei vom flächenbezogenen Eingangsvolumenstrom f_{in} ab. Für große f_{in} wird die relative Feuchte im Inneren der Zelle im Wesentlichen durch die Feuchte des eintretenden Gases bestimmt und hängt nur schwach von der Stromdichte ab. Für kleine f_{in} hingegen ist der Einfluss von i auf $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{steady-state}}$ groß.

Gleichung (4.27) lässt sich umstellen, um daraus diejenige Stromdichte zu bestimmen, die nötig ist, um eine bestimmte relative Feuchte im Zellinneren einzustellen:

$$i = \frac{2F f_{\text{in}}}{RT} \left(p_{\text{H}_2\text{O}}^s a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{steady-state}} - p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} \right) . \quad (4.28)$$

Aus Gleichung (4.28) ist in Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen erkennbar, dass für einen wachsenden Volumenstrom eine zunehmend höhere Stromdichte nötig ist, um die relative Feuchte im Inneren der Zelle auszulasten.

In einem zweiten Schritt soll die Sauerstoffbilanz (4.22) näher betrachtet werden. Aus dieser lässt sich ein nützlicher Zusammenhang für die sog. Grenzstromdichte i_{lim} [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$] gewinnen. Die Grenzstromdichte stellt die maximal mögliche Stromdichte der Brennstoffzelle dar. Bei Erreichen dieser fällt der Partialdruck einer der Reaktanten in der entsprechenden Katalysatorschicht aufgrund der Stofftransportwiderstände auf Null. Die zugehörige Überspannung strebt in diesem Fall gegen Unendlich (Anode) bzw. minus Unendlich (Kathode). In guter Näherung lässt sich annehmen, dass für $x_{\text{O}_2,\text{in,dry}} < 0,5$ stets die Kathode limitiert (*Annahme 11'*). Aus Gleichung (4.22) ergibt sich mit $p_{\text{O}_2}^{\text{CC}} \rightarrow 0$:

$$i_{\text{lim}} = (p - p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}})x_{\text{O}_2,\text{in,dry}} \frac{4F}{RT} \left(\frac{1}{2/f_{\text{in}} + d^{\text{CD}}/D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}} \right). \quad (4.29)$$

Für den Fall, dass der Stofftransportwiderstand $d^{\text{CD}}/D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$ verschwindet, folgt aus dem obigen Zusammenhang die stöchiometrisch maximal erreichbare Stromdichte i_{stoi} [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]:

$$i_{\text{stoi}} = (p - p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}})x_{\text{O}_2,\text{in,dry}} \frac{4F}{RT} \frac{f_{\text{in}}}{2}. \quad (4.30)$$

Beide Beziehungen liefern plausible Ergebnisse. Sowohl die stöchiometrisch maximal erreichbare Stromdichte i_{stoi} als auch die Grenzstromdichte i_{lim} hängen hauptsächlich vom Eingangsvolumenstrom sowie dem Sauerstoffmolenbruch am Eintritt der Zelle und damit von der zugeführten Sauerstoffmenge ab. Der Grenzstrom i_{lim} wird erwartungsgemäß zusätzlich durch den Sauerstoff-Transportwiderstand beeinflusst.

4.2 Analyse und Diskussion des Minimalmodells

Für die folgende Analyse werden die Modellgleichungen (4.12) und (4.22)–(4.26) mit Hilfe des Modellierungswerkzeuges ProMoT implementiert und in der Simulationsumgebung DIVA numerisch behandelt. Tabelle 4.1 auf Seite 95 zeigt den verwendeten Parametersatz, der im Folgenden den Basisfall charakterisiert.

Aufgrund der Vielzahl der eingeflossenen Annahmen ist eine Strukturierung des Modells auf der Phasenebene, wie im vorherigen Kapitel diskutiert, nicht mehr sinnvoll. Auf der Apparateebene hingegen ist dies ohne Einschränkung möglich. Abbil-

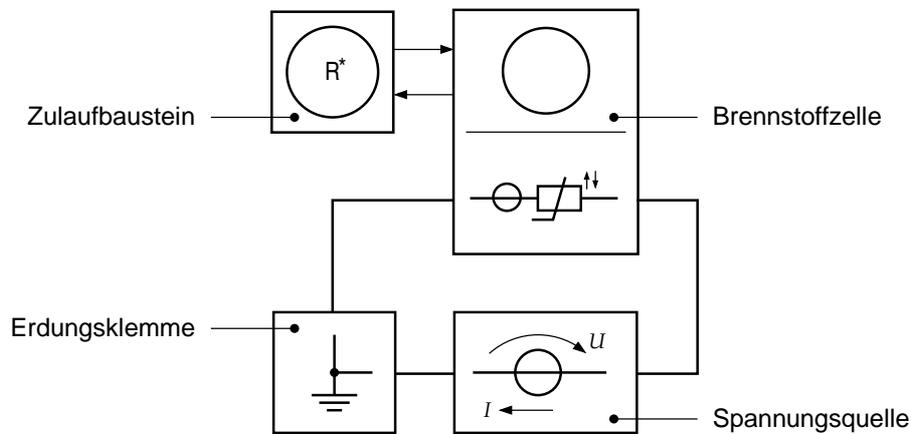


Abbildung 4.2: Strukturierte Darstellung des Minimalmodells (Apparateebene).

Abbildung 4.2 zeigt die zugehörige strukturierte Form des Modells. Der Brennstoffzellenbaustein enthält dabei die Materialbilanzen (4.12) und (4.22) sowie die konstitutiven Gleichungen (4.23) und (4.24). Über die nicht-elektrische Schnittstelle erhält dieser vom benachbarten Zulaufbaustein den Gesamtmassenstrom, den Wasserdampfmassestrom und den Sauerstoffmassenstrom und bekommt damit die Informationen f_{in} , $p_{H_2O,in}$ und $x_{O_2,in,dry}$ übermittelt.

Die elektrische Schnittstelle ist ebenfalls voll funktionsfähig. Der Brennstoffzellenbaustein ist in der Lage, über die beiden konstitutiven Gleichungen (4.23) und (4.24) einen Zusammenhang zwischen Klemmenspannung und fließendem Strom herzustellen. Die elektrische Beschaltung der Zelle, d. h. die Auswahl einer der Gleichungen (4.25), (4.26) erfolgt durch Verknüpfung des Brennstoffzellenbausteins mit einem geeigneten Baustein für die elektrische Last. Im vorliegenden Fall ist dies eine ideale Spannungsquelle (Abbildung 4.2).

Im Folgenden soll das stationäre Verhalten des Minimalmodells genauer untersucht werden. Im ersten Abschnitt werden hierzu zunächst einige Vorüberlegungen angestellt. In den beiden darauf folgenden Abschnitten erfolgt die Analyse und Diskussion des potentiostatischen und rheostatischen Betriebs.

4.2.1 Mehrdeutige Kennlinien und Vorüberlegungen

Abbildung 4.3 zeigt drei Strom-Spannungs-Kennlinien, die mit Hilfe des Modells für unterschiedliche Eingangsfeuchten bestimmt werden können. Für den Fall, dass das Gas am Eintritt der Zelle ausreichend befeuchtet wird, ergibt sich eine „gewöhnliche“, monoton fallende Kennlinie (Volllinie in Abbildung 4.3(a)). Die anderen bei-

Größe	Wert
Temperatur, T [K]	353,15
Druck, p [Pa]	$1,01325 \cdot 10^5$
Molenbruch Sauerstoff, $x_{\text{O}_2, \text{in, dry}}$ [1]	0,21
Dicke der kathodischen Gasdiffusionslage*, d^{CD} [m]	$300 \cdot 10^{-6}$
Dicke der kathodischen Katalysatorschicht*, d^{CC} [m]	$10 \cdot 10^{-6}$
Durchtrittskoeffizient*, α [1]	1,0
Produkt aus Austauschstromdichte und innerer Reaktionsoberfläche*, ai_0 [$\text{A} \cdot \text{m}^{-3}$]	10^4
Referenz-Sauerstoffkonzentration*, $c_{\text{O}_2, \text{ref}}$ [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]	40
Dicke der Membran, d^M [m]	$127 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.1: Modellparameter für den Basisfall. Die mit einem * markierten Größen werden von Wang und Wang (2005) übernommen.

den Kurven zeigen den Verlauf der Funktion $U_0 + \eta^C(i)$ (Strichpunktlinie) und den Verlauf von $\Delta\phi^M(i)$ (Strichlinie). Subtraktion dieser liefert gemäß Gleichung (4.23) die Kennlinie.

Abbildung 4.3(b) zeigt den Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie bei einem Betrieb ohne Befeuchtung der Reaktionsgase. Diese weist einen steilen Abfall der Zellspannung auf. Ursache hierfür ist eine geringe Membranleitfähigkeit, wodurch sich bereits bei geringen Stromdichten verhältnismäßig große Spannungsverluste $\Delta\phi^M$ einstellen. Am Schnittpunkt der beiden Funktionen $U_0 + \eta^C(i)$ und $\Delta\phi^M(i)$ fällt die Klemmenspannung U auf Null. Die zugehörige Stromdichte wird als Kurzschlussstromdichte bezeichnet und liegt im vorliegenden Fall weit unterhalb der Grenzstromdichte i_{lim} .

Abbildung 4.3(c) zeigt schließlich eine simulierte Strom-Spannungs-Kennlinie für moderate Befeuchtung. Die relative Feuchte des Gases am Zelleintritt beträgt in diesem Fall 10%. Die Kennlinie weist ausgeprägte lokale Extrema auf, welche durch den Verlauf der Funktion $\Delta\phi^M(i)$ verursacht werden (Strichlinie in Abbildung 4.3(c)). Im vorliegenden Fall besitzt diese ein Maximum an der Stelle i^{max} , während sie in den anderen beiden Fällen monoton wächst (Abbildungen 4.3(a) und (b)). Wegen der beiden Extrema der Strom-Spannungs-Kennlinie weist die Brennstoffzelle im potentiostatischen Betrieb mehrfache stationäre Arbeitspunkte auf. Für eine Spannung von 0,3 V kann die Zelle beispielsweise bei ca. $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ oder nahe des Grenzstroms betrieben werden. Dazwischen existiert noch ein dritter stationärer Arbeitspunkt bei ca. $0,38 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dieser ist jedoch instabil.

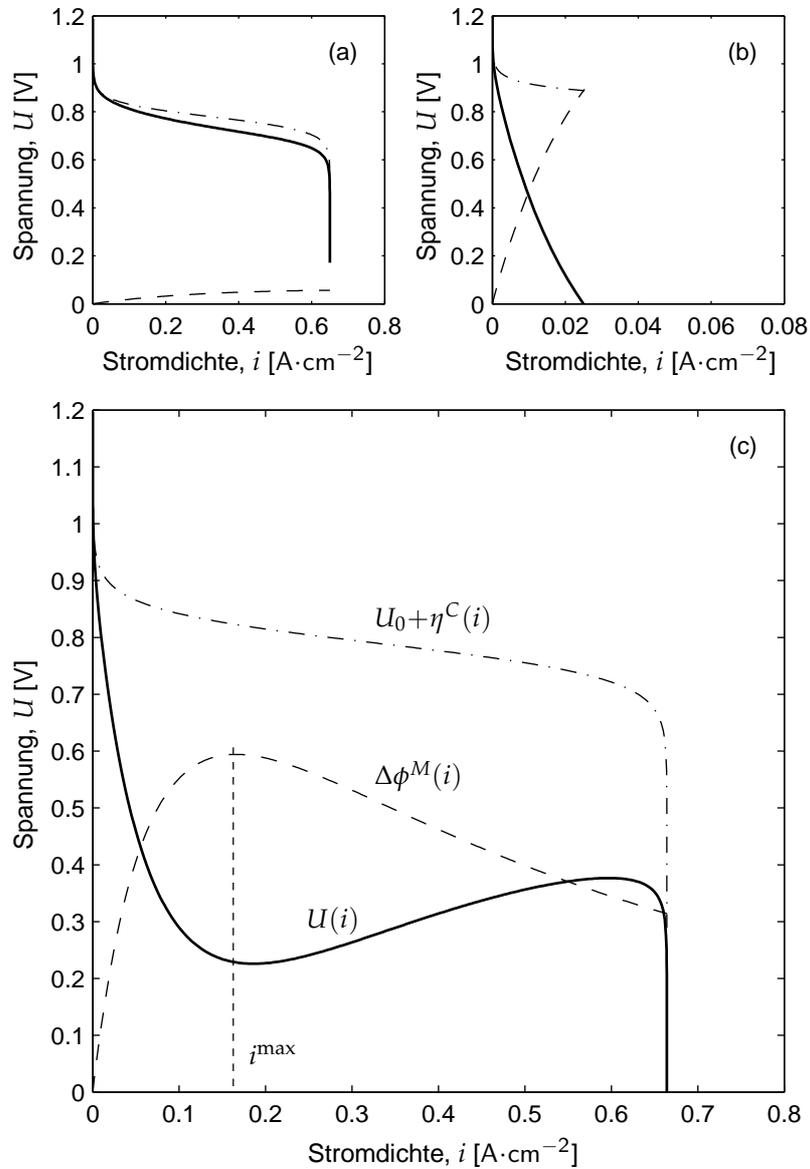


Abbildung 4.3: Simulierte Strom-Spannungs-Kennlinien (Volllinien) für verschiedene Eingangsfeuchten: (a) ausreichende Befeuchtung ($\varphi_{\text{in}} = 0,7$), (b) ohne Befeuchtung ($\varphi_{\text{in}} \approx 0$), (c) moderate Befeuchtung ($\varphi_{\text{in}} = 0,1$). Die Strichlinien und Strichpunktlinien zeigen jeweils den Verlauf des Spannungsverlustes über der Membran $\Delta\phi^M(i)$ und den Verlauf der Klemmenspannung zuzüglich der kathodischen Überspannung $U_0 + \eta^C(i)$. Der trockene Gesamtvolumenstrom am Zelleintritt beträgt in drei allen Fällen $f_{\text{in,dry}} = 23,4 \text{ Nml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Der überraschende Verlauf der Funktion $\Delta\phi^M(i)$ lässt sich anhand der Modellgleichungen erläutern. Ausgangspunkt ist folgende Gleichung, die ursprünglich in Beziehung (4.23) eingeflossen ist:

$$\Delta\phi^M = \frac{d^M}{\kappa(a_{\text{H}_2\text{O}})} i. \quad (4.31)$$

Die beiden Variablen $a_{\text{H}_2\text{O}}$ und i in der obigen Gleichung sind über die Wasserbilanz miteinander verknüpft. Zunächst soll mit Hilfe der stationären Lösung (4.28) die Stromdichte eliminiert werden und der Spannungsverlust der Membran als Funktion $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{steady-state}})$ ausgedrückt werden. Es folgt:

$$\Delta\phi^M = \frac{d^M}{\kappa(a_{\text{H}_2\text{O}})} \frac{2F f_{\text{in}}}{RT} \left(p_{\text{H}_2\text{O}}^s a_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} \right). \quad (4.32)$$

Da in der vorliegenden Analyse ausschließlich das stationäre Verhalten diskutiert werden soll, wird im Folgenden auf den Index „steady-state“ verzichtet. Die obige Gleichung besitzt ein Maximum an der Stelle $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$:

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}} : \quad \kappa(a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}) + \left. \frac{\partial\kappa}{\partial a_{\text{H}_2\text{O}}} \right|_{a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s} - a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}} \right) = 0. \quad (4.33)$$

Mit Hilfe von Gleichung (4.28) lässt sich hieraus auch ein i^{max} ermitteln, welches das Maximum der Funktion $\Delta\phi^M(i)$ bestimmt (Abbildung 4.3(c)). Im Unterschied zu i^{max} ist die Lage von $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ jedoch unabhängig vom Eingangsvolumenstrom f_{in} . Dies vereinfacht die weitere Diskussion.

Die obige Gleichung zeigt, dass $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ im Wesentlichen von der relativen Feuchte des eintretenden Gases $p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}/p_{\text{H}_2\text{O}}^s =: \varphi_{\text{in}}$ abhängig ist. Abbildung 4.4 stellt diesen Zusammenhang dar, der im vorliegenden Fall numerisch ermittelt wurde. Gut erkennbar ist, dass sich die Lage des Maximums der Funktion $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}})$ für eine wachsende relative Feuchte am Zelleintritt in Richtung größerer $a_{\text{H}_2\text{O}}$ verschiebt.

Um sicherzustellen, dass das Auftreten dieses Maximums nicht nur auf eine besondere Eigenschaft des gewählten Ansatzes für $\kappa(a_{\text{H}_2\text{O}})$ (Yang *et al.*, 2004) zurückgeht, wurden im Rahmen der vorliegenden Analyse, wie bereits erwähnt, noch zwei weitere Ansätze untersucht. Beim Ersten handelt es sich um die bereits frühzeitig veröffentlichte empirische Korrelation von Springer *et al.* (1991), beim Zweiten um das komplexe Modell von Thampan *et al.* (2000). Alle drei Ansätze liefern ähnliche Ergebnisse. Es lässt sich zeigen, dass die obige Gleichung nur dann eine physikalisch sinnvolle Lösung $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0$ liefert, wenn die Funktion $\kappa(a_{\text{H}_2\text{O}})$ konvex ist. Dies ist für alle drei Ansätze der Fall. Aus Gründen der numerischen Robustheit wird für die vorliegende Modellformulierung der Ansatz von Yang *et al.* (2004) verwendet.

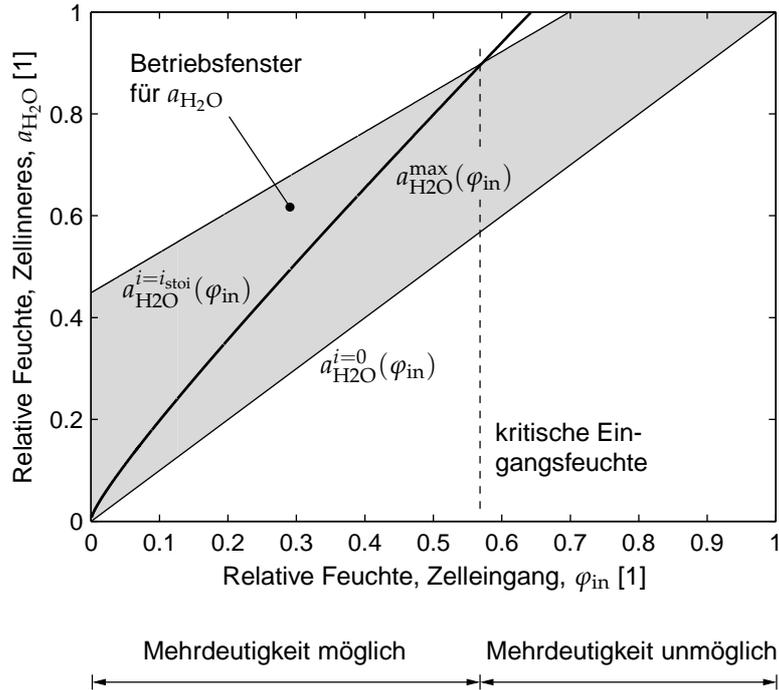


Abbildung 4.4: Lage des Maximums der Funktion $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}})$ als Funktion der relativen Feuchte am Zelleingang $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}(\varphi_{\text{in}})$. Relative Feuchte des Gases im Inneren der Zelle ohne Stromproduktion $a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=0}(\varphi_{\text{in}})$ und bei Stromproduktion am stöchiometrischen Limit $a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=i_{\text{stoi}}}(\varphi_{\text{in}})$ als Funktion der relativen Feuchte am Zelleintritt.

Die beiden anderen Kurven in der obigen Abbildung 4.4 stellen den Verlauf der relativen Feuchte $a_{\text{H}_2\text{O}}$ im Zellinneren als Funktion der relativen Feuchte φ_{in} des Eintrittsgases dar — zum einen für den Fall, dass die Zelle keinen Strom produziert $a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=0}(\varphi_{\text{in}})$ und zum anderen dafür, dass die Zelle den stöchiometrisch maximal möglichen Strom liefert $a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=i_{\text{stoi}}}(\varphi_{\text{in}})$. Beide Funktionen lassen sich aus den Gleichungen (4.27) und (4.30) gewinnen

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=0} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s} \quad (4.34)$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=i_{\text{stoi}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s} (1 - x_{\text{O}_2,\text{in,dry}}) + \frac{p x_{\text{O}_2,\text{in,dry}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s} \quad (4.35)$$

und begrenzen das Betriebsfenster für $a_{\text{H}_2\text{O}}$ (graue Fläche in Abbildung 4.4):

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=0} \leq a_{\text{H}_2\text{O}} \leq a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=i_{\text{stoi}}} \quad (4.36)$$

Für den Fall, dass die relative Feuchte des Gases am Zelleintritt so eingestellt wird, dass das Maximum der Funktion $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}})$ innerhalb des Betriebsfensters (4.36) liegt, wird somit eine mehrdeutige Kennlinie wie die aus Abbildung 4.3(c) möglich.

Der Schnittpunkt der Funktionen $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}(\varphi_{\text{in}})$ und $a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=\text{stoi}}(\varphi_{\text{in}})$ markiert eine kritische Eingangsfeuchte, oberhalb welcher das Maximum der Funktion $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}})$ stets außerhalb des Betriebsfensters liegt und eine mehrdeutige Kennlinie unmöglich wird (Abbildung 4.4). Dies erklärt, warum die in Abbildung 4.3(a) dargestellte Kennlinie keine Extrema aufweist. Die genaue Lage der Kurve $a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=\text{stoi}}(\varphi_{\text{in}})$ und damit der erwähnte Schnittpunkt hängen über den Sättigungsdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}^s$ von der Temperatur ab (Gleichung (4.35)). Für fallende Temperaturen wächst die kritische Eingangsfeuchte, weil die Kurve $a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=\text{stoi}}(\varphi_{\text{in}})$ an der Ordinate nach oben verschoben wird. Daraus lässt sich bereits hier schlussfolgern, dass insbesondere für niedrige Temperaturen mit dem Auftreten mehrdeutiger Kennlinien zu rechnen ist.

Um die Kennlinien in Abbildung 4.3 vollständig erklären zu können, muss neben der genauen Lage $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ des Maximums der Funktion $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}})$ zusätzlich auch der Funktionswert an der entsprechenden Stelle $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}})$ berücksichtigt werden. Wie aus Gleichung (4.32) erkennbar ist, hängt der Betrag des Maximums vom flächenbezogenen Eingangsvolumenstrom f_{in} ab. Je höher f_{in} ist, desto größer wird auch der Wert $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}})$. Hieraus folgt, dass insbesondere für hohe Volumenströme der maximale Spannungsverlust der Membran die zur Verfügung stehende Spannung $U_0 + \eta^C(i)$ überschreiten kann. In einem solchen Fall führt dies schließlich zu einer „ausgetrockneten“ Strom-Spannungs-Kennlinie, ähnlich jener aus Abbildung 4.3(b).

4.2.2 Lösungslandkarte für den potentiostatischen Betrieb und Einfluss ausgewählter Gestaltungs- und Betriebsparameter

Aus den Vorüberlegungen wird deutlich, dass insbesondere für eine geringe Eingangsfeuchte φ_{in} mehrdeutige Strom-Spannungs-Kennlinien möglich sind. Ob sich das Maximum der Funktion $\Delta\phi^M(i)$ jedoch tatsächlich in der Kennlinie durchsetzt, hängt vom konkreten Verlauf der Funktion $\eta^C(i)$ bzw. genauer von den Ableitungen $d\eta^C/di$ und $d\Delta\phi^M/di$ in der Nähe von i^{max} ab. Mit Hilfe einer Bifurkationsanalyse der Modellgleichungen (4.12) und (4.22)–(4.26) lässt sich dieser Sachverhalt genauer studieren.

Abbildung 4.5(c) zeigt eine Schar von zweiparametrischen Bifurkationskurven für den potentiostatischen Betrieb. Das Diagramm wird im Folgenden als Lösungslandkarte bezeichnet. Auf dessen Abszisse ist der trockene, flächenbezogene Eingangsvolumenstrom $f_{\text{in,dry}}$ aufgetragen. Dieser tritt in den weiteren Betrachtungen an die

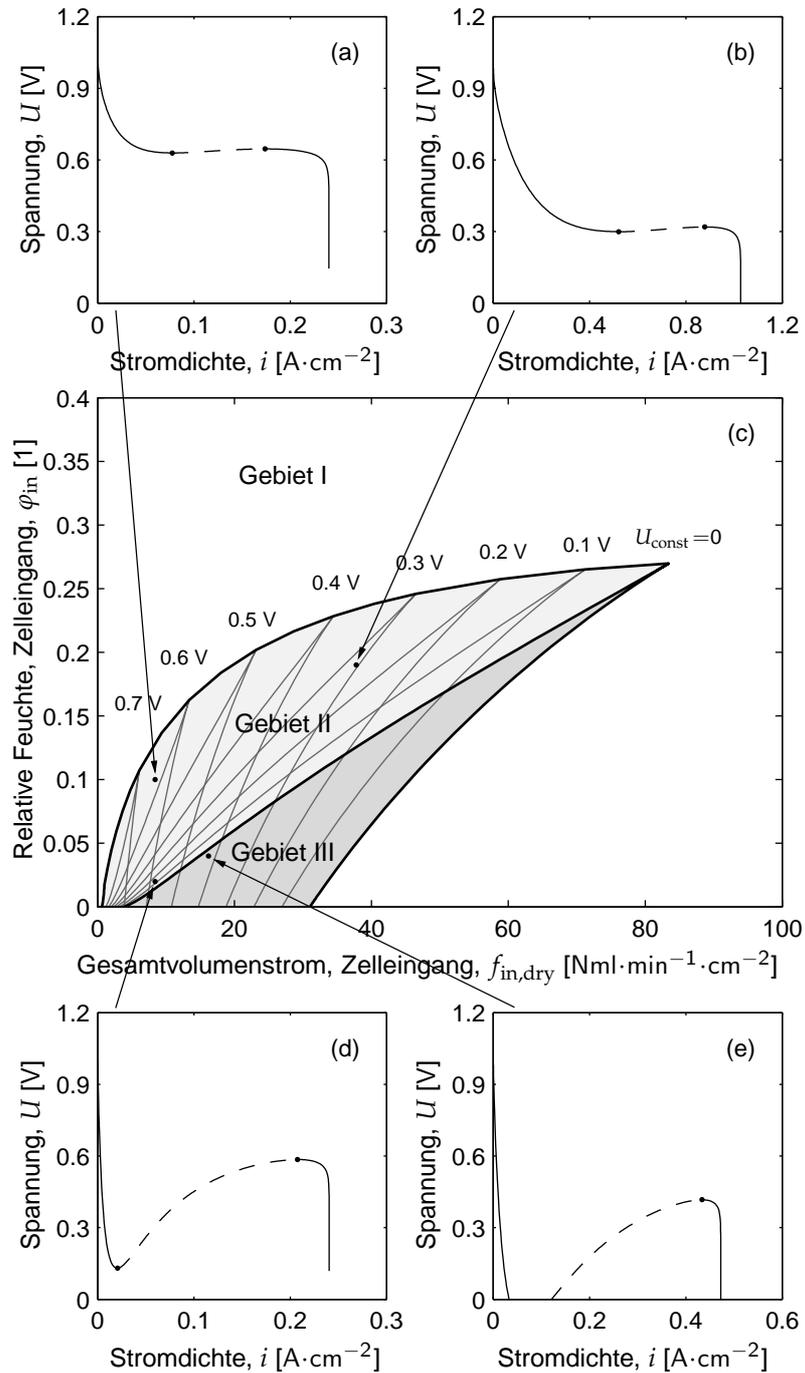


Abbildung 4.5: (c) Schar zweiparametrischer Bifurkationskurven (Lösungslandkarte) für den potentiostatischen Betrieb und (a), (b), (d), (e) zugehörige Strom-Spannungs-Kennlinien. Die Strichlinien kennzeichnen jeweils den instabilen Ast der Strom-Spannungs-Kennlinien im potentiostatischen Betrieb.

Stelle des Gesamtvolumenstroms f_{in} . Beide Größen sind über die folgende Beziehung miteinander verknüpft:²⁰

$$f_{\text{in,dry}} = f_{\text{in}} \frac{(p - p_{\text{H}_2\text{O,in}})}{p}. \quad (4.37)$$

Die Größe $f_{\text{in,dry}}$ ist im Vergleich zu f_{in} besonders gut experimentell zugänglich. Darüber hinaus hängt sie unabhängig von $p_{\text{H}_2\text{O,in}}$ linear mit der stöchiometrisch maximal erreichbaren Stromdichte i^{stoi} zusammen (siehe obige Beziehung und Gleichung (4.30)).

Auf der Ordinate des Bifurkationsdiagramms ist die relative Gasfeuchte am Zelleintritt φ_{in} aufgetragen (Abbildung 4.5(c)). Diese Größe beeinflusst die der Brennstoffzelle zugeführte Wasserdampfmenge und stellt den zweiten interessierenden Betriebsparameter dar. Alle anderen Parameter werden entsprechend Tabelle 4.1 eingestellt. Deren Einfluss wird im zweiten Teil dieses Abschnittes betrachtet.

Die grauen dreiecksförmigen Kurven in Abbildung 4.5(c) sind die bereits erwähnten Bifurkationskurven, die jeweils für verschiedene konstante Spannungen numerisch ermittelt werden können. Für den Fall, dass die beiden Betriebsparameter $f_{\text{in,dry}}$ und φ_{in} innerhalb eines dieser Dreiecke liegen, weist die resultierende Kennlinie bei der zugehörigen Spannung mehrdeutiges Betriebsverhalten auf (z. B. Abbildung 4.5(b)).

Die Spitzen der Bifurkationskurven bilden eine Grenzlinie,²¹ die gemeinsam mit der Bifurkationskurve für die Spannung von 0 V das Parametergebiet in drei Bereiche aufteilt (Abbildung 4.5(c)). Ein Parametersatz aus Gebiet I führt dabei zu einer gewöhnlichen, monoton fallenden Strom-Spannungs-Kennlinie, qualitativ ähnlich der in Abbildung 4.3(a) dargestellten Kurve.

Eine Verringerung der Eingangsfeuchte führt in das angrenzende Gebiet II. In diesem Bereich des Parameterraums weisen die Kennlinien ausgeprägte Extrema auf und stimmen qualitativ mit der Kennlinie aus Abbildung 4.3(c) überein. Für den Fall, dass die Betriebsparameter in der rechten Hälfte des Gebietes II liegen, prägt sich die Mehrdeutigkeit dabei besonders bei niedrigen Spannungen aus (Abbildung 4.5(b)). Ein Parametersatz aus dem linken, oberen Bereich führt hingegen zu Mehrdeutigkeiten bei tendenziell höheren Spannungen (Abbildung 4.5(a)). Für den Fall, dass die Parameter schließlich aus dem linken unteren Abschnitt des Gebietes II gewählt werden, weisen die Kennlinien ausgeprägte Extrema über mehrere hundert mV auf (Abbildung 4.5(d)), was aus der Überlappung der Bifurkationskurven in diesem Bereich resultiert.

²⁰Diese lässt sich aus der Gesamtmassenbilanz und der Wasserbilanz um den Gasbefeuchter gewinnen.

²¹Die Spitzen der Bifurkationskurven werden als *Cusp*-Punkte bezeichnet. Die erwähnte Grenzlinie heißt *Hysteresis Variety*.

Die Grenzen des benachbarten Gebietes III werden, wie bereits erwähnt, durch die Bifurkationskurve für die Spannung von 0 V gebildet. Für sämtliche Kennlinien aus diesem Gebiet liegt das Zellspannungsminimum im Strom-Spannungs-Diagramm unterhalb der Abszisse (Abbildung 4.5(e)). Die Kennlinie zerfällt damit in zwei Teile. Der erste Teil ist durch einen steilen Abfall der Zellspannung charakterisiert und soll im Folgenden als *Niederstrom-Ast* bezeichnet werden. Der zweite Teil, der *Hochstrom-Ast* genannt werden soll, weist ein ausgeprägtes Spannungsmaximum auf und ist vom restlichen Teil der Kennlinie isoliert.

An der rechten Grenze von Gebiet III (Abbildung 4.5(c)) fällt schließlich das Zellspannungsmaximum im Strom-Spannungs-Diagramm ebenfalls unter die Abszisse. Nur der Niederstrom-Ast bleibt als monoton fallende Kennlinie übrig.

Der oben erwähnte isolierte Hochstrom-Ast der Kennlinie ist experimentell nicht ohne weiteres erreichbar und wurde deshalb vermutlich bisher noch nicht zufällig beobachtet. Eine schrittweise Verringerung der Stromdichte, ausgehend von $i=0$ würde auf dem Niederstrom-Ast bis zum Einbruch der Zellspannung ($U=0$) herabführen. Das gleiche Resultat liefert eine schrittweise Verringerung der Zellspannung. Auch in diesem Fall würde lediglich der Niederstrom-Ast vermessen werden. Eine geeignete Möglichkeit zum Erreichen des Hochstrom-Astes stellt ein dreistufiges Experiment dar. In einem ersten Schritt müsste die Zelle zunächst potentiostatisch bei ausreichender Befeuchtung in der Nähe der Grenzstromdichte betrieben werden. Im zweiten Schritt erfolgt die Abschaltung des Befeuchters. Je nach Größe des Einzugsgebietes des stationären Punktes auf dem Hochstrom-Ast schwingt sich das System dort ein. In einem anschließenden galvanostatischen Experiment lässt sich der Hochstrom-Ast dann durch schrittweises Verringern der Stromdichte vermessen. Hogarth und Benziger (2006) haben kürzlich den isolierten Hochstrom-Ast einer solchen Kennlinie an einer kleinen Wasserstoff/Sauerstoff-PEM-Brennstoffzelle beobachten können. Zum Erreichen des Hochstrom-Astes spritzen die Autoren in ihrer Analyse statt Wasserdampf eine kleine Menge flüssigen Wassers direkt in das anodische Gaskompartiment.

Einfluss ausgewählter Betriebsparameter

Abbildung 4.6 zeigt vier verschiedene Lösungslandkarten, anhand derer sich der Einfluss ausgewählter Betriebsparameter studieren lässt. Zunächst soll mit der Betriebstemperatur begonnen werden. Abbildung 4.6(a) zeigt, dass die Gebiete II und III, die im Folgenden unter dem Begriff *interessierendes Gebiet* zusammengefasst werden, für abnehmende Betriebstemperatur wachsen. Wie bereits in den Vorüberlegungen in Abschnitt 4.2.1 diskutiert, wächst mit abnehmender Temperatur die kri-

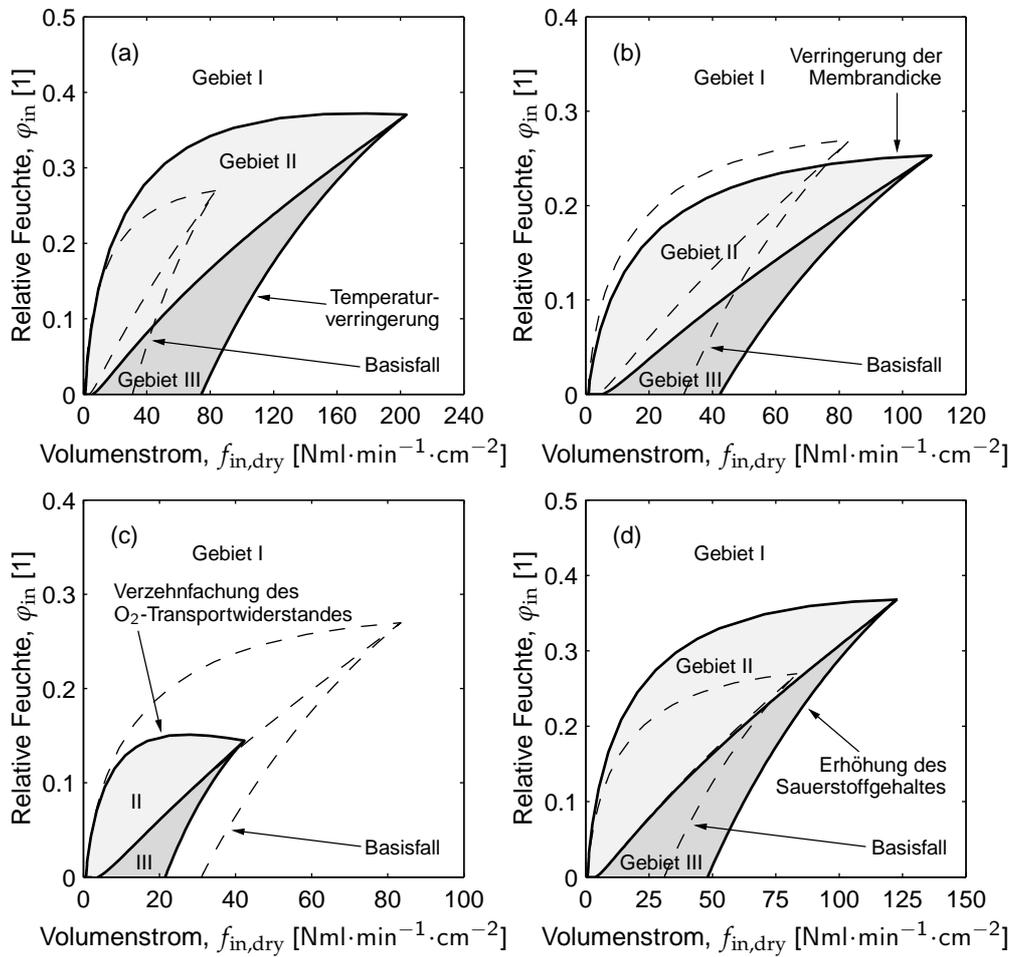


Abbildung 4.6: Einfluss ausgewählter Modellparameter auf die Lösungslandkarten für den potentiostatischen Betrieb: (a) Verringerung der Betriebstemperatur auf $T = 343,15 \text{ K}$, (b) Verringerung der Membrandicke auf $d^M = 89 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, (c) Erhöhung der Dicke der Gasdiffusionsschicht auf $d^{CD} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, (d) Erhöhung des Sauerstoffmolenbruches am Eintritt der Zelle auf $x_{\text{O}_2, \text{in}, \text{dry}} = 0,3$. Die Strichlinien markieren jeweils die Lösungslandkarte für den Basisfall (Tabelle 4.1).

tische Eingangsfeuchte, unterhalb derer mehrdeutige Kennlinien auftreten können. Dies sorgt dafür, dass sich das Gebiet II nach oben ausdehnen kann. Darüber hinaus folgt aus Gleichung (4.32), dass der Maximalwert der Funktion $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}})$ für wachsende $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ sinkt. Dies erlaubt, dass der Volumenstrom, der ebenfalls in die Größe $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}})$ einfließt, unter sonst gleichen Bedingungen wesentlich höhere Werte annehmen darf. Neben der erwähnten Ausdehnung hin zu größeren Eingangsfeuchten verschieben sich deshalb die Grenzen des interessierenden Gebietes auch hin zu größeren Eingangsvolumenströmen (Abbildung 4.6(a)).

Abbildung 4.6(b) gibt Aufschluss über den Einfluss der Membrandicke. Gut erkennbar ist, dass sich für eine Verkleinerung dieses Parameters das interessierende Gebiet hin zu höheren Volumenströmen vergrößert. Aus den Vorüberlegungen ist bekannt, dass die Lage des Maximums der Funktion $\Delta\phi^M(a_{\text{H}_2\text{O}})$ jedoch unabhängig von der Membrandicke ist (Gleichung (4.33)). Der Maximalwert selbst hängt allerdings linear von diesem Parameter ab (Gleichung (4.32)). Analog zu den obigen Betrachtungen erlaubt dies, bei sonst gleichen Bedingungen, wesentlich größere Volumenströme und führt zu einer Vergrößerung des interessierenden Gebietes hin zu größeren $f_{\text{in,dry}}$.

Als Nächstes soll der Einfluss der Dicke der kathodischen Gasdiffusionsschicht d^{CD} und damit der Einfluss des Sauerstoff-Transportwiderstandes betrachtet werden. Abbildung 4.6(c) zeigt eine Verkleinerung des interessierenden Gebietes für den Fall, dass d^{CD} vergrößert wird. Der Parameter hat zunächst keine Auswirkungen auf den Verlauf der Kurve $\Delta\phi^M(i)$ sondern beeinflusst stattdessen auf den Verlauf der Funktion $\eta^C(i)$ (Gleichungen (4.22) und (4.23)). Für eine zunehmende Schichtdicke fällt die Kurve $\eta^C(i)$ steiler ab und erschwert, dass sich das Maximum der Funktion $\Delta\phi^M(i)$ in der Kennlinie durchsetzen kann. Dieses Ergebnis demonstriert die Wichtigkeit der Funktion $\eta^C(i)$ in der vorliegenden Analyse. Insbesondere bei Berücksichtigung von Flutungserscheinungen in einem künftigen verfeinerten Modell können sich daraus interessante Zusammenhänge ergeben.

Abbildung 4.6(d) illustriert abschließend den Einfluss des Sauerstoffmolenbruchs am Eintritt der Zelle. Deutlich erkennbar ist eine Vergrößerung des interessierenden Gebietes für den Fall, dass der Sauerstoffmolenbruch vergrößert wird. Dies hat zwei Ursachen. Zunächst führt eine Erhöhung des Parameters ähnlich wie eine Verringerung der Dicke der Gasdiffusionsschicht zu einem weniger steilen Verlauf der Funktion $\eta^C(i)$ (Gleichungen (4.22) und (4.23)) mit den oben diskutierten Konsequenzen. Zum Zweiten bewirkt die Erhöhung des Sauerstoffmolenbruches eine Erhöhung der kritischen Eingangsfeuchte (Gleichung (4.35) und Abbildung 4.4). Dies führt analog zur bereits diskutierten Temperaturverringerung ebenfalls zu einer Vergrößerung des interessierenden Gebietes.

Der Einfluss des Betriebsdruckes ist hier nicht dargestellt. Eine Erhöhung dieses Parameters führt zu einem ähnlichen Ergebnis wie die oben betrachtete Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes. Dies lässt sich an Hand der Beziehungen (4.22) und (4.35) nachvollziehen.

Zusammenfassend soll zu den obigen Betrachtungen festgehalten werden, dass die hier untersuchten Gestaltungs- und Betriebsparameter neben den Größen $f_{in,dry}$ und φ_{in} einen großen Einfluss auf die Lage des interessierenden Gebietes besitzen. Deutlich erkennbar ist, dass die Neigung zu mehrdeutigem Betriebsverhalten insbesondere für Zellen mit dünnen Membranen beim Betrieb bei niedrigen Temperaturen, hohem Sauerstoffgehalt und hohen Drücken deutlicher ausgeprägt ist.

4.2.3 Lösungslandkarte für den rheostatischen Betrieb

Benziger *et al.* (2004) haben frühzeitig die besondere Bedeutung des rheostatischen Betriebs für die Untersuchung des autonomen Verhaltens der Brennstoffzelle hervorgehoben. Während sich ein elektrischer Lastwiderstand unproblematisch sprunghaft ändern lässt, ist eine sprunghafte Strom- bzw. Spannungsänderung stets mit einem Regelvorgang eines entsprechenden Galvanostaten bzw. Potentiostaten verbunden. Darüber hinaus „sieht“ die Brennstoffzelle in einer praktischen Anwendung statt einer konstanten Spannung oder eines konstanten Stroms eher eine Lastimpedanz oder den Innenwiderstand eines angeschlossenen Wechselrichters. Im Folgenden soll deshalb auf die ursprünglichen Arbeiten der Benziger-Gruppe zurückgekommen werden, die sich vor allem mit dem rheostatischen Betrieb befassen.

Abbildung 4.7(a) zeigt die Lösungslandkarte für den rheostatischen Betrieb, welche durch eine Schar zweiparametriger Bifurkationskurven für verschiedene konstante Lastwiderstände r_{load} gebildet wird. Für den Fall, dass die beiden Betriebsparameter $f_{in,dry}$ und φ_{in} innerhalb einer der Bifurkationskurven liegen, wird die resultierende Kennlinie für den zugehörigen Widerstand analog zu den vorherigen Betrachtungen mehrdeutiges Betriebsverhalten zeigen.

Auch hier lassen sich drei Gebiete unterscheiden, die ähnliche Eigenschaften wie im potentiostatischen Betrieb aufweisen. Gebiet III, für den Fall $r_{load} = 0$, ist dabei identisch mit dem Gebiet III im potentiostatischen Betrieb. Anhand von Gleichung (4.26) lässt sich nachvollziehen, dass für $r_{load} = 0$ auch $U = 0$ gilt und die beiden Gebiete deshalb zusammen fallen müssen. Gebiet II fällt für den rheostatischen Betrieb dagegen wesentlich kleiner aus. Der Grund hierfür ist, dass nur ein kleiner Teil der potentiostatisch mehrdeutigen Kennlinien auch rheostatisch mehrdeutig ist. Insbesondere jene Kennlinien, deren Zellspannungsminimum in der Nähe von 0 V liegt, weisen im rheostatischen Betrieb mehrfache stationäre Arbeitspunkte auf.

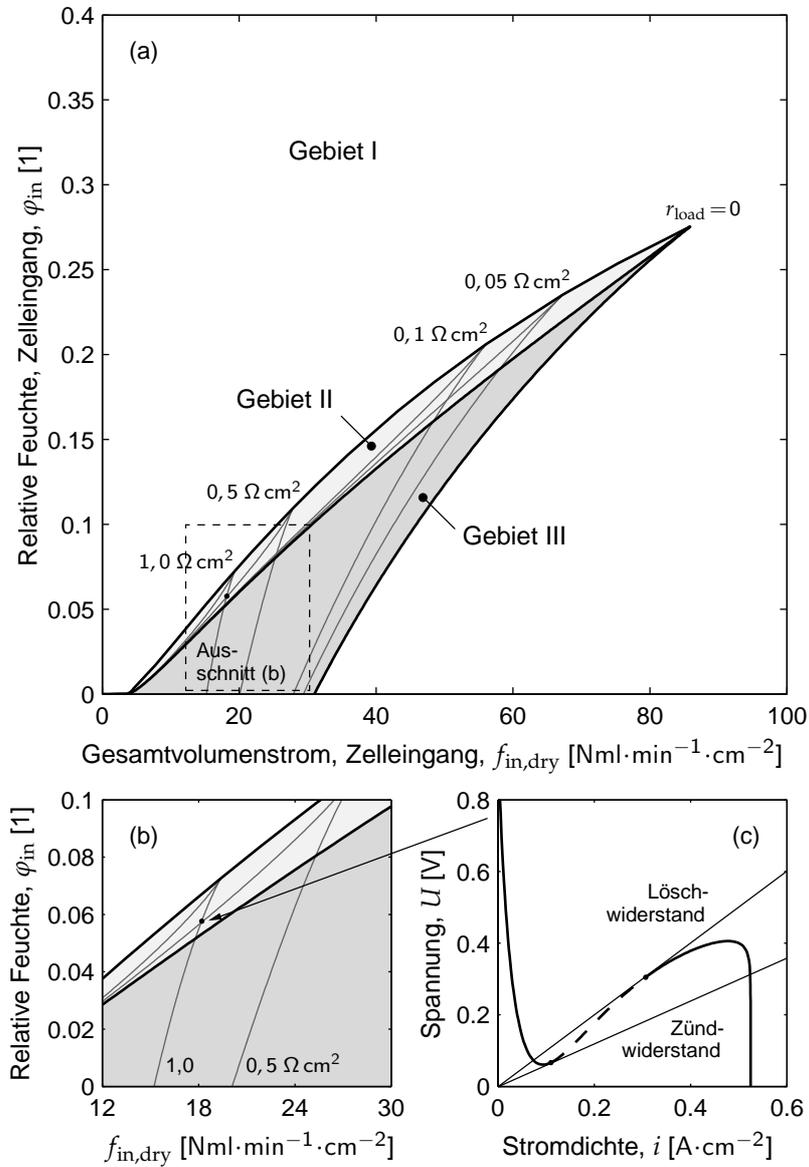


Abbildung 4.7: (a), (b) Lösungslandkarte für den rheostatischen Betrieb und (c) ausgewählte Strom-Spannungs-Kennlinie. Diese zeigt mehrdeutiges Betriebsverhalten zwischen dem Zünd- und dem Löschwiderstand. Der gestrichelte Teil der Kennlinie ist im rheostatischen Betrieb instabil.

Die Abbildungen 4.7(b) und (c) zeigen eine interessante Eigenschaft der Lösungslandkarte, die erstmals im Rahmen der Arbeit von Krüger (2007) herausgestellt wird. Für jeden Punkt in Gebiet II lassen sich stets zwei Bifurkationskurven finden, die diesen Punkt jeweils auf ihrer rechten Flanke (Kurve 1) bzw. auf ihrer linken Flanke (Kurve 2) beherbergen (Abbildung 4.7(b)). Der zur Bifurkationskurve 1 zugehörige und größere Lastwiderstand wird im Folgenden als *Löschwiderstand*, der zur Kurve 2 gehörende, kleinere Widerstand als *Zündwiderstand* bezeichnet. Zünd- und Löschwiderstand begrenzen dabei den Bereich der Lastwiderstände, für welche die resultierende Kennlinie mehrdeutig ist (Abbildung 4.7(c)). Wird ein Lastwiderstand innerhalb dieses Intervalls gewählt, stellt sich abhängig davon, ob der Zündwiderstand zuvor unterschritten oder der Löschwiderstand zuvor überschritten wurde, ein gezündeter Zustand (hoher Strom) oder ein gelöschter Zustand ein (niedriger Strom).

Im Gebiet III lassen sich interessanterweise nur die rechten Flanken der einzelnen Bifurkationskurven finden. Aus der obigen Überlegung heraus folgt, dass für sämtliche Kennlinien aus diesem Gebiet folglich kein Zündwiderstand existiert. Dies macht damit das Erreichen einer gezündeten Lösung durch bloßes Verstellen des Lastwiderstandes unmöglich. Mit Hilfe der Erkenntnisse für den potentiostatischen Fall lässt sich dieser Zusammenhang erklären. Sämtliche Kennlinien im Gebiet III weisen einen isolierten Hochstrom-Ast auf. Das Zellspannungsminimum liegt im Strom-Spannungs-Diagramm unterhalb der Abszisse und lässt sich deshalb durch Beschaltung der Brennstoffzelle mit einem ohmschen Widerstand nicht mehr erreichen. Eine Überführung in den gezündeten Zustand, d. h. eine Überführung auf den isolierten Hochstrom-Ast lässt sich dann nur durch einen vorherigen Betrieb mit Wasserdampf bzw. durch eine Einspritzung von Flüssigwasser bewirken.

Die Eigenschaften, die mit dem Löschwiderstand verknüpft sind, bleiben in Gebiet III jedoch erhalten. Wurde die Zelle durch die oben beschriebenen Maßnahmen in einen gezündeten Zustand überführt, wird sie bei anschließender Überschreitung des Löschwiderstandes verlöschen. Hogarth und Benziger (2006) haben dieses Verhalten experimentell beobachtet. Die Autoren bezeichnen den Löschwiderstand in ihrer Studie als *kritischen Widerstand*.

4.3 Grenzen der vorliegenden Analyse und flankierende experimentelle Befunde

Das im vorliegenden Kapitel hergeleitete Modell berücksichtigt ausschließlich Grundeffekte und bedient sich einer Reihe von vereinfachenden Annahmen. Dies erlaubt

einerseits, das Modell teilweise analytisch zu lösen und erleichtert dadurch die systematische Interpretation der Simulationsergebnisse und hilft die grundlegenden Prinzipien des autokatalytischen Mechanismus zu begreifen. Auf der anderen Seite beschränken die getroffenen Annahmen den Gültigkeitsbereich der vorliegenden Analyse. Diese sollen im Folgenden noch einmal näher betrachtet werden, um die daraus resultierenden Grenzen grob abschätzen zu können.

Zunächst sollen jene Annahmen diskutiert werden, die die vorliegenden Ergebnisse ausschließlich quantitativ beeinflussen. Auf einige von diesen kann relativ leicht verzichtet werden. Dies kompliziert jedoch die Herleitung analytischer Beziehungen und trägt nicht weiter zum Verständnis bei. In diese erste Gruppe gehören beispielsweise die Vernachlässigung der anodischen Verluste (Annahme 11, Seite 91) und die Annahme 13 (Seite 91) zur Homogenität der Reaktionsgeschwindigkeit in der kathodischen Katalysatorschicht. Beide Vereinfachungen beeinflussen den Verlauf der Funktionen $\eta^A(i)$ und $\eta^C(i)$ — allerdings nicht qualitativ. Eine weitere Vereinfachung von geringer Bedeutung stellt Annahme 5 (Seite 89) dar. Hier wird davon ausgegangen, dass die Ausgangsvolumenströme identisch mit den Eingangsvolumenströmen sind. Mit Hilfe von stöchiometrischen Beziehungen lässt sich dies leicht widerlegen. Solange der Sauerstoffanteil im Kathodengas jedoch klein bleibt, wird der Einfluss durch die Anwesenheit inerten Stickstoffs (Annahme 7, Seite 89) gedämpft.

Annahme 10 (Seite 91) die davon ausgeht, dass sich der Gesamtvolumenstrom f_{in} zu gleichen Teilen aus dem anodischen und dem kathodischen Volumenstrom zusammensetzt gehört ebenfalls in die erste Gruppe. Die Annahme lässt sich relativ einfach verwerfen. Dies hat allerdings, wie auch das Fallenlassen der Vereinfachung $p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{CG}} = p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}^{\text{AG}}$ (Seite 89), streng genommen nur Sinn, wenn innerhalb der Membran ein Stofftransport-Widerstand für Wasser berücksichtigt wird. Die Quasistationaritätsannahmen 6 für die Sauerstoffbilanzen und 12 für die Ladungsbilanzen (Seiten 89 bzw. 91) ließen sich ebenfalls leicht verwerfen. Beide sind allerdings gut gerechtfertigt. Die zugehörigen Zeitkonstanten mit 10^{-2} s bzw. 10^{-10} s (Ladungsbilanzen) und 10^{-1} s (Stofftransport in den Gasphasen) sind klein gegen die charakteristische Zeit der Wasserbilanz, die in der Größenordnung von 10^2 s liegt (siehe Kapitel 2 auf Seite 14).

Eine der schwerer wiegenden Vereinfachungen stellt die Vernachlässigung von Stofftransportwiderständen innerhalb der Membran dar (Annahme 4, Seite 87). Wie bereits erwähnt, ist diese Annahme insbesondere für dünnen Membranen geeignet. Mit zunehmender Membrandicke bestimmt das Wechselspiel zwischen Elektroosmose, Diffusion und hydraulischem Wassertransport den Wasserhaushalt der Membran maßgeblich. Statt eines homogenen Wasserprofils bilden sich im Inneren der

Membran Ortsgradienten insbesondere orthogonal zur Membran-Elektroden-Einheit aus. Die relative Feuchte auf den beiden Seiten der Membran wächst in einem solchen Fall nicht länger linear mit der Stromdichte an. Stattdessen wird die Feuchte auf der Kathode typischerweise überproportional ansteigen, während die Anodenseite austrocknet. Unter bestimmten Bedingungen kann sich die Feuchte auf der Anode bei höheren Stromdichten wieder „erholen“. Dies hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Verlauf der Funktion $\Delta\phi^M(i)$ und kann zu einem noch ausgeprägteren Maximum derselben führen (Hanke-Rauschenbach *et al.*, 2006).

Die Vernachlässigung von Flutungseffekten (Annahme 3, Seite 87) stellt ebenfalls eine Vereinfachung dar, die das Systemverhalten in einem bestimmten Teil des Parametergebietes qualitativ beeinflusst. Insbesondere für niedrige Temperaturen und beim Betrieb mit reinem Sauerstoff wird sich flüssiges Produktwasser in den Gasdiffusionslagen und Katalysatorschichten sammeln und den Stofftransportwiderstand für die Reaktanten erhöhen. Dies betrifft damit auch die Annahme Fickscher Diffusion (Annahme 9, Seite 90), die in einem solchen Fall nicht länger gerechtfertigt ist. Der erhöhte Stofftransportwiderstand wird insbesondere den Verlauf der Funktion $\eta^C(i)$ beeinflussen und lässt sich, wie bereits von Benziger *et al.* (2004) erwähnt, als zusätzlicher inhibierender Effekt innerhalb des oben diskutierten autokatalytischen Mechanismus auffassen. Solange die relative Feuchte im Inneren der Zelle jedoch nicht größer als Eins wird, kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass keine Flutung auftritt. Für die vorliegende Analyse lässt sich diese Grenze grob abschätzen. Mit Hilfe der Gleichungen (4.27) und (4.29) kann eine Beziehung für die relative Feuchte im Inneren der Zelle bei Lieferung der Grenzstromdichte i_{lim} gewonnen werden:

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{i=i_{\text{lim}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s} \left(1 - \frac{x_{\text{O}_2,\text{in,dry}}}{1 + f_{\text{in}} d^{CD} / 2D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}} \right) + \frac{x_{\text{O}_2,\text{in,dry}}}{1 + f_{\text{in}} d^{CD} / 2D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}} \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s}. \quad (4.38)$$

Die obige Funktion hängt erwartungsgemäß von der Eingangsfeuchte und dem Eingangsvolumenstrom ab. Aus dem Schnittpunkt dieser mit der Beziehung $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ lässt sich daraus ein Zusammenhang zwischen φ_{in} und f_{in} gewinnen, mit dessen Hilfe das Flutungsgebiet in der Lösungslandkarte abgetrennt werden kann. Abbildung 4.8 zeigt diese Kurve für zwei verschiedene Temperaturen (Strichlinie in Abbildung 4.8). Deutlich erkennbar reicht das Flutungsgebiet für die niedrigere Temperatur von 333,15 K in das interessierende Gebiet hinein. Für Parametersätze außerhalb des Flutungsgebietes kann davon ausgegangen werden, dass das Modell zuverlässige Ergebnisse liefert. Dies ist für sämtliche in der vorliegenden Analyse betrachteten Diagramme der Fall.

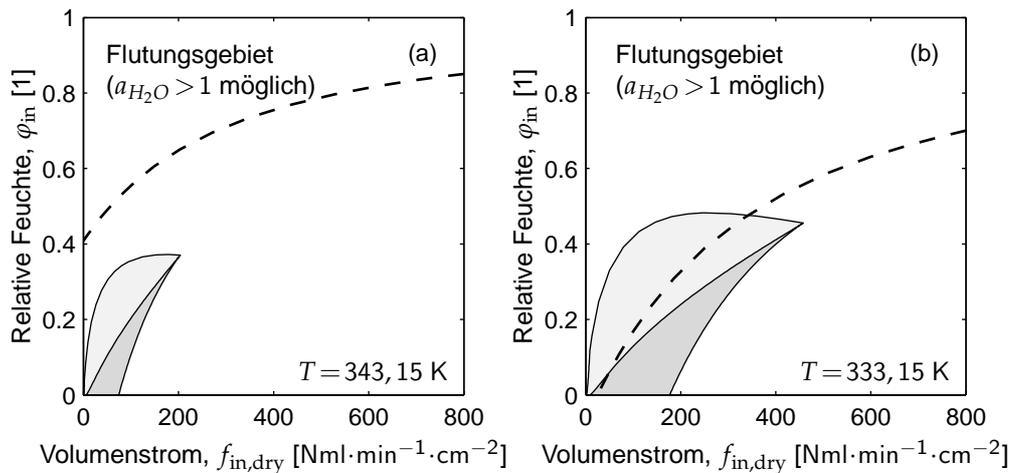


Abbildung 4.8: Lösungsländkarten für den potentiostatischen Betrieb für zwei verschiedene Temperaturen. Die Strichlinien trennen jeweils den Parameterbereich ab, für welchen die relative Feuchte im Inneren der Zelle Werte größer als Eins annehmen kann (Flutungsgebiet).

Als Nächstes soll die Vernachlässigung lateraler Ortsprofile betrachtet werden (Annahmen 4 und 8, Seiten 87 bzw. 90). Diese Annahmen begrenzen die Gültigkeit der Ergebnisse auf sehr kleine (kurze) Zellen. In größeren Systemen können sich Ortsprofile ausprägen, die ein weitaus komplexeres Verhalten vermuten lassen. Mangold *et al.* (2004c, 2006) haben in theoretischen Analysen koexistierende laterale Stromdichteprofile in Hochtemperatur-Brennstoffzellen gefunden und auf eine mögliche Relevanz für die PEM-Brennstoffzelle hingewiesen.

Abschließend verspricht der Verzicht auf die Annahme eines isothermen Systems (Annahme 2, Seite 87) ein komplexes Zusammenwirken zwischen Energiebilanz und Materialbilanzen. Beide Bilanztypen sind durch die Kondensation und Verdampfung von Produktwasser sowie durch die Produktion von Joulescher Wärme mit einander verkoppelt. Aus den obigen Betrachtungen zum Einfluss der Betriebstemperatur (Abschnitt 4.2.2) lässt sich auch hier ein wesentlich komplexeres Betriebsverhalten vermuten.

Trotz der diskutierten Grenzen liefert das Modell eine Vielzahl nützlicher Ergebnisse, die einen guten Ausgangspunkt für weiterführende Betrachtungen darstellen. Zusätzliche Effekte, die bei der Verwendung verfeinerter Modelle auftreten, lassen sich mit Hilfe der vorliegenden Analyse leicht von den Grundeffekten unterscheiden. Dies erlaubt ein systematisches Vorgehen und trägt zu einem schrittweisen Verständnis des komplexen Zusammenwirkens der verschiedenen Effekte bei.

Flankierende experimentelle Befunde

Obwohl die diskutierten mehrdeutigen Strom-Spannungs-Kennlinien bisher noch nicht systematisch experimentell vermessen wurden, lassen sich in der Literatur eine Reihe interessanter Hinweise finden, die den vorliegenden Beitrag flankieren. Einige hiervon sollen zum Abschluss des Kapitels näher betrachtet werden.

Bereits Ende der 1990er Jahre gab es erste Anstrengungen konventionelle Membran-Elektroden-Einheiten ohne externe Befeuchtung zu betreiben. Zunächst stellt sich deshalb die Frage, warum die hier vorhergesagten und teilweise experimentell beobachteten (Hogarth und Benziger, 2006) mehrdeutigen Kennlinien nicht schon eher entdeckt wurden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, betreiben Büchi und Srinivasan (1997) erstmals eine PEM-Brennstoffzelle ohne externe Befeuchtung und beobachten für einen ausgedehnten Parameterbereich gewöhnliche, monoton fallenden Kennlinien. Diese fallen im Vergleich zu Kennlinien, die mit ausreichend befeuchteten Gasen bestimmt werden, etwas steiler ab. Die hier theoretisch gefundenen Extrema werden jedoch nicht beobachtet. Dieser frühe experimentelle Befund widerspricht damit den vorliegenden Ergebnissen deutlich.

Die Ursache hierfür lässt sich in einer unterschiedlichen Betriebsweise der Zelle finden. Im Unterschied zu den Benziger-Arbeiten und damit auch im Unterschied zu dieser Analyse arbeiten Büchi und Srinivasan (1997) nicht mit konstanten Eingangsvolumenströmen. Stattdessen passen die Autoren diese an die Stromdichte an und sorgen für ein konstantes stöchiometrisches Verhältnis. Auch das vorliegende Modell liefert für eine derartige Betriebsweise monoton fallende Kennlinie. Die folgende Beziehung, die sich aus Gleichung (4.30) gewinnen lässt, stellt einen Zusammenhang zwischen Eingangsvolumenstrom, Stromdichte und dem stöchiometrischen Verhältnis Λ her:

$$f_{\text{in}} = \Lambda \frac{2RT}{(p - p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}})x_{\text{O}_2,\text{in,dry}}} \frac{i}{4F}. \quad (4.39)$$

Eingesetzt in die stationäre Lösung der Wasser-Bilanz (4.27) folgt damit:

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{steady-state}} = \frac{(p - p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}})x_{\text{O}_2,\text{in,dry}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s} \frac{1}{\Lambda} + \frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s}. \quad (4.40)$$

Deutlich erkennbar hängt $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{steady-state}}$ in diesem Fall nicht länger von der Stromdichte i ab. Die beiden Variablen sind in dieser Betriebsweise entkoppelt — die eingangs diskutierte autokatalytische Schleife wird aufgebrochen. Abbildung 4.9 zeigt eine resultierende, monoton fallende Kennlinie. Unter sonst gleichen Bedingungen prägt sich für den Fall eines konstanten Eingangsvolumenstroms hingegen eine Kennlinie mit isoliertem Hochstrom-Ast aus (Abbildung 4.9).

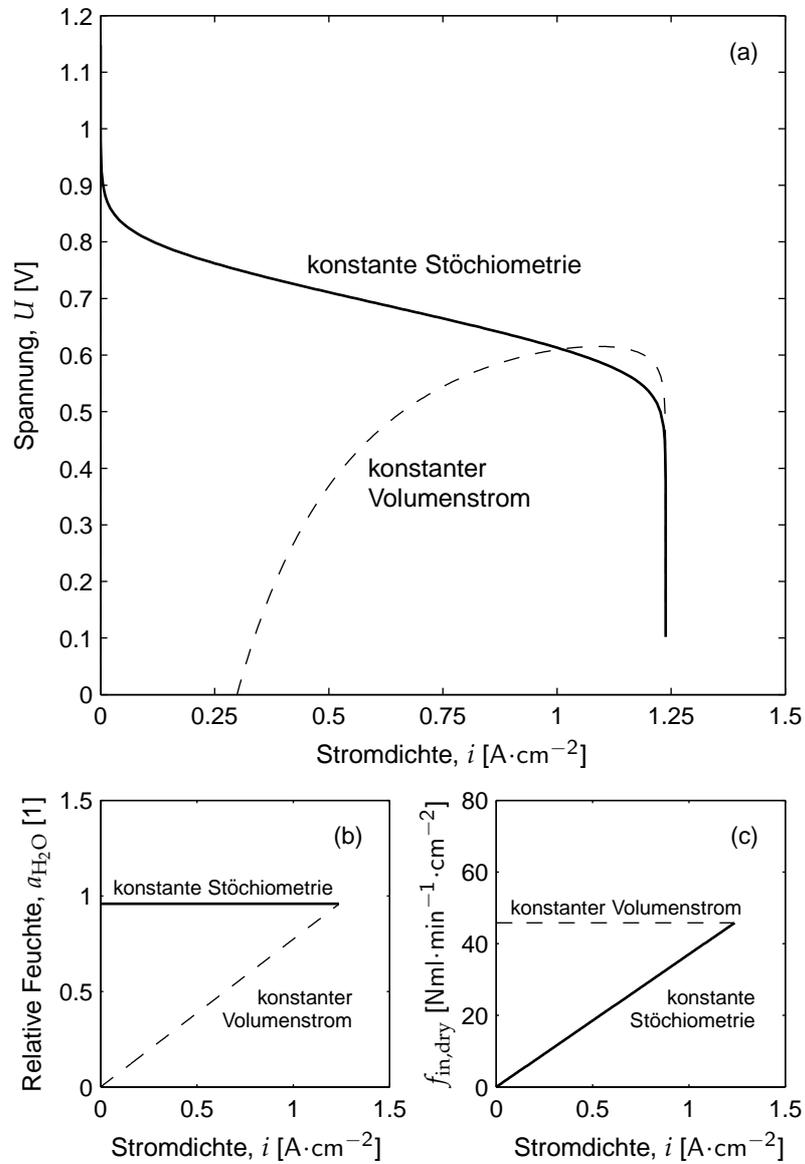


Abbildung 4.9: (a) Simulierte Strom-Spannungs-Kennlinie für konstante Stöchiometrie (Volllinie) und konstanten Eingangsvolumenstrom (Strichlinie), (b) relative Feuchte im Inneren der Zelle als Funktion der Stromdichte, (c) trockener Eingangsvolumenstrom als Funktion der Stromdichte. Parameter: $T = 333,15$ K, $\varphi_{\text{in}} = 0$, $\Lambda = 1,1$ (konstante Stöchiometrie) und $f_{\text{in,dry}} = 45,6$ $\text{Nml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ (konstanter Volumenstrom).

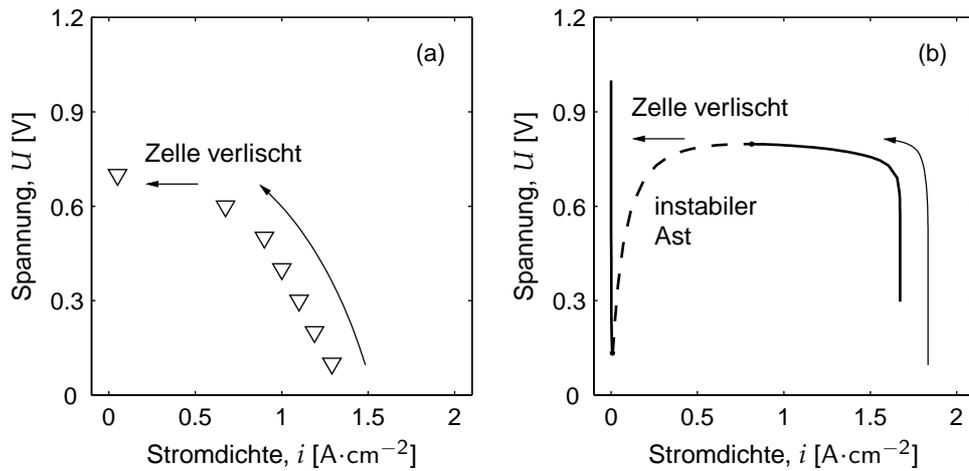


Abbildung 4.10: (a) Strom-Spannungs-Kennlinie, rekonstruiert aus einem Schrittexperiment von Yu und Ziegler (2006), (b) simulierte Strom-Spannungs-Kennlinie, Parameter gewählt entsprechend den experimentellen Bedingungen (Yu und Ziegler, 2006): $T = 323,15 \text{ K}$, $d^M = 25 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $\varphi_{\text{in}} = 0$, $f_{\text{in,dry}} = 60 \text{ Nm} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

In einer kürzlichen Studie untersuchen Yu und Ziegler (2006) das dynamische Verhalten einer kleinen Wasserstoff/Sauerstoff-PEM-Brennstoffzelle ohne externe Befeuchtung. Die Zelle wird mit der Dreieckspannungsmethode (z. B. Bard und Faulkner, 2001) angeregt und die resultierenden Zyklovoltammogramme werden ausführlich diskutiert. Für ihre Untersuchung verwenden die Autoren konstante Eingangsvolumenströme. Aus den obigen Überlegungen heraus müsste die Kennlinie in einem solchen Fall ausgeprägte Extrema aufweisen. Tatsächlich lässt sich in den veröffentlichten Daten ein Hinweis für ein derartiges Verhalten finden. Neben den Zyklovoltammogrammen charakterisieren die Autoren das Verhalten der Zelle mit Hilfe eines Stufenexperimentes. Hierzu wird die Zellspannung in 100 mV-Schritten ausgehend von 100 mV stufenweise erhöht. Die Haltezeit jeder einzelnen Stufe beträgt 120 Sekunden. Während die Stromdichte zunächst nach jeder Spannungsänderung um einen ähnlich großen Betrag sinkt, beobachten die Autoren bei einer Zellspannung von 0,7 V einen unerwartet hohen Abfall der Stromdichte und einen starken Anstieg des Membranwiderstandes.

Mit Hilfe des Modells lässt sich hierfür eine mögliche Erklärung finden. Abbildung 4.10(a) zeigt die jeweils nach der Haltezeit erreichten Stromdichten und die zugehörigen Spannungen in einem Strom-Spannungs-Diagramm. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 4.10(b) eine unter den experimentellen Bedingungen der Autoren simulierte Kennlinie dargestellt. Die simulierte Kennlinie weist, wie erwar-

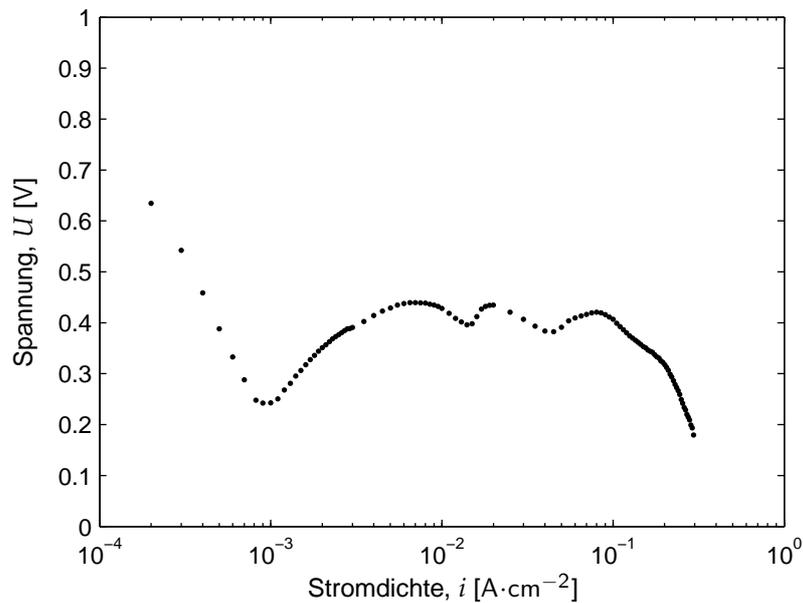


Abbildung 4.11: Experimentell bestimmte, potentiostatisch mehrdeutige Kennlinie (Oettel, 2007). Experimentelle Bedingungen: $T = 343,15 \text{ K}$, $d^M = 127 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $\varphi_{\text{in}} = 0$, $f_{\text{in,dry}} = 10 \text{ Nml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

tet, ausgeprägte lokale Extrema auf. Wird davon ausgegangen, dass die Zelle bei 0,1 V nur *einen* stationären Zustand und zwar bei einer hohen Stromdichte besitzt, führt eine anschließende schrittweise Erhöhung der Zellspannung auf dem stabilen Hochstrom-Ast der Kennlinie aufwärts (Abbildung 4.10). Bei Überschreitung des lokalen Zellspannungsmaximums „rutscht“ die Zelle auf den Niederstrom-Ast und schwingt sich, wie von Yu und Ziegler (2006) experimentell beobachtet, bei einer vergleichsweise kleinen Stromdichte ein.

Saleh *et al.* (2007) untersuchten kürzlich den Einfluss symmetrischer und asymmetrischer Befeuchtung auf das stationäre Betriebsverhalten einer PEM-Brennstoffzelle. Die Autoren arbeiten ebenfalls mit konstanten Eingangsvolumenströmen und beobachten bei einer Zelltemperatur von 70°C und einer relativen Eingangsfeuchte von 27% eine mehrdeutige Kennlinie. Für höhere Feuchten der Eintrittsgase verlaufen die Kennlinien monoton. Für eine relative Feuchte von 20% beobachten die Autoren eine vergleichsweise steil fallende Kennlinie. Hierbei handelt es sich vermutlich um den Niederstrom-Ast einer Kennlinie mit isoliertem Hochstrom-Ast.

In einer eigenen Studie wurde kürzlich im Rahmen der Arbeit von Oettel (2007) ebenfalls eine mehrdeutige Kennlinie aufgenommen. Diese ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Kennlinie weist ein ausgeprägtes Zellspannungsminimum bei einer

Stromdichte von ca. $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf. Daneben existieren noch zwei weitere lokale Minima bei höheren Stromdichten. Deren Ursache ist bisher noch ungeklärt. Oettel (2007) hat darüber hinaus die Stabilität zweier Punkten der Kennlinie für den potentiostatischen Betrieb nachgewiesen. Hierzu wird die Zelle zunächst ausgehend von der Leerlaufspannung bei $0,3 \text{ V}$ betrieben. Es stellt sich eine Stromdichte von ca. $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ein, die über mehrere Stunden stabil bleibt. Anschließend werden die Eintrittsgase für 30 min befeuchtet. Alle anderen Parameter, inklusive der Zellspannung werden konstant gehalten. Nach dem Abschalten der Gasbefeuchtung schwingt sich der Zellstrom bei ca. $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ein und bleibt bis zum Ende des Experimentes für mehrere Stunden konstant.

4.4 Zusammenfassende Bemerkung

Im vorliegenden Kapitel wird der Einfluss eines autokatalytischen Wasserproduktionsmechanismus auf den qualitativen Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie untersucht. Im Unterschied zu bisherigen Arbeiten wird dabei erstmals die relative Feuchte des Eintrittsgases als Betriebsparameter berücksichtigt und damit eine Brücke zwischen „Normal“-Betrieb mit ausreichender Gasbefeuchtung und dem Betrieb ohne Gasbefeuchtung geschlagen. Letzterer ist dabei von besonderer praktischer Bedeutung und lässt sich mit Hilfe der vorliegenden Analyse als Spezialfall verstehen.

Für moderate Eingangsfeuchten und konstante Eingangsvolumenströme werden Kennlinien mit ausgeprägten lokalen Extrema vorhergesagt. Diese führen zum Auftreten mehrfach stationären Betriebsverhaltens im potentiostatischen und teilweise auch im rheostatischen Betrieb. Als Ursache hierfür wird der Verlauf der Funktion $\Delta\phi^M(i)$ identifiziert. Diese weist unter bestimmten Betriebsbedingungen ein lokales Maximum auf, welches sich in Abhängigkeit vom Verlauf der Überspannung teilweise in der Kennlinie durchsetzen kann. Für sehr kleine Eingangsfeuchten bzw. beim Betrieb ohne Gasbefeuchtung durchstößt das Zellspannungsminimum die Abszisse des Strom-Spannungs-Diagramms. Die Kennlinie zerfällt dadurch in einen Niederstrom-Ast und einen isolierten Hochstrom-Ast. Letzterer ist durch einfaches Variieren der Last nicht erreichbar sondern erfordert einen vorherigen Betrieb mit befeuchteten Gasen, weshalb er vermutlich bisher übersehen wurde.

Für die Diskussion des interessierenden Parametergebietes werden Lösungslandkarten benutzt, welche die Eingangsfeuchte und den Eingangsvolumenstrom als besonders interessante Betriebsparameter berücksichtigen. Die Lösungslandkarten weisen drei verschiedene Gebiete auf, in denen jeweils qualitativ unterschiedliche Kennlinien beobachtet werden können. Die Ergebnisse zeigen, dass das Parametergebiet, in welchem potentiostatisch mehrdeutige Kennlinien auftreten, mit abneh-

mender Membrandicke, abnehmender Temperatur, zunehmendem Sauerstoffgehalt und zunehmendem Betriebsdruck wächst.

Der rheostatische Betrieb wird ebenfalls im Rahmen des vorliegenden Kapitels ausführlich betrachtet. Das Parametergebiet in dem rheostatisch mehrdeutige Kennlinien auftreten, fällt wesentlich kleiner aus als im potentiostatischen Fall. Ursache hierfür ist, dass nur ein kleiner Teil der potentiostatischen mehrdeutigen Kennlinien auch rheostatisch mehrdeutig ist. Mit Hilfe der Lösungslandkarte lässt sich für den Betrieb ohne externer Befeuchtung ein kritischer Lastwiderstand ermitteln oberhalb dessen eine zuvor gezündete Zelle verlöscht und sich nicht ohne weiteres wieder zünden lässt.

Abschließend werden einige experimentelle Befunde aus der Literatur betrachtet, die die vorliegende Analyse flankieren. Im Rahmen der Diskussion früherer experimenteller Daten wird herausgearbeitet, dass der autokatalytische Wasserproduktionsmechanismus durch eine geeignete Wahl des Eingangsvolumenstromes aufgebrochen werden kann und das mehrdeutige Verhalten in einem solchen Fall verschwindet.

*Ich wollte den Dingen auf den Grund gehen.
Seitdem bin ich unterwegs.*

B. W.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird ein Modellstrukturierungskonzept für elektrochemische Systeme vorgeschlagen. Ein solches Konzept wird für die technische Umsetzung eines rechnergestützten Modellierungswerkzeuges für Brennstoffzellen benötigt. Es liefert eine Systematik, mit deren Hilfe die Modelle in einheitlicher Weise strukturiert und modularisiert werden können und sichert damit die Kompatibilität, Transparenz und Flexibilität der einzelnen Modellbausteine. Ausgangspunkt ist die Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse, die sich als geeignete Methode zur Strukturierung verfahrenstechnischer und biochemischer Systeme bewährt hat.

Zunächst wird hierfür eine konsistente Familie unterschiedlich detaillierter Modelle für die Membran-Elektroden-Einheit, dem Kernstück einer Brennstoffzelle, hergeleitet. Ausgangspunkt ist ein streng formuliertes Basismodell, bestehend aus einem vollständigen Satz an Material- und Ladungsbilanzen sowie den elektrischen Feldgleichungen. Das Basismodell wird anschließend schrittweise vereinfacht und in eine für die Brennstoffzellenmodellierung typische Formulierung überführt. Die Konsequenzen der eingeführten Annahmen werden studiert und ausführlich diskutiert. Unter anderem wird gezeigt, wie sich das Modell der Membran-Elektroden-Einheit in drei jeweils global elektroneutrale Teile zerlegen lässt. Über die Grenzen dieser Teilgebiete fließt stets der gleiche Strom. Die elektrische Feldstärke verschwindet dort. Wird der mit den zugehörigen Annahmen verbundene Modellfehler in Kauf genommen, eröffnet sich hierdurch eine geeignete Möglichkeit, das Modell im Anschluss flexibel zu strukturieren.

Die einzelnen Mitglieder der Modellfamilie weisen deutliche strukturelle Unterschiede auf. So entfallen beispielsweise die Feldgleichungen durch die Annahme lokaler Elektroneutralität im Kern des Elektrolyten. Das elektrische Potentialfeld, welches bisher aus diesen bestimmt wurde, lässt sich dann mit Hilfe der Ladungsbilanz ermitteln. Die hergeleitete Modellfamilie stellt somit eine Auswahl an geeigneten Testproblemen bereit, mit deren Hilfe die Robustheit des formulierten Modellstrukturierungskonzeptes überprüft werden kann.

Im Unterschied zu nicht-elektrochemischen Systemen weisen elektrochemische Systeme im Sinne der Netzwerktheorie zwei besondere Eigenschaften auf. Zum einen ist dies der phasenübergreifende Charakter der Feldgleichungen, der es speicherbehafteten Bausteinen unmöglich macht, aus deren Bilanzgrößen einen vollständigen Potentialvektor zu bestimmen. Zum anderen führt die, für die Behandlung elektrischer Netzwerke typische, Quasistationaritätsannahme des elektrischen Strömungsfeldes zu einer Zwangsbedingung für die elektrischen Ströme auf den beiden Rändern eines elementaren Modellbausteins. Beide Eigenschaften lassen eine direkte Anwendung der Netzwerktheorie nicht sinnvoll erscheinen und machen eine Erweiterung des Strukturierungskonzeptes erforderlich.

Das vorgeschlagene erweiterte Modellstrukturierungskonzept sieht vor, das elektrochemische System in zwei Teilsysteme zu zerlegen. Das nicht-elektrische Teilsystem enthält dabei die Materialbilanzen und die kinetischen Beziehungen für Stofftransport und Reaktionen. Dieses lässt sich ohne Einschränkungen im Rahmen der klassischen Netzwerktheorie behandeln und sichert damit die Kompatibilität zu nicht-elektrochemischen Modellbausteinen. Das elektrische Teilsystem enthält die Ladungsbilanz sowie die Feldgleichungen und wird im Sinne der elektrischen Netzwerktheorie als Zweipol aufgefasst. Das Verknüpfungskonzept für die elektrische Modellseite, das auf der Knotenpotentialanalyse aufbaut, erlaubt die intuitive und numerisch unproblematische Verschaltung mit beliebigen elektrischen Netzwerkelementen. Beide Teilsysteme tauschen an einer inneren Schnittstelle Informationen aus und lassen sich unabhängig voneinander vereinfachen. Die innere und die äußeren Schnittstellen bleiben hiervon unbeeinflusst. Dies wird an einer Reihe von Beispielen demonstriert und damit die Robustheit des vorgestellten Ansatzes nachgewiesen.

Das hier vorgeschlagene erweiterte Modellstrukturierungskonzept für elektrochemische Systeme erlaubt eine hierarchisch gegliederte, modulare Strukturierung von Brennstoffzellenmodellen. Es bereitet damit den Weg für den Einsatz eines rechnergestützten Modellierungswerkzeuges zur effizienten Behandlung zukünftiger Fragestellungen in der Brennstoffzellentechnik.

Der zweite Teil der Arbeit liefert einen Beitrag zur Analyse des nichtlinearen Betriebsverhaltens von PEM-Brennstoffzellen. Mit Hilfe eines einfachen qualitativen Modells werden insbesondere für kleine Eingangsfeuchten Strom-Spannung-Kennlinien mit ausgeprägten Extrema vorhergesagt. Diese unterscheiden sich deutlich von gewöhnlichen, monoton fallenden Kennlinien und führen zu mehrfach stationärem Verhalten im potentiostatischen und rheostatischen Betrieb. Ursache hierfür ist ein autokatalytischer Wasserproduktionsmechanismus, der im Detail erläutert wird. Für sehr kleine Eingangsfeuchten oder beim Betrieb ohne externe Befeuch-

tung lassen sich mit Hilfe des Modells Kennlinien beobachten, die einen isolierten Hochstrom-Ast aufweisen. Dieser ist durch bloßes Variieren der elektrischen Last der Brennstoffzelle nicht erreichbar, sondern erfordert stattdessen einen vorherigen Betrieb mit feuchten Gasen.

Die vorliegende Analyse liefert zuverlässige, qualitative Ergebnisse und bereitet damit den Weg für eine systematische experimentelle Analyse dieses Phänomens. In einem nächsten Schritt ist es sinnvoll, das hier verwendete Modell zu verfeinern, um beispielsweise den Einfluss des Stofftransportes in der Membran oder die Auswirkungen von flüssigem Produktwasser näher zu studieren. Ebenso ist es interessant, mit Hilfe des vorliegenden qualitativen Modells das Verhalten von Brennstoffzellenstapeln beim Betrieb ohne Gasbefeuchtung zu untersuchen. Mit Hilfe des vorgeschlagenen Strukturierungskonzeptes und einem darauf aufbauenden Modellierungswerkzeug sollte dies leicht möglich sein.

Literaturverzeichnis

- [Angeles-Palacios 2005] ANGELES-PALACIOS, O.: *Development and application of a library of elementary model entities for vapour-liquid chemical processes*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Dissertationsschrift, 2005
- [Antoine *et al.* 1998] ANTOINE, O.; BULTEL, Y.; DURAND, R.; OZIL, P.: Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects. In: *Electrochim. Acta* 43 (1998), Nr. 24, S. 3681–3691
- [Atkins und de Paula 2006] ATKINS, P.; PAULA, J. de: *Physikalische Chemie*. 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2006
- [Barbir 2005] BARBIR, F.: *PEM fuel cells — Theory and practice*. Amsterdam u.a.: Elsevier, Acad. Press, 2005
- [Bard und Faulkner 2001] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R.: *Electrochemical methods — Fundamentals and applications*. 2. Aufl. New York u.a.: Wiley, 2001
- [Baschuk und Li 2000] BASCHUK, J.J.; LI, X.H.: Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding. In: *J. Power Sources* 86 (2000), Nr. 1-2, S. 181–196
- [Baschuk und Li 2001] BASCHUK, J.J.; LI, X.G.: Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. In: *Int. J. Energy Res.* 25 (2001), Nr. 8, S. 695–713
- [Benziger *et al.* 2004] BENZIGER, J.; CHIA, E.; KARNAS, E.; MOXLEY, J.; TEUSCHER, C.; KEVREKIDIS, I.G.: The stirred tank reactor polymer electrolyte membrane fuel cell. In: *AICHE J.* 50 (2004), Nr. 8, S. 1889–1900
- [Benziger *et al.* 2005] BENZIGER, J.; CHIA, E.; MOXLEY, J.F.; KEVREKIDIS, I.G.: The dynamic response of PEM fuel cells to changes in load. In: *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005), Nr. 6, S. 1743–1759
- [Benziger *et al.* 2007] BENZIGER, J.B.; CHIA, E.S.; DE DECKER, Y.; KEVREKIDIS, I.G.: Ignition and front propagation in polymer electrolyte membrane fuel cells. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), Nr. 5, S. 2330–2334

- [Bernardi und Verbrugge 1992] BERNARDI, D.M.; VERBRUGGE, M.W.: A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. In: *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), Nr. 9, S. 2477–2491
- [BMBF 2005] *Förderrichtlinien zu den drei Rahmenprogrammen Werkstoffinnovation für Industrie und Gesellschaft, Mikrosysteme sowie Forschung für die Produktion von morgen, Thematischer Schwerpunkt Leitinnovation Mikrobrennstoffzelle*. Bundesministerium für Bildung und Forschung, 2005
- [Brett und Brandon 2007] BRETT, D.J.L.; BRANDON, N.P.: Review of materials and characterization methods for polymer electrolyte fuel cell flow-field plates. In: *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 4 (2007), Nr. 1, S. 29–44
- [Büchi und Srinivasan 1997] BÜCHI, F.N.; SRINIVASAN, S.: Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases. In: *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), Nr. 8, S. 2767–2772
- [Carrette *et al.* 2001] CARRETTE, L.P.L.; FRIEDRICH, K.A.; HUBER, M.; STIMMING, U.: Improvement of CO tolerance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells by a pulsing technique. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001), S. 320–324
- [Cheng *et al.* 2007] CHENG, X.; SHI, Z.; GLASS, N.; ZHANG, L.; ZHANG, J.J.; SONG, D.T.; LIU, Z.S.; WANG, H.J.; SHEN, J.: A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. In: *J. Power Sources* 165 (2007), Nr. 2, S. 739–756
- [Chia *et al.* 2004] CHIA, E.S.J.; BENZIGER, J.B.; KEVREKIDIS, I.G.: Water balance and multiplicity in a polymer electrolyte membrane fuel cell. In: *AIChE J.* 50 (2004), Nr. 9, S. 2320–2324
- [Dieterich *et al.* 1992] DIETERICH, E.; SORESCU, G.; EIGENBERGER, G.: Numerische Methoden zur Simulation verfahrenstechnischer Prozesse. In: *Chem. Ing. Tech.* 64 (1992), Nr. 2, S. 136–147
- [Eikerling *et al.* 1998] EIKERLING, M.; KHARKATS, Y.I.; KORNYSHEV, A.A.; VOLFKOVICH, Y.M.: Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes. In: *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), Nr. 8, S. 2684–2699
- [Eikerling und Kornyshev 1998] EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A.A.: Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. In: *J. Electroanal. Chem.* 453 (1998), Nr. 1-2, S. 89–106

- [Feindel *et al.* 2006] FEINDEL, K.W.; BERGENS, S.H.; WASYLISHEN, R.E.: The use of ^1H NMR microscopy to study proton-exchange membrane fuel cells. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2006), Nr. 1, S. 67–75
- [Franco *et al.* 2006] FRANCO, A.A.; SCHOTT, P.; JALLUT, C.; MASCHKE, B.: A dynamic mechanistic model of an electrochemical interface. In: *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), Nr. 6, S. A1053–A1061
- [Franco *et al.* 2007] FRANCO, A.A.; SCHOTT, P.; JALLUT, C.; MASCHKE, B.: A multi-scale dynamic mechanistic model for the transient analysis of PEMFCs. In: *Fuel Cells* 7 (2007), Nr. 2, S. 99–117
- [Fuller und Newman 1993] FULLER, T.F.; NEWMAN, J.: Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), Nr. 5, S. 1218–1225
- [Garcia 2002] GARCIA, O.: *DC/DC-Wandler für die Leistungsverteilung in einem Elektrofahrzeug mit Brennstoffzellen und Superkondensatoren*, Eidgenössische technische Hochschule Zürich, Dissertationsschrift, 2002
- [Gasteiger *et al.* 2005] GASTEIGER, H.A.; KOCHA, S.S.; SOMPALLI, B.; WAGNER, F.T.: Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. In: *Appl. Catal. B-Environ.* 56 (2005), Nr. 1–2, S. 9–35
- [Ge *et al.* 2004] GE, S.H.; LI, X.G.; HSING, I.M.: Water management in PEMFCs using absorbent wicks. In: *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004), Nr. 9, S. B523–B528
- [Ge und Wang 2007] GE, S.H.; WANG, C.Y.: Characteristics of subzero startup and water/ice formation on the catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell. In: *Electrochim. Acta* 52 (2007), Nr. 14, S. 4825–4835
- [Gilles 1997] GILLES, E.D.: Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse. In: *Chem. Ing. Tech.* 69 (1997), Nr. 8, S. 1053–1065
- [Gilles 1998] GILLES, E.D.: Network theory for chemical processes. In: *Chem. Eng. Technol.* 21 (1998), Nr. 2, S. 121–132
- [Ginkel *et al.* 2003] GINKEL, M.; KREMLING, A.; NUTSCH, T.; REHNER, R.; GILLES, E.D.: Modular modeling of cellular systems with ProMoT/DIVA. In: *Bioinformatics* 19 (2003), Nr. 9, S. 1169–1176
- [Gottesfeld und Pafford 1988] GOTTESFELD, S.; PAFFORD, J.: A new approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel-cells operating at low temperatures. In: *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988), Nr. 10, S. 2651–2652

- [Gottesfeld und Zawodzinski 1997] GOTTESFELD, S.; ZAWODZINSKI, T.A.: Polymer electrolyte fuel cells. In: ALKIRE, R.C.; GERISCHER, H.; KOLB, D.M.; TOBIAS, C.W. (Hrsg.): *Advances in electrochemical science and engineering* Bd. 5. Weinheim u.a.: Wiley-VCH, 1997
- [Grötsch *et al.* 2007] GRÖTSCH, M.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; MANGOLD, M.: Bifurcation analysis of a two-phase PEMFC model. In: *J. Fuel Cell Sci. Technol.* (2007). – Angenommen
- [Hamann und Vielstich 1998] HAMANN, C.H.; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. 3. Aufl. Weinheim u.a.: Wiley-VCH, 1998
- [Hanke-Rauschenbach *et al.* 2006] HANKE-RAUSCHENBACH, R.; MANGOLD, M.; SUNDMACHER, K.: Nonlinear behaviour of PEM fuel cells operated in auto-humidification mode. AIChE Annual Meeting, San Francisco/USA, 2006
- [Heidebrecht 2004] HEIDEBRECHT, P.: *Modelling, analysis and optimisation of a molten carbonate fuel cell with direct internal reforming (DIR-MCFC)*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Dissertationsschrift, 2004
- [Heidebrecht und Sundmacher 2005a] HEIDEBRECHT, P.; SUNDMACHER, K.: Dynamic model of a cross-flow molten carbonate fuel cell with direct internal reforming. In: *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), Nr. 11, S. A2217–A2228
- [Heidebrecht und Sundmacher 2005b] HEIDEBRECHT, P.; SUNDMACHER, K.: Conceptual design of the integration of the reforming process in high temperature fuel cells. In: *J. Power Sources* 145 (2005), Nr. 1, S. 40–49
- [Heidebrecht und Sundmacher 2005c] HEIDEBRECHT, P.; SUNDMACHER, K.: Optimization of reforming catalyst distribution in a cross-flow molten carbonate fuel cell with direct internal reforming. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), Nr. 10, S. 3522–3528
- [HFP 2005] *Strategic research agenda*. European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform, 2005
- [HFP 2007] *Implementation plan — Status 2006*. European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform, 2007
- [Hickner *et al.* 2004] HICKNER, M.A.; GHASSEMI, H.; KIM, Y.S.; EINSLA, B.R.; MCGRATH, J.E.: Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). In: *Chem. Rev.* 104 (2004), Nr. 10, S. 4587–4611

- [Hogarth und Benziger 2006] HOGARTH, W.H.J.; BENZIGER, J.B.: Dynamics of autohumidified PEM fuel cell operation. In: *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), Nr. 11, S. A2139–A2146
- [Ju und Wang 2004] JU, H.; WANG, C.Y.: Experimental validation of a PEM fuel cell model by current distribution data. In: *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004), Nr. 11, S. A1954–A1960
- [Katsaounis *et al.* 2005a] KATSAOUNIS, A.; BALOMENOU, S.P.; TSIPLAKIDES, D.; BROSDA, S.; NEOPHYTIDES, S.; VAYENAS, C.G.: Proton tunneling-induced bistability, oscillations and enhanced performance of PEM fuel cells. In: *Appl. Catal. B-Environ.* 56 (2005), Nr. 3, S. 251–258
- [Katsaounis *et al.* 2005b] KATSAOUNIS, A.; BALOMENOU, S.P.; TSIPLAKIDES, D.; TSAMPAS, M.; VAYENAS, C.G.: The role of potential-dependent electrolyte resistance in the performance, steady-state multiplicities and oscillations of PEM fuel cells: Experimental investigation and macroscopic modelling. In: *Electrochim. Acta* 50 (2005), Nr. 25-26, S. 5132–5143
- [Katsaounis *et al.* 2006] KATSAOUNIS, A.; TSAMPAS, M.; BALOMENOU, S.P.; TSIPLAKIDES, D.; VAYENAS, C.G.: Potential-dependent electrolyte resistance and steady-state multiplicities of PEM fuel cells. In: *Solid State Ion.* 177 (2006), Nr. 26-32, S. 2397–2401
- [Knights *et al.* 2004] KNIGHTS, S.D.; COLBOW, K.M.; ST-PIERRE, J.; WILKINSON, D.P.: Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. In: *J. Power Sources* 127 (2004), Nr. 1-2, S. 127–134
- [Kordesch und Simader 1996] KORDESCH, K.; SIMADER, G.: *Fuel cells and their applications*. Weinheim u.a.: Wiley-VCH, 1996
- [Kremling *et al.* 2000] KREMLING, A.; JAHREIS, K.; LENGELER, J.W.; GILLES, E.D.: The organization of metabolic reaction networks: A signal-oriented approach to cellular models. In: *Metab. Eng.* 2 (2000), Nr. 3, S. 190–200
- [Kreuer *et al.* 2004] KREUER, K.D.; PADDISON, S.J.; SPOHR, E.; SCHUSTER, M.: Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology. In: *Chem. Rev.* 104 (2004), Nr. 10, S. 4637–4678
- [Krischer 2003] KRISCHER, K.: Nonlinear dynamics in electrochemical systems. In: ALKIRE, R.C.; KOLB, D.M. (Hrsg.): *Advances in electrochemical science and engineering* Bd. 8. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, S. 89–208

- [Krüger 2007] KRÜGER, J.: *Modelltheoretische Analyse nichtlinearer PEM-Brennstoffzellen-Netzwerke*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Studienarbeit, 2007
- [Kulikovsky *et al.* 2004a] KULIKOVSKY, A.A.; SCHARMANN, H.; WIPPERMANN, K.: Dynamics of fuel cell performance degradation. In: *Electrochem. Commun.* 6 (2004), Nr. 1, S. 75–82
- [Kulikovsky *et al.* 2004b] KULIKOVSKY, A.A.; SCHARMANN, H.; WIPPERMANN, K.: On the origin of voltage oscillations of a polymer electrolyte fuel cell in galvanostatic regime. In: *Electrochem. Commun.* 6 (2004), Nr. 7, S. 729–736
- [Kulikovsky *et al.* 2005] KULIKOVSKY, A.A.; KUCERNAK, A.; KORNY SHEV, A.A.: Feeding PEM fuel cells. In: *Electrochim. Acta* 50 (2005), Nr. 6, S. 1323–1333
- [Küpfmüller und Kohn 2000] KÜPFMÜLLER, K.; KOHN, G.: *Theoretische Elektrotechnik und Elektronik — Eine Einführung*. 15. Aufl. Berlin u.a.: Springer, 2000
- [LaConti *et al.* 2003] LACONTI, A.B.; HAMDAN, M.; MCDONALD, R.C.: Mechanisms of membrane degradation. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H.A. (Hrsg.): *Handbook of fuel cells — Fundamentals, technology and applications* Bd. 3. Chichester u.a.: Wiley, 2003, Kapitel 49
- [Larminie und Dicks 2003] LARMINIE, J.; DICKS, A.: *Fuel cell systems explained*. 2. Aufl. Chichester u.a.: Wiley, 2003
- [Lehner 1996] LEHNER, G.: *Elektromagnetische Feldtheorie für Ingenieure und Physiker*. 3. Aufl. Berlin u.a.: Springer, 1996
- [Li *et al.* 2003a] LI, Q.F.; HE, R.H.; JENSEN, J.O.; BJERRUM, N.J.: Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C. In: *Chem. Mat.* 15 (2003), Nr. 26, S. 4896–4915
- [Li *et al.* 2003b] LI, Q.F.; HE, R.H.; GAO, J.A.; JENSEN, J.O.; BJERRUM, N.J.: The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200°C. In: *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), Nr. 12, S. A1599–A1605
- [Li und Sabir 2005] LI, X.G.; SABIR, M.: Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. In: *Int. J. Hydrog. Energy* 30 (2005), Nr. 4, S. 359–371
- [Lindner *et al.* 2002] LINDNER, J.; SNITA, D.; MAREK, M.: Modelling of ionic systems with a narrow acid base boundary. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), Nr. 8, S. 1348–1354

- [Litster und McLean 2004] LITSTER, S.; MCLEAN, G.: PEM fuel cell electrodes. In: *Journal of Power Sources* 130 (2004), Nr. 1-2, S. 61–76
- [Liu et al. 2006] LIU, Z.X.; YANG, L.Z.; MAO, Z.Q.; ZHUGE, W.L.; ZHANG, Y.J.; WANG, L.S.: Behavior of PEMFC in starvation. In: *J. Power Sources* 157 (2006), Nr. 1, S. 166–176
- [Mangold et al. 2000] MANGOLD, M.; KIENLE, A.; GILLES, E.D.; MOHL, K.D.: Non-linear computation in DIVA — Methods and applications. In: *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000), Nr. 2, S. 441–454
- [Mangold et al. 2002] MANGOLD, M.; MOTZ, S.; GILLES, E.D.: A network theory for the structured modelling of chemical processes. In: *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002), Nr. 19, S. 4099–4116
- [Mangold et al. 2004a] MANGOLD, M.; SHENG, M.; HEIDEBRECHT, P.; KIENLE, A.; SUNDMACHER, K.: Development of physical models for the process control of a molten carbonate fuel cell system. In: *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004), Nr. 22-23, S. 4847–4852
- [Mangold et al. 2004b] MANGOLD, M.; GINKEL, M.; GILLES, E.D.: A model library for membrane reactors implemented in the process modelling tool ProMoT. In: *Comput. Chem. Eng.* 28 (2004), Nr. 3, S. 319–332
- [Mangold et al. 2004c] MANGOLD, M.; KRASNYK, A.; SUNDMACHER, K.: Nonlinear analysis of current instabilities in high temperature fuel cells. In: *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004), Nr. 22-23, S. 4869–4877
- [Mangold et al. 2005] MANGOLD, M.; ANGELES-PALACIOS, O.; GINKEL, M.; KREMLING, A.; WASCHLER, R.; KIENLE, A.; GILLES, E.D.: Computer-aided modeling of chemical and biological systems: Methods, tools, and applications. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), Nr. 8, S. 2579–2591
- [Mangold 2006] MANGOLD, M.: *Rechnergestützte Modellierung, Analyse und Führung von Membranreaktoren und Brennstoffzellen*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Habilitationsschrift, 2006
- [Mangold et al. 2006] MANGOLD, M.; KRASNYK, M.; SUNDMACHER, K.: Theoretical investigation of steady state multiplicities in solid oxide fuel cells. In: *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006), Nr. 3, S. 265–275
- [Mao und Wang 2007] MAO, L.; WANG, C.Y.: Analysis of cold start in polymer electrolyte fuel cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007), Nr. 2, S. B139–B146

- [Mauritz und Moore 2004] MAURITZ, K.A.; MOORE, R.B.: State of understanding of Nafion. In: *Chem. Rev.* 104 (2004), Nr. 10, S. 4535–4585
- [McCalla 1997] MCCALLA, W.J.: *Fundamentals of computer-aided circuit simulation*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997
- [Mehta und Cooper 2003] MEHTA, V.; COOPER, J.S.: Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. In: *J. Power Sources* 114 (2003), Nr. 1, S. 32–53
- [Mench *et al.* 2003] MENCH, M.M.; WANG, C.Y.; ISHIKAWA, M.: In situ current distribution measurements in polymer electrolyte fuel cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), Nr. 8, S. A1052–A1059
- [Morris und Sun 1993] MORRIS, D.R.; SUN, X.D.: Water-sorption and transport-properties of Nafion 117 H. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1993), Nr. 8, S. 1445–1452
- [Moxley *et al.* 2003] MOXLEY, J.F.; TULYANI, S.; BENZIGER, J.B.: Steady-state multiplicity in the autohumidification polymer electrolyte membrane fuel cell. In: *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003), Nr. 20, S. 4705–4708
- [Murthy *et al.* 2001] MURTHY, M.; ESAYIAN, M.; HOBSON, A.; MACKENZIE, S.; LEE, W.K.; VAN ZEE, J.W.: Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell exposed to transient CO concentrations. In: *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), Nr. 10, S. A1141–A1147
- [Nazarov und Promislow 2006] NAZAROV, I.; PROMISLOW, K.: Ignition waves in a stirred PEM fuel cell. In: *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006), Nr. 10, S. 3198–3209
- [Neubrand 1999] NEUBRAND, W.: *Modellbildung und Simulation von Elektromembranverfahren*, Universität Stuttgart, Dissertationsschrift, 1999
- [Newman 1991] NEWMAN, J.S.: *Electrochemical systems*. 2. Aufl. Englewood Cliffs (NJ): Prentice-Hall, 1991
- [Nguyen 2006] NGUYEN, T.V.: Water management in a PEM fuel cell by material design and engineering of the MEA. AICHE Annual Meeting, San Francisco/USA, 2006
- [Nguyen und White 1993] NGUYEN, T.V.; WHITE, R.E.: A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), Nr. 8, S. 2178–2186
- [Oettel 2007] OETTEL, C.: *Experimental investigation of the nonlinear behaviour of a CSTR-PEM fuel cell*, Hochschule für Technik Wirtschaft und Kultur Leipzig (FH), Masterarbeit, 2007

- [O'Hayre *et al.* 2006] O'HAYRE, R.; CHA, S.-W.; COLELLA, W.; PRINZ, F.B.: *Fuel cell fundamentals*. Hoboken, NJ: Wiley, 2006
- [Okada *et al.* 1998] OKADA, T.; XIE, G.; MEEG, M.: Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells. In: *Electrochim. Acta* 43 (1998), Nr. 14-15, S. 2141–2155
- [Okada 2003] OKADA, T.: Effect of ionic contaminants. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H.A. (Hrsg.): *Handbook of fuel cells — Fundamentals, technology and applications* Bd. 3. Chichester u.a.: Wiley, 2003, Kapitel 48
- [Onishi *et al.* 2007] ONISHI, L.M.; PRAUSNITZ, J.M.; NEWMAN, J.: Water-Nafion equilibria. Absence of Schroeder's paradox. In: *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), Nr. 34, S. 10166–10173
- [Paddison und Zawodzinski 1998] PADDISON, S.J.; ZAWODZINSKI, T.A.: Molecular modeling of the pendant chain in Nafion. In: *Solid State Ion.* 115 (1998), S. 333–340
- [Perry *et al.* 1998] PERRY, M.L.; NEWMAN, J.; CAIRNS, E.J.: Mass transport in gas-diffusion electrodes: A diagnostic tool for fuel-cell cathodes. In: *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), Nr. 1, S. 5–15
- [Pregla 2001] PREGLA, R.: *Grundlagen der Elektrotechnik*. 6. Aufl. Heidelberg: Hüthig, 2001
- [Reinhold 2007] REINHOLD, A.: *Umsetzung eines strukturierten Modellierungskonzeptes für PEM-Brennstoffzellen in der objektorientierten Modellierungsumgebung ProMoT*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Studienarbeit, 2007
- [Saez-Rodriguez *et al.* 2005] SAEZ-RODRIGUEZ, J.; KREMLING, A.; GILLES, E.D.: Dissecting the puzzle of life: Modularization of signal transduction networks. In: *Comput. Chem. Eng.* 29 (2005), Nr. 3, S. 619–629
- [Saleh *et al.* 2007] SALEH, M.M.; OKAJIMA, T.; HAYASE, M.; KITAMURA, F.; OHSAKA, T.: Exploring the effects of symmetrical and asymmetrical relative humidity on the performance of hydrogen/air PEM fuel cell at different temperatures. In: *J. Power Sources* 164 (2007), Nr. 2, S. 503–509
- [Schüssler 1991] SCHÜSSLER, H.W.: *Netzwerke, Signale und Systeme 1 — Systemtheorie linearer elektrischer Netzwerke*. 3. Aufl. Berlin: Springer-Verlag, 1991
- [SFB 412 2004] *Ergebnisbericht 2002–2004, Sonderforschungsbereich 412 — Rechnergestützte Modellierung und Simulation zur Analyse, Synthese und Führung verfahrenstechnischer Prozesse*. Universität Stuttgart, 2004

- [Sheng *et al.* 2006] SHENG, M.; MANGOLD, M.; KIENLE, A.: A strategy for the spatial temperature control of a molten carbonate fuel cell system. In: *J. Power Sources* 162 (2006), Nr. 2, S. 1213–1219
- [Smitha *et al.* 2005] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A.: Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications — A review. In: *J. Membr. Sci.* 259 (2005), Nr. 1-2, S. 10–26
- [Sone *et al.* 1996] SONE, Y.; EKDUNGE, P.; SIMONSSON, D.: Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method. In: *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), Nr. 4, S. 1254–1259
- [Springer *et al.* 1991] SPRINGER, T.E.; ZAWODZINSKI, T.A.; GOTTESFELD, S.: Polymer electrolyte fuel cell model. In: *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991), Nr. 8, S. 2334–2342
- [Springer *et al.* 1996] SPRINGER, T.E.; ZAWODZINSKI, T.A.; WILSON, M.S.; GOTTESFELD, S.: Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy. In: *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), Nr. 2, S. 587–599
- [Springer *et al.* 2001] SPRINGER, T.E.; ROCKWARD, T.; ZAWODZINSKI, T.A.; GOTTESFELD, S.: Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformat feed — Effects of CO, H₂ dilution, and high fuel utilization. In: *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 1, S. A11–A23
- [Stumper *et al.* 1998] STUMPER, J.; CAMPBELL, S.A.; WILKINSON, D.P.; JOHNSON, M.C.; DAVIS, M.: In-situ methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells. In: *Electrochim. Acta* 43 (1998), Nr. 24, S. 3773–3783
- [SWB 2007] *Nationaler Entwicklungsplan zum Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie*. Strategierat Wasserstoff Brennstoffzellen, 2007
- [Tawfik *et al.* 2007] TAWFIK, H.; HUNG, Y.; MAHAJAN, D.: Metal bipolar plates for PEM fuel cell: A review. In: *J. Power Sources* 163 (2007), Nr. 2, S. 755–767
- [Thampan *et al.* 2000] THAMPAN, T.; MALHOTRA, S.; TANG, H.; DATTA, R.: Modeling of conductive transport in proton-exchange membranes for fuel cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000), Nr. 9, S. 3242–3250
- [Thomason *et al.* 2004] THOMASON, A.H.; LALK, T.R.; APPLEBY, A.J.: Effect of current pulsing and self-oxidation on the CO tolerance of a PEM fuel cell. In: *J. Power Sources* 135 (2004), Nr. 1-2, S. 204–211

- [Tränkle *et al.* 1999] TRÄNKLE, F.; KIENLE, A.; MOHL, K.D.; ZEITZ, M.; GILLES, E.D.: Object-oriented modeling of distillation processes. In: *Comput. Chem. Eng.* 23 (1999), S. S743–S746
- [Tsampas *et al.* 2006] TSAMPAS, M.N.; PIKOS, A.; BROSDA, S.; KATSAOUNIS, A.; VAYENAS, C.G.: The effect of membrane thickness on the conductivity of Nafion. In: *Electrochim. Acta* 51 (2006), Nr. 13, S. 2743–2755
- [Tuber *et al.* 2003] TUBER, K.; POCZA, D.; HEBLING, C.: Visualization of water build-up in the cathode of a transparent PEM fuel cell. In: *J. Power Sources* 124 (2003), Nr. 2, S. 403–414
- [Unbehauen 1990] UNBEHAUEN, R.: *Elektrische Netzwerke — Eine Einführung in die Analyse*. 3. Aufl. Berlin u.a.: Springer-Verlag, 1990
- [Unbehauen 1994] UNBEHAUEN, R.: *Grundlagen der Elektrotechnik 1 — Allgemeine Grundlagen, Lineare Netze, Stationäres Verhalten*. 4. Aufl. Berlin u.a.: Springer-Verlag, 1994
- [Vayenas *et al.* 2007] VAYENAS, C.G.; TSAMPAS, M.N.; KATSAOUNIS, A.: First principles analytical prediction of the conductivity of Nafion membranes. In: *Electrochim. Acta* 52 (2007), Nr. 6, S. 2244–2256
- [Vielstich *et al.* 2003] VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H.A. (Hrsg.): *Handbook of fuel cells — Fundamentals, technology and applications*. Bd. 1–4. Chichester u.a.: Wiley, 2003
- [Wang *et al.* 2001] WANG, Z.H.; WANG, C.Y.; CHEN, K.S.: Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells. In: *J. Power Sources* 94 (2001), Nr. 1, S. 40–50
- [Wang 2004] WANG, C.Y.: Fundamental models for fuel cell engineering. In: *Chem. Rev.* 104 (2004), Nr. 10, S. 4727–4765
- [Wang und Wang 2005] WANG, Y.; WANG, C.Y.: Simulation of flow and transport phenomena in a polymer electrolyte fuel cell under low-humidity operation. In: *J. Power Sources* 147 (2005), Nr. 1-2, S. 148–161
- [Wang 2005] WANG, B.: Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. In: *J. Power Sources* 152 (2005), Nr. 1, S. 1–15
- [Waschler *et al.* 2006] WASCHLER, R.; ANGELES-PALACIOS, O.; GINKEL, M.; KIENLE, A.: Object-oriented modelling of large-scale chemical engineering processes with ProMoT. In: *Math. Comput. Model. Dyn. Syst.* 12 (2006), Nr. 1, S. 5–18

- [Weber und Newman 2004] WEBER, A.Z.; NEWMAN, J.: Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells. In: *Chem. Rev.* 104 (2004), Nr. 10, S. 4679–4726
- [Wee und Lee 2006] WEE, J.H.; LEE, K.Y.: Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells. In: *J. Power Sources* 157 (2006), Nr. 1, S. 128–135
- [Wieser *et al.* 2000] WIESER, C.; HELMBOLD, A.; GULZOW, E.: A new technique for two-dimensional current distribution measurements in electrochemical cells. In: *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000), Nr. 7, S. 803–807
- [Wilkinson und St-Pierre 2003] WILKINSON, D.P.; ST-PIERRE, J.: Durability. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H.A. (Hrsg.): *Handbook of fuel cells — fundamentals, technology and applications* Bd. 3. Chichester u.a.: Wiley, 2003, Kapitel 47
- [Yang *et al.* 2004] YANG, C.; SRINIVASAN, S.; BOCARSLY, A.B.; TULYANI, S.; BENZIGER, J.B.: A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes. In: *Journal of Membrane Science* 237 (2004), Nr. 1-2, S. 145–161
- [Yu und Ziegler 2006] YU, H.M.; ZIEGLER, C.: Transient behavior of a proton exchange membrane fuel cell under dry operation. In: *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), Nr. 3, S. A570–A575
- [Zawodzinski *et al.* 1993] ZAWODZINSKI, T.A.; DEROUIN, C.; RADZINSKI, S.; SHERMAN, R.J.; SMITH, V.T.; SPRINGER, T.E.; GOTTESFELD, S.: Water-uptake by and transport through Nafion 117 membranes. In: *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), Nr. 4, S. 1041–1047
- [Zhang und Datta 2002] ZHANG, J.X.; DATTA, R.: Sustained potential oscillations in proton exchange membrane fuel cells with PtRu as anode catalyst. In: *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), Nr. 11, S. A1423–A1431
- [Zhang *et al.* 2004] ZHANG, J.X.; FEHRIBACH, J.D.; DATTA, R.: Mechanistic and bifurcation analysis of anode potential oscillations in PEMFCs with CO in anode feed. In: *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004), Nr. 5, S. A689–A697
- [Zhang und Datta 2004] ZHANG, J.X.; DATTA, R.: Higher power output in a PEMFC operating under autonomous oscillatory conditions in the presence of CO. In: *Electrochem. Solid State Lett.* 7 (2004), Nr. 3, S. A37–A40
- [Zhang und Datta 2005] ZHANG, J.X.; DATTA, R.: Electrochemical preferential oxidation of CO in reformat. In: *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), Nr. 6, S. A1180–A1187

- [Zhang *et al.* 2006] ZHANG, J.L.; XIE, Z.; ZHANG, J.J.; TANGA, Y.H.; SONG, C.J.; NAVESSIN, T.; SHI, Z.Q.; SONG, D.T.; WANG, H.J.; WILKINSON, D.P.; LIU, Z.S.; HOLD-CROFT, S.: High temperature PEM fuel cells. In: *J. Power Sources* 160 (2006), Nr. 2, S. 872–891
- [Ziegler 2005] ZIEGLER, C.: *Modeling and simulation of the dynamic behavior of portable proton exchange membrane fuel cells*, Universität Konstanz, Dissertationsschrift, 2005
- [Ziegler *et al.* 2005] ZIEGLER, C.; YU, H.M.; SCHUMACHER, J.O.: Two-phase dynamic modeling of PEMFCs and simulation of cyclo-voltammograms. In: *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), Nr. 8, S. A1555–A1567